



**HAL**  
open science

**Nouvelles possibilités d'étude d'un milieu très réfléchissant dans l'infrarouge lointain : application aux nouveaux supraconducteurs à haute température critique**

Masato Tazawa

► **To cite this version:**

Masato Tazawa. Nouvelles possibilités d'étude d'un milieu très réfléchissant dans l'infrarouge lointain : application aux nouveaux supraconducteurs à haute température critique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1995. Français. NNT : 1995NAN10401 . tel-01748620

**HAL Id: tel-01748620**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748620v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

## THESE

présentée à l'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1

en Sciences Physiques

par

**Masato TAZAWA**

### **Nouvelles possibilités d'étude d'un milieu très réfléchissant dans l'infrarouge lointain; application aux nouveaux supraconducteurs à haute température critique**

Soutenue le 10 novembre 1995, devant la commission d'examen :

JURY:

BERTRAND Pierre, Professeur à l'UHP, Nancy 1

GERBAUX Xavier, C. R. au LCM3B, URA CNRS 809

HADNI Armand, Professeur à l'UHP, Nancy 1

Président

JOSSE Michel, Ingénieur au CEA CESTA

MAGE Jean Claude, Chef de Service au LCR, Thomson CSF

MANEVAL Jean Paul, Professeur à l'Université de Paris VII, ENS, Paris

Rapporteur

PROTAS Jean, Professeur à l'UHP, Nancy 1

INVITES:

KITADE Atsuo, Professeur à l'Université de Nagoya Meitoku

Rapporteur

TILLEY David R., Professeur à l'Université d'Essex

Rapporteur

VILLEGIER J. C., Responsable de Programme Supraconducteurs au CEA Grenoble



## Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire Infrarouge Lointain à l'Université Henri Poincaré, Nancy I ; je prie, Monsieur le Professeur HADNI et le Docteur GERBAUX d'accepter l'expression de mes remerciements pour l'accueil et le soutien qu'ils m'y ont réservés.

J'adresse aussi mes vifs remerciements au Docteur MARIN CUDRAZ pour le corrigé très précis et tendre de la thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur KITADE qui a bien voulu s'intéresser à mes efforts.

Monsieur le Professeur MANEVAL m'a permis de visiter son laboratoire, je lui en suis particulièrement reconnaissant.

J'adresse mes vifs remerciements au Docteur MAGE du LCR-Thomson, le Docteur JOSSE au CESTA et le Docteur VILLEGIER au LETI pour leurs offres d'échantillons.

J'ai plaisir à remercier aussi Monsieur le Professeur TILLEY qui a bien voulu, malgré l'éloignement participer à mon jury.

Je tiens également à remercier le Docteur SHÜTZMANN de l'ISTEC, SRL pour ses multiples conseils.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes camarades techniciens et chercheurs du laboratoire.

Les calculs ont été effectués à l'Institut National de Recherche Industrielle de Nagoya, Japon et je tiens à remercier l'ensemble de son personnel, particulièrement le Docteur TANEMURA et le Docteur IGARASHI.



Une infinité de théories peuvent décrire la réalité.  
La vérité est la théorie la plus simple.

*par Romain Desbois*

## TABLE DES MATIERES

|   |   | Pages |
|---|---|-------|
| Tableau des symboles  |   | 7     |
| La correspondance entre le $cm^{-1}$ et d'autres unités d'énergie |   | 11    |
| CHAPITRE I  | INTRODUCTION  | 12    |
| CHAPITRE II   | DETERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES<br>D'UN MILIEU TRES ABSORBANT MASSIF PAR<br>REFLEXION AVEC ADDITION D'UNE COUCHE<br>TRANSPARENTE                | 17    |
| II-1  | Introduction  | 17    |
| II-2  | Théorie   | 17    |
| II-3  | Diagrammes  | 20    |
| II-4  | Simulation dans le cas de $SrTiO_3$   | 25    |
| II-5  | Application à $SrTiO_3$   | 33    |
| II-6  | Application au verre ordinaire  | 36    |
| II-7  | Application à l'oxyde d'indium et d'étain (ITO)   | 39    |
| II-8  | Conclusion  | 41    |
| CHAPITRE III  | MESURE DU POUVOIR DE TRANSMISSION<br>D'UN FILM TRES ABSORBANT DEPOSE SUR<br>UN MILIEU TRANSPARENT   | 42    |
| III-1   | Introduction  | 42    |
| III-2   | Le Fabry-Perot asymétrique  | 43    |
| III-3   | Vérification expérimentale  | 45    |
| III-4   | Conclusion  | 48    |
| CHAPITRE IV   | PREMIERES ETUDES DE TRANSMISSION DE<br>FILMS MINCES D'YBACUO DEPOSES SUR $MgO$<br>A L'AIDE D'UN INTERFEROMETRE DE<br>MICHELSON A SEPARATRICE DE MYLAR | 49    |

|            |  |     |
|------------|--|-----|
| IV-1       | Introduction   | 49  |
| IV-2       | Expérimentation  | 51  |
| IV-3       | Modèle phénoménologique permettant l'interprétation<br>des spectres d'YBaCuO                                 | 54  |
| IV-3-1     | Etat normal  | 54  |
| IV-3-2     | Etat supraconducteur   | 55  |
| IV-4       | Modèle phénoménologique pour le substrat en oxyde<br>de magnésium (MgO)                                      | 57  |
| IV-5       | Résultats sur l'échantillon 1 (1991)   | 62  |
| IV-6       | Résultats concernant l'échantillon 2 (1991)  | 69  |
| IV-7       | Résultats concernant l'échantillon 3 (1993)  | 74  |
| IV-8       | Résultats concernant l'échantillon 4 (1994)  | 82  |
| CHAPITRE V | NOUVELLES ETUDES DE TRANSMISSION DE<br>FILMS MINCES A L'AIDE D'UN INTERFERO-<br>METRE DE MICHELSON A GRILLES | 94  |
| V-1        | Introduction   | 94  |
| V-2        | Expérimentation  | 94  |
| V-2-1      | Echantillons   | 94  |
| V-2-2      | Spectromètre   | 95  |
| V-3        | Spectres de transmission observés dans l'IR lointain   | 98  |
| V-3-1      | De 10 à 40 $cm^{-1}$   | 98  |
| V-3-2      | De 10 à 200 $cm^{-1}$  | 100 |
| V-4        | Spectres calculés à partir d'un modèle phénoméno-<br>logique simple  | 101 |
| V-4-1      | Phase normale ( $\theta > \theta_c$ )  | 102 |
| V-4-1-1    | IR très lointain (10 à 40 $cm^{-1}$ )  | 102 |
| V-4-1-2    | IR lointain total (10 à 200 $cm^{-1}$ )  | 104 |
| V-4-2      | Phase supraconductrice ( $\theta > \theta_c$ )   | 104 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| V-4-2-1 | IR très lointain (10 à 40 $cm^{-1}$ )  | 104 |
| V-4-2-2 | IR lointain total (10 à 200 $cm^{-1}$ )  | 108 |
| V-5     | Conductivité dynamique, constante diélectrique et indice de réfraction calculés à partir du modèle   | 109 |
| V-6     | Applications   | 109 |
| V-6-1   | Résistance de surface dans les microondes et l'IR lointain   | 109 |
| V-6-2   | Revêtement à faibles pertes pour interféromètres de Fabry-Perot (FP) fonctionnant dans l'IR lointain | 114 |
| V-6-3   | Partie réelle de la conductivité   | 116 |
| V-6-4   | Durée de vie des électrons   | 116 |
| V-6-5   | Franges d'interférence dans le spectre de transmission   | 118 |
| V-6-6   | Profondeur de pénétration de London  | 121 |
| V-6-7   | Fréquence de plasma, nombre et masse effective des porteurs  | 123 |
| V-7     | Conclusions  | 124 |

## ANNEXE

|   |  |     |
|---|--|-----|
| A | Surface layers and far infrared spectra of high-Tc superconductors [Infrared Physics 34, 501 (1993)]   | 128 |
| B | Far-infrared spectra of magnesium oxide [Applied Optics 33, 57 (1994)]   | 140 |
| C | Residual losses of superconducting thin films of $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ in the far infrared and microwaves; applications [Physica C, 245 219 (1995)] | 144 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 157 |
|-----------------------------|-----|

## Tableau des symboles

|                        |  |
|------------------------|--|
| $A^*$                  | absorptivité   |
| $\alpha$               | coefficient d'atténuation.   |
| $\delta$               | déphasage de l'onde dans un aller - retour dans une couche.  |
| $\delta_i$             | amortissement de l'oscillateur de Lorentz n <sup>o</sup> i.  |
| $\Delta$               | la moitié du gap supraconducteur, par conséquent, $2\Delta$ désigne la largeur du gap supraconducteur. Le facteur 2 est là pour rappeler que l'on s'intéresse à une paire d'électron. $\Delta$ représente l'abaissement de l'énergie de la paire de Copper par rapport au niveau de Fermi. |
| $\Delta \epsilon_{Ri}$ | force de l'oscillateur n <sup>o</sup> i (contribution à la constante diélectrique statique).   |
| $\Delta\nu$            | résolution spectrale.  |
| $e$                    | épaisseur.   |
| $e_0$                  | épaisseur de substrat.   |
| $e'$                   | épaisseur de la couche isolante de surface.  |
| $E_1$                  | onde incidente plane électromagnétique (chapitre III).   |
| $E_0$                  | amplitude de $E_1$ .   |
| $E_2$                  | onde électromagnétique dans le milieu 2 (chapitre III).  |
| $E_3$                  | onde électromagnétique dans le milieu 3 (chapitre III).  |
| $\epsilon$             | fonction diélectrique.   |
| $\epsilon_0$           | permittivité du vide.  |
| $\epsilon_\infty$      | constante diélectrique dans le visible.  |
| $\epsilon_{R0}$        | somme des $\Delta \epsilon_{Ri}$ .   |
| $F$                    | finesse.   |
| $\gamma_i$             | amortissement de l'oscillateur n <sup>o</sup> i d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .  |
| $h$                    | constante de Planck.   |
| $\hbar = h/2\pi$       |  |
| $I_3$                  | intensité émergente.   |

|   |  |
|---|--|
| $j$   | unité de nombre imaginaire.  |
| $k$   | indice d'extinction.   |
| $k_1$   | indice d'extinction du milieu n°1.   |
| $k_2$   | indice d'extinction du milieu n°2.   |
| $k_3$   | indice d'extinction du milieu n°3.   |
| $k_B$   | constante de Boltzmann.  |
| $\lambda_0$   | longueur d'onde dans le vide.  |
| $m$   | masse de l'électron.   |
| $M$   | nombre entier.   |
| $n$   | indice de réfraction.  |
| $\bar{n}$   | indice de réfraction complexe.   |
| $n_0$   | indice de réfraction de MgO.   |
| $n_1$   | indice de réfraction du milieu n°1.  |
| $n_2$   | indice de réfraction du milieu n°2.  |
| $n_3$   | indice de réfraction du milieu n°3.  |
| $N_n$   | nombre de quasiparticules.   |
| $N_s$   | nombre d'électrons supraconducteurs.   |
| $N_0$   | nombre total d'électrons libres.   |
| $\nu$   | nombre d'ondes par $cm$ .  |
| $\nu_{\max}$  | nombre d'ondes par $cm$ correspondant théoriquement au maximum de la frange d'interférence.    |
| $\nu_{\min}$  | nombre d'ondes par $cm$ correspondant théoriquement au minimum de la frange d'interférence.    |
| $\nu_p = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{Ne^2}{m\epsilon_0}}$                  | fréquence de plasma ( $cm^{-1}$ ).   |
| $\nu_p^* = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{Ne^2}{m\epsilon_0\epsilon_\infty}}$ |  |
| $\nu_{ps}$  | fréquence de plasma en $cm^{-1}$ des électrons supraconducteurs dans $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . |
| $\nu_{pn}$  | fréquence de plasma en $cm^{-1}$ des électrons normaux dans $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .          |



- $\nu_c$  fréquence de collisions en  $cm^{-1}$ .  
 $\nu_{pi}$  force de l'oscillateur de Lorentz n<sup>o</sup>i.  
 $\nu_i$  fréquence de l'oscillateur de Lorentz n<sup>o</sup>i.  
 $\nu_{ci}$  amortissement de l'oscillateur de Lorentz n<sup>o</sup>i.  
 $\nu_i'$  force de l'oscillateur n<sup>o</sup>i d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .  
 $\nu_i$  fréquence de l'oscillateur n<sup>o</sup>i d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .  
 $\nu'_{max}$  nombre d'ondes par  $cm$  correspondant apparemment au maximum de la frange d'interférence.  
 $\nu'_{min}$  nombre d'ondes par  $cm$  correspondant apparemment au minimum de la frange d'interférence.  
 $\omega$  fréquence angulaire de la radiation.  
 $\omega_p'^2 = \Delta\epsilon_R \cdot \nu^2$   
 $\omega_g$  fréquence correspondante au gap supraconducteur.  
 $\varphi$  déphasage de l'onde dans un aller - retour dans le milieu 2 (chapitre III).  
 $\Psi$  argument de  $t_F$ .  
 $\Psi_2$  argument de  $r_2$ .  
 $\Psi_F$  argument de  $r_F$ .  
 $q_e$  charge élémentaire.  
 $r$  coefficient de réflexion.  
 $r_0$  coefficient de réflexion de l'interface entre l'air et la couche transparente (chapitre II).  
 $r_1$  coefficient de réflexion de l'interface entre la couche transparente et le milieu absorbant (chapitre II).  
 $r_2$  facteur de réflexion du milieu 2 au milieu 3 (chapitre III).  
 $r_F$  facteur de réflexion du film (chapitre III).  
 $R$  coefficient de réflexion en énergie.  
 $R_m$  pouvoir réflecteur aux maximums et minimums.  
 $R_s$  résistance de surface (chapitre V).  
 $\rho_0$  résistivité en courant continu.

|                    |   |
|--------------------|---|
| $\rho_1$           | amplitude du coefficient de réflexion $r_1$ .                   |
| $\rho_2$           | amplitude du coefficient de réflexion $r_2$ .                   |
| $\rho_F$           | amplitude du coefficient de réflexion $r_F$ .                   |
| $\sigma$           | conductivité spécifique électrique.                             |
| $\sigma_0$         | conductivité spécifique électrique en courant continu.          |
| $\sigma_R$         | partie réelle de la conductivité spécifique électrique.         |
| $\sigma_I$         | partie imaginaire de la conductivité spécifique électrique.     |
| $\sigma_N$         | conductivité spécifique électrique de la phase normale.         |
| $t_2$              | facteur de transmission du milieu 2 au milieu 3 (chapitre III). |
| $t_F$              | facteur de transmission du film (chapitre III).                 |
| $T$                | coefficient de transmission en énergie.                         |
| $T_1$              | transmission du film isolé (chapitre III).                      |
| $T_{\max}$         | maximum de transmission.  |
| $T_{\min}$         | minimum de transmission.  |
| $T_{\text{moyen}}$ | transmission moyenne.   |
| $\theta$           | température.  |
| $\theta_c$         | température critique.   |
| $\bar{\theta}$     | déphasage compris entre 0 et $\pi$ (chapitre II).               |
| $\theta_1$         | argument du coefficient de réflexion $r_1$ .                    |
| $\tau$             | rapport de transmission.  |
| $\tau_F$           | amplitude de $t_F$ .  |

## La correspondance entre le $cm^{-1}$ et d'autres unités d'énergie

|              |   | $cm^{-1}$            | $\mu m$               | $GHz$                | $meV$                | $K$                  | $erg$                 |
|--------------|---|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| $1\ cm^{-1}$ |   | 1                    | $1,0 \times 10^4$     | $3,0 \times 10^1$    | $1,2 \times 10^{-1}$ | $1,4 \times 10^0$    | $2,0 \times 10^{-16}$ |
| $1\ \mu m$   | = | $1,0 \times 10^4$    | 1                     | $3,0 \times 10^5$    | $1,2 \times 10^3$    | $1,4 \times 10^4$    | $2,0 \times 10^{-12}$ |
| $1\ GHz$     |   | $3,3 \times 10^{-2}$ | $3,0 \times 10^5$     | 1                    | $4,1 \times 10^{-3}$ | $4,8 \times 10^{-2}$ | $6,6 \times 10^{-18}$ |
| $1\ meV$     |   | $8,1 \times 10^0$    | $1,2 \times 10^3$     | $2,4 \times 10^2$    | 1                    | $1,2 \times 10^1$    | $1,6 \times 10^{-15}$ |
| $1\ K$       |   | $6,9 \times 10^{-1}$ | $1,4 \times 10^4$     | $2,1 \times 10^1$    | $8,6 \times 10^{-2}$ | 1                    | $1,4 \times 10^{-16}$ |
| $1\ erg$     |   | $5,0 \times 10^{15}$ | $2,0 \times 10^{-12}$ | $1,5 \times 10^{17}$ | $6,2 \times 10^{14}$ | $7,3 \times 10^{15}$ | 1                     |

# CHAPITRE I

## Introduction

Les possibilités d'études spectroscopiques d'un milieu très réfléchissant dans l'infrarouge lointain (IRL), étaient faibles en 1967<sup>1)</sup>, et ne se sont guère améliorées depuis, malgré des progrès sensibles : l'interféromètre de Martin et Puplett<sup>2)</sup>, le développement des lasers IRL, et des sources IR issues du synchrotron, de luminances spécifiques bien plus puissantes que celle de la lampe à vapeur de mercure haute pression que nous utilisons encore, bien longtemps après le travail de pionnier de Rubens, ou encore de sources solides telles que les diodes gun ou impatt. Il n'est donc pas étonnant que les constantes optiques des métaux dans l'IRL soient toujours mal connues, et que l'étude des ferroélectriques dans l'IRL n'ait souvent été possible que par les spectres de réflexion dont il est possible de tirer par exemple les constantes optiques  $n(\nu)$  et  $k(\nu)$  avec  $\bar{n} = n - jk$ , par transformation de Kramers - Kronig, sous la condition que le pouvoir réflecteur  $R(\nu)$  soit connu en principe dans tout le spectre, avec une précision suffisante. Ce n'est malheureusement pas souvent le cas. Les minimums de réflexion peuvent être voisins de zéro, les maximums de 100 %, alors que la précision des mesures de réflexion est inférieure à 1 % ! De plus, il faut un miroir de comparaison dont on connaisse exactement le pouvoir réflecteur...

C'est dire que l'étude des supraconducteurs n'est pas facile, encore plus difficile que celle des métaux. Néanmoins Tinkham et al.<sup>3,4)</sup> ont abordé ce problème entre 1957 et 1960 au moment où la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS), se développait<sup>5,6)</sup>. Ils ont en particulier renoncé aux études de réflexion, et étudié la transmission de films minces, par exemple d'indium, avec des précautions infinies, dont il faut relire la description. Les films étaient préparés in-situ dans le vide, et la



transmission était étudiée immédiatement après. Le succès fut donc bien mérité et l'on sait qu'ils ont retrouvé la valeur du gap qui avait été déterminée précédemment par effet tunnel.

On ne s'étonnera pas qu'après la découverte, par Bednorz et Müller en 1986, de la supraconductivité à 30 K<sup>7)</sup>, de composés cuivreux du type  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$  avec  $\text{M} = \text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ , ou  $\text{Ca}$  et  $x \approx 0,15$ , suivie en 1987 par la découverte de celle de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Nous symbolisons par  $\text{YBaCuO}$  dans la thèse.) par Wu et al.<sup>8)</sup> avec  $\theta_c = 90 \text{ K}$ , les collègues se soient immédiatement intéressés à l'étude IR de ces composés, avec l'idée que le gap devait être plus de 10 fois plus grand que dans le cas des supraconducteurs classiques où  $\theta_c < 8 \text{ K}$ . Cela d'autant plus que les mesures par effet tunnel étaient beaucoup plus difficiles que dans le cas des supraconducteurs classiques parce que la longueur de cohérence dans les oxydes considérés est très petite, 40 Å pour un courant normal au plan a-b d'après les références (9,10). Il y a eu de gros efforts, des recherches expérimentales et théoriques parfois très intéressantes, mais les résultats 8 ans après sont peut-être un peu décevants par rapport à ceux obtenus très rapidement par Tinkham. On verra au cours de cette thèse quelques causes à ces difficultés. Nous avons eu la chance de commencer ces études bien plus tard que nos collègues et de disposer d'échantillons orientés, très minces (par exemple 200 Å), de bonne qualité (fréquence de plasma relativement élevée pour des films aussi minces, par exemple  $\nu_p \approx 5000 \text{ cm}^{-1}$  (avec  $\nu_p^2 = N_0 e^2 / m \epsilon_0$ ), et pouvant se conserver à l'air libre plusieurs semaines sans altération des propriétés IR, peut-être les plus sensibles au vieillissement (probablement hydrolyse de la surface). Nos premiers efforts seront racontés dans les chapitres II, III, et IV. Dans le chapitre II où nous verrons que sous certaines conditions on peut déposer sur la surface du supraconducteur un film mince transparent qui non seulement réduit le pouvoir de réflexion bien au dessous de la valeur catastrophique de 100 %, mais permet d'avoir  $n(\nu)$  et  $k(\nu)$  directement sans aucun modèle, ponctuellement, sans avoir besoin de connaître tout le spectre de réflexion, sans recours aux transformations de Kramers-Kronig. Au chapitre III, nous verrons que la

nature sert parfois très bien l'intérêt du physicien, et qu'en utilisant directement la lame de MgO à faces parallèles qui soutient le film d'YBaCuO, on obtient des franges d'interférence qui, dans le cas très précis qui nous intéresse, sont particulièrement utiles. Le lieu des minimums donne directement la transmission que présenterait le film d'YBaCuO s'il était libre dans le vide. Le lieu des maximums donne une amplification optique avec un rapport 10. Le chapitre IV donne les premiers résultats obtenus avec l'ancien interféromètre de Michelson du laboratoire, un bolomètre au Germanium dopé au Gallium construit également au laboratoire il y a longtemps<sup>1)</sup>, et des films d'YBaCuO ou de GdBaCuO de plus en plus minces. Ce travail nous a conduits à construire un cryostat spécialement adapté à l'étude de la transmission de films minces d'YBaCuO entre 2 K et 300 K, avec un nouvel interféromètre à grilles construit au laboratoire. Le chapitre V montre qu'avec le nouvel interféromètre à grilles équipé de son cryostat, et avec les nouvelles méthodes mises au point, la reproductibilité des spectres atteint 1% entre 10 et 200  $cm^{-1}$ , même si les spectres du même échantillon sont séparés par un intervalle de temps de plusieurs semaines. Il est enfin possible de parler physique. Notre but est resté modeste : trouver un modèle phénoménologique aussi simple que possible qui puisse expliquer, à 1% près, tous nos spectres de transmission de 4 K à 300 K, et aussi, avec une précision moindre, les excellents spectres de réflexion publiés par ailleurs entre 200 et 10000  $cm^{-1}$ . Le modèle qui n'a aucune prétention théorique, a permis de prévoir la possibilité d'améliorer nettement les interféromètres de Fabry-Perot pour l'IR lointain en recouvrant les miroirs d'une couche mince d'YBaCuO. Une expérience grossière avec  $e = 200 \text{ \AA}$ , nous a permis d'observer une transmission  $T_M = 45 \%$  pour  $\nu = 29 \text{ cm}^{-1}$ , avec une finesse  $F = 30$ , en bon accord avec les calculs, et de prévoir des performances bien meilleures en jouant sur l'épaisseur  $e_0$  des lames de MgO et  $e$  des films d'YBaCuO, qui trouveront sans doute des applications en astrophysique où l'IRL joue un rôle de plus en plus important, et au laboratoire, dans l'étude des spectres de rotation pure des gaz, ou dans l'étude des cristaux refroidis qui présentent parfois des raies très fines.



Le modèle phénoménologique utilisé peut être critiqué, mais il a rendu service dans de nombreuses applications, non seulement en optique instrumentale (voir ci-dessus), mais aussi en expliquant de façon indépendante la valeur de la résistance de surface mesurée dans les microondes (par exemple à 10 GHz), et son évolution avec la température. Il est intéressant de noter que :

- 1 pour ajuster les spectres, il faut supposer que les quasiparticules subissent la condensation de Bose Einstein suivant une loi en  $\theta^{1.5}$  et qu'il en reste très peu à  $\theta = 4 K$ ,
- 2 la fréquence de collision  $\nu_c$  décroît très rapidement lorsque la température  $\theta$  s'abaisse au dessous de  $\theta_c$ , puis continue de décroître plus lentement sans présenter de palier, au moins jusqu'à  $\theta = 4 K$ ,
- 3 les valeurs de  $\nu_c$  trouvées de façon tout à fait indépendantes sont en bon accord avec la littérature récente où on trouve par exemple  $\nu_c \approx 10^{11} Hz$  pour  $\theta = 30 K$ , à partir de mesures d'impédance de surface<sup>11)</sup>,
- 4 la fréquence de plasma reste indépendante de la température,
- 5 dans la phase normale, la fréquence de collision, de l'ordre de  $80 cm^{-1}$  vers  $\theta_c$  augmente linéairement avec la température, résultats trouvés par d'autres méthodes, tout à fait différentes.

Cette thèse présente les premiers résultats obtenus avec nos méthodes. Il devront être précisés par des mesures sur d'autres échantillons, en augmentant la précision pour affiner le modèle, et lui donner des bases plus physiques. Il apparaît certain que l'amélioration des mesures permet de voir plus clair dans un problème encore complexe et controversé<sup>10)</sup>, où aujourd'hui encore on discute, sur la valeur du gap malgré des mesures récentes par effet tunnel, sur le nombre de quasiparticules à la température de l'hélium liquide, sur l'absorptivité dans les microondes et l'IRL, sur l'origine s ou d de la supraconductivité, sur le rôle des défauts, des impuretés, des irrégularités de surface dans les mécanismes de diffusion des porteurs libre<sup>12)</sup>, etc.

Bien entendu, c'est le chapitre V qu'il faut retenir pour la précision des mesures. Nous donnons en annexe une publication en Anglais qui paraîtra en Mai 1995 dans Physica C, et qui la résume. Nous donnons aussi un reprint de IR Physics qui résume le chapitre IV c'est-à-dire nos premières expériences avec l'ancien spectromètre, et un reprint de Applied Optics concernant MgO qui sert de support aux films d'YBaCuO que l'on a étudiés.

## CHAPITRE II

### Détermination des constantes optiques d'un milieu très absorbant massif par réflexion avec addition d'une couche transparente

#### II-1. Introduction

De nombreuses méthodes permettent la détermination des constantes optiques des solides. Cependant, pour les milieux très absorbants, on n'a guère pu utiliser jusqu'à présent que les spectres de réflexion. Nous présentons une nouvelle méthode pour déterminer les constantes optiques à partir de la réflexion normale, sans utiliser ni modèle, ni extrapolation<sup>13-20</sup>).

#### II-2. Théorie

Il est connu<sup>21)</sup> que le pouvoir réflecteur  $R$  du cristal recouvert d'une couche transparente (figure II-1) s'exprime, comme la somme d'une série de réflexions multiples dans la couche transparente, par la formule :

$$R = \frac{\left| r_0 + r_1 e^{-j\delta} \right|^2}{\left| 1 + r_0 r_1 e^{-j\delta} \right|^2} , \quad (\text{II-1})$$

où  $\delta$  représente le déphasage de l'onde dans un aller-retour dans la couche transparente, soit

$$\delta = 4\pi n_2 v e , \quad (\text{II-2})$$

$r_0$  et  $r_1$  sont les facteurs de réflexion des interfaces entre l'air et la couche transparente d'une part, et entre la couche transparente et le milieu absorbant, d'autre part :

$$r_0 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad , \quad (\text{II-3})$$

$$r_1 = \frac{n_2 - n_3 + jk_3}{n_2 + n_3 - jk_3} \quad , \quad (\text{II-4})$$

avec  $n_2$  représentant l'indice de réfraction de la couche transparente,  $e$  son épaisseur,  $n_3$  et  $k_3$  les constantes optiques du milieu absorbant, et  $n_1$  l'indice de réfraction de l'air ( $n_1 \approx 1$ ).

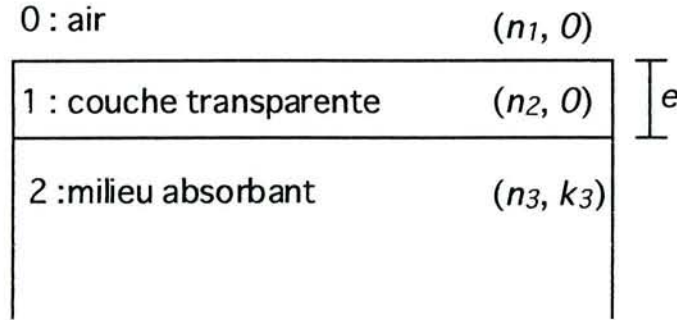


Fig. II-1. Schéma d'un milieu absorbant recouvert d'une couche transparente.

$$R = \frac{r_0 + r_1 e^{-j\delta}}{1 + r_0 r_1 e^{-j\delta}} \cdot \frac{r_0 + \bar{r}_1 e^{j\delta}}{1 + r_0 \bar{r}_1 e^{j\delta}} = \frac{r_0^2 + r_0 r_1 e^{-j\delta} + r_0 \bar{r}_1 e^{j\delta} + |r_1|^2}{1 + r_0 r_1 e^{-j\delta} + r_0 \bar{r}_1 e^{j\delta} + r_0^2 |r_1|^2} \quad , \quad (\text{II-5})$$

car  $\delta$  et  $r_0$  sont des nombres réels et  $r_1$  est un nombre complexe.

$\bar{r}_1$  est le nombre conjugué de  $r_1$ .

En utilisant  $e^{\pm j\delta} = \cos(\delta) \pm j \sin(\delta)$ ,  $r_1 = \text{Re}(r_1) + j \text{Im}(r_1)$  et  $\bar{r}_1 = \text{Re}(r_1) - j \text{Im}(r_1)$ ,

$$R = \frac{r_0^2 + |r_1|^2 + 2r_0 \text{Re}(r_1) \cos \delta + 2r_0 \text{Im}(r_1) \sin \delta}{1 + r_0^2 |r_1|^2 + 2r_0 \text{Re}(r_1) \cos \delta + 2r_0 \text{Im}(r_1) \sin \delta} \quad . \quad (\text{II-6})$$

$\text{Re}(x)$  et  $\text{Im}(x)$  signifient la partie réelle et la partie imaginaire de  $x$ .

Pour obtenir la position des maximums et des minimums et les valeurs correspondantes du pouvoir réflecteur, on peut analyser la dérivée de  $R$  par rapport à  $v$ , le nombre d'onde par centimètre :

$$\frac{dR}{dv} = \frac{\partial R}{\partial r_0} \frac{\partial r_0}{\partial v} + \frac{\partial R}{\partial r_1} \frac{\partial r_1}{\partial v} + \frac{\partial R}{\partial \delta} \frac{\partial \delta}{\partial v} \quad (\text{II-7})$$

Le premier terme contient la dérivée par rapport à  $r_0$  et peut être négligé parce que  $n_1$  et  $n_2$  dépendent très peu de la fréquence infrarouge.

Le deuxième terme contient la dérivée par rapport à  $r_1$  et dépend de la variation de  $n_3$  et  $k_3$ . On va montrer dans le section II-4 que ce terme est négligeable sauf au voisinage des fréquences où la variation de  $n_3$  et  $k_3$  est assez grande, par exemple, les fréquences Transversales Optiques (TO) et Longitudinales Optiques (LO).

Dans le cas où ce deuxième terme est négligeable, on écrira :

$$\frac{dR}{dv} = \frac{\partial R}{\partial \delta} \frac{\partial \delta}{\partial v} = 4\pi n_2 e \cdot \frac{(-2r_0 \operatorname{Re}(r_1) \sin \delta + 2r_0 \operatorname{Im}(r_1) \cos \delta)(1 + r_0^2 |r_1|^2 - r_0^2 - |r_1|^2)}{(1 + r_0^2 |r_1|^2 + 2r_0 \operatorname{Re}(r_1) \cos \delta + 2r_0 \operatorname{Im}(r_1) \sin \delta)^2} \quad (\text{II-8})$$

Aux valeurs  $v_{\max}$  et  $v_{\min}$  des maximums et des minimums respectivement, la dérivée

$$\left( \frac{dR}{dv} \right)_{\substack{v=v_{\min} \\ v=v_{\max}}} = 4\pi n_2 e \cdot \frac{(-2r_0 \operatorname{Re}(r_1) \sin \delta + 2r_0 \operatorname{Im}(r_1) \cos \delta)(1 + r_0^2 |r_1|^2 - r_0^2 - |r_1|^2)}{(1 + r_0^2 |r_1|^2 + 2r_0 \operatorname{Re}(r_1) \cos \delta + 2r_0 \operatorname{Im}(r_1) \sin \delta)^2} \quad (\text{II-9})$$

doit être nulle.

Comme  $1 + r_0^2 |r_1|^2 - r_0^2 - |r_1|^2 = (1 - r_0^2)(1 - |r_1|^2) > 0$  ,

$$-2r_0 \operatorname{Re}(r_1) \sin \delta + 2r_0 \operatorname{Im}(r_1) \cos \delta = 0 \quad (\text{II-10})$$

et

$$\tan \delta = \frac{\operatorname{Im}(r_1)}{\operatorname{Re}(r_1)} \quad (\text{II-11})$$

Avec le déphasage  $\bar{\theta}$  compris entre 0 et  $\pi$  aux positions des maximums et des minimums,

$$\bar{\theta} = \delta - M\pi \quad (M : \text{nombre entier}). \quad (\text{II-12})$$

Etant donné la formule (II-11),



$$\tan(\bar{\theta}) = \frac{2n_2k_3}{n_2^2 - n_3^2 - k_3^2} \quad . \quad (\text{II-13})$$

Par ailleurs, la valeur du pouvoir réflecteur  $R_m$  aux maximums et minimums donne une seconde équation d'après les formules (II-6) et (II-11) :

$$R_m = \frac{(r_0 \pm |r_1|)^2}{(1 \pm r_0 |r_1|)^2} \quad (r_0 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, r_1 = \frac{n_2 - n_3 + jk_3}{n_2 + n_3 - jk_3}) \quad . \quad (\text{II-14})$$

$\pm$  : le + correspond aux maximums et le - correspond aux minimums.

Avec les  $\bar{\theta}$  et  $R_m$  mesurés, on peut déterminer  $n_3$  et  $k_3$  en utilisant les diagrammes décrits ci-dessous.

### II-3. Diagrammes

Le germanium convient très bien pour constituer la couche transparente, car il a un indice de réfraction sensiblement constant et un indice d'absorption très faible dans l'infrarouge (e. g.  $k = 10^{-5}$ )<sup>22</sup>). Nous supposons donc que la couche transparente est en germanium avec :

$$n_2 = 4,0 \quad . \quad (\text{II-15})$$

La figure II-2 donne le diagramme qui permet d'obtenir  $n_3$  et  $k_3$  à partir des valeurs mesurées pour  $\bar{\theta}$  et pour le pouvoir réflecteur  $R_m$  maximum. Les figures II-3-a et II-3-b sont les diagrammes correspondants aux minimums. Les courbes en traits pleins représentent les lieux où l'indice de réfraction  $n_3$  est constant, et les courbes en pointillés les lieux où l'indice d'absorption  $k_3$  est constant dans les diagrammes  $R_m, \bar{\theta}$ . Donc on peut déterminer les constantes optiques en utilisant ces diagrammes si  $\bar{\theta}$  et  $R_m$  sont connus. Dans le cas des minimums, il faut choisir un des diagrammes (figure II-3-a ou II-3-b) avec l'aide de la figure II-2 parce qu'il y a une région où le plan se plie en deux et où l'on a deux points résultats pour un seul ensemble ( $\bar{\theta}$  et  $R_m$ ). Par exemple, quand on a  $\bar{\theta} = 0,5\pi$  et  $R_m = 0,2$ , on trouve  $n_3 \approx 0,75$  et  $k_3 \approx 4$  d'après la figure II-3-a et  $n_3 \approx 3,65$  et  $k_3 \approx 1,6$  d'après la figure II-3-b.



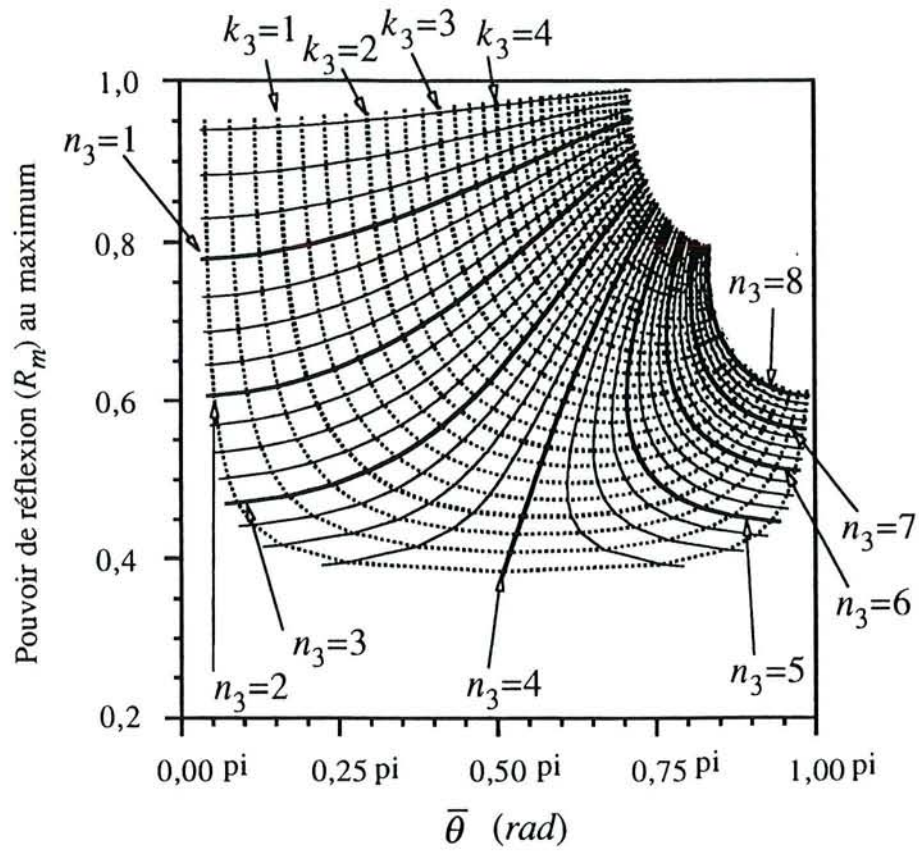
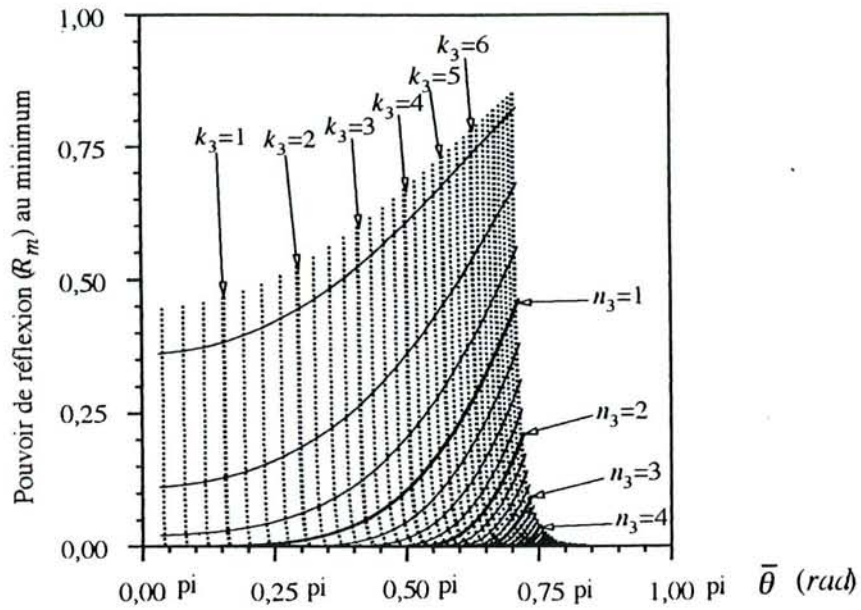
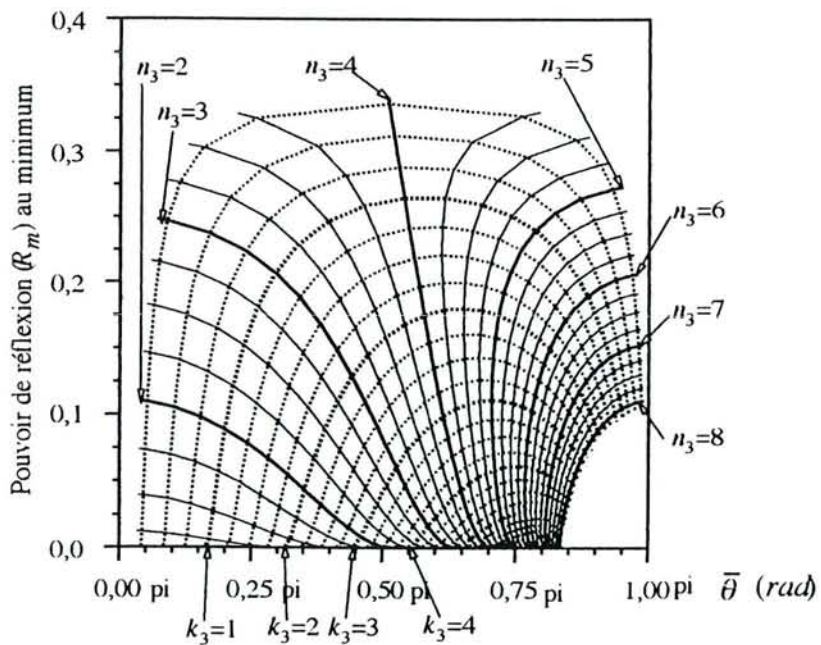


Fig. II-2. Diagramme pour déterminer les constantes optiques en utilisant les maximums de réflexion. Ils sont mal définis, car très larges, et conduisent à une précision médiocre, mais sont utiles pour bien se situer sur les abaques.



*Fig. II-3-a.* Diagrammes pour déterminer les constantes optiques en utilisant les minimums de réflexion pour  $n_3$  petit. Les minimums de réflexion sont mieux définis et conduisent à une précision meilleure dans la détermination de  $n_3$  et  $k_3$ .



*Fig. II-3-b.* Diagrammes pour déterminer les constantes optiques en utilisant les minimums de réflexion pour  $n_3$  grand.



Pour obtenir  $\bar{\theta}$  à partir de l'épaisseur de la lame de germanium et de la position des maximums et minimums exprimée en nombres d'ondes par centimètre, on peut se servir de la figure II-4 dans la région spectrale comprise entre 0  $cm^{-1}$  et 2000  $cm^{-1}$ . On peut aussi dilater le diagramme, si nécessaire (figures II-5-a et II-5-b). Le diagramme se construit à partir de l'expression suivante :

$$\bar{\theta} = 4\pi n_2 ve - M\pi = (16ve - M)\pi \quad (\text{voir II-12}) \quad (II-16)$$

Malheureusement comme l'indice  $n_2$  du germanium n'est pas tout à fait constant, les diagrammes ne sont utilisables qu'en première approximation. Mais dans des calculs sur ordinateur, on peut tenir compte de la variation de l'indice  $n_2$  du germanium.

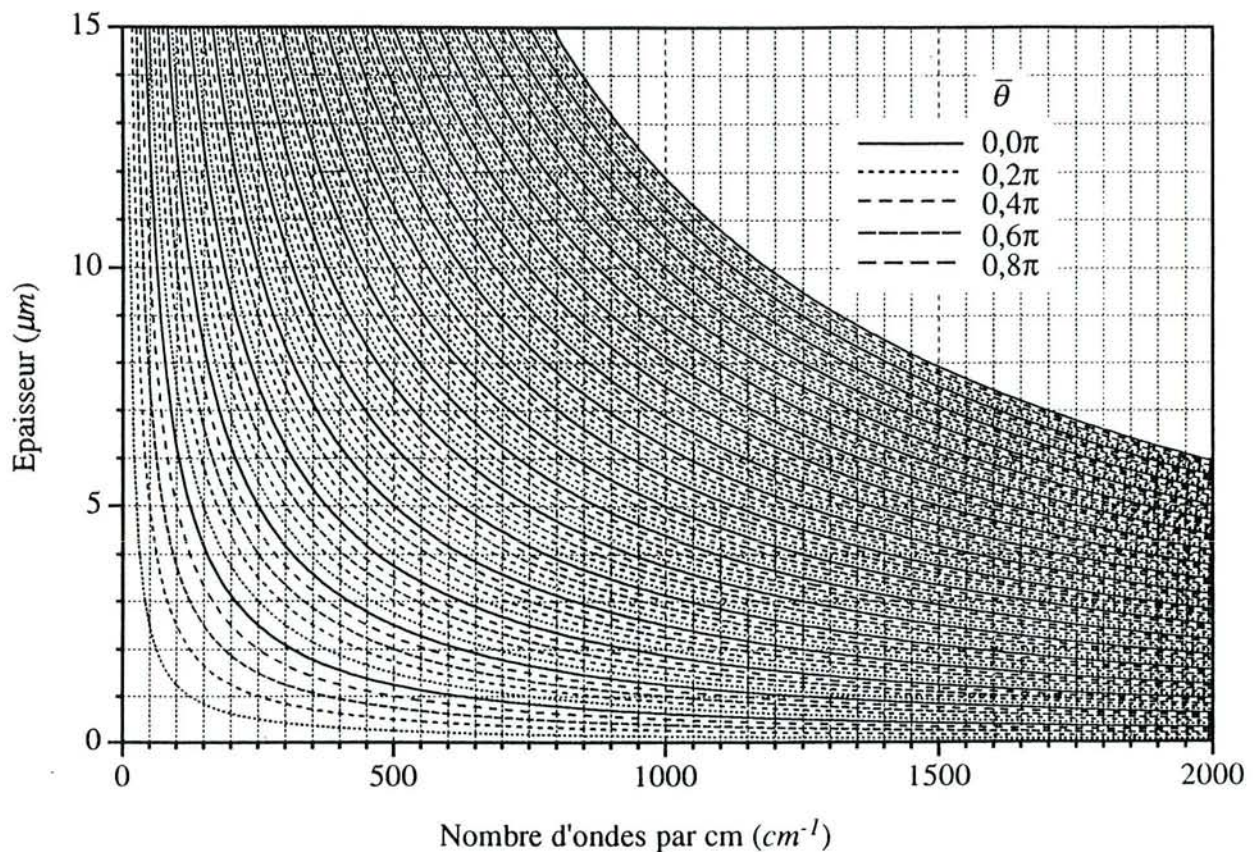
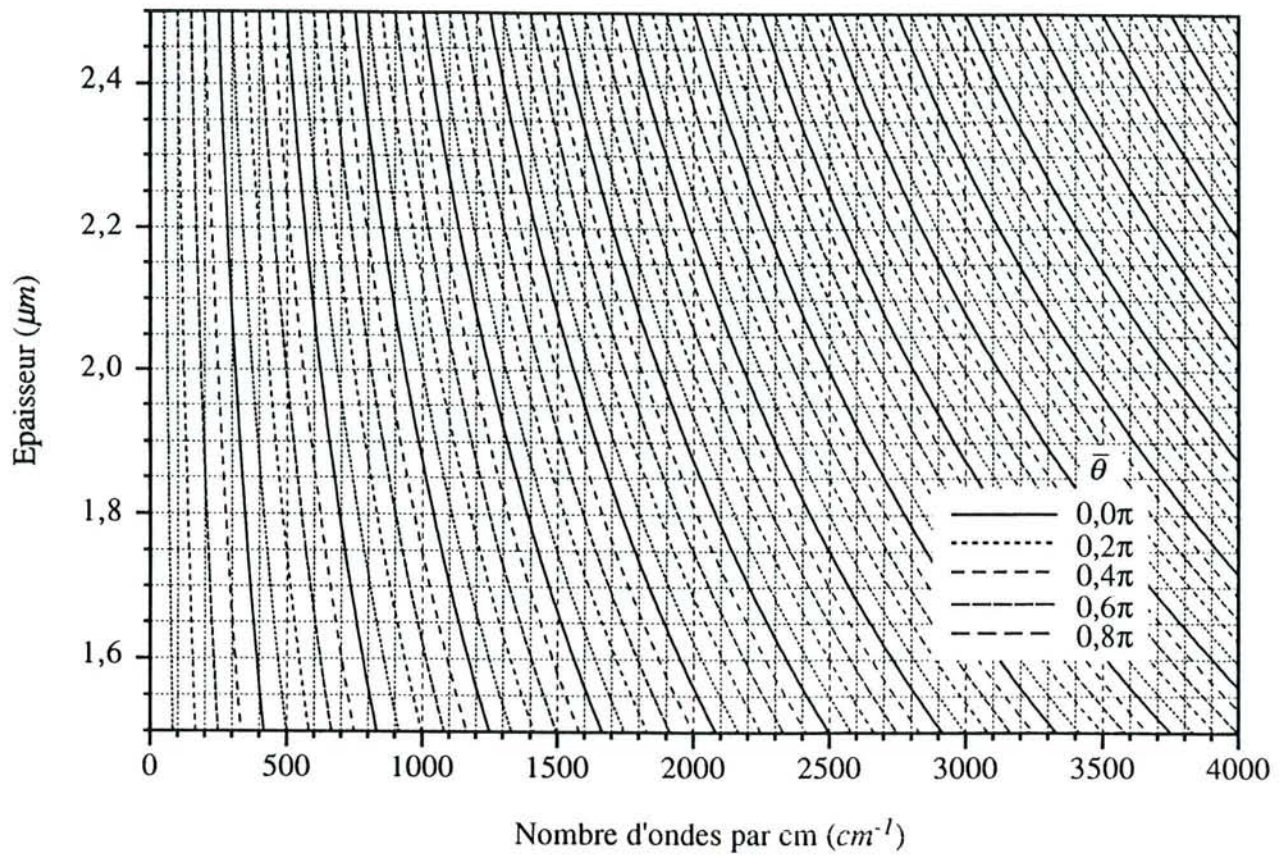
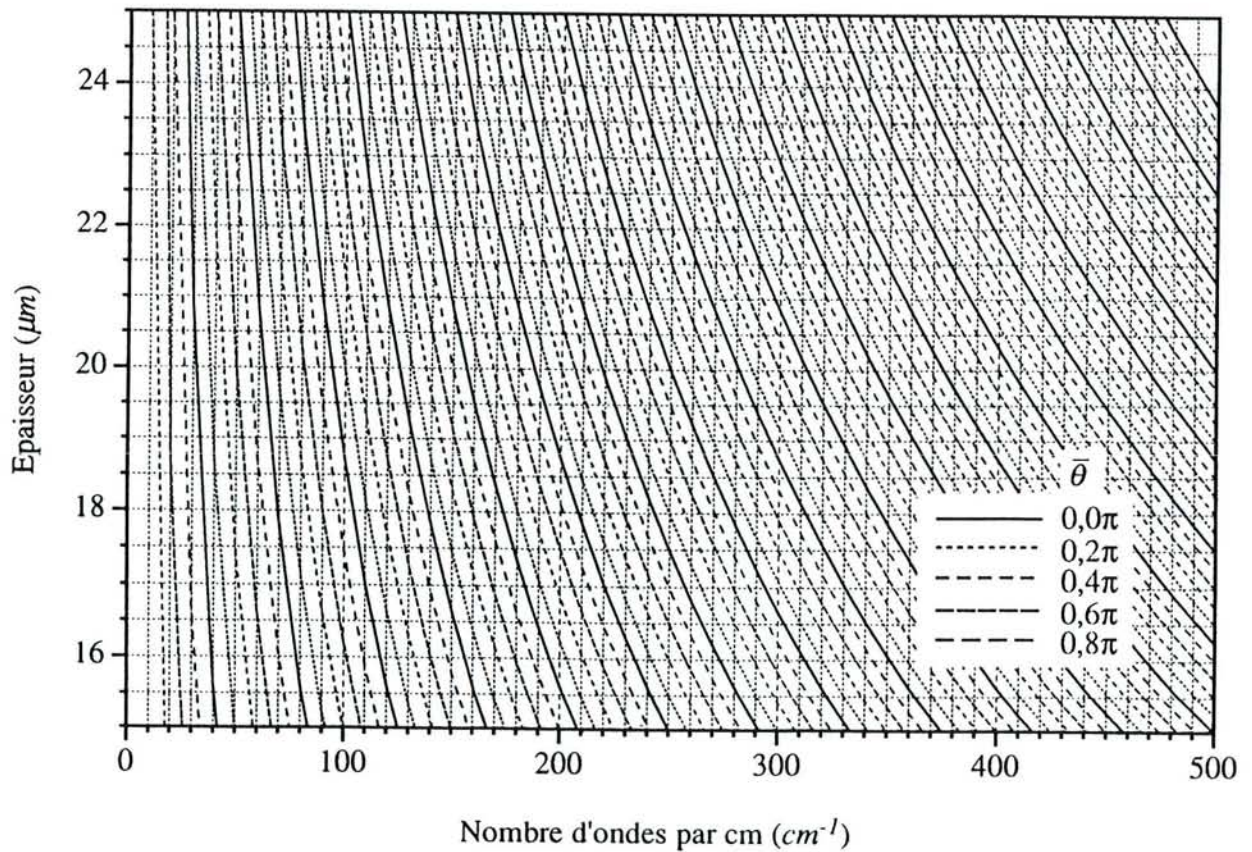


Fig. II-4. Diagramme pour déterminer  $\bar{\theta}$  en fonction de l'épaisseur et du nombre d'onde.





*Fig. II-5-a.* Diagramme dilaté pour l'infrarouge moyen pour la détermination de  $\bar{\theta}$ .



*Fig. II-5-b.* Diagramme dilaté pour l'infrarouge lointain pour la détermination de  $\bar{\theta}$ .



#### II-4. Simulation dans le cas de SrTiO<sub>3</sub>

Pour expliquer notre méthode, nous avons fait une simulation. Nous supposons que le milieu absorbant est SrTiO<sub>3</sub>, et que la fonction diélectrique  $\epsilon(\nu)$  peut se calculer à partir du modèle de Lorentz qui n'est ici qu'une approximation assez grossière puisque l'oscillateur 1 est très fort :

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_{\infty} + \sum_i \frac{\nu_{pi}^2}{\nu_i^2 - \nu^2 - j\nu\nu_{ci}} \quad (\text{II-17})$$

$\nu_{pi}$ ,  $\nu_i$ , et  $\nu_{ci}$  représentant respectivement la force, la fréquence, et l'amortissement de l'oscillateur  $i$ , et  $\epsilon_{\infty}$  la constante diélectrique dans le visible. Les valeurs des paramètres de SrTiO<sub>3</sub> (tableau II-1) sont déduits des spectres de  $n$  et  $k$  [Figures 3 et 4 dans référence (23)].

Tableau II-1. Les paramètres des oscillateurs de Lorentz de SrTiO<sub>3</sub> à 300 K.

|               | force<br>$\nu_{pi} (cm^{-1})$ | position<br>$\nu_i (cm^{-1})$ | amortissement<br>$\nu_{ci} (cm^{-1})$ |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| oscillateur 1 | 1768                          | 100,55                        | 82,7                                  |
| oscillateur 2 | 372                           | 551,93                        | 12,5                                  |

Avec une couche transparente de germanium d'épaisseur 20  $\mu m$  et d'indice de réfraction égal à 4, on peut calculer le pouvoir réflecteur d'un cristal de SrTiO<sub>3</sub> recouvert de cette couche (figure II-6). Les positions des maximums et minimums du spectre de réflexion calculé et les valeurs de  $R_m$ , se trouvent dans le tableau II-2. Les  $n_3$  et  $k_3$  à l'origine sont les valeurs des constantes optiques dérivées du modèle de Lorentz. Les résultats sont réunis non seulement dans le tableau II-2, mais aussi sur la figures II-7-a et II-7-b. Dans la plus grande partie du spectre, on voit le bon accord entre les valeurs originelles et reconstitués de  $n_3$  et  $k_3$ . C'est seulement dans les régions situés vers 90  $cm^{-1}$  (région 1), 550  $cm^{-1}$  (région 2) et 880  $cm^{-1}$  (région 3), que l'accord n'est pas bon, parce que la dérivée de  $n_3$  et  $k_3$  par rapport à  $\nu$  est assez grande; le deuxième terme du second membre de l'équation (II-7) n'est donc pas négligeable dans ces trois régions.

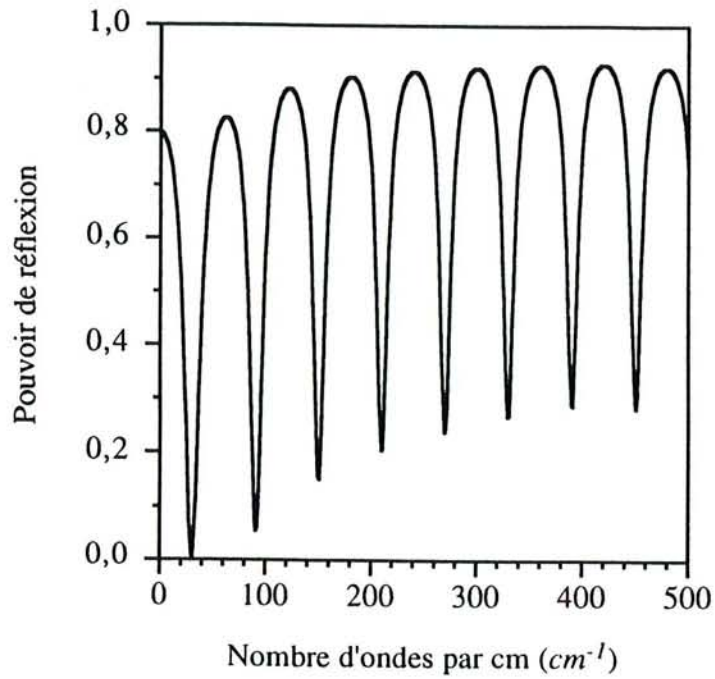


Fig. II-6-a. Spectre de réflexion de l'ensemble  $\text{SrTiO}_3$  avec couche transparente d'épaisseur  $20 \mu\text{m}$  ( $n_2 = 4$ ), calculé à partir des 2 oscillateurs de Lorentz du tableau II-1, jusqu'à  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

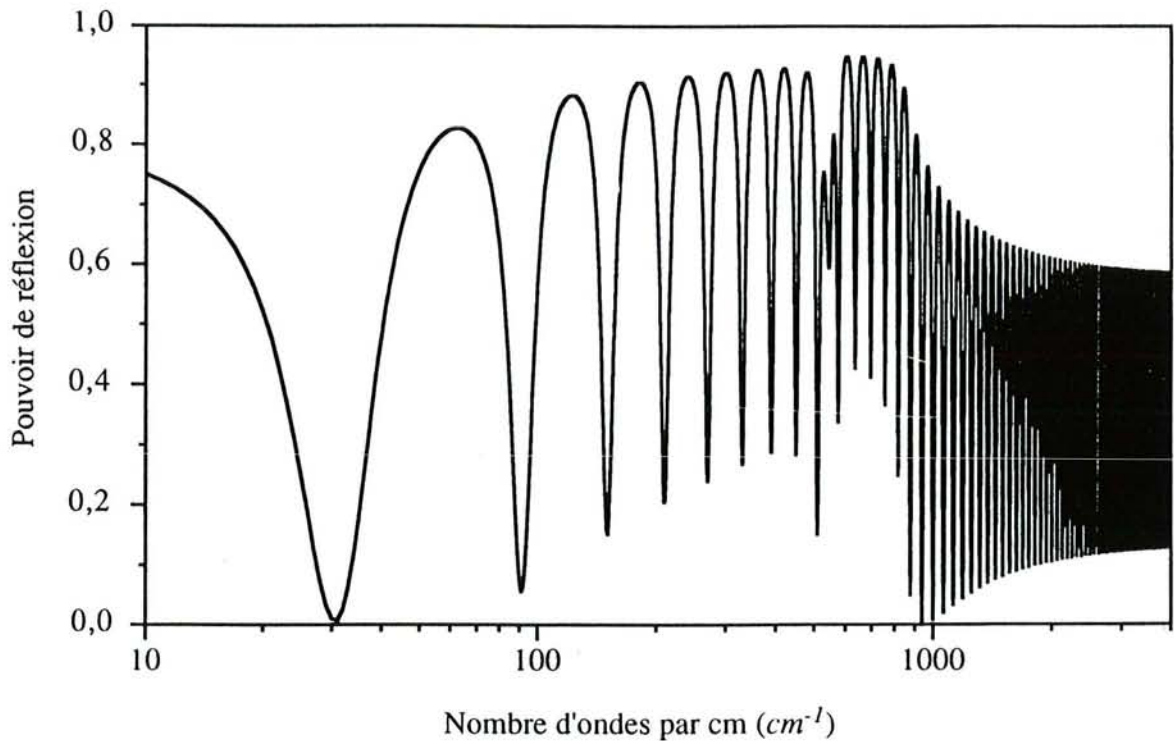
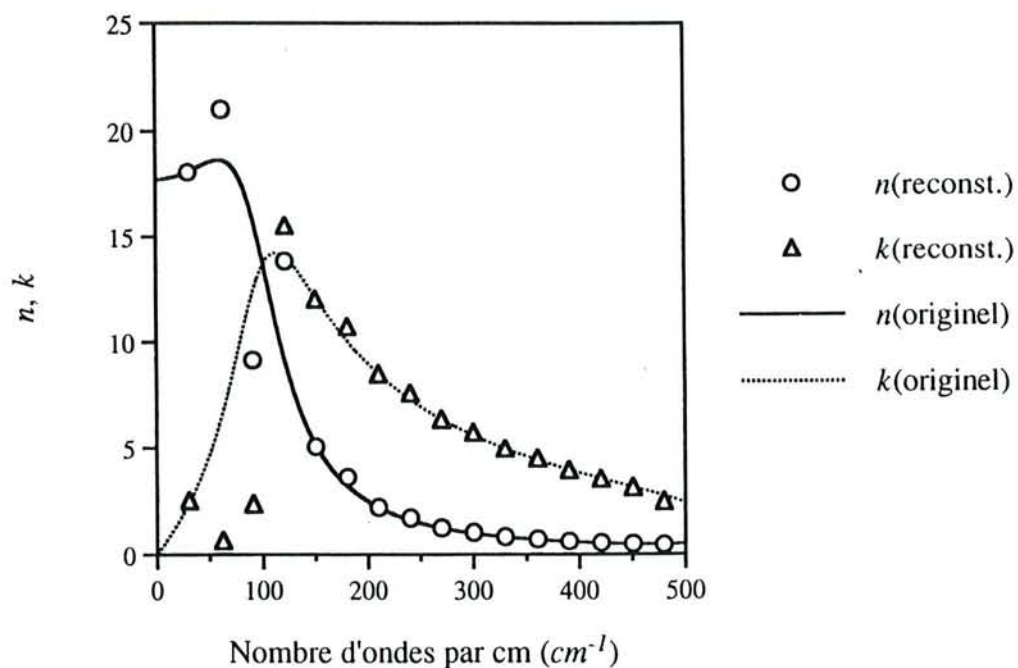


Fig. II-6-b. Spectre de réflexion de l'ensemble  $\text{SrTiO}_3$  plus couche transparente d'épaisseur  $20 \mu\text{m}$  ( $n_2 = 4$ ), calculé à partir des 2 oscillateurs de Lorentz du tableau II-1, jusqu'à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (échelle logarithmique).

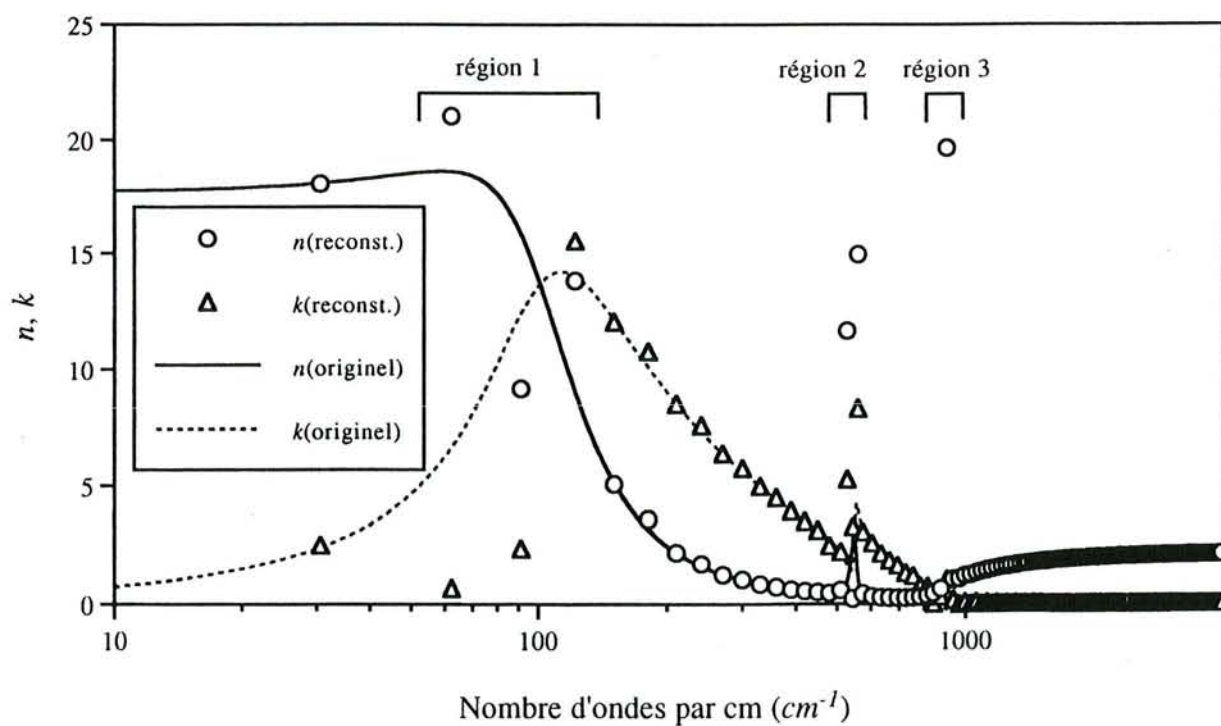


Tableau II-2. Les positions et valeurs du pouvoir de réflexion des maximums et minimums du spectre de réflexion et les constantes optiques obtenues par notre méthode. Les minimums de réflexion sont les mieux définis et donnent des valeurs de  $n_3$  et de  $k_3$  plus précises qui sont soulignées.

| Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ ) | $\bar{\theta}$ | $R_m$ | $n_3$ (originel) | $k_3$ (originel) | $n_3$ (reconst.) | $k_3$ (reconst.) |
|-----------------------------|----------------|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 30,6                        | 3,08           | 0,005 | 18,1             | 2,42             | <u>18,1</u>      | <u>2,50</u>      |
| 62,4                        | 3,13           | 0,826 | 18,6             | 6,63             | 21,0             | 0,67             |
| 91,2                        | 2,89           | 0,056 | 15,9             | 12,4             | <u>9,1</u>       | <u>2,4</u>       |
| 122,1                       | 2,85           | 0,882 | 9,01             | 14,0             | 13,8             | 15,5             |
| 150,7                       | 2,58           | 0,151 | 5,12             | 12,1             | <u>5,05</u>      | <u>12,0</u>      |
| 181,0                       | 2,49           | 0,904 | 3,16             | 10,0             | 3,60             | 10,7             |
| 210,4                       | 2,30           | 0,203 | 2,18             | 8,50             | <u>2,17</u>      | <u>8,50</u>      |
| 240,7                       | 2,20           | 0,914 | 1,60             | 7,28             | 1,70             | 7,58             |
| 270,3                       | 2,04           | 0,238 | 1,23             | 6,35             | <u>1,24</u>      | <u>6,36</u>      |
| 300,6                       | 1,94           | 0,921 | 0,99             | 5,58             | 1,03             | 5,74             |
| 330,4                       | 1,80           | 0,266 | 0,82             | 4,96             | <u>0,82</u>      | <u>4,97</u>      |
| 360,7                       | 1,70           | 0,925 | 0,69             | 4,42             | 0,71             | 4,51             |
| 390,6                       | 1,57           | 0,286 | 0,60             | 3,95             | <u>0,60</u>      | <u>3,95</u>      |
| 420,7                       | 1,46           | 0,928 | 0,54             | 3,53             | 0,54             | 3,53             |
| 450,8                       | 1,34           | 0,283 | 0,49             | 3,13             | <u>0,50</u>      | <u>3,14</u>      |
| 479,9                       | 1,12           | 0,921 | 0,48             | 2,73             | 0,46             | 2,49             |
| 510,2                       | 1,03           | 0,159 | 0,57             | 2,17             | <u>0,58</u>      | <u>2,23</u>      |
| 528,4                       | 2,86           | 0,755 | 1,00             | 1,58             | 11,62            | 5,26             |
| 544,9                       | 1,37           | 0,595 | 2,79             | 1,90             | <u>0,22</u>      | <u>3,29</u>      |
| 560,1                       | 2,90           | 0,817 | 1,11             | 4,02             | 14,93            | 8,30             |
| 575,6                       | 1,32           | 0,336 | 0,43             | 3,14             | <u>0,43</u>      | <u>3,07</u>      |
| 605,2                       | 1,15           | 0,948 | 0,30             | 2,49             | 0,31             | 2,60             |
| 634,8                       | 0,99           | 0,427 | 0,27             | 2,14             | <u>0,27</u>      | <u>2,15</u>      |
| 664,8                       | 0,86           | 0,948 | 0,26             | 1,87             | 0,26             | 1,84             |
| 695,2                       | 0,77           | 0,412 | 0,26             | 1,63             | <u>0,26</u>      | <u>1,64</u>      |
| 725,1                       | 0,64           | 0,944 | 0,26             | 1,40             | 0,25             | 1,32             |
| 755,8                       | 0,58           | 0,366 | 0,27             | 1,18             | <u>0,27</u>      | <u>1,20</u>      |
| 785,0                       | 0,38           | 0,933 | 0,29             | 0,96             | 0,29             | 0,77             |
| 816,1                       | 0,36           | 0,249 | 0,35             | 0,72             | <u>0,35</u>      | <u>0,74</u>      |
| 843,9                       | 0,02           | 0,894 | 0,45             | 0,50             | 0,45             | 0,03             |
| 876,7                       | 0,17           | 0,049 | 0,64             | 0,31             | <u>0,64</u>      | <u>0,31</u>      |
| 906,0                       | 3,12           | 0,816 | 0,81             | 0,22             | 19,64            | 1,04             |
| 938,4                       | 0,09           | 0,000 | 0,96             | 0,17             | <u>1,04</u>      | <u>0,17</u>      |
| 968,8                       | 0,01           | 0,764 | 1,08             | 0,14             | 1,08             | 0,01             |
| 1000,6                      | 0,06           | 0,007 | 1,18             | 0,11             | <u>1,20</u>      | <u>0,09</u>      |



*Fig. II-7-a.* Constantes optiques originelles et reconstituées de  $\text{SrTiO}_3$  jusqu'à  $500 \text{ cm}^{-1}$ .



*Fig. II-7-b.* Constantes optiques originelles et reconstituées de  $\text{SrTiO}_3$  jusqu'à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . (échelle logarithmique)

Comme l'analyse du deuxième terme de l'équation (II-7) est difficile en utilisant l'équation (II-6), on a calculé ce deuxième terme en remarquant que :

$$r_1 = \rho_1 e^{j\theta_1} \quad , \quad (II-18)$$

soit

$$R = \frac{r_0^2 + \rho_1^2 + 2r_0\rho_1 \cos(\theta_1 - \delta)}{1 + r_0^2\rho_1^2 + 2r_0\rho_1 \cos(\theta_1 - \delta)} \quad . \quad (II-19)$$

Le deuxième terme s'écrit alors :

$$\frac{\partial R}{\partial r_1} \frac{\partial r_1}{\partial \nu} = \left( \frac{\partial R}{\partial \rho_1} \frac{\partial \rho_1}{\partial r_1} + \frac{\partial R}{\partial \theta_1} \frac{\partial \theta_1}{\partial r_1} \right) \frac{\partial r_1}{\partial \nu} \quad . \quad (II-20)$$

avec

$$\frac{\partial R}{\partial \rho_1} = \frac{2(1 - r_0^2) \{ \rho_1(1 + r_0^2) + r_0(1 + \rho_1^2) \cos(\theta_1 - \delta) \}}{(1 + r_0^2\rho_1^2 + 2r_0\rho_1 \cos(\theta_1 - \delta))^2} \quad , \quad (II-21)$$

$$\frac{\partial R}{\partial \theta_1} = -2r_0\rho_1 \sin(\theta_1 - \delta) (1 - \rho_1^2) (1 - r_0^2) \quad (II-22)$$

et  $\frac{\partial r_1}{\partial \nu}$  qui s'obtient à partir de l'équation (II-4). On peut donc calculer ce deuxième terme numériquement. On a représenté, dans la figure II-7-c,  $\frac{\partial R}{\partial \nu}$  en trait plein et le deuxième terme,  $\frac{\partial R}{\partial r_1} \frac{\partial r_1}{\partial \nu}$ , en pointillés. Vers  $550 \text{ cm}^{-1}$  (région 2 dans la figure II-7-b), on voit que le deuxième terme peut être assez grand par rapport à  $\frac{\partial R}{\partial \nu}$ .

On voit que le deuxième terme de l'équation (II-7) (courbe en pointillés) est toujours voisin de zéro, sauf aux environs de  $550 \text{ cm}^{-1}$ . Cela ne veut malheureusement pas dire qu'on peut le négliger dans tout le spectre, sauf dans cette région (région 2). En effet ce deuxième terme oscille nettement autour de la valeur zéro parce que les équations (II-21) et (II-22) contiennent des fonctions trigonométriques. L'équation (II-7) est utilisée pour trouver les extremums de R, soit

$$\frac{\partial R}{\partial r_1} \frac{\partial r_1}{\partial \nu} + \frac{\partial R}{\partial \delta} \frac{\partial \delta}{\partial \nu} = 0 \quad (II-23)$$



On peut négliger le terme en  $\frac{\partial R}{\partial r_1} \frac{\partial r_1}{\partial v}$  et trouver des valeurs approchées  $v_{\max}$  et  $v_{\min}$  des extremums. Mais il faut vérifier que ces fréquences ne donnent pas au terme  $\frac{\partial R}{\partial r_1} \frac{\partial r_1}{\partial v}$  une valeur significative (figure II-7-c).

On voit sur la figure II-7-d que, même dans les régions 1 et 3, le deuxième terme est encore important. Aux points 1 et 2 dans la région 1 de la figure II-7-d, le deuxième terme est assez grand, mais au point 3, le deuxième terme est négligeable et l'accord entre les constantes optiques d'origine et reconstituées est bon. Dans la région 3, aux points 4 et 6, la valeur absolue du deuxième terme paraît assez grande mais ce sont des points où  $R$  est minimum (voir tableau II-2), l'influence du deuxième terme n'est donc pas grande (parce que ces minimums sont assez pointus), et on peut reconstituer valablement les  $n_3$  et  $k_3$ . Aux points 5 et 7, la valeur absolue du deuxième terme est plus petite qu'aux points 4 ou 6 mais l'influence du deuxième terme est assez grande (parce que ces points sont des maximums), et on ne peut pas reconstituer valablement les  $n_3$  et  $k_3$ .

Dans les autres régions où la variation de  $n_3$  et  $k_3$  avec  $v$  est assez petite, les positions des minimums et des maximums de  $R$  sont des positions où le deuxième terme est égal à zéro. Notre méthode est alors solide et sûre.

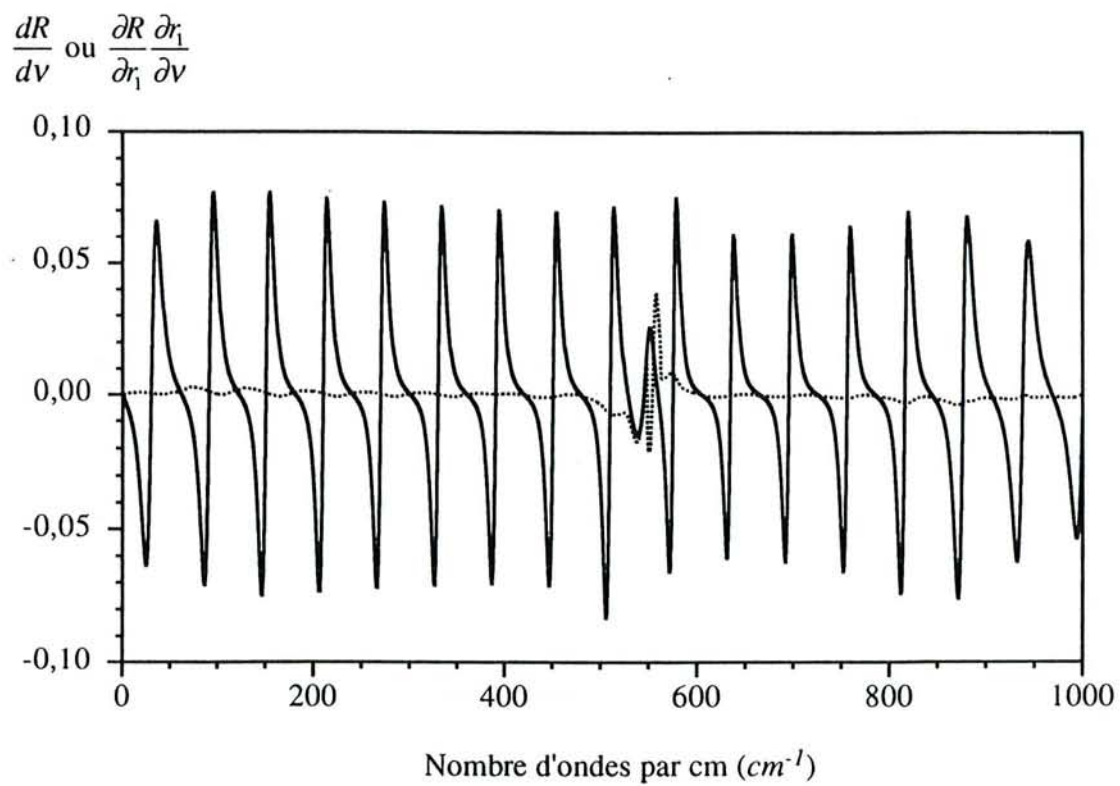
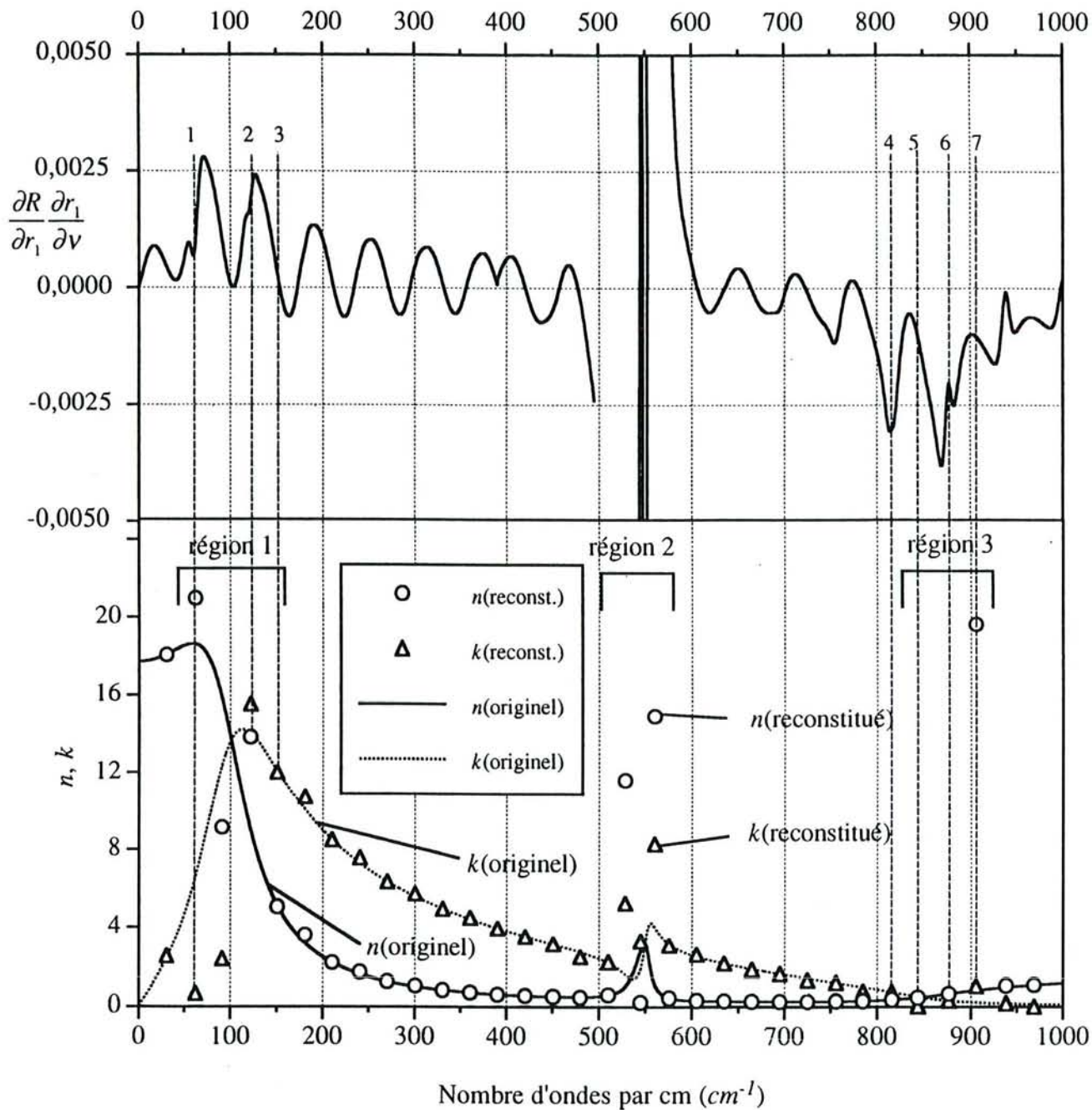


Fig. II-7-c.  $\frac{dR}{dv}$  (courbe en trait plein) et  $\frac{\partial R}{\partial r_1} \frac{\partial r_1}{\partial v}$  (courbe en trait pointillé) en fonction de  $\nu$ .





*Fig. II-7-d.* Constantes optiques originelles et reconstituées de  $SrTiO_3$  jusqu'à 1000  $cm^{-1}$ . Les région 1, 2, et 3 sont les régions où l'on observe de grandes différences entre les constantes optiques originelles et celles reconstituées.

## II-5. Application à $\text{SrTiO}_3$

Comme exemple, nous avons considéré une lame de titanate de strontium,  $\text{SrTiO}_3$ , recouverte d'une couche de germanium déposée par pulvérisation en fréquence radio. Comme l'épaisseur de la couche de germanium est un des paramètres les plus importants, on l'a déterminée par l'algorithme de la figure II-8 avec le spectre de réflexion de l'échantillon nu (sans la couche de Ge). Pour reconstituer les constantes optiques de  $\text{SrTiO}_3$ , nous avons réalisé un programme basé sur l'algorithme présenté dans la figure II-8, mais les diagrammes (figures II-2 et 3) sont aussi utilisables. La valeur initiale de l'épaisseur a été déduite de l'intervalle des minimums dans le spectre de réflexion. Les valeurs initiales prises pour  $n$  et  $k$  peuvent être égales à l'unité. Les spectres de réflexion des échantillons avec la couche de Ge, les spectres de réflexion des échantillons nus, et les constantes optiques obtenues par notre méthode sont données dans les figures II-9, II-10 et II-11. Les différences proviennent d'une part de l'imprécision des positions ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ) et d'autre part de l'imprécision des valeurs du pouvoir réflecteur ( $\pm 0,02$ ) dans les maximums et les minimums.

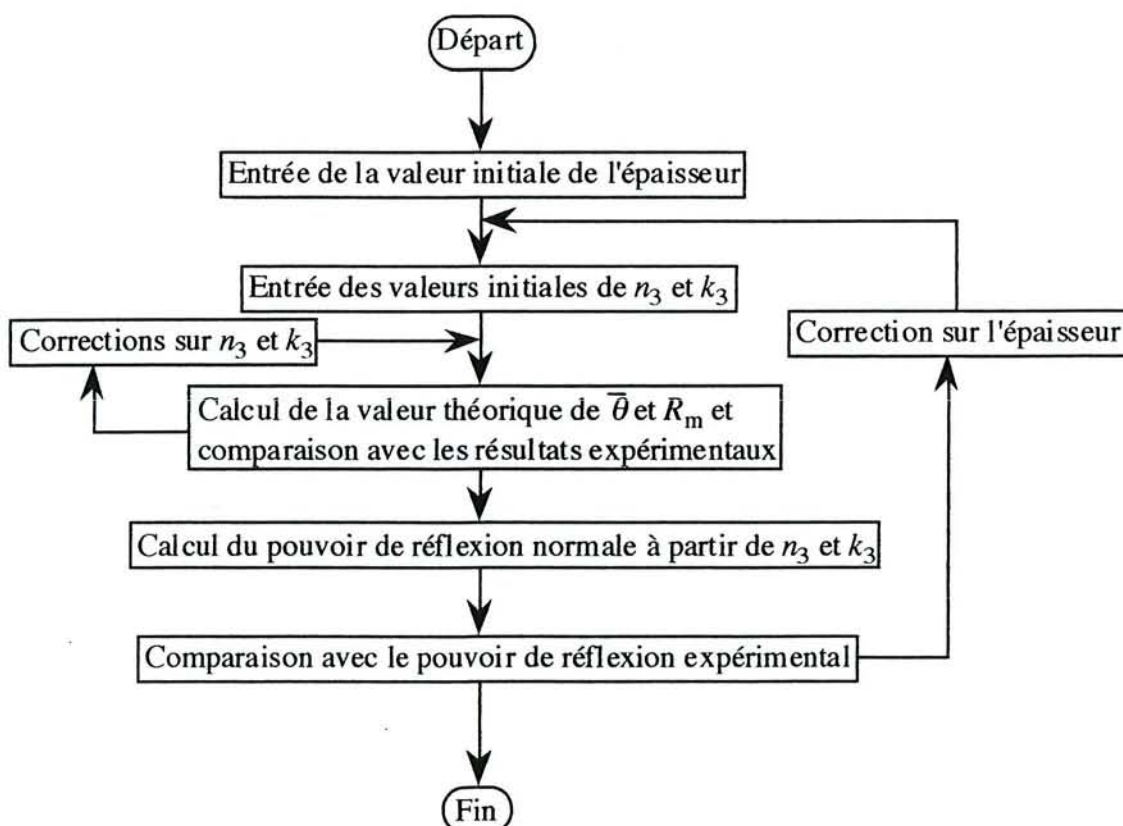
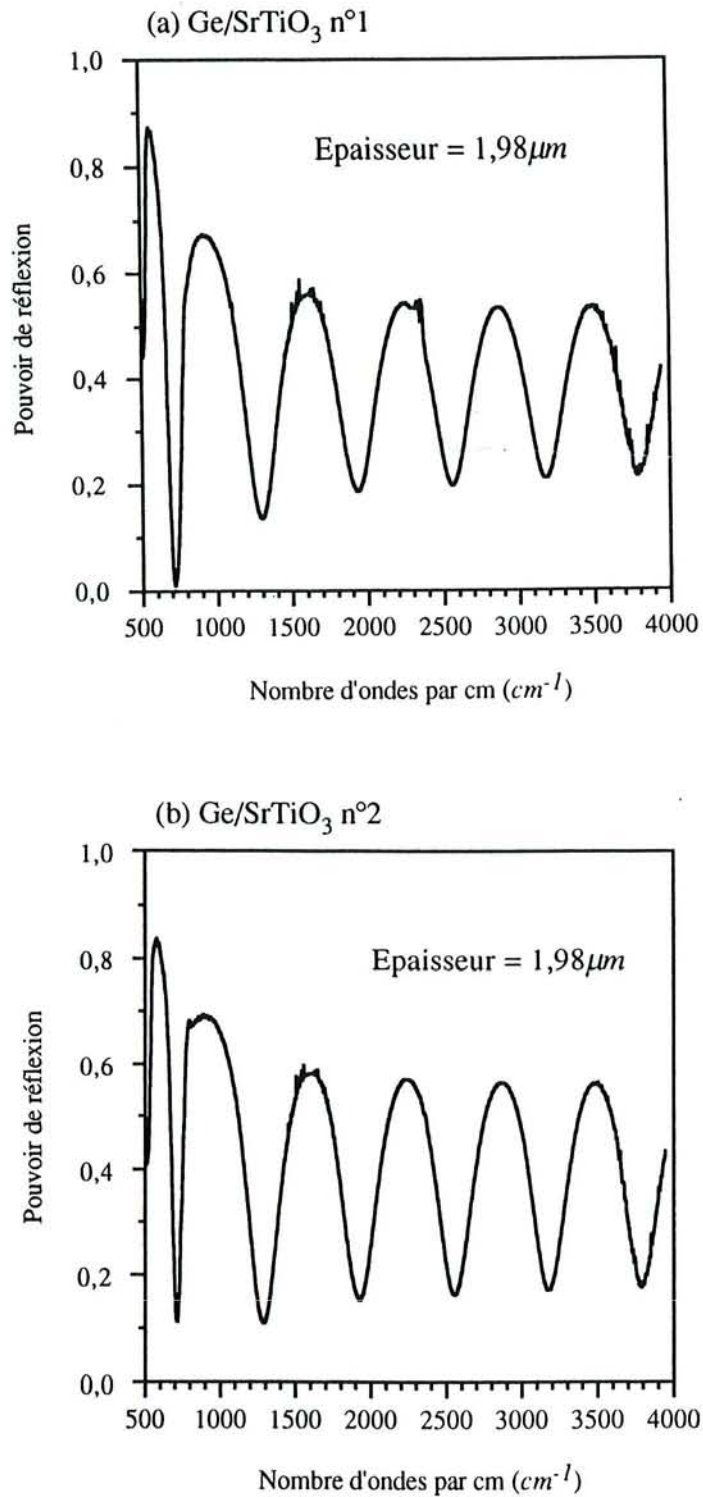
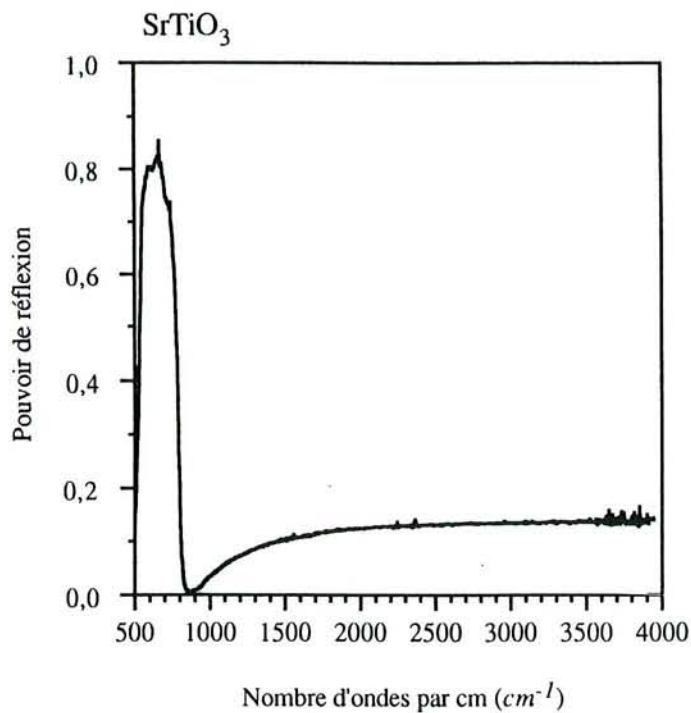


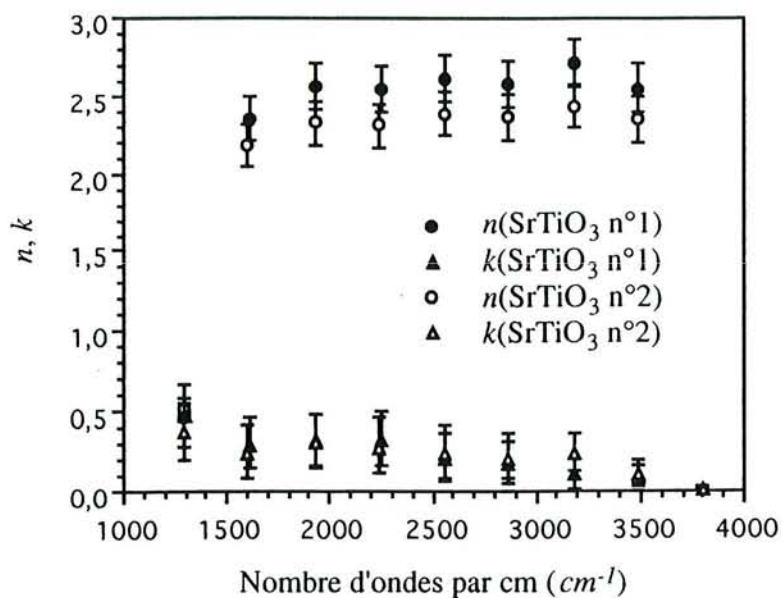
Fig. II-8. Algorithme pour déterminer les constantes optiques.



*Fig. II-9.* Spectres de réflexion de deux monocristaux de SrTiO<sub>3</sub> recouverts de germanium. Les figures (a) et (b) correspondent à deux monocristaux différents mais recouverts de la même épaisseur de germanium mesurée par les positions des minimums du pouvoir de réflexion.



*Fig. II-10.* Spectre de réflexion d'une lame de SrTiO<sub>3</sub> sans dépôt.



*Fig. II-11.* Constantes optiques de SrTiO<sub>3</sub> déterminées sur 2 échantillons.



La simulation a montré que notre méthode est valable sauf dans les régions 1, 2 et 3 du spectre indiqués dans la figure II-7-b. Dans ces régions, il faudra utiliser un modèle et ajuster ses paramètres pour retrouver le spectre. Les constantes optiques dans la région des fréquences inférieures à  $1300\text{ cm}^{-1}$ , où la réflexion de  $\text{SrTiO}_3$  sans dépôt n'est pas constante, donc où la variation de  $n$  et  $k$  est assez grande, ne sont pas sûres à cause de la variation de ces constantes optiques et de l'imprécision des fréquences et des valeurs du pouvoir réflecteur.

#### II-6. Application au verre ordinaire

Les figures II-12-a et II-12-b représentent des spectres de réflexion d'un verre recouvert d'une couche de germanium. Les couches correspondantes de germanium ont des épaisseurs légèrement différentes qui ont été déterminées par les positions des minimums du pouvoir de réflexion. Dans la figure II-14, les valeurs calculées par notre méthode pour  $n$  et  $k$  vers  $1200\text{ cm}^{-1}$  (la région dans laquelle le pouvoir de réflexion du verre varie rapidement dans la figure II-13), ne sont pas valables, car dans notre approximation  $n$  et  $k$  ne doivent pas varier trop rapidement. Dans la figure II-14 et pour la région  $\nu > 1500\text{ cm}^{-1}$ , le pouvoir de réflexion du verre ainsi que  $n$  et  $k$  ne varient pas trop rapidement. Donc les résultats sont valables dans cette région et montrent que l'échantillon n°1 présente des valeurs de  $n$  supérieures à celles de l'échantillon n°2, et des valeurs de  $k$  inférieures.

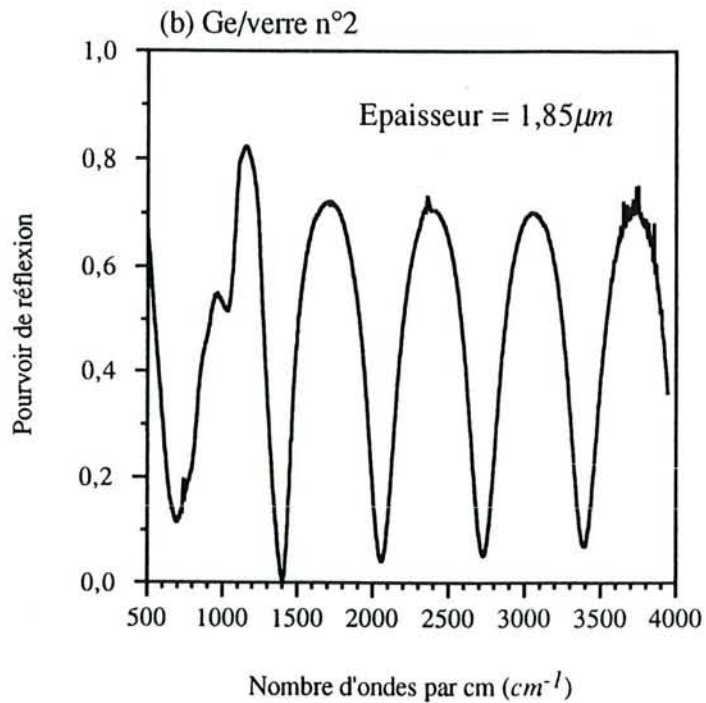
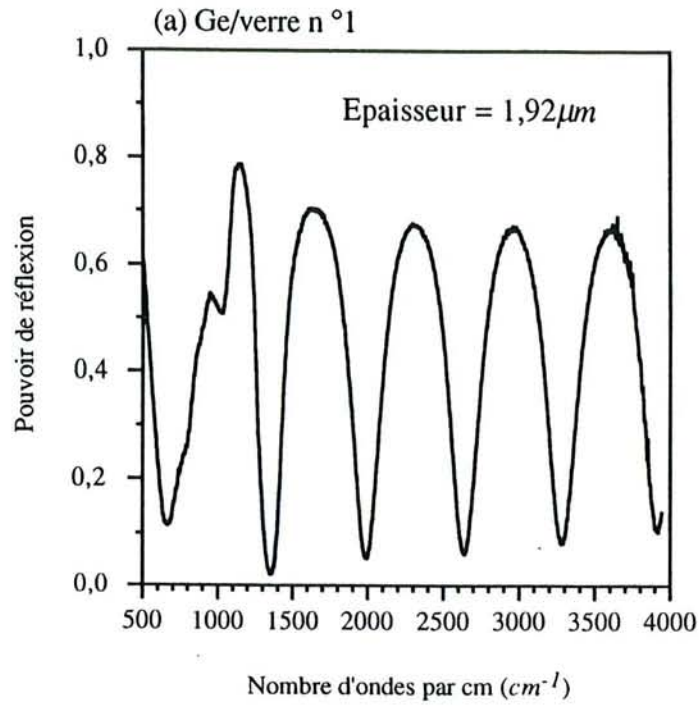
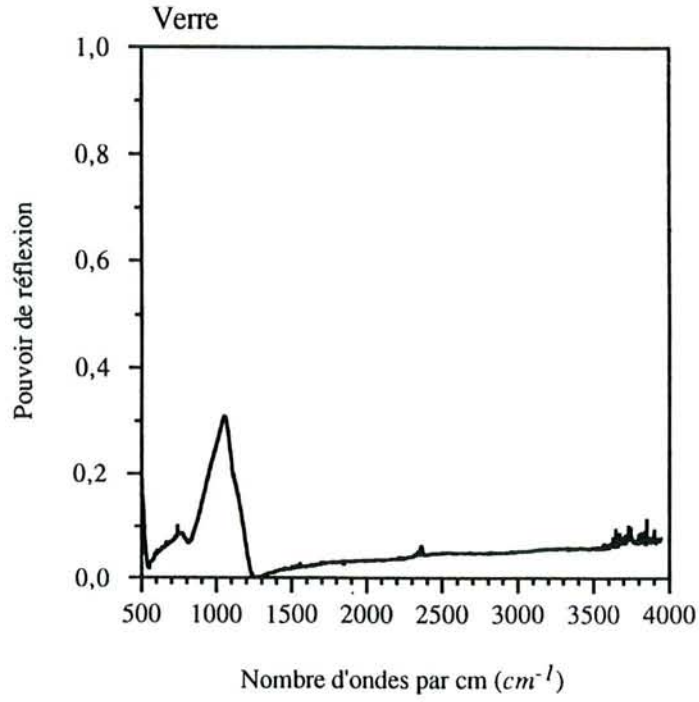
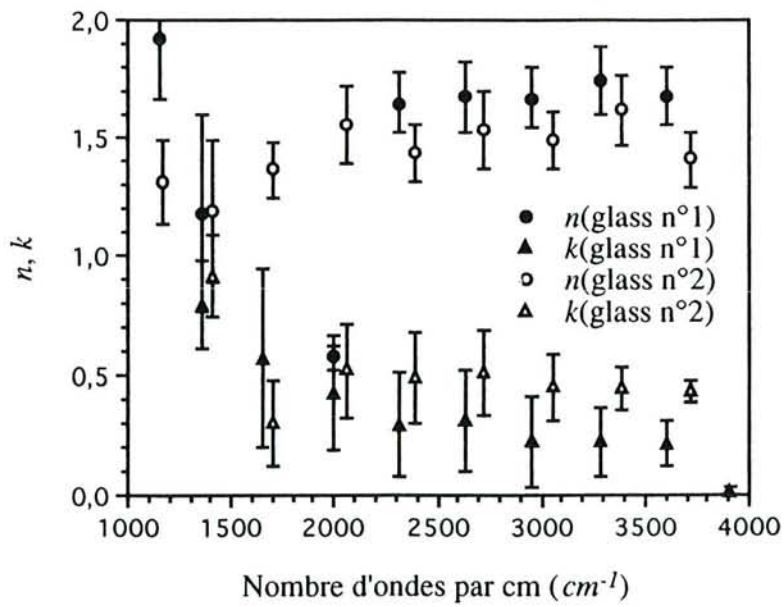


Fig. II-12. Spectre de réflexion d'un verre recouvert d'une couche de germanium. La figure (a) correspond à un verre n°1, et la figure (b) à un verre n°2. Les couches correspondantes de Ge ont des épaisseurs légèrement différentes et ont été déterminées par les positions des minimums du pouvoir de réflexion.



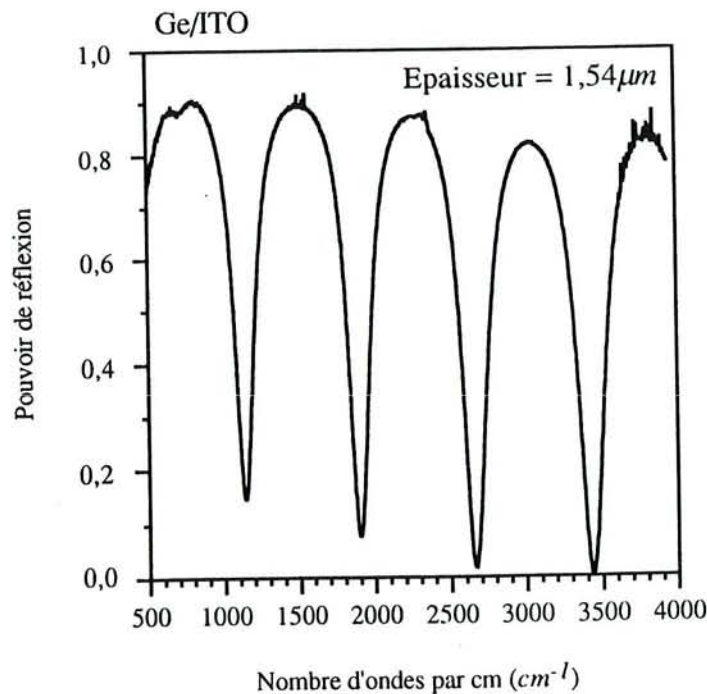
*Fig. II-13.* Spectre de réflexion du verre sans dépôt.



*Fig. II-14.* Constantes optiques des verres n°1 et n°2.

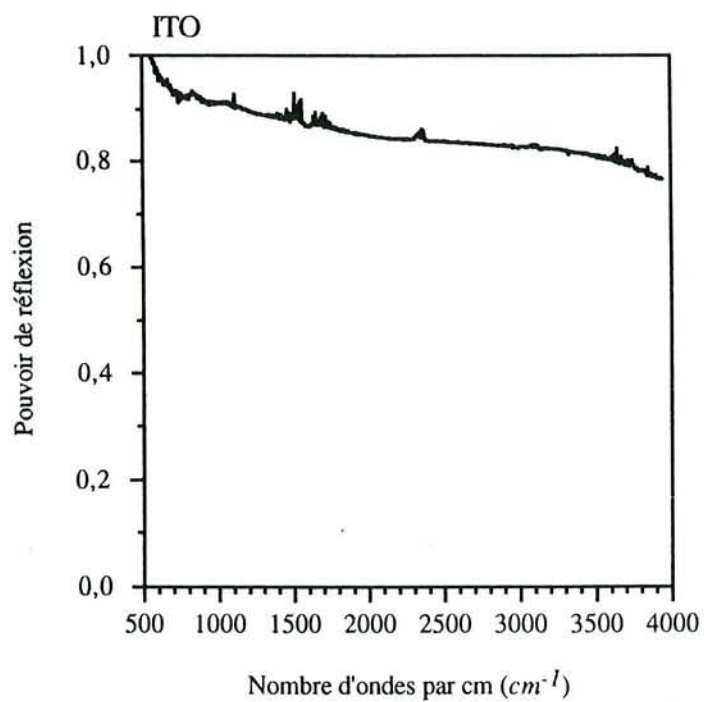
## II-7. Application à l'oxyde d'indium et d'étain (ITO)

La figure II-15 représente le spectre d'un ITO recouvert de germanium. L'épaisseur ( $1,54 \mu\text{m}$ ) a été déterminée par les positions des minimums du pouvoir de réflexion. Les points marqués "Drude" et "H-O" dans la figure II-17 représentent les constantes optiques obtenues par deux autres méthodes. Celui marqué "Drude" est calculé par l'extrapolation du modèle de Drude d'après les données obtenues par l'ellipsométrie dans la région visible<sup>24-26</sup>). Celui marqué "H-O" est obtenu en utilisant les diagrammes de Humphreys-Owen<sup>27</sup>) avec les rapports de réflexion du rayon polarisé aux angles d'incidence de 60 et 80 degrés. Les résultats sont concordants.

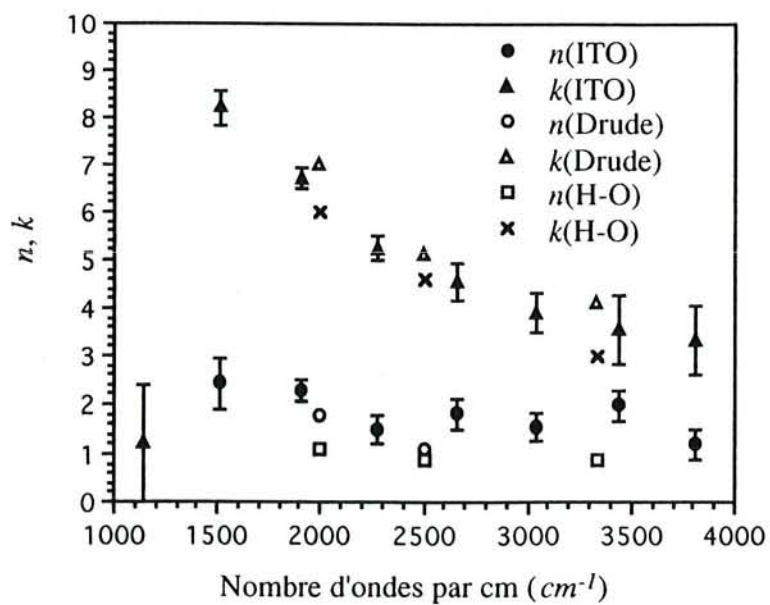


*Fig. II-15.* Spectre de réflexion de l'ITO avec germanium.





*Fig. II-16.* Spectre de réflexion de l'ITO sans couche transparente.



*Fig. II-17.* Constantes optiques de l'oxyde d'étain ITO obtenus par 3 méthodes.

## II-8. Conclusion

Nous avons ainsi présenté, avec une simulation et des exemples, une nouvelle méthode de calcul des constantes optiques d'un matériau absorbant en utilisant une couche transparente additionnelle.

Cette méthode requiert la connaissance de l'épaisseur de la couche transparente. Cette épaisseur peut être mesurée par grattage de la couche transparente.

Nous avons vu que cette méthode tombe en défaut dans certaines régions du spectre qui ne peuvent être localisées a priori (tableau II-2). Malgré son intérêt, nous lui préférons une méthode plus simple qui a pourtant, aussi, ses limites, et que nous exposons au chapitre III.

Cette méthode est complètement différente de la méthode dans chapitre III qui est pour mesurer du pouvoir de transmission d'un film très absorbant déposé sur un milieu transparent. Cette méthode est utile spécialement pour obtenir les constantes optiques d'un milieu très absorbant massif.

## CHAPITRE III

### Mesure du pouvoir de transmission d'un film très absorbant déposé sur un milieu transparent

#### III-1. Introduction

Dès leur début les études spectrographiques dans la région de l'IR lointain ont fait apparaître la nécessité d'utiliser des lames très minces. Ainsi, Barnes<sup>28)</sup> a réalisé en 1936 des couches de NaCl, KCl, KBr et KI de  $0,1 \mu m$  d'épaisseur, obtenues par évaporation, pour étudier leurs vibrations fondamentales de réseau, situées respectivement à 190, 160, 120 et  $104 \text{ cm}^{-1}$ .

Des lames aussi minces ne peuvent pas être obtenues par polissage. On les obtient par sublimation dans le vide. Les halogénures alcalins ont une structure cubique, et ne présentent ni dichroïsme ni trichroïsme.

Plus récemment on a dû étudier dans l'IR lointain des cristaux ferroélectriques et des composés supraconducteurs à haute température critique pour aborder des problèmes tels que le mode mou et les gaps d'énergie, dans le cadre de la théorie BCS. Ces travaux ont rencontré deux difficultés<sup>29)</sup> :

- (i) ces cristaux n'étant pas cubiques, il a fallu concevoir une nouvelle technique de croissance de films orientés qui finalement a été une grande réussite.
- (ii) des lames cristallines d'une épaisseur maintenant très inférieure à  $0,1 \mu m$  sont nécessaires du fait de l'indice d'extinction  $k$  beaucoup plus élevé que pour les halogénures alcalins. Dans le cas du supraconducteur YBaCuO on peut obtenir des films orientés d'une épaisseur inférieure à  $300 \text{ \AA}$ , et cependant le pouvoir de transmission est seulement de  $T = 0,001$ <sup>30)</sup> à  $\theta = 10 \text{ K}$  pour  $\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ . Le signal émis

par le classique arc au mercure à haute pression est tellement atténué qu'avec le meilleur bolomètre au germanium refroidi à 4 K on obtient un rapport signal sur bruit de fond proche de l'unité, avec une largeur de bande de 1 Hz (la situation est encore pire<sup>31</sup>) dans les mesures de réflectivité !). Ceci rend la spectroscopie des supraconducteurs à haute température critique (et de tout autre matériau à haute valeur de  $k$ ) très difficile dans l'IR lointain. De récents travaux ont montré que, dans ces circonstances,  $k$  est affecté d'une inexactitude de plus de 100 %<sup>32</sup>).

### III-2. Le Fabry-Perot asymétrique

Pour l'étude du problème des spectres de transmission des films minces considérons la figure III-1. Un film mince (milieu F) est déposé sur une lame épaisse de cristal transparent (milieu n°2 - par exemple MgO), avec les milieux n°1 et n°3 sous vide.

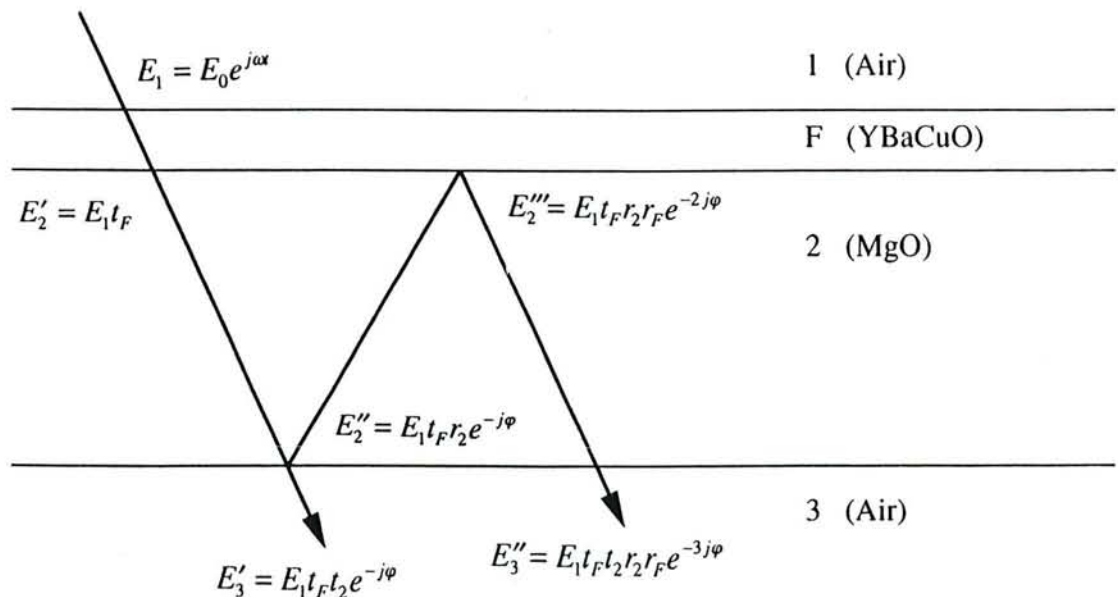


Fig. III-1. Schéma des rayons émergents  $E_3'$ ,  $E_3''$ , etc. dans une expérience de mesure de transmission d'une lame de MgO supportant un film mince de YBaCuO.



L'onde incidente plane électromagnétique s'écrit :

$$E_1 = E_0 \exp(j\omega t) \quad (\text{III-1})$$

La figure III-1 permet de suivre les réflexions successives. En fin de compte nous devons ajouter toutes les ondes émergentes pour obtenir le champ électrique global  $E_3$  :

$$E_3 = E_3' + E_3'' + E_3''' + \dots + E_3^{(i)} + \dots$$

ou

$$E_3 = \sum_{i=1}^{\infty} E_3^{(i)} = E_1 t_F t_2 \frac{\exp(-j\varphi)}{1 - r_F r_2 \exp(-2j\varphi)} \quad (\text{III-2})$$

où  $t_F = E_2' / E_1$  est le facteur de transmission du film, avec :

$$t_F = \tau_F \exp(-j\Psi) ; \varphi = \frac{2\pi n_2 e}{\lambda_0} ,$$

$\lambda_0$  étant la longueur d'onde dans le vide.

$r_F$  est le facteur de réflexion, avec  $r_F = \rho_F \exp(-j\Psi_F)$

$t_2$  est le facteur de transmission du milieu n°2 au milieu n°3 :

$$t_2 = \frac{2n_2}{n_2 + 1} \text{ avec } n_2, \text{ indice de réfraction de MgO.}$$

$r_2$  est le facteur de réflexion du milieu n°2 au milieu n°3 :

$$r_2 = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} ;$$

ou  $r_2 = \rho_2 \exp(-j\Psi_2)$  ; avec  $\Psi_2 = 0$  et  $r_2 = \rho_2$ .

Alors  $I_3 = E_3 E_3^*$  est l'intensité émergente et  $T = \frac{I_3}{E_0^2}$  représente le pouvoir de

transmission du film F déposé sur le milieu n°2, puisque les milieux n°1 et n°3 sont les mêmes (le vide) :

$$T = \frac{\tau_F^2 t_2^2}{(1 - \rho_F \rho_2)^2 + 4\rho_F \rho_2 \sin^2\left(\varphi + \frac{\Psi_F}{2}\right)} \quad (\text{III-3})$$

C'est la formule d'Airy. On reconnaît facilement que  $\tau_F^2$  est la transmission du film isolé dans le vide (tandis que le pouvoir de transmission du film sur MgO est  $n^2 \tau_F$ ).

$T$  varie entre :

$$T_{\max} = \tau_F^2 \frac{t_2^2}{(1 - \rho_F \rho_2)^2}$$

et

$$T_{\min} = \tau_F^2 \frac{t_2^2}{(1 + \rho_F \rho_2)^2} \quad (\text{III-4})$$

Avec l'approximation additionnelle  $\rho_F \approx 1$ , on obtient :

$$1 + \rho_F \rho_2 \approx 1 + \rho_2 = \frac{2n_2}{n_2 + 1}, \quad (1 + \rho_F \rho_2)^2 \approx t_2^2$$

$$1 - \rho_F \rho_2 \approx 1 - \rho_2 = \frac{2}{n_2 + 1}, \quad (1 - \rho_F \rho_2)^2 \approx \frac{4}{(n_2 + 1)^2} = \frac{t_2^2}{n_2^2}$$

d'où :

$$T_{\min} = \tau_F^2, \quad \text{c'est à dire la transmission du film isolé, et}$$

$$T_{\max} = n_2^2 \tau_F^2 \quad (\text{III-4'})$$

En conclusion nous sommes arrivés à un résultat original et très important. En utilisant les interférences on peut amplifier la transmission par un facteur  $n_2^2$  de l'ordre de 10, dans certaines conditions qui sont heureusement remplies dans le cas de YBaCuO à 4 K.

### III-3. Vérification expérimentale

La figure III-2 donne la transmission dans l'IR lointain calculée pour  $\theta = 5$  K de 0 à  $200 \text{ cm}^{-1}$  d'une lame de MgO de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur recouverte d'un film de YBaCuO de  $500 \text{ \AA}$  d'épaisseur. Les franges de Fabry-Perot sont tout à fait asymétriques avec des minimums larges et des maximums pointus. La ligne inférieure montre ce que devrait

être le spectre de transmission d'un film isolé de YBaCuO dans le vide, calculé à partir de l'indice complexe de réfraction déterminé pour ce matériau<sup>30</sup>). Elle montre que  $T_{\min}$  représente vraiment  $T_1$  pour un film isolé. On voit aussi que, pour  $\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T_{\max} \approx 9T_1$  et que, en effet,  $n = 3$  pour MgO dans l'IR lointain<sup>33</sup>). Au contraire, pour  $\nu = 180 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T_{\max} \approx 4T_1$ !. L'approximation  $\rho_F = 1$  n'est pas acceptable (voir référence (30)), et à la température ambiante, les résultats sont donnés dans la figure III-3. Deux approximations ne sont plus vraies, à savoir :

- (1)  $r_F < 1$
- (2)  $k(\text{MgO}) \neq 0$  (croît avec la fréquence).

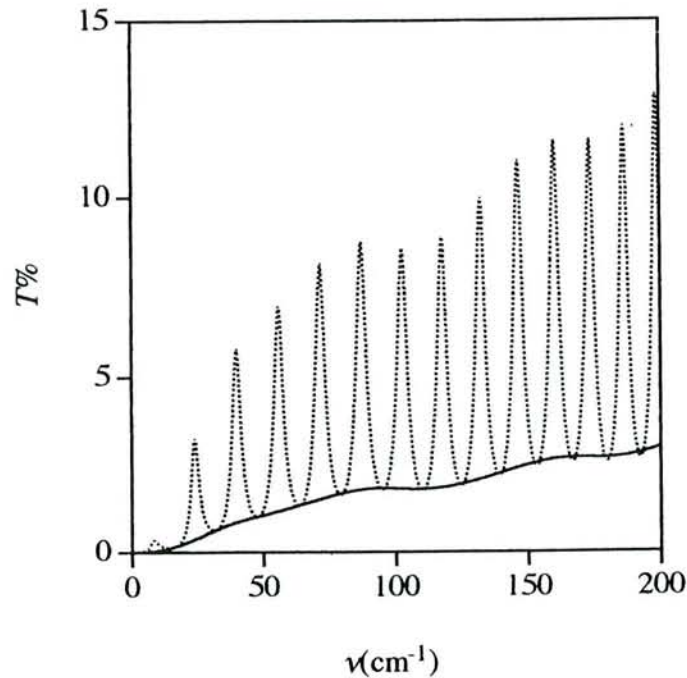


Fig. III-2. Transmission calculée pour  $\theta = 10 \text{ K}$ , d'une lame de MgO d'une épaisseur de  $100 \mu\text{m}$ , recouverte d'un film de YBaCuO de  $500 \text{ \AA}$  d'épaisseur. Le rapport  $T_{\max}/T_{\min}$  décroît de 9 à 4 quand la fréquence croît de 10 à  $200 \text{ cm}^{-1}$ . La courbe inférieure est la transmission calculée du film isolé sous vide. Elle rejoint exactement les minimums comme le démontre le texte (l'équation III-4').

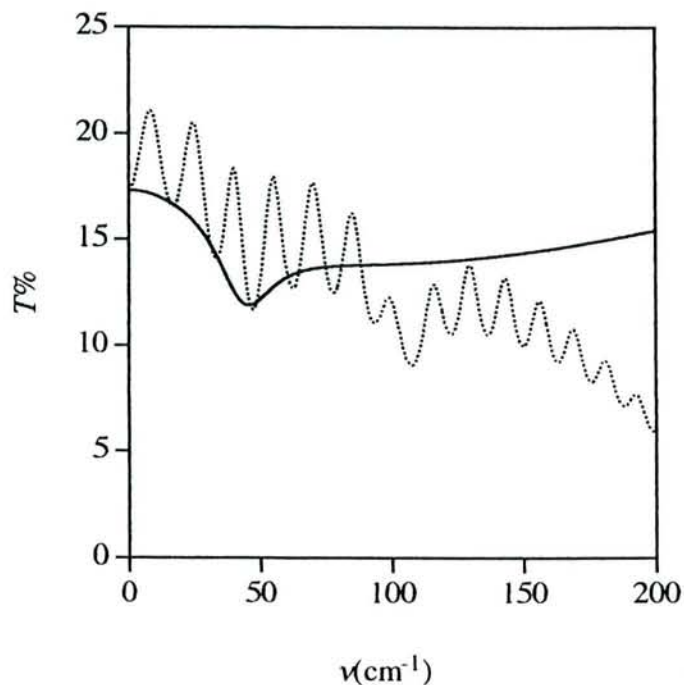


Fig. III-3. Transmission, calculée pour  $\theta = 300\text{ K}$ , d'une lame de MgO de  $100\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, recouverte d'un film de YBaCuO de  $500\ \text{Å}$  d'épaisseur. La courbe inférieure est la transmission calculée du film isolé dans le vide. Elle rejoint exactement les minimums seulement dans les basses fréquences où MgO est assez transparent !

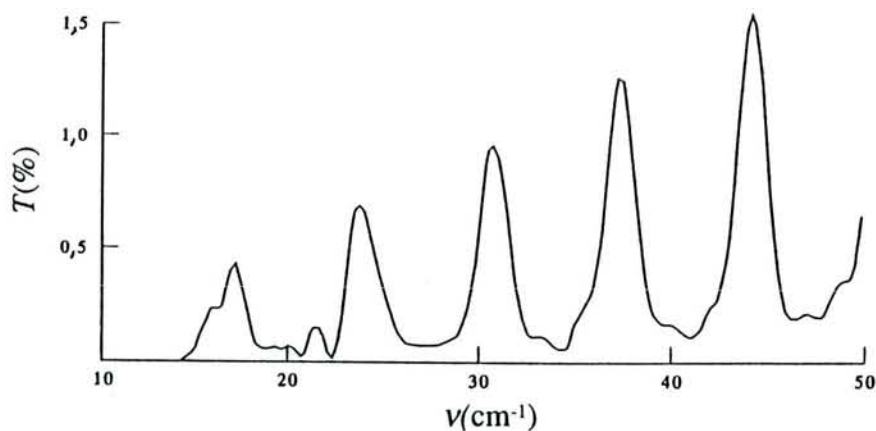


Fig. III-4. Transmission observée<sup>30)</sup> à  $\theta = 10\text{ K}$ , d'une lame de MgO de  $238\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, recouverte d'un film d'YBaCuO de  $300\ \text{Å}$  d'épaisseur et de haute qualité (transmission proche de zéro à  $20\text{ cm}^{-1}$ ). Le rapport  $T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$  est d'environ 10 à  $45\text{ cm}^{-1}$ . MgO à 10 K est complètement transparent de 10 à  $50\text{ cm}^{-1}$ .



Enfin, la figure III-4 représente la transmission observée directement avec une lame de  $100\ \mu\text{m}$  d'épaisseur recouverte d'un film d'YBaCuO de  $300\ \text{\AA}$ <sup>30</sup>). Sauf pour le bruit de fond, nous avons une courbe semblable à celle de la figure III-2 avec une amplification d'environ 10 aux maximums (la transmission est plus faible en raison d'une plus grande épaisseur de la lame de MgO).

#### III-4. Conclusion

De la figure III-2 il apparaît clairement qu'il vaut mieux recourir aux franges d'interférence que de prendre la valeur moyenne de la transmission, ou de limiter la résolution pour détruire les franges d'interférence. La ligne qui joint les minimums donne la valeur exacte de la transmission du film isolé dans le vide sur tout le spectre.

Aux maximums correspond un coefficient d'amplification qui atteint  $n_2^2 = \varepsilon_{R0} = 9$  pour une lame support de MgO dans l'IR lointain de 10 à  $50\ \text{cm}^{-1}$ . Au delà de  $50\ \text{cm}^{-1}$ , dans le cas considéré, l'amplification décroît jusqu'à 5 pour  $\nu \approx 200\ \text{cm}^{-1}$ . La courbe joignant les minimums est encore utilisable si nous prenons en compte la décroissance calculable.

En fait, la lame de MgO joue le rôle d'une couche antireflet sur le film hautement réfléchissant d'YBaCuO particulièrement efficace pour des fréquences qui donnent des maximums de transmission. Nous avons montré dans le chapitre II que, en utilisant à la fois la fréquence correspondant à un maximum et la valeur de cette transmission maximale, nous avons deux équations à deux inconnues  $n$  et  $k$ , qui donneront les constantes optiques à cette fréquence sans faire de modèle ni faire d'ajustage. L'essai est aussi une bonne méthode puisqu'il doit impliquer à la fois les maximums et les minimums.

Finalement disons qu'en ce qui concerne le choix de la lame support du film, l'équation (III-4) montre que nous devons prendre un matériau avec la valeur de  $n_2$  la plus élevée. Par exemple, avec Ge,  $n_2 = 4$ , le coefficient est  $n_2^2 = 16$ .

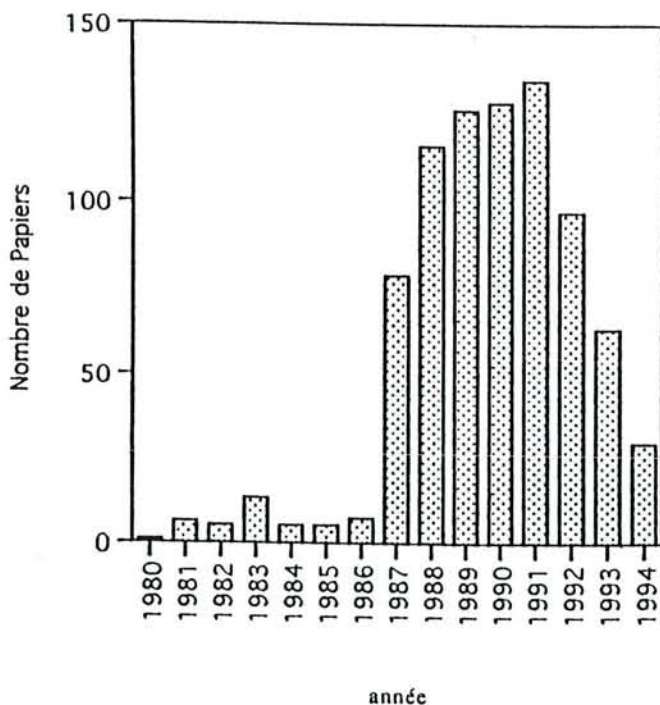
## CHAPITRE IV

### Premières études de transmission de films minces d'YBaCuO déposés sur MgO à l'aide d'un interféromètre de Michelson à séparatrice de mylar

#### IV-1. Introduction

La découverte des supraconducteurs à haute température critique a suscité un grand enthousiasme dans la communauté infrarouge lointain.

Une abondante littérature (plus de 500 publications) est parue entre les années 1987 et 1991 (figure IV-1). Cependant des résultats contradictoires ont donné lieu rapidement à des déceptions, au sujet en particulier, de l'existence d'un gap actif en IR<sup>34)</sup> et de sa valeur<sup>35,36)</sup>.



*Fig. IV-1.* Nombre de publications concernant le supraconducteur et l'infrarouge.

Peut-être y a-t-il un problème spécifique relatif à l'activité IR du gap qui a finalement été mesuré par l'effet tunnel ( $2\Delta \approx 5k_B\theta_c$ , soit  $2\Delta \approx 312 \text{ cm}^{-1}$  si  $\theta_c = 90 \text{ K}$ ),

mais une partie de ces contradictions provient des grandes difficultés d'expérimentation rencontrées pour obtenir des résultats fiables dans l'IR très lointain (10 à 40  $cm^{-1}$ ) quand la réflectivité est proche de 100 %, et la transmission inférieure à 1 % pour les échantillons disponibles les plus minces. Nous devons dire aussi que jusqu'à présent, il a été très difficile d'obtenir des échantillons possédant de bonnes qualités électroniques et cristallographiques, et ne vieillissant pas trop vite.

Depuis 1990 notre équipe a travaillé à l'élaboration de méthodes<sup>13,15,29)</sup> pour l'étude des matériaux à indice d'extinction  $k$  élevé comme nous l'avons expliqué aux chapitres II et III. Nos premiers résultats ont été obtenus avec un interféromètre de Michelson. Ces informations peuvent être résumées<sup>35)</sup> en considérant qu'il y a des porteurs de charge libres avec une fréquence de plasma indépendante de la température à l'état normal, une fréquence de collision  $\nu_c$  qui croît linéairement avec la température, et un fort oscillateur en IR moyen peu sensible à la température dans l'état normal. Dans la phase supraconductrice, le nombre de paires de Cooper croît et celui des quasiparticules décroît quand la température est abaissée. La fréquence de collisions  $\nu_c$  décroît rapidement vers une limite que nous avons située autour de 30  $cm^{-1}$ . La force de l'oscillateur en IR moyen est légèrement croissante aux basses températures.

Nous donnons dans ce chapitre IV nos premiers résultats obtenus entre 1991 et 1993 avec un interféromètre de Michelson à séparatrice de mylar. La précision nous apparaît maintenant assez faible, et nous présenterons au chapitre V les études de l'année 1994. Réalisées avec un nouvel interféromètre à grilles, elles apparaissent beaucoup plus intéressantes. Néanmoins ces premières études nous ont pris beaucoup de temps, et nous ont apporté des résultats importants qui ont été précisés par la suite. Nous les rapportons donc en détail ci-dessous.

#### IV-2. Expérimentation

Les spectres sont obtenus avec un interféromètre de Michelson construit il y a bien longtemps au laboratoire, avec une lame séparatrice classique en mylar<sup>37)</sup>. Il comporte deux cryostats à hélium liquide, l'un pour l'échantillon et l'autre pour un



bolomètre au Ge fabriqué au laboratoire il y a plus de 20 ans<sup>37</sup>), et fonctionnant encore de façon satisfaisante.

On donne une liste des échantillons étudiés :

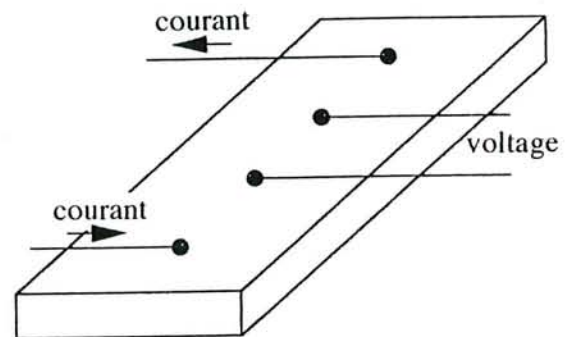
échantillon 1 : YBaCuO<sup>38</sup>(100 nm) sur MgO (600  $\mu\text{m}$ ), en provenance de Rockwell (USA).

échantillon 2 : YBaCuO<sup>39,40</sup>(40 nm) sur MgO (300  $\mu\text{m}$ ) fabriqué par pulvérisation en fréquence radio<sup>41</sup>).

échantillon 3 : YBaCuO<sup>30</sup> (30 nm) sur MgO (238  $\mu\text{m}$ ).

échantillon 4 : GdBaCuO film déposé par pulvérisation cathodique magnétron à Grenoble<sup>35,42,43</sup>, de 300 Å d'épaisseur sur MgO monocristal de 90  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.  $\theta_c = 88 \text{ K}$ .

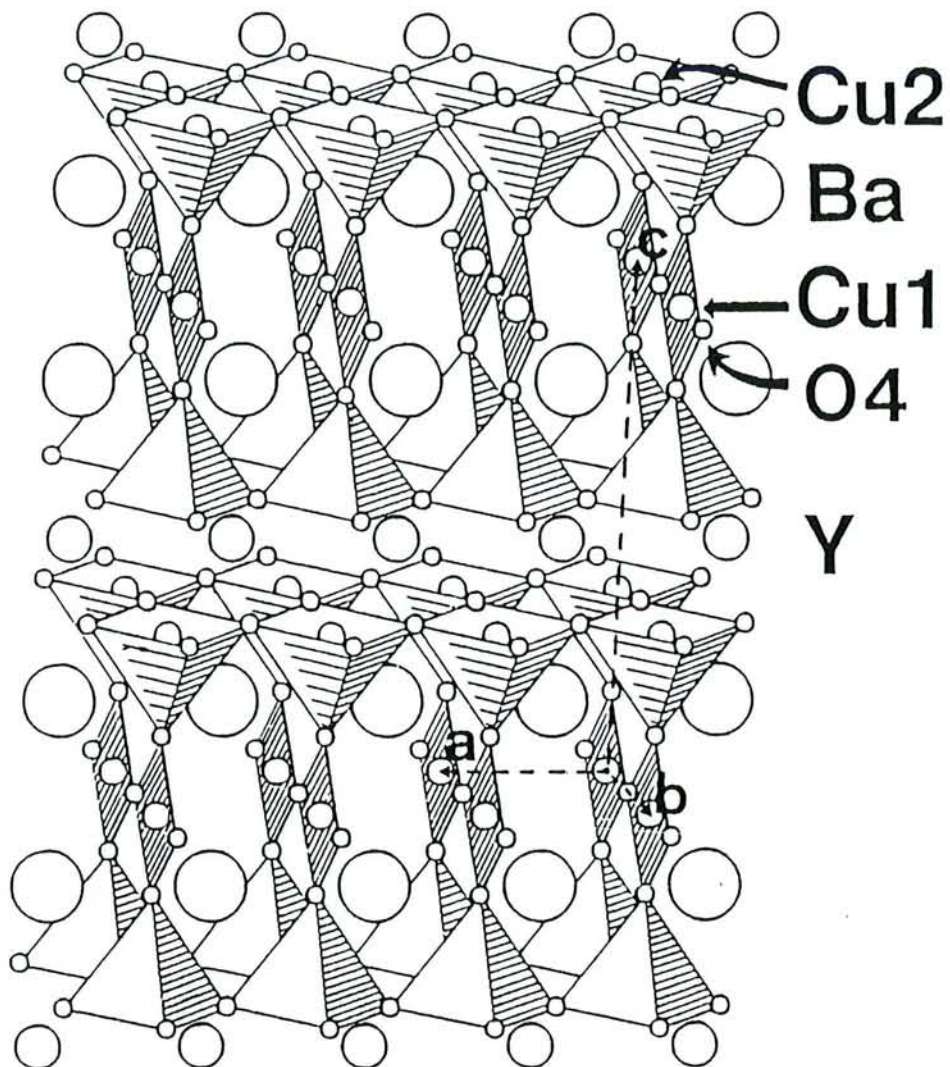
Pour mesurer la résistivité, nous avons utilisé la méthode à quatre points qui est une technique standard avec quatre électrodes disposées linéairement (figure IV-2). Avec des échantillons en films minces on peut avoir un courant uniforme dans les échantillons entre les électrodes de voltage. Elles doivent se disposer à l'intérieur des électrodes de courant pour éviter des résistances parasites. Les mesures ont été exécutées dans les laboratoires de docteurs Villégiers à Grenoble et Mage à Corbeville.



*Fig. IV-2.* Méthode de quatre points

Figure IV-3-a, tableaux IV-1-a et b représentent la structure, paramètres structuraux et distances interatomiques du composé YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> d'après Bordet<sup>44</sup>. Figure IV-3-b, tableaux IV-2-a et b représentent également celles du composé YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Le supraconducteur est YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (0,1 <  $\delta$  < 0,5). Nous symbolisons YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  ou GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  supraconducteur simplement par YBaCuO ou GdBaCuO.





*Fig. IV-3-a.* Structure du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  <sup>44)</sup>.

*Tableau IV-1-a.* Paramètres structuraux pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  <sup>44)</sup>.

| Atom | Pos. | x   | y   | z         | B        |
|------|------|-----|-----|-----------|----------|
| Y    | 1h   | 1/2 | 1/2 | 1/2       | 0.58(10) |
| Ba   | 2t   | 1/2 | 1/2 | 0.1841(3) | 0.59(10) |
| Cu1  | 1a   | 0   | 0   | 0         | 0.38(11) |
| Cu2  | 2q   | 0   | 0   | 0.3549    | 0.51(7)  |
| O1   | 2q   | 0   | 0   | 0.1581(4) | 0.93(12) |
| O2   | 2s   | 1/2 | 0   | 0.3779(4) | 0.11(9)  |
| O3   | 2r   | 0   | 1/2 | 0.3777(5) | 0.31(9)  |
| O4   | 1c   | 0   | 1/2 | 0         | *        |

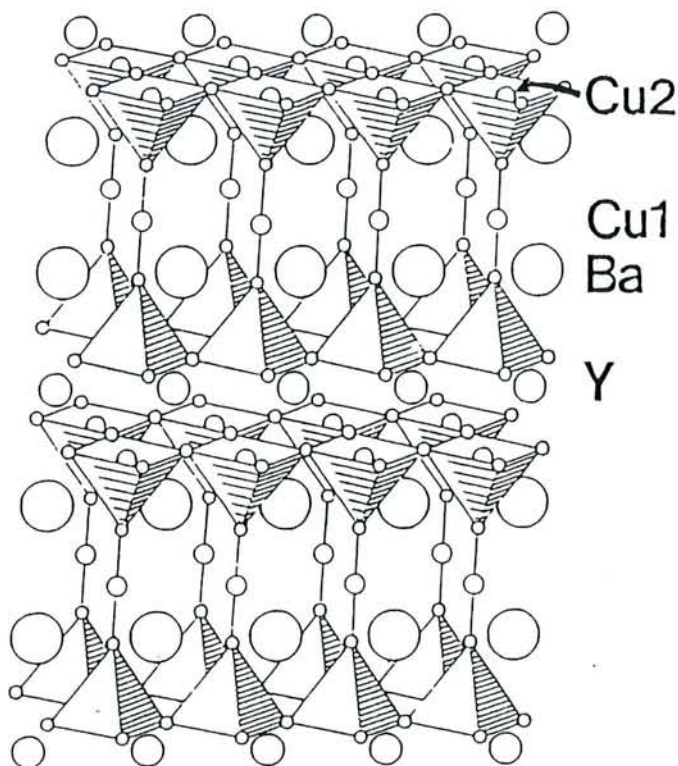
$a = 3.8206(1)\text{\AA}$ ,  $b = 3.8851(1)\text{\AA}$ ,  $c = 11.6757(4)\text{\AA}$

\* anisotropic thermal parameters for O4 are :

$B_{11} = 3.2(5)$ ,  $B_{22} = 0.6(4)$ ,  $B_{33} = 3.5(6)$

*Tableau IV-1-b.* Distances interatomiques pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  <sup>44)</sup>.

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| Ba-O1 (x4) : 2.741(1)  | Y-O2 (x4) : 2.409(3)   |
| Ba-O2 (x2) : 2.982(5)  | Y-O3 (x4) : 2.385(3)   |
| Ba-O3 (x2) : 2.959(6)  | mean Y-O : 2.397       |
| Ba-O4 (x2) : 2.876(4)  | Cu2-O1 (x1) : 2.298(6) |
| mean Ba-O : 2.860      | Cu2-O2 (x2) : 1.929(1) |
| Cu1-O1 (x2) : 1.846(5) | Cu2-O3 (x2) : 1.961(1) |
| Cu1-O4 (x2) : 1.942(0) | mean Cu2-O : 2.015     |
| mean Cu1-O : 1.894     |                        |



*Fig. IV-3-b.* Structure du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ <sup>44)</sup>.

*Tableau IV-2-a.* Paramètres structuraux pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ <sup>44)</sup>.

|     | Wyckoff symbol | x   | y   | z         | $U_{11}$  | $U_{22}$   | $U_{33}$  |
|-----|----------------|-----|-----|-----------|-----------|------------|-----------|
| Ba  | 2h             | 1/2 | 1/2 | 0.1921(1) | 0.0105(2) | = $U_{11}$ | 0.0148(4) |
| Y*  | 1d             | 1/2 | 1/2 | 1/2       | 0.0051(5) | = $U_{11}$ | 0.0111(9) |
| Cu1 | 1a             | 0   | 0   | 0         | 0.0193(8) | = $U_{11}$ | 0.017(2)  |
| Cu2 | 2g             | 0   | 0   | 0.3605(2) | 0.0029(3) | = $U_{11}$ | 0.0129(8) |
| O1  | 2g             | 0   | 0   | 0.154(1)  | 0.018(2)  | = $U_{11}$ | 0.010(5)  |
| O2  | 4f             | 1/2 | 0   | 0.3794(7) | 0.003(2)  | 0.009(2)   | 0.015(3)  |

\*  $Y = 0.89(4)Y + 0.11(4)Ba$

*Tableau IV-2-b.* Distances interatomiques pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ <sup>44)</sup>.

|         |           |    |         |           |
|---------|-----------|----|---------|-----------|
| Ba-O1*  | 2.775(3)  | ×4 | Ba-Ba   | 3.8715(6) |
| Ba-O2   | 2.929(7)  | ×4 | Ba-Y    | 3.614(1)  |
| Average | 2.852     |    | Ba-Cu1  | 3.5468(7) |
|         |           |    | Ba-Cu2  | 3.377(1)  |
| Cu2-O1  | 2.428(16) | ×1 | Y-Cu2   | 3.190(1)  |
| Cu2-O2  | 1.948(1)  | ×4 | Cu1-Cu2 | 4.232(2)  |
| Average | 2.044     |    | Cu2-Cu2 | 3.274(1)  |
| Cu1-O1  | 1.804(16) |    | O1-O2   | 3.281(15) |
| Y-O2    | 2.399(6)  | ×8 | O2-O2   | 2.738(6)  |

### IV-3. Modèle phénoménologique permettant l'interprétation des spectres d'YBaCuO

Ce modèle phénoménologique comprend un terme de Drude et un terme de Lorentz.

#### IV-3-1. Etat normal

La fonction diélectrique d'YBaCuO pour une onde incidente dont le plan est parallèle au plan a-b d'YBaCuO peut s'écrire<sup>14,38-40,45-51</sup> :

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\nu_p^2}{\nu^2 + j\nu\nu_c} + \sum_i \frac{\nu_i'^2}{\nu_i^2 - \nu^2 - j\nu\gamma_i} \quad (\text{IV-1})$$

où  $\nu_p$  représente la fréquence de plasma, avec

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{N_0 q_e^2}{m \varepsilon_0}} \quad (\text{certains auteurs utilisent } \nu_p^* = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{N_0 q_e^2}{m \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty}}}),$$

$\nu_c$  une fréquence de collision,  $\nu_i$ ,  $\nu_i'$ , et  $\gamma_i$  une intensité, une position, un amortissement d'oscillateur de Lorentz respectivement.  $\nu$  représente le nombre d'ondes par *cm* du rayon incident.  $\varepsilon_{\infty}$  représente la constante diélectrique pour les grandes fréquences (région de l'ultraviolet).

Dans l'équation (IV-1), la partie  $\Delta\varepsilon$  relative aux électrons libres, s'écrit ;

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_R(\nu) &= \frac{-\nu_p^2}{\nu_c^2 + \nu^2} \\ \Delta\varepsilon_I(\nu) &= \frac{\nu_p^2 \nu_c}{\nu(\nu_c^2 + \nu^2)} \end{aligned} \quad (\text{IV-2})$$

$\Delta\varepsilon_R$  et  $\Delta\varepsilon_I$  représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la contribution des porteurs libres à la constante diélectrique statique. De même pour la conductivité optique,  $\alpha(\nu) = \sigma_R(\nu) + j\sigma_I(\nu)$  :

$$\sigma_R(\nu) = 2\pi c \varepsilon_0 \frac{\nu_p^2 \nu_c}{\nu_c^2 + \nu^2}$$

$$\sigma_I(\nu) = 2\pi c \varepsilon_0 \frac{\nu_p^2 \nu}{\nu_c^2 + \nu^2}$$
(IV-3)

Pour  $\nu = 0$ ,

$$\sigma_R(0) = \sigma_0 = 2\pi c \varepsilon_0 \frac{\nu_p^2 \nu_c}{\nu_c^2}$$
(IV-4)

$\sigma_0$  représente la conductivité en courant continu.

Dans la région des très basses fréquences,  $\nu \ll \nu_c$ ,

$$\sigma_R(\nu) \approx \sigma_0$$

$$\sigma_I(\nu) \approx 2\pi c \varepsilon_0 \nu_p^2 \nu / \nu_c^2 = \sigma_0 \nu / \nu_c$$
(IV-5)

Comme dans la région où  $\nu \ll \nu_c$ ,  $\sigma_I(\nu) \ll \sigma_0$ , on peut négliger  $\sigma_I(\nu)$  et prévoir que la transmission est constante dans cette région dans la mesure où l'influence des oscillateurs de Lorentz dans l'infrarouge moyen est négligeable.

#### IV-3-2. Etat supraconducteur

A une température assez basse pour qu'il n'y ait plus d'électrons visqueux l'équation (IV-1) pour  $\nu_c = 0$  (52), donne :

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty - \frac{\nu_p^2}{\nu^2} + \sum_i \frac{\nu_i'^2}{\nu_i^2 - \nu^2 - j\nu\gamma_i}$$
(IV-6)

en bon accord avec Tinkham<sup>3,4</sup>).

Dans la région des très basses fréquences où les oscillateurs de Lorentz n'ont plus d'influence sur la constante diélectrique :

$$\varepsilon_R(\nu) = -\nu_p^2 / \nu^2$$

$$\varepsilon_I(\nu) = 0$$
(IV-7)

D'où



$$\begin{aligned}\sigma_R(\nu) &= 0 \\ \sigma_I(\nu) &= 2\pi c \varepsilon_0 \nu_p^2 / \nu\end{aligned}\tag{IV-8}$$

sauf,

$$\sigma_R(0) = \infty\tag{IV-8'}$$

Avec  $n$  et  $k$  représentant les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction,

$$\begin{aligned}\varepsilon_R(\nu) &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_I(\nu) &= 2nk\end{aligned}\tag{IV-9}$$

Donc,

$$\begin{aligned}n &= 0 \\ k &= \nu_p / \nu\end{aligned}\tag{IV-10}$$

et le coefficient d'atténuation  $\alpha$  s'écrit :

$$\alpha = 4\pi k \nu = 4\pi \nu_p \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}\tag{IV-11}$$

Le coefficient d'atténuation ne varie pas avec le nombre d'onde dans notre hypothèse simplificatrice.

Pour une température plus élevée mais inférieure à la température critique, il existe des électrons supraconducteurs et des électrons normaux dans les matériaux. La fonction diélectrique est donc :

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty - \frac{\nu_{ps}^2}{\nu^2} - \frac{\nu_{pn}^2}{\nu^2 + j\nu\nu_c} + \sum_i \frac{\nu_i'^2}{\nu_i^2 - \nu^2 - j\nu\gamma_i}\tag{IV-12}$$

Le nombre des particules est souvent donné par la loi de  $\theta^\dagger$  suivante<sup>48)</sup>.

$$\frac{N_n}{N_0} = \left( \frac{\theta}{\theta_c} \right)^\dagger\tag{IV-13}$$

où  $N_n$  représente le nombre de quasiparticules et  $N_0$  le nombre total d'électrons libres.

D'autre part,

$$v_p = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{N_0 q_e^2}{m \epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (\text{IV-14})$$

$$\frac{v_{pn}}{v_p} = \frac{\frac{1}{2\pi c} \left( \frac{N_n q_e^2}{m \epsilon_0} \right)^{1/2}}{\frac{1}{2\pi c} \left( \frac{N_0 q_e^2}{m \epsilon_0} \right)^{1/2}} = \sqrt{\frac{N_n}{N_0}} = \left( \frac{\theta}{\theta_c} \right)^2 \quad (\text{IV-15})$$

et

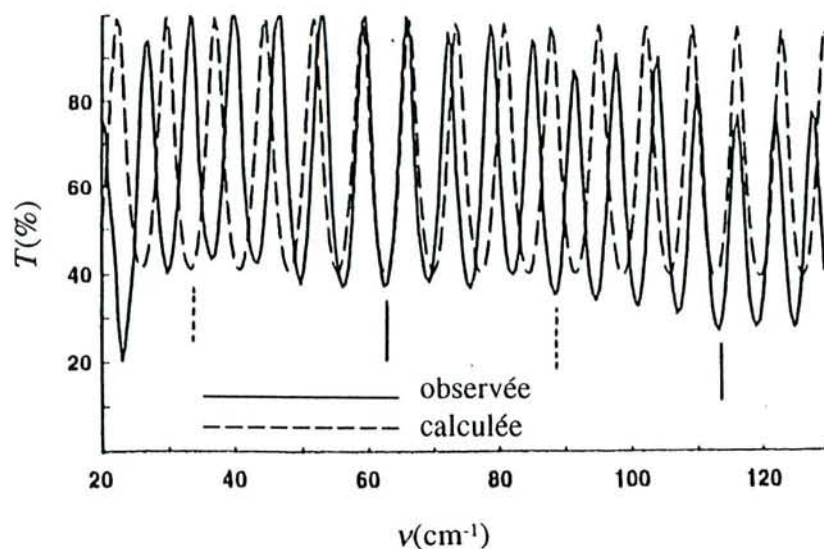
$$\frac{v_{ps}}{v_p} = \frac{\frac{1}{2\pi c} \left( \frac{N_s q_e^2}{m \epsilon_0} \right)^{1/2}}{\frac{1}{2\pi c} \left( \frac{N_0 q_e^2}{m \epsilon_0} \right)^{1/2}} = \sqrt{\frac{N_s}{N_0}} = \sqrt{1 - \left( \frac{\theta}{\theta_c} \right)^4} \quad (\text{IV-16})$$

$v_{ps}$  et  $v_{pn}$  peuvent donc être calculés à partir de  $v_p$ ,  $\theta$  et  $\theta_c$ .

#### IV-4. Modèle phénoménologique pour le substrat en oxyde de magnésium (MgO)<sup>33)</sup>

On sait que MgO est assez un bon substrat pour recevoir des matériaux supraconducteurs à haute température critique. Les couches minces supraconductrices peuvent être étudiées par diverses mesures en microondes et en infrarouge. Comme les mesures de transmission comportent le passage d'une radiation à travers une couche mince supraconductrice supportée par une lame de monocristal MgO, il est indispensable de connaître, avec la plus grande précision possible, les constantes optiques du substrat MgO entre la température ambiante et celle de l'hélium liquide. Deux publications récentes<sup>38,53)</sup> relatives à ce sujet, modélisent la constante diélectrique à l'aide de quatre oscillateurs de Lorentz.

Dans la figure IV-4 nous représentons les spectres de transmission à 10 K avec une résolution assez grande pour observer les franges d'interférence, dont les positions peuvent ne pas être en accord avec celles des modèles. C'est pourquoi nous proposons quelques modifications qui donnent un meilleur accord avec la réflexion suivant Jasperse et al<sup>54)</sup>.



*Fig. IV-4.* Franges d'interférences d'une lame de MgO d'épaisseur  $241 \mu\text{m}$  de 20 à  $130 \text{ cm}^{-1}$  à la température ambiante, observées (trait continu) et calculées d'après référence (53) (en tireté). Le calcul donne un indice de réfraction trop petit dans l'IR lointain.

Notre échantillon était une lame de MgO de  $0,25 \text{ mm}$  d'épaisseur obtenue par polissage d'un monocristal commercial (Tateho, Japon). Les spectres sont obtenus avec l'interféromètre de Michelson équipé d'un cryostat à He liquide. La température de la lame de MgO est abaissée par contact avec le gaz d'échange et observée avec un thermomètre (diode en Si) placé dans le gaz. La résolution spectrale, proportionnelle à la différence de chemin optique dans l'interféromètre de Michelson, est assez grande pour permettre l'observation des franges d'interférences.

Nous avons utilisé les modèles dynamiques décrits dans les publications<sup>38,53</sup> susvisées afin d'obtenir les constantes optiques  $n$  et  $k$  de MgO à  $20 \text{ K}$  et de calculer le spectre de transmission d'une lame de MgO de  $0,25 \text{ mm}$  d'épaisseur. Ces modèles n'ont pas donné de bons résultats. La courbe en tireté est déduite de la référence (53). Les positions des minimums sont correctes à  $64 \text{ cm}^{-1}$  et  $115 \text{ cm}^{-1}$ , mais elles sont incorrectes ailleurs. Il apparaît (figure IV-4) que l'indice de réfraction est plus grand

que celui donné par le calcul à partir du modèle donné par la référence (53). C'est pourquoi nous avons révisé ce modèle pour obtenir des spectres en accord avec les suivants :

(1) Notre spectre dans l'IR lointain (figure IV-4) et des spectres semblables à plus haute température.

(2) Les spectres de réflexion de Jasperse et al.<sup>54)</sup> dans la région des 200 à 800  $cm^{-1}$ .

(3) Les spectres de Yang et al.<sup>53)</sup> pour une lame de MgO de 1,13 mm d'épaisseur à 20, 50, 70, 90, 150 et 200 K dans l'intervalle de 20 à 280  $cm^{-1}$ .

Le tableau IV-3 donne les trois paramètres de Lorentz (la fréquence, la force et l'amortissement) à 300, 210, 125, 80, 65 et 10 K pour quatre oscillateurs à  $\nu_1 = 105$ ,  $\nu_2 = 279$ ,  $\nu_3 = 401$ ,  $\nu_4 = 640$   $cm^{-1}$  pour  $\theta = 300$  K.

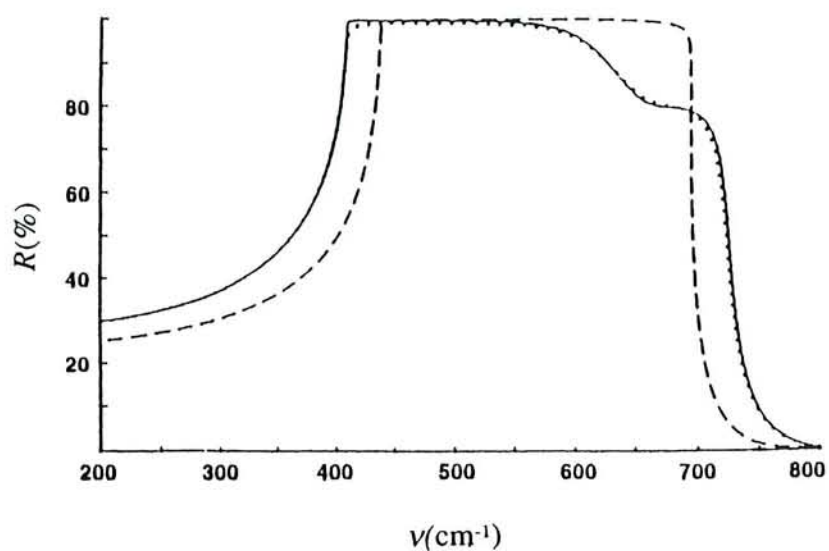
Les paramètres des oscillateurs 3 et 4 sont tirés de Jasperse et al.<sup>54)</sup>. L'oscillateur 3 est le plus fort, c'est la vibration fondamentale dans le monocristal cubique de MgO<sup>33)</sup>. L'oscillateur 4 à 640  $cm^{-1}$  est un résultat du processus de l'addition de deux phonons. L'oscillateur 4 n'était pas pris en compte dans la référence (53) car sa force est petite ( $\Delta\epsilon_R = 0,04$ ), mais il contribue à l'indice de réfraction dans l'IR lointain (figure IV-5) ; il ne peut donc être négligé.

Les oscillateurs 1 et 2 sont obtenus à partir de la référence (53) modifiée. Leur force diminue rapidement quand la température est abaissée. Ils seraient les résultats des processus de soustraction de deux phonons<sup>33)</sup>.

L'examen des franges d'interférence dans l'IR lointain nous a conduits à réviser le modèle dynamique de MgO présenté dans la référence (53). Nous avons reproduit les résultats de la référence (54) avec réintroduction des grandes forces des oscillateurs 3 et 4. Alors tous les spectres, les spectres de l'IR lointain et les spectres de réflexion mesurés par Jasperse et al.<sup>54)</sup>, peuvent être reproduits avec les 4 oscillateurs. La somme



des forces des oscillateurs de la référence (53) donne une constante diélectrique statique trop petite à la température ambiante,  $\epsilon_{RO} = \sum \Delta\epsilon_{Ri} = 8,99$ . Au contraire de la référence (53), nous obtenons, d'après le tableau IV-3,  $\epsilon_{RO} = 9,8$  qui est en accord avec une valeur généralement acceptée,  $\epsilon_{RO} = 9,8$ , obtenue par une technique de capacitance<sup>55</sup>).



*Fig. IV-5.* Réflectivité du MgO semi-infini à 10 K : D'après le tableau IV-3 (en trait plein), observée par Jasperse et al. (en pointillé), calculée suivant la référence (40) (en tireté).

Tableau IV-3. Paramètres d'oscillateurs de MgO. Pour chaque oscillateur,  $\nu_i$  est la fréquence en nombre d'onde,  $\Delta\epsilon_{Ri}$  est la force d'oscillateur et  $\delta_i$  est l'amortissement dans la formule ;

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_{Ri} \nu_i^2}{\nu_i^2 - \nu^2 - j\nu\nu_i\delta_i} \quad (\epsilon_{\infty} = 3,03)$$

| $\theta(K)$ | paramètres            | Oscillateur |        |        |        | $\epsilon'(v=0) = \epsilon_{\infty} + \sum \Delta\epsilon_{Ri}$ |
|-------------|-----------------------|-------------|--------|--------|--------|---|
|             |                       | 1           | 2      | 3      | 4      |   |
| 300         | $\nu_i(cm^{-1})$      | 105         | 279    | 401    | 640    | 9,82  |
|             | $\Delta\epsilon_{Ri}$ | 0,0340      | 0,2700 | 6,4500 | 0,0400 |   |
|             | $\delta_i$            | 0,2000      | 0,2300 | 0,0190 | 0,1600 |   |
| 210         | $\nu_i(cm^{-1})$      | 104         | 280    | 403    | 644    | 9,68  |
|             | $\Delta\epsilon_{Ri}$ | 0,0206      | 0,1610 | 6,4295 | 0,0380 |   |
|             | $\delta_i$            | 0,3000      | 0,2177 | 0,0120 | 0,1539 |   |
| 125         | $\nu_i(cm^{-1})$      | 103         | 281    | 405    | 648    | 9,54  |
|             | $\Delta\epsilon_{Ri}$ | 0,0080      | 0,0580 | 6,4102 | 0,0360 |   |
|             | $\delta_i$            | 0,3000      | 0,2061 | 0,0055 | 0,1481 |   |
| 80          | $\nu_i(cm^{-1})$      | 103         | 282    | 406    | 650    | 9,47  |
|             | $\Delta\epsilon_{Ri}$ | 0,0013      | 0,0035 | 6,4000 | 0,0350 |   |
|             | $\delta_i$            | 0,3000      | 0,2000 | 0,0020 | 0,1450 |   |
| 65          | $\nu_i(cm^{-1})$      | 103         | 283    | 406    | 651    | 9,46  |
|             | $\Delta\epsilon_{Ri}$ | 0,0011      | 0,0033 | 6,3936 | 0,0337 |   |
|             | $\delta_i$            | 0,3000      | 0,1893 | 0,0017 | 0,1439 |   |
| 10          | $\nu_i(cm^{-1})$      | 103         | 286    | 408    | 653    | 9,43  |
|             | $\Delta\epsilon_{Ri}$ | 0,0002      | 0,0027 | 6,3700 | 0,0290 |   |
|             | $\delta_i$            | 0,3000      | 0,1500 | 0,0005 | 0,1400 |   |

La figure IV-6 représente  $n$  et  $k$  calculés à partir du tableau IV-3 à 300 K avec les valeurs de Roessler et Huffman<sup>56)</sup> qui ont utilisé une mesure non publiée pour compléter l'étude de Piriou et Cabannes<sup>57)</sup> limitée à un intervalle de 300 à 1100  $cm^{-1}$ .

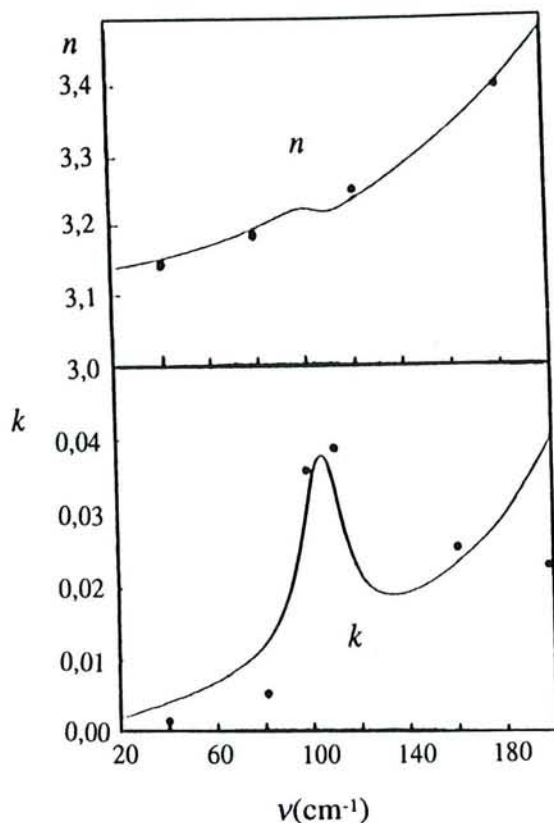
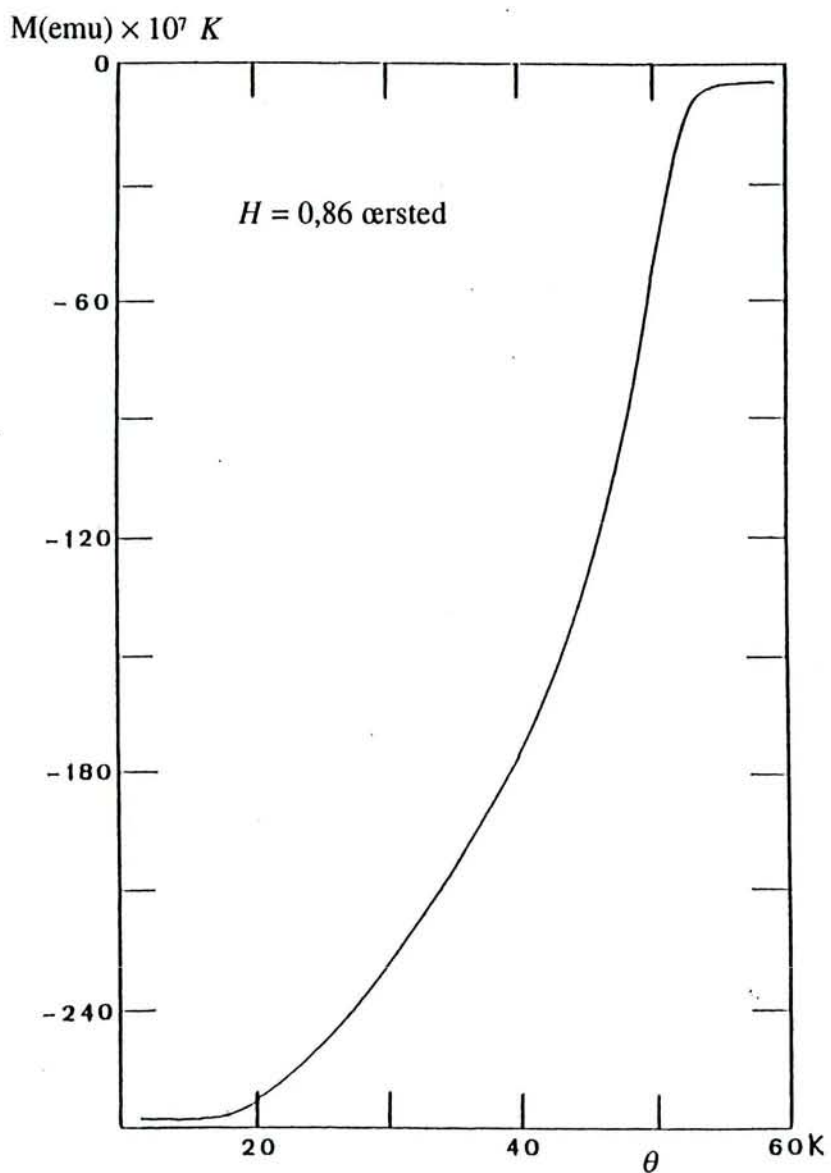


Fig. IV-6. Indice de réfraction calculé à partir de tableau IV-3 pour  $\theta = 300 K$ . Les points correspondent à la référence (56).

#### IV-5. Résultats sur l'échantillon 1<sup>38)</sup> (1991)

Nous avons étudié une couche mince d'YBaCuO d'épaisseur 0,1  $\mu m$ , déposée sur un monocristal de MgO de 0,6 mm d'épaisseur, et fabriquée chez Rockwell par Kobrin. La valeur de  $\theta_c$  a été cherchée par l'analyse de diffraction des rayons X :  $\theta_c$  est comprise entre 65 - 77 K. La figure IV-7 représente le moment magnétique en fonction de  $\theta$ .

Les spectres étaient donnés par un interféromètre de Michelson à lame séparatrice de mylar de  $13 \mu m$  d'épaisseur. Le récepteur était un bolomètre au germanium travaillant à la température de  $1,7 K$  et un deuxième cryostat contenait l'échantillon placé entre deux guides de lumière ( $\phi = 6 mm$ ).



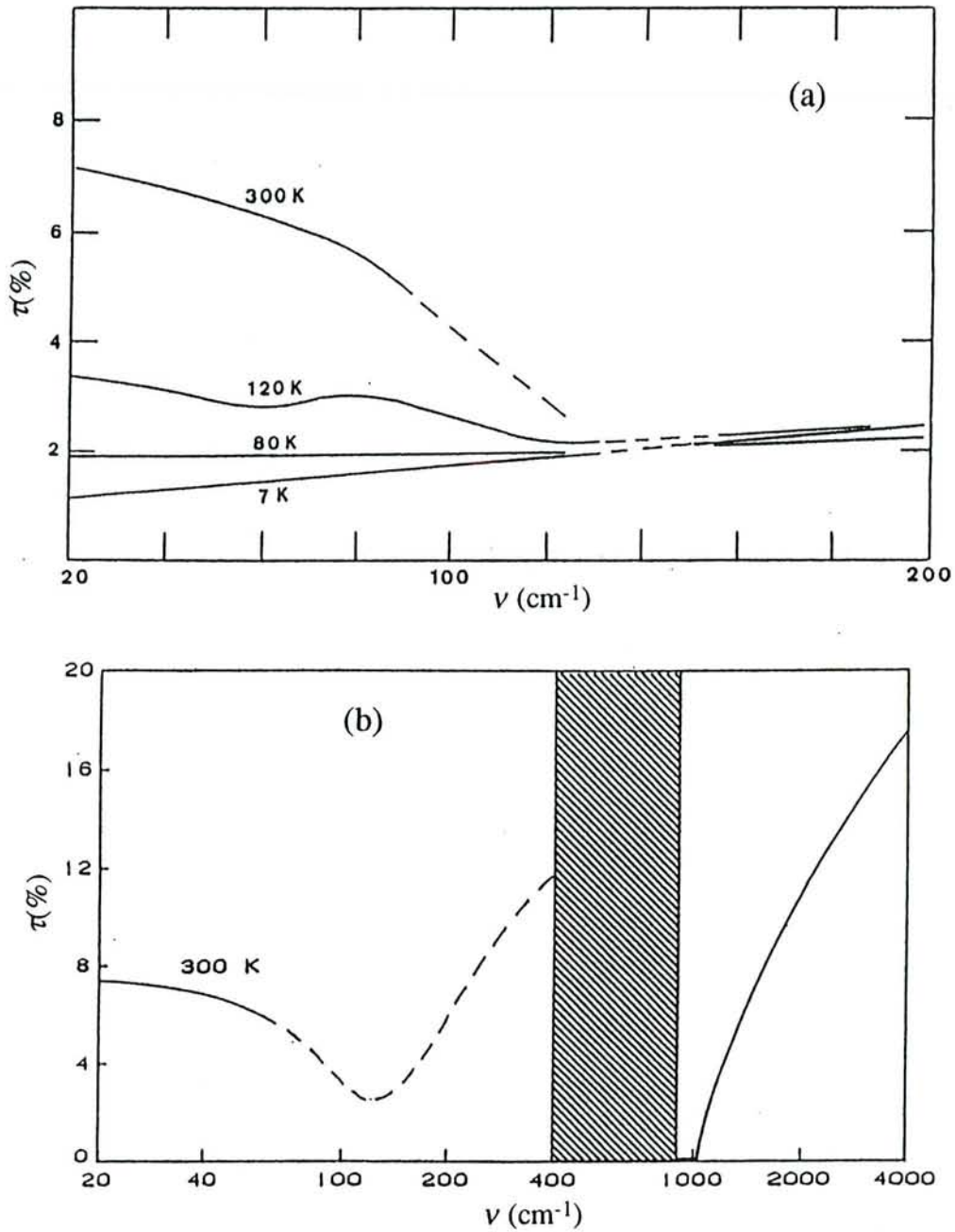
*Fig. IV-7.* Moment magnétique  $M$  en fonction de la température  $\theta$  mesuré avec un SQUID dans un champ magnétique de  $0,86 \text{ Oersted}$ .



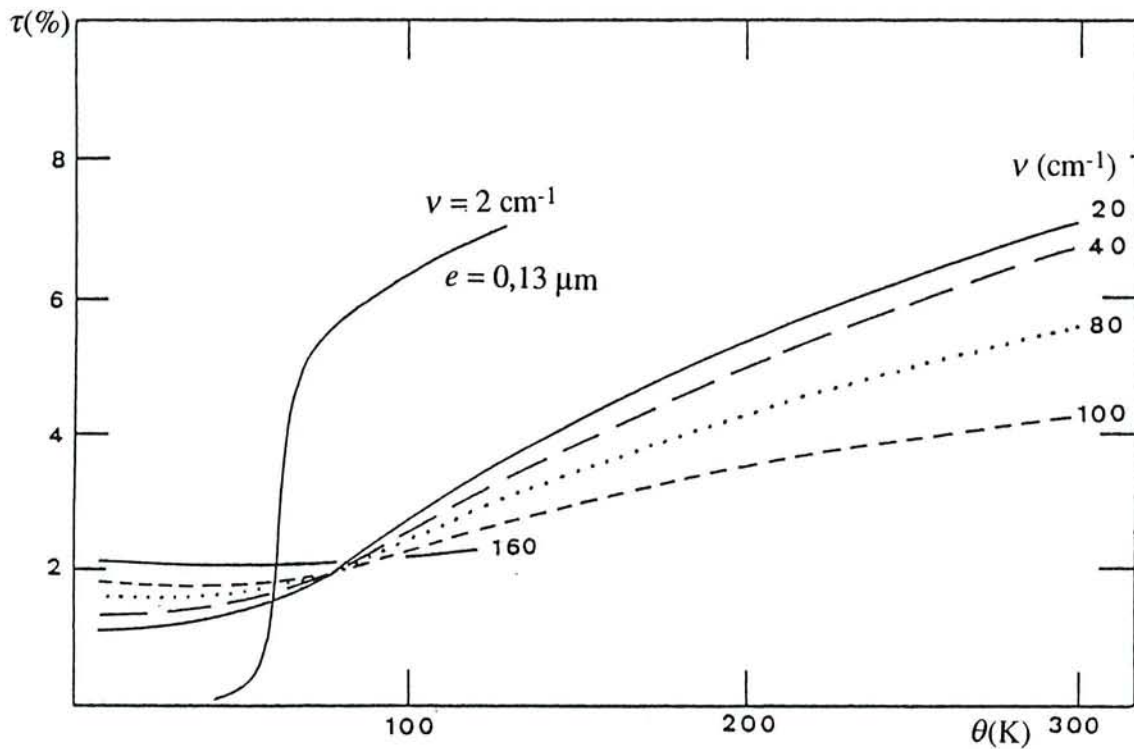
La figure IV-8-a donne, dans l'intervalle de 20 à 200  $cm^{-1}$ , le rapport  $\tau$  de la transmission  $T_1$  du monocristal de MgO recouvert de YBaCuO, à la transmission  $T_0$  du monocristal nu, en fonction de la fréquence  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) à 300 K, 120 K, 80 K et 7 K. La ligne tiretée correspond à la petite région où la lame de MgO de 0,6 mm d'épaisseur est complètement absorbante à la température ambiante, et la mesure impossible. La figure IV-8-b représente un spectre dans l'IR à la température ambiante dans l'intervalle de 20 à 4000  $cm^{-1}$ . Dans l'intervalle de 250  $cm^{-1}$  à 4000  $cm^{-1}$  le spectre est donné par un spectromètre 457 Perkin-Elmer équipé d'un réseau travaillant par réflexion. La partie hachurée correspond à la région de forte absorption du MgO.

Les résultats les plus importants sont :

- i) A 300 K, la transmission  $T$  diminue quand la fréquence croît.
- ii) La transmission  $T$  ne dépend pas sensiblement de la température pour  $\nu > 120$   $cm^{-1}$ .
- iii) Pour  $\nu < 120$   $cm^{-1}$ , et à la température ambiante, la transmission  $T$  diminue avec la température.
- iv) La transmission est encore mesurable à 7 K pour cet échantillon, même dans la région où  $\nu$  est voisin de 20  $cm^{-1}$ . La figure IV-9 représente  $T$  en fonction de la température  $\theta$ .  $T$  diminue rapidement quand la température décroît jusqu'à  $\theta_c$  pour  $\nu = 20, 40, 60, 80$  et  $100$   $cm^{-1}$ . Kobrin et al.<sup>58)</sup> ont aussi observé une décroissance rapide pour  $\nu = 2$   $cm^{-1}$ .
- v) Le tableau IV-4 donne les paramètres de Drude et ceux de l'oscillateur IR moyen.



*Fig. IV-8.* Rapport  $\tau = T_1/T_0$  de la transmission  $T_1$  mesurée d'une lame de MgO monocristalline recouverte avec YBaCuO d'épaisseur  $0,1 \mu\text{m}$ , et la transmission  $T_0$  d'une lame monocristalline de MgO de même épaisseur ( $0,6 \text{ mm}$ ) en fonction de la fréquence de 20 à 200  $\text{cm}^{-1}$  à 300, 120, 80 et 7 K (a), et de 20 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 300 K (b). La partie hachurée correspond à la région de grande absorption du MgO.



*Fig. IV-9.* Transmission expérimentale  $T$  définie comme la figure IV-8, en fonction de la température  $\theta$ , pour  $\nu = 20, 40, 60, 80, 100$  et  $160 \text{ cm}^{-1}$  de la figure IV-8 (épaisseur de l'échantillon  $e = 1000 \text{ \AA}$ ), et  $\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$  de Kobrin et al. (épaisseur de l'échantillon  $e = 1300 \text{ \AA}$ ).

Il est en effet nécessaire d'ajouter un oscillateur très fort dans l'infrarouge moyen pour expliquer le spectre de transmission d'YBaCuO à la température ambiante. Nous l'avons trouvé indépendamment des publications qui ont montré la nécessité de l'oscillateur IR moyen pour expliquer les spectres de réflexion, et que nous allons résumer.

Tableau IV-4. Paramètres du modèle de Drude et de l'oscillateur IR moyen sur l'échantillon 1 ( $\epsilon_\infty = 3,8$ ).

| $\theta$<br>(K) | Porteurs libres                   |                          | Oscillateur IR moyen      |                         |                             |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------------|
|                 | $\nu_p(\nu_p^*)$<br>( $cm^{-1}$ ) | $\nu_c$<br>( $cm^{-1}$ ) | $\nu_l'$<br>( $cm^{-1}$ ) | $\eta$<br>( $cm^{-1}$ ) | $\gamma_l$<br>( $cm^{-1}$ ) |
| 300             | 5901(3027)                        | 200                      | 17000                     | 400                     | 500                         |
| 120             | 7700(3950)                        | 200                      | 17000                     | 400                     | 500                         |
| 80              | 8700(4463)                        | 200                      | 17000                     | 400                     | 500                         |

i) Timusk et al.<sup>46)</sup> qui ont étudié dès 1988 une mosaïque de cristaux et une céramique texturée de YBaCuO, ont proposé  $\nu_p = 9700 \text{ cm}^{-1}$  (la valeur est  $\nu_p^* = 4976 \text{ cm}^{-1}$ , quand la fréquence de plasma est définie par  $(\nu_p^*)^2 = N_0 e^2 / m \epsilon_0 \epsilon_\infty$ ),  $\nu_c = 250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_l = 1500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_l' = 20700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_l = 3600 \text{ cm}^{-1}$  et  $\epsilon_\infty = 3,8$ . A leur avis, l'oscillateur IR moyen très fort dans l'état normal est dû à une interaction des porteurs libres.

ii) Thomas et al.<sup>45)</sup> en 1988 et Collins et al.<sup>59,60)</sup> en 1989 qui ont disposé de monocristaux massifs ont étudié ce couplage et proposé une masse des porteurs qui augmente en basse fréquence pour concilier une fréquence de plasma basse et un grand nombre de porteurs à la température ambiante (2 - 2 $\delta$  porteurs par cellule primitive, soit  $N_0 \approx 0,6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ).

iii) Crawford et al.<sup>61,62)</sup> ont étudié un monocristal d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> en lumière polarisée. Ce monocristal est isolant et de structure quadratique. Etant donné qu'il n'y a pas de porteurs libres, on peut trouver les six phonons  $E_u$  actifs en IR. L'oscillateur le plus fort est situé à  $361 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\epsilon_{R0} = 1,3$ ) et correspond à la vibration angulaire de la liaison, O(2)-Cu(2)-O(2), parallèlement au plan a-b. La fréquence est très proche de celle de l'oscillateur IR moyen choisie à  $400 \text{ cm}^{-1}$ , et sa force très grande ( $\Delta\epsilon_{R0} = 1806$ ). Les autres oscillateurs sont situés à 251, 190 et  $118 \text{ cm}^{-1}$ .



iv) Cooper et al.<sup>63)</sup> en 1989 ont étudié la réflexion sur le monocristal d'YBaCuO pour  $\nu$  compris entre 20 et 1000  $cm^{-1}$  et ont observé un coude vers  $435 \pm 15 cm^{-1}$  dans l'état supraconducteur. Hughes et al.<sup>64)</sup> ont aussi discuté d'un couplage dans le cas de Bi-Ca-Sr-Cu-O par une mesure de transmission, et aussi dans le cas de SrTiO<sub>3</sub> dopé<sup>46)</sup>, qui est en fait la première perovskite qui fut trouvée supraconductrice.

v) Renk et al.<sup>65)</sup> en 1989 ont été les premiers à montrer que le spectre de réflexion à une couche épaisse d'YBaCuO donnait des valeurs de réflexion plus faibles que le modèle de Drude ( $\nu_p = 17000 cm^{-1}$ ,  $\nu_c = 2700 cm^{-1}$ ), mais n'ont pas donné d'interprétation.

L'introduction de l'oscillateur IR moyen très fort conduit à une fréquence de plasma et à une fréquence de collision beaucoup plus petites que dans le cas des céramiques. Par exemple Schlesinger et al.<sup>66)</sup> dès 1987 ont proposé  $\nu_p = 25000 cm^{-1}$  et  $\nu_c = 7500 cm^{-1}$  pour  $\theta = 300 K$  d'où le libre parcours moyen  $l = 1,2 \text{ \AA}$  beaucoup plus petit que  $l \approx 35 \text{ \AA}$  calculé avec  $\nu_c = 200 cm^{-1}$  du tableau IV-4.

Dans les figures IV-8-a et IV-9, on observe une décroissance de la transmission pour  $\theta$  variant de 80 à 7 K avec  $\nu < 110 cm^{-1}$ . Dans le cadre du couplage faible de BCS,  $2\Delta = 3,5k_B\theta_c$  (i. e.  $2\Delta = 2,38\theta_c$  exprimé en  $cm^{-1}$ ). Dans le cas où  $\theta_c = 68 K$ ,  $2\Delta = 165 cm^{-1}$  ( $\approx 20meV$ ). La décroissance de la transmission ne donne guère qu'une indication sur la valeur du gap. La détermination du gap d'énergie est le problème le plus important de l'électrodynamique du supraconducteur à haute température critique. On verra sur la figure IV-36 une première tentative intéressante.

La transmission extrapolée à 7 K pour  $\nu = 0$  est d'environ  $T = 0,8 \%$ , bien qu'on n'attende généralement qu'une transmission nulle pour le supraconducteur pur. Cela suggère l'idée que la couche d'YBaCuO à basse température contiendrait une partie à l'état normal, ce qui est en accord avec une observation de Kobrin et al.<sup>58)</sup> en 1990 sur YBaCuO, et Ho et al.<sup>41)</sup> en 1988 sur Bi-Ca-Sr-Cu-O. Leurs publications font état d'une sensibilité très grande vis à vis de la température pour la conductivité complexe à

62,4 GHz, et une grande variation d'un échantillon à l'autre. Kobrin et al.<sup>58)</sup> ont proposé une explication par une nucléation des grains supraconducteurs dans un milieu à l'état normal. Quand la température décroît, la phase supraconductrice doit augmenter aux dépens de la phase normale.

#### IV-6. Résultats concernant l'échantillon 2<sup>39,40)</sup> (1991)

Dans cette étude, nous avons choisi une résolution spectrale très faible ( $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ ) par une limitation de la translation maximale du miroir mobile de l'interféromètre de Michelson.

La couche mince d'YBaCuO a été déposée par pulvérisation sur un monocristal de MgO à 973 K (par J. C. Villégier). La résistivité à 300 K est d'environ  $300 \mu\Omega\text{cm}$ .

La figure IV-10 donne les spectres de transmission d'une lame de MgO de 0,3 mm d'épaisseur recouverte d'une couche d'YBaCuO de 400 Å d'épaisseur, dans l'intervalle de 20 à 220  $\text{cm}^{-1}$ , pour 300, 80, 60 et 7 K. Ces courbes ressemblent aux spectres donnés par l'échantillon plus épais (1000 Å) préparé à Rockwell et décrit dans la section IV-4.

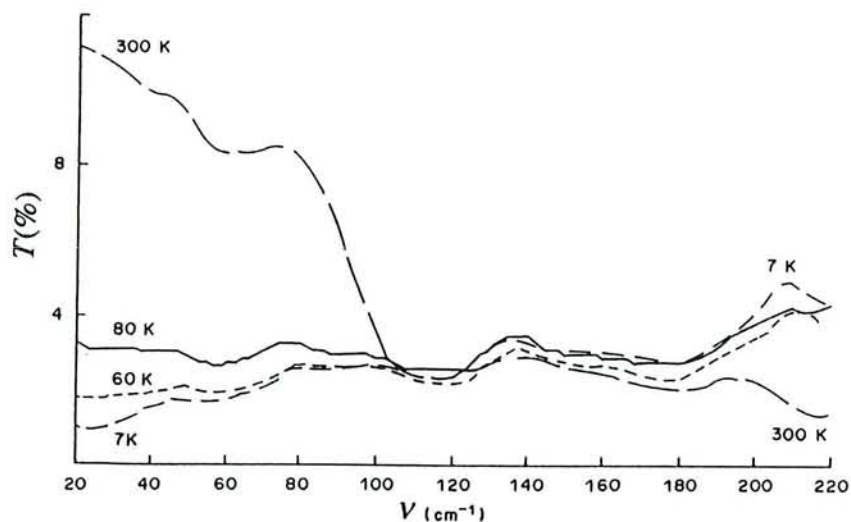


Fig. IV-10. Spectre de transmission observé d'un monocristal de MgO de 0,3 mm d'épaisseur recouvert avec une couche d'YBaCuO d'épaisseur 400 Å, échantillon 2, à 300, 80, 60 et 7 K.

La figure IV-11, courbe en trait plein, fait apparaître une diminution de la transmission des rayons émis par un corps noir à la température de 1000 K, dans la région de 10 à 50  $cm^{-1}$ , quand la température de l'échantillon décroît de 100 K à 20 K. Nous avons dû utiliser cette bande étendue de 10 à 50  $cm^{-1}$  pour obtenir un bon rapport signal sur bruit. Les mesures ont été faites avec le signal  $S$  donné par l'interféromètre de Michelson avec le miroir mobile stoppé à une certaine distance de sa position correspondant au pic central de l'interférogramme. L'épaisseur de la lame séparatrice de mylar était de 50  $\mu m$ . La courbe dérivée,  $D = dS/d\theta$  (en tireté) présente un maximum à  $\theta_c = 76 K$ .

La figure IV-12 représente le moment magnétique, négatif, (diamagnétisme) en fonction de la température avec un décrochement à 77 K. L'étude de la transmission IR lointain sur une bande étendue en fonction de la température est une méthode rapide et sensible, sans destruction ni contact électrique, pour connaître les propriétés physiques d'une couche de supraconducteur à haute température critique. Cette méthode permet de connaître la température critique et la qualité du supraconducteur.

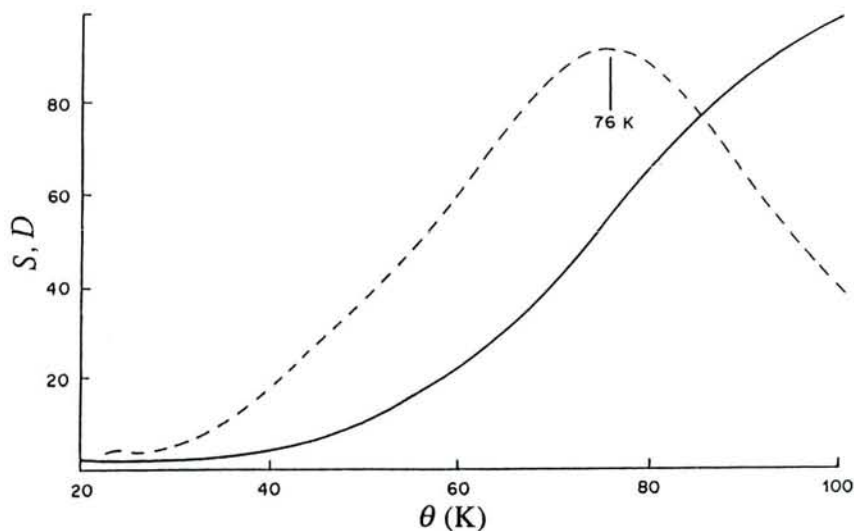
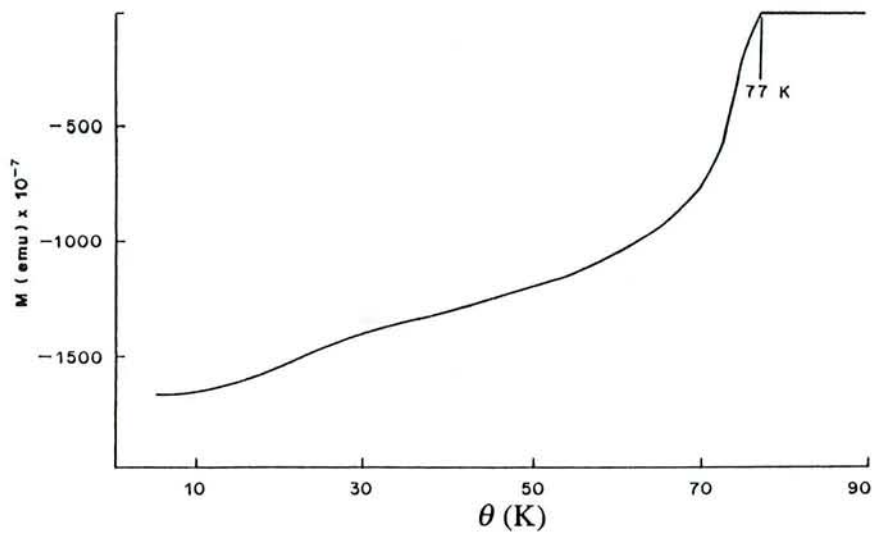


Fig. IV-11. Transmissions en fonction de la température dans l'IR lointain (10 - 50  $cm^{-1}$ ) (trait plein), et sa dérivée  $D = dS/d\theta$  (en tireté).



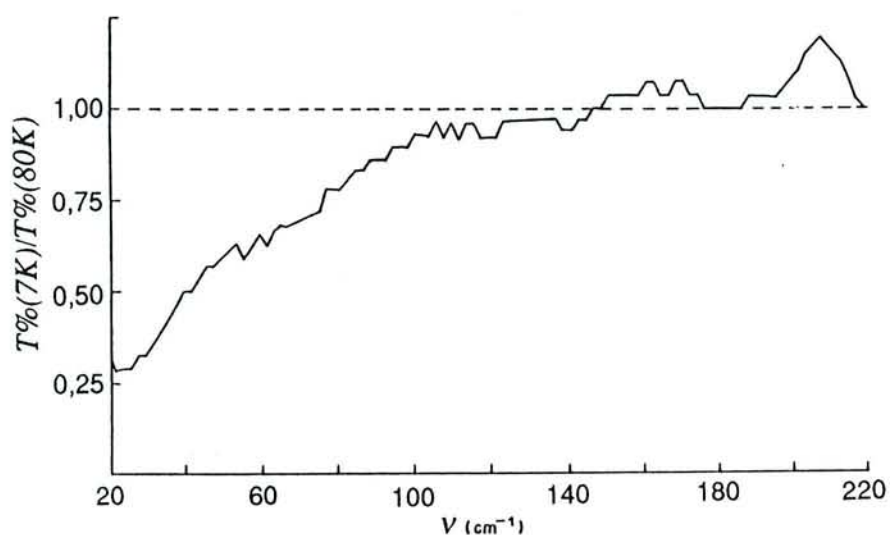
*Fig. IV-12.* Diamagnétisme en fonction de la température,  $H = 0,35 \text{ Oe}$ .

Le tableau IV-5 donne les paramètres de l'échantillon 2.

Pour comparer YBaCuO avec un supraconducteur métallique, on peut utiliser le spectre de transmission pour obtenir le rapport des transmissions des phases supraconductrice et normale,  $T_{\text{Supraconducteur}(7 \text{ K})}/T_{\text{Normal}(7 \text{ K})}$  en fonction de la fréquence et pour savoir si le rapport a un maximum comme dans le cas du Pb<sup>3</sup>), par exemple. Une des difficultés est la difficulté de la destruction de la supraconductivité par l'introduction d'un champ magnétique.

La figure IV-13 représente le rapport  $T(7 \text{ K})/T(80 \text{ K})$  qui atteint et dépasse la valeur de 1 pour  $\nu = 150 \text{ cm}^{-1}$ , ce serait peut-être une indication sur la position du gap.





*Fig. IV-13.*  $T(7\text{ K})/T(80\text{ K})$  pour l'échantillon 2.

*Tableau IV-5.* Paramètres utilisés pour calculer la fonction diélectrique dans l'état normal, ( $\epsilon_\infty = 3,8$ ), de l'échantillon d'YBaCuO n°2.

| $\theta$<br>(K) | Porteurs libres                               |                                 | Oscillateur IR moyen             |                                 |                                    |
|-----------------|---|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
|                 | $\nu_p$ ( $\nu_p^*$ )<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_c$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_i'$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_i$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\gamma_i$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
| 300             | 8382(4300)                                    | 378                             | 19000                            | 360                             | 4000                               |
| 80              | 5901(3027)                                    | 200                             | 19000                            | 360                             | 2000                               |

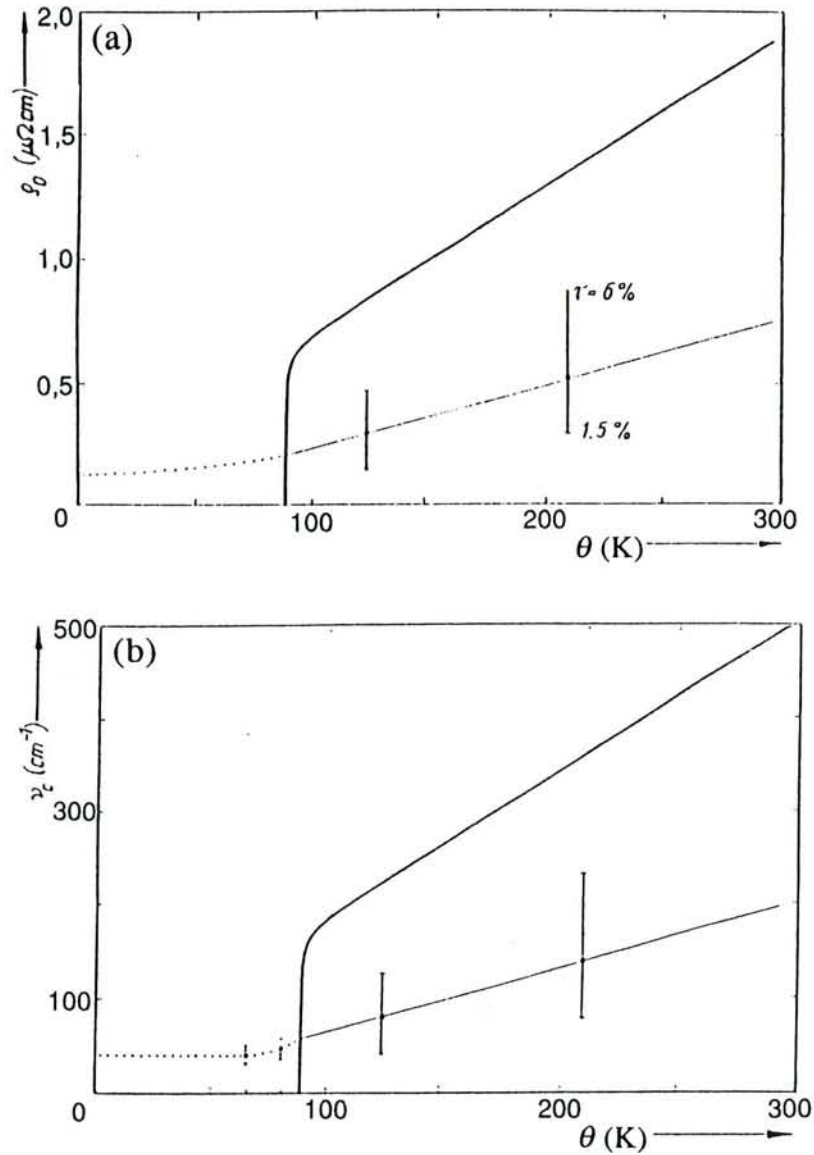


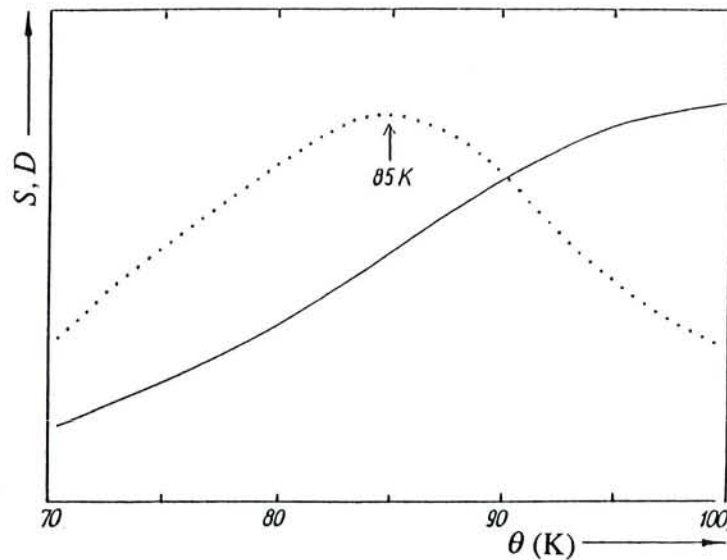
Fig. IV-14. a) Conductivité en courant continu  $\rho_0$  déterminée par expérimentation électrique (trait plein épais) et expérimentation spectroscopique (en pointillé) en fonction de la température  $T$  pour l'échantillon d'YBaCuO d'épaisseur 30 nm déposé sur une lame de MgO d'épaisseur 238  $\mu\text{m}$  (échantillon 3). La température de transition critique ( $\theta_c = 86$  K, pour  $\rho_0 = 0$ ) est supérieure à la température d'ébullition de l'azote à la pression atmosphérique. La résistivité semble être une fonction linéaire de la température.

b) Fréquence de collision  $\nu_c$  en fonction de la température déterminée par expérimentation électrique (en trait plein) et expérimentation spectroscopique (en trait continu fin) en fonction de la température  $\theta$ .

#### IV-7. Résultats concernant l'échantillon 3<sup>30</sup> (1993)

Une couche très mince d'YBaCuO de 30 nm d'épaisseur était déposée par pulvérisation en fréquence radio sur un monocristal de MgO de 238  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La couche d'YBaCuO est orientée parallèlement au plan a-b. La conductivité en courant continu diminue linéairement quand la température décroît (figure IV-14). La température critique  $\theta_c = 86\text{ K}$  est plus élevée que le point d'ébullition de l'azote liquide.

La figure IV-15 montre le signal transmis,  $S$ , à travers l'YBaCuO en fonction de la température dans l'intervalle de 10 à 50  $\text{cm}^{-1}$ , et sa dérivée,  $D$ . La méthode, non destructive et rapide permet d'évaluer la qualité de la couche supraconductrice. Après deux mois, la courbe dérivée n'a plus de maximum malgré une protection contre l'humidité. Le film aurait perdu sa propriété de supraconducteur ou  $\theta_c$  aurait chuté !



**Fig. IV-15.** Signal transmis au travers de l'échantillon 3 en fonction de la température  $\theta$  dans la région comprise entre 10 et 50  $\text{cm}^{-1}$  (trait plein) et sa dérivée (trait pointillé).

La figure IV-16 montre le rapport  $\tau$  de la transmission de l'échantillon 3 à la transmission de la lame de MgO à  $\theta = 210 K$  pour  $\nu$  variant de 10 à 50  $cm^{-1}$ . Les franges d'interférence sont dues à la lame de MgO avec une modification de la phase à la réflexion sur l'interface MgO sur YBaCuO<sup>13</sup>). La transmission moyenne,

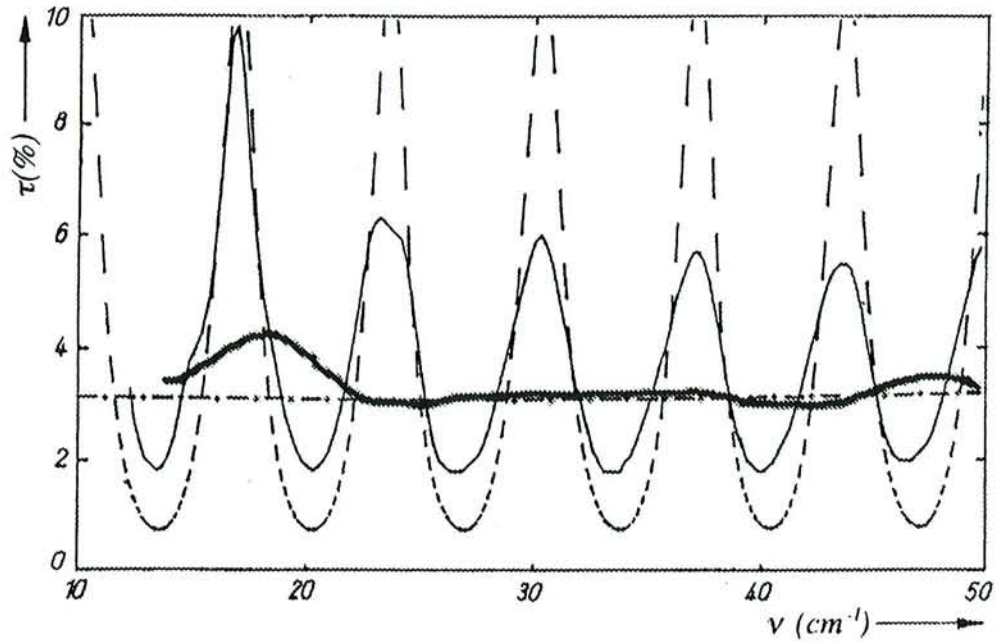
$$T_{moyen} = (1/\Delta\nu) \int_{\nu}^{\nu+\Delta\nu} T(\nu) d\nu, \quad (IV-17)$$

$\Delta\nu$ , correspondant à une période, augmente légèrement de 0,030 pour  $\nu = 10 cm^{-1}$  à 0,036 pour  $\nu = 50 cm^{-1}$ . Dans cet intervalle, la transmission peut être calculée avec le modèle de Drude. A la fréquence la plus basse (i. e.  $\nu = 10 cm^{-1}$ ),  $\tau$  n'est pas significativement dépendante de la fréquence de plasma. Seul un paramètre, la résistivité en courant continu  $\rho_0$ , doit être adapté quand l'épaisseur  $e$  est connue. Concernant l'échantillon 3, quand on prend  $e = 30 nm$ ,  $\rho_0(210 K) = 5,5 \times 10^{-7} \Omega m$  est optimale. Cette valeur est plus petite que celle donnée dans la figure IV-14-a. En employant la figure IV-14-a (obtenue par une mesure électrique), nous obtenons  $\tau = 0,13$  qui est quatre fois plus grande que la valeur observée. Au contraire, une plus petite valeur, e. g.  $\rho_0 = 10^{-7}$ , devrait donner  $\tau(10 cm^{-1}, 210 K) = 0,002$ , qui est trop petite. Donc, à notre avis  $\rho_0(210 K) = (5 \pm 3) \times 10^{-7} \Omega m$ . Il y a une différence entre la résistivité trouvée par l'IR lointain et celle de la mesure électrique.

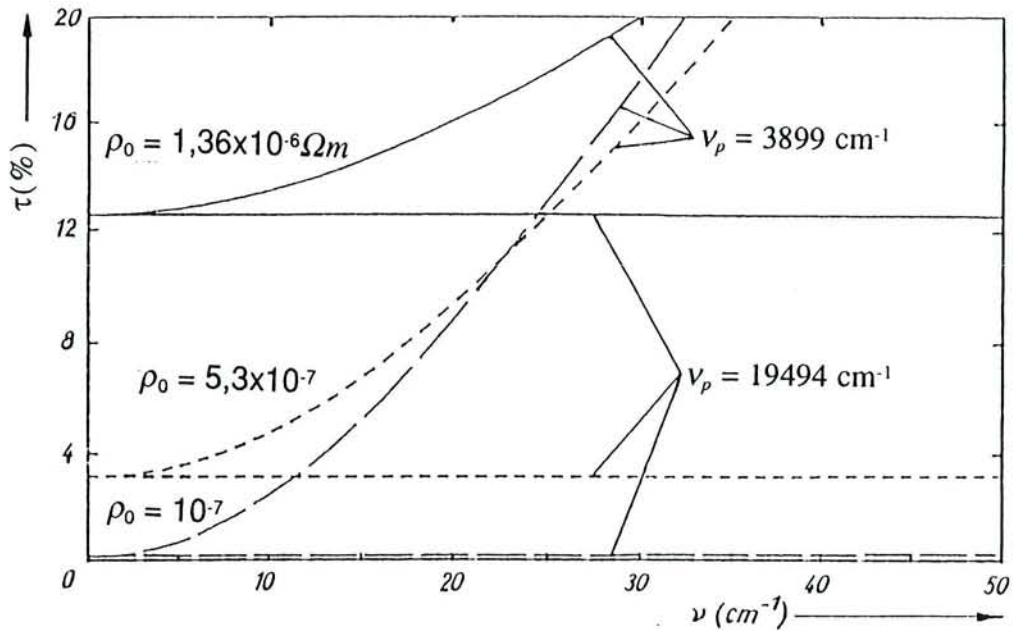
A une plus haute fréquence,  $\tau$  dépend de la fréquence de plasma. Après ajustement on obtient  $\nu_p = 12671 cm^{-1}$  ( $\nu_p^* = 6500 cm^{-1}$ ). L'amplitude des franges d'interférence calculée est plus grande que celle qui est observée. Ceci peut être dû à la convergence des rayons.

D'après la figure IV-17,  $\nu_p = 3899 cm^{-1}$  ( $\nu_p^* = 2000 cm^{-1}$ ) avec  $\rho_0(210 K) = 5,5 \times 10^{-7} \Omega m$  et la transmission augmente très rapidement avec la fréquence. Au contraire, avec  $\nu_p = 19494 cm^{-1}$  ( $\nu_p^* = 10000 cm^{-1}$ ), la transmission reste constante jusqu'à 50  $cm^{-1}$ .





**Fig. IV-16.** Rapport  $\tau$  de la transmission IR lointain de l'échantillon 3 à la transmission de la lame de MgO, observée à 210 K (trait continu fin) et calculée (trait tireté). Le trait continu épais représente le rapport sans les franges d'interférence quand le pouvoir de résolution est assez bas. Le trait mixte représente le rapport calculée avec le tableau IV-3 et le modèle de Drude avec la même fréquence de plasma dans l'état normal et  $\rho_0 = 5,3 \times 10^{-7} \Omega m$  et  $\nu_p = 12671 \text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. IV-17.** Transmission moyenne calculée à  $\theta = 210 \text{ K}$  en supposant trois valeurs différentes de  $\rho_0$  pour  $\nu_p = 3899$  et  $19494 \text{ cm}^{-1}$ .

La figure IV-18 représente le rapport  $\tau$  pour  $\theta = 125 K$ . L'amplitude des franges d'interférence et la transmission moyenne sont plus petites que pour  $\theta = 210 K$ . Avec le modèle de Drude, nous obtenons  $\rho_0 = 3,3 \times 10^{-7} \Omega m$  et  $\nu_p = 12671 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_p^* = 6500 \text{ cm}^{-1}$ ) avec la même incertitude pour  $\theta = 210 K$ . Nous pouvons en conclure que la fréquence de plasma est presque indépendante de la température dans les limites de la précision de l'expérience, i. e.  $\nu_p = 12671 \pm 1949 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_p^* = 6500 \pm 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).

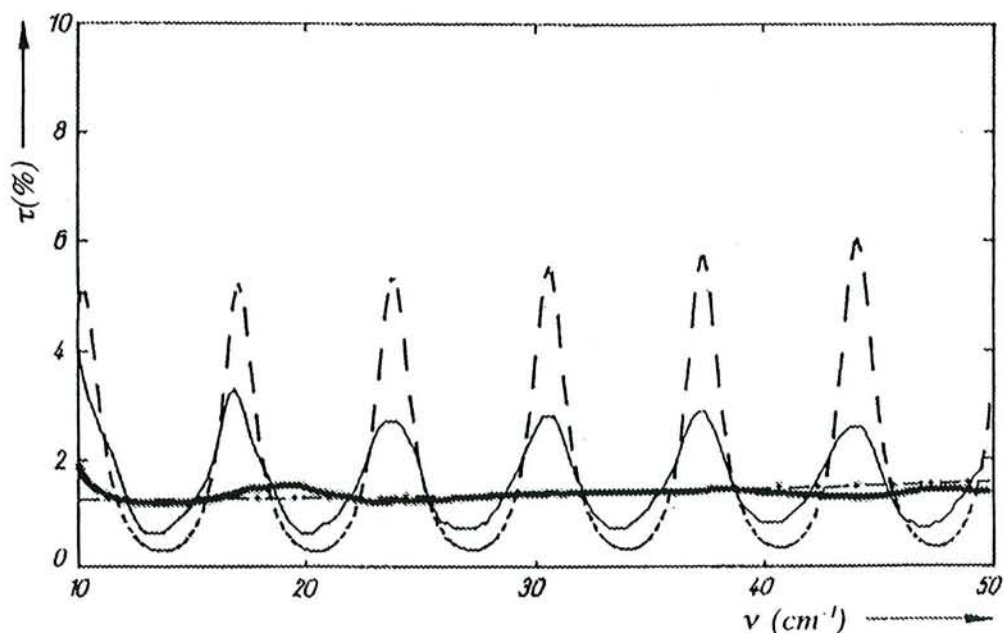


Fig. IV-18. Rapport  $\tau$  de la transmission IR lointain de l'échantillon 3 à la transmission de la lame de MgO, observée à 125 K (trait continu fin) et calculée (trait tireté). Le trait continu épais représente le rapport sans les franges d'interférence quand le pouvoir de résolution est assez bas. Le trait mixte représente le rapport calculée avec le tableau IV-3 et le modèle de Drude avec la même fréquence de plasma dans l'état normal et  $\rho_0 = 3,3 \times 10^{-7} \Omega m$ .

La fréquence de collision  $\nu_c$  est :

$$\nu_c = 2\pi c \epsilon_0 \nu_p^2 \rho_0(\theta) \quad (\text{IV-18})$$

où  $\nu_p$  est constante et  $\rho_0(\theta)$  est fonction de la température  $\theta$ . Nous trouvons que  $\nu_c$  est une fonction de la température. Dans le cas de l'échantillon 3,

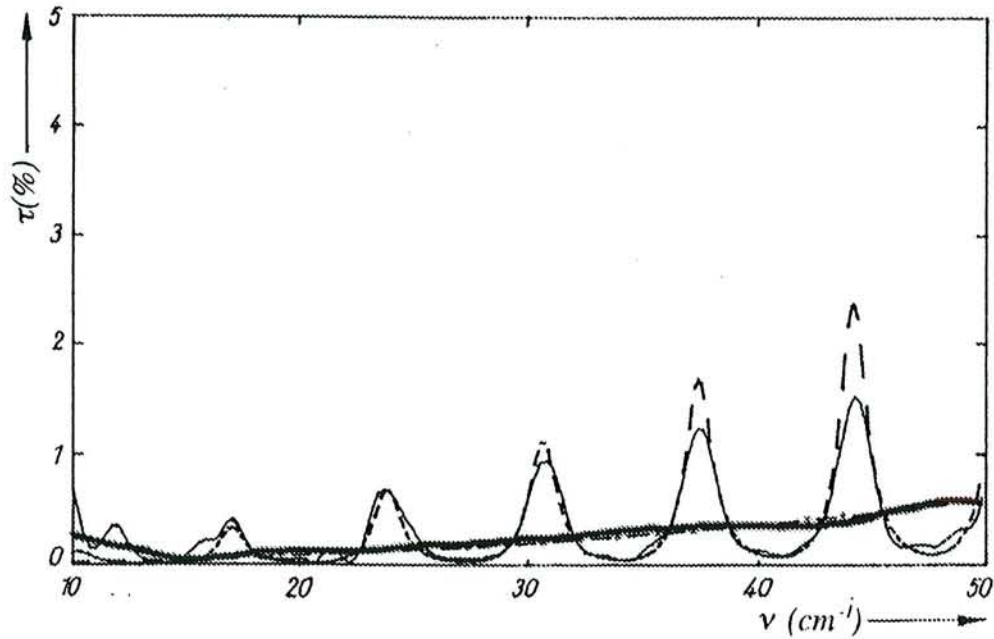
$$\nu_c = 0,69 \theta \quad (\text{IV-19}),$$

bien entendu dans la phase normale.

La figure IV-19 montre le rapport  $\tau$  observé pour  $\theta = 8 K$  (trait continu). Le trait tireté représente le rapport calculé avec la même fréquence de plasma que dans l'état normal (i. e.  $\nu_p = 12671 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_p^* = 6500 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\rho_0 = 0$ ). Comme l'accord est bon entre les spectres observé et calculé, la fréquence de plasma n'est pas dépendante de la température, dans les deux phases, dans la limite de précision des mesures de transmission.

Il y a un très bon accord entre les résultats de calcul et les résultats expérimentaux pour les franges d'interférence et la transmission moyenne. Pour  $\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ , le rapport observé est très petit ( $\tau < 2 \times 10^{-4}$ ). A notre connaissance, sur les échantillons étudiés jusqu'ici, la transmission était 100 à 1000 fois plus grande, probablement en raison de la quantité d'impuretés insolantes,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  dans nos expériences<sup>13,38,39,67,68</sup>) et ailleurs<sup>31,41,58,64,69-71</sup>).

Pour  $\theta = 8 K$ , une petite variation de  $\nu_p$  augmente significativement l'amplitude des franges et la transmission moyenne. Nous pouvons donc écrire  $\nu_p(8K) = 12671 \pm 1170 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_p^*(8K) = 6500 \pm 600 \text{ cm}^{-1}$ ), i. e. la précision est meilleure que pour l'état normal.



*Fig. IV-19.* Rapport  $\tau$  de la transmission IR lointain de l'échantillon 3 à la transmission de la lame de MgO, observée à 8 K (trait continu fin) et calculée (trait tireté). Le trait continu épais représente le rapport sans les franges d'interférence quand le pouvoir de résolution est assez bas. Le trait mixte représente le rapport calculée avec le tableau IV-3 et le modèle de Drude avec la même fréquence de plasma dans l'état normal et  $\rho_0 = 0$  (en négligeant l'excitation des paires de Cooper dans les quasi-particules).

La comparaison des figures IV-19 et IV-20 montre que l'amplitude des franges d'interférence de la lame de MgO est plus grande à 65 K qu'à 8 K, et la transmission moyenne est plus grande. Cela signifie qu'à 65 K, il convient de choisir une plus petite fréquence de plasma (i. e. à cette température  $k_B\theta$  est assez grand pour rompre une paire et amener deux électrons normaux). Les électrons normaux ont une fréquence de collision  $\nu_c(65 K)$  qui peut être évaluée par une extrapolation de la courbe  $\nu_c(\theta)$  dans la figure IV-14-b. Par exemple, dans la référence (72),  $\nu_c$  est considéré comme saturé à environ 60 K.

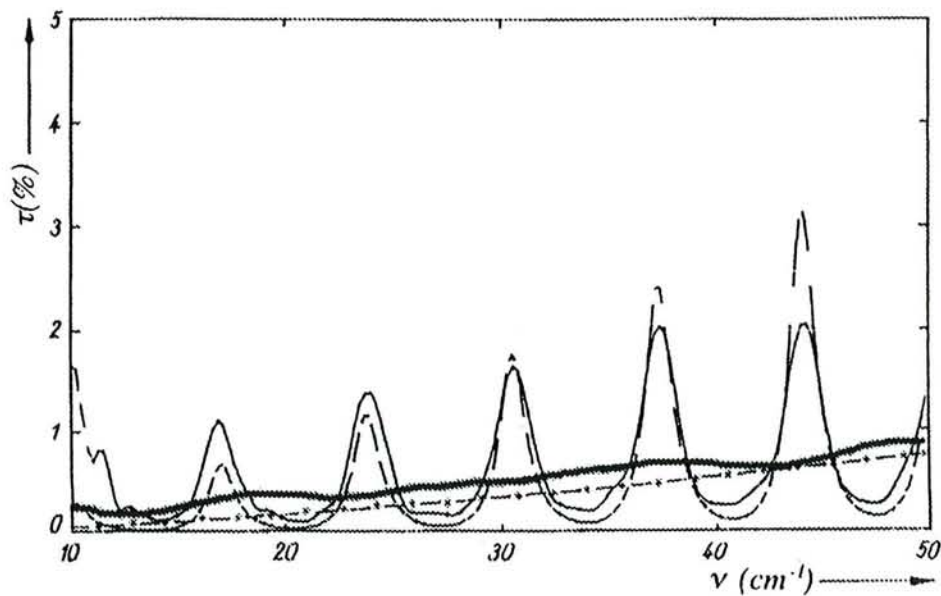


Dans les supraconducteurs classiques, la concentration des électrons supraconducteurs est en général décrite par l'équation (IV-13),

$$N_s = N_0 \left[ 1 - (\theta/\theta_c)^4 \right].$$

Pour  $\theta = \theta_c$ ,  $N_s = 0$  ; pour  $\theta = 0$ ,  $N_s = N_0$  ; pour  $\theta = 65 \text{ K}$ ,  $N_s = 0,67 N_0$ . Comme  $\nu_p$  est proportionnel à  $N_s^{1/2}$ ,  $\nu_{ps}(65 \text{ K}) = 10371 \text{ cm}^{-1}$ ,  $N_n = 0,33N_0$ ,  $\nu_{pn}(65 \text{ K}) = 7279 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous verrons au chapitre V, que des mesures plus précises nous conduiront à une loi en  $(\theta/\theta_c)^{1.5}$ .



*Fig. IV-20.* Rapport  $\tau$  de la transmission IR lointain de l'échantillon 3 à la transmission de la lame de MgO, observée à 65 K (trait continu) et calculée (trait tireté). Le trait continu épais représente le rapport sans les franges d'interférence quand le pouvoir de résolution est assez bas. Le trait mixte représente le rapport calculée avec le tableau IV-3, le modèle de Drude et le modèle de deux liquides avec  $N_s = 0,67N_0$ ,  $N_n = 0,33N_0$  et  $\nu_c = 40 \text{ cm}^{-1}$ .

La valeur choisie,  $\nu_c(65 K) = 40 \text{ cm}^{-1}$ , peut être modifiée de  $\pm 20 \%$  sans variation significative de la transmission calculée dans la figure IV-20 (trait tireté). Une grande modification est nécessaire pour changer la transmission. Par exemple, l'amplitude des franges d'interférence et la transmission sont réduites d'environ 25 % si nous prenons  $\nu_c = 13 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $40 \text{ cm}^{-1}$ .

La figure IV-21 donne  $\tau(\nu)$  observée à 80 K (trait continu). L'amplitude des franges d'interférence et la transmission moyenne sont encore plus grandes qu'à 65 K. A 80 K,  $\theta/\theta_c = 80/86 = 0,93$ ,  $(\theta/\theta_c)^4 = 0,75$ ,  $N_s = 0,25N_0$ ,  $N_n = 0,75N_0$ ,  $\nu_{ps} = 0,50 \times 12671 = 6335 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{pn} = 0,87 \times 12671 = 11024 \text{ cm}^{-1}$ .

La transmission calculée avec  $\nu_c(80 K) \approx 47 \text{ cm}^{-1}$  est aussi plus grande qu'à 65 K; elle augmente aussi avec la fréquence.

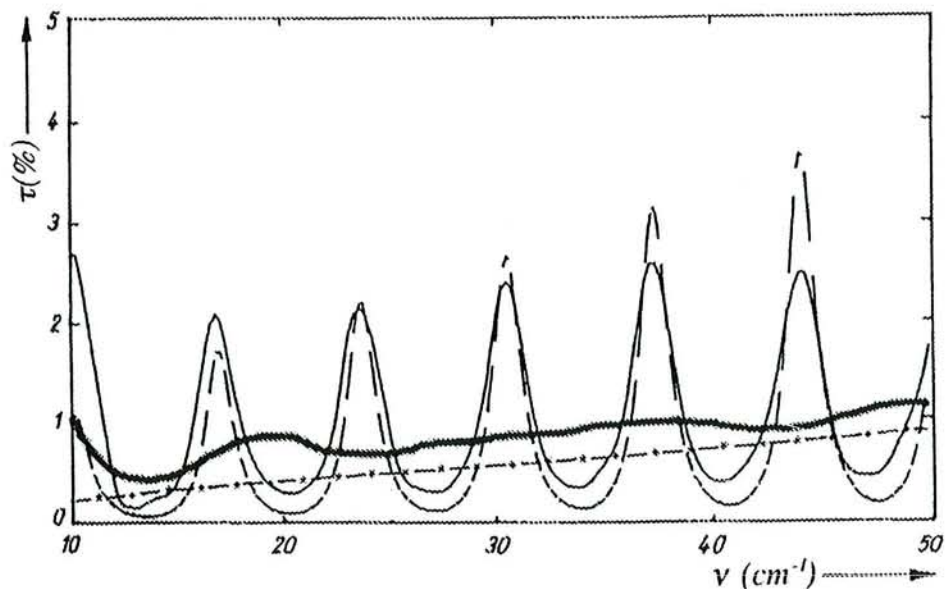


Fig. IV-21. Rapport  $\tau$  de la transmission IR lointain de l'échantillon 3 à la transmission de la lame de MgO, observée à 80 K (trait continu) et calculées (trait tireté). Le trait continu épais représente le rapport sans les franges d'interférence quand le pouvoir de résolution est assez bas. Le trait mixte représente le rapport calculée avec le tableau IV-3, le modèle de Drude et le modèle de deux liquides avec  $N_s = 0,25N_0$ ,  $N_n = 0,75N_0$  et  $\nu_c = 47 \text{ cm}^{-1}$ .

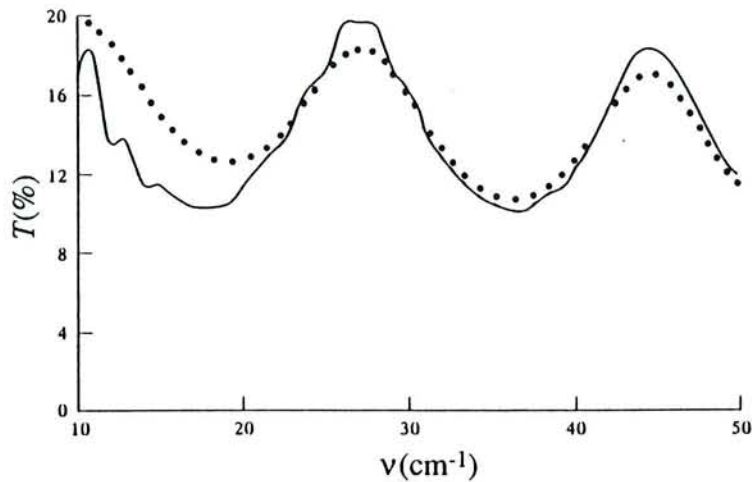
#### IV-8. Résultats concernant l'échantillon 4<sup>35,42,43</sup> (1994)

Il s'agit d'un échantillon de GdBaCuO avec  $\theta_c = 88 K$ .

La figure IV-22 représente les spectres observés (trait continu) et les spectres calculés (trait pointillé) avec  $\rho_0(300 K) = 3,6 \mu\Omega m$  ( $360 \mu\Omega cm$ ),  $\nu_p = 8772 cm^{-1}$  ( $\nu_p^* = 4500 cm^{-1}$ ) et paramètres d'oscillateurs de MgO d'épaisseur  $e_0 = 90 \mu m$ . La figure IV-23 correspond à  $\theta = 185 K$  et donne  $\rho_0(185 K) = 3 \mu\Omega m$  et  $\nu_p = 8772 cm^{-1}$  ( $\nu_p^* = 4500 cm^{-1}$ ).

La figure IV-24 correspond à  $\theta = 97 K$  et  $\rho_0(97 K) = 1,5 \mu\Omega m$  et  $\nu_p = 8772 cm^{-1}$  ( $\nu_p^* = 4500 cm^{-1}$ ).

La figure IV-25 montre  $\rho_0$  et  $\nu_c$  en fonction de  $\theta$ .



*Fig. IV-22.* Spectre de transmission IR lointain de l'échantillon 4, une lame de MgO ( $e_0 = 90 \mu m$ ) recouverte avec une couche de GdBaCuO ( $e = 300 \text{ \AA}$ ) à 300 K. Ligne continue : observée, ligne pointillée : calculée.

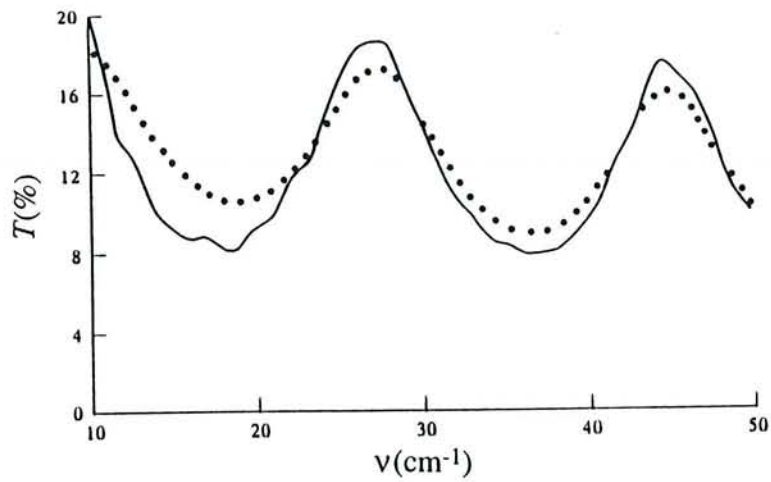


Fig. IV-23. Spectre de transmission IR lointain de l'échantillon 4 à 185 K. Ligne continue : observée, ligne pointillée : calculée.

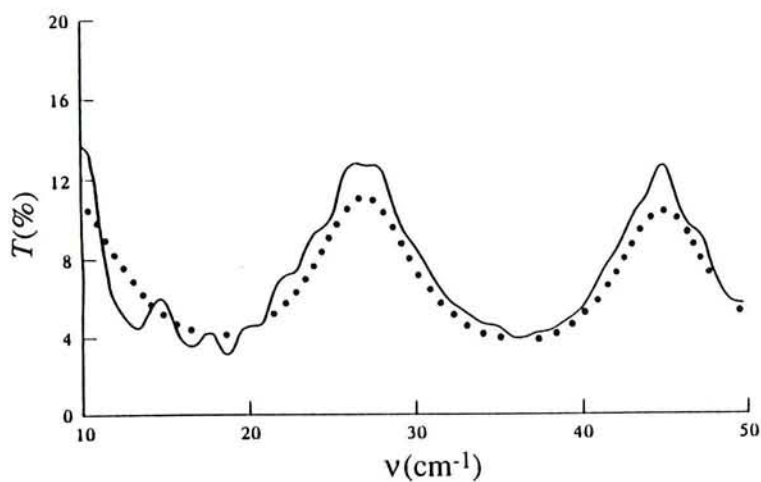


Fig. IV-24. Spectre de transmission IR lointain de l'échantillon 4 à 97 K. Ligne continue : observée, ligne pointillée : calculée.

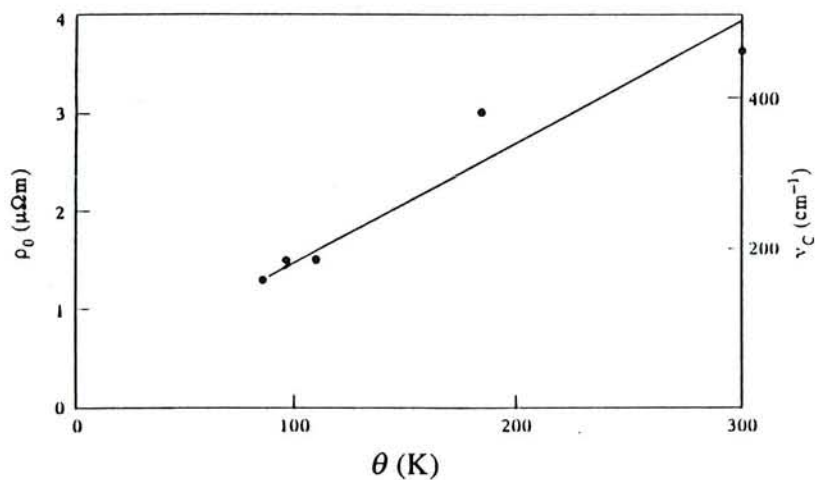


Fig. IV-25. Résistivité  $\rho_0$ , vs température  $\theta$ , calculée des spectres d'IR lointain (points noirs) indiquant une dépendance linéaire :  $\rho_0 = 1,1 \times 10^{-8}T + 3,8 \times 10^{-7} \Omega m$ , donc  $\nu_c = 1,6T + 55 \text{ cm}^{-1}$ .



La figure IV-26 représente un spectre calculé pour  $\theta = 10 K$  (trait pointillé). Nous prenons  $\rho_0 = 0$ ,  $\nu_p = 8772 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_p^* = 4500 \text{ cm}^{-1}$ ) et avons supposé un nombre négligeable de quasiparticules pour cette température. La transmission très petite mais non négligeable à  $10 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 2\%$ ) est due à l'oscillateur IR moyen. Notre approche est différente de celle de Renk et al.<sup>73)</sup> qui ont donné une explication de l'absorption qu'ils ont mesurée à  $10 K$  par un grand nombre de quasiparticules à  $\nu_{pn} = 6000 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{ps} = 9000 \text{ cm}^{-1}$ . La transmission observée (figure IV-26) à fréquence très basse est d'environ 1% est un peu différente de celle calculée. Il n'a pas été observé de transmission dans le cas de l'échantillon 4.

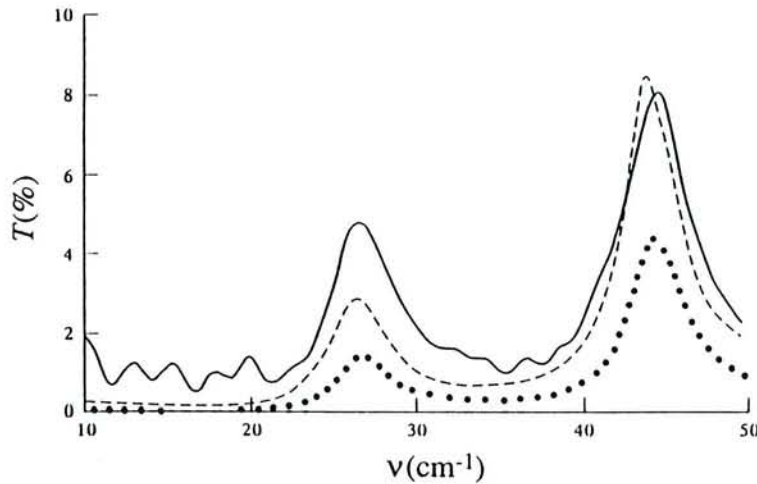


Fig. IV-26. Spectre de transmission IR lointain d'une lame de MgO ( $e_0 = 90 \mu m$ ) recouverte avec une couche de GdBaCuO ( $e = 300 \text{ \AA}$ ) à  $10 K$ . Ligne continue : observée, ligne pointillée : calculée en supposant une couche homogène, ligne tiretée : calculée avec une surface changée en une couche isolante ( $e' = 90 \text{ \AA}$ ).

Supposons, en première approximation, que GdBaCuO a perdu de l'oxygène et a été transformé partiellement en GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> isolant. Cette transformation se produit soit dans le milieu massif soit à la surface ; elle augmente la transmission dans l'IR lointain.

La constante diélectrique adoptée pour GdBaCuO à haute fréquence est  $\epsilon_\infty = 3,8$ .

Nous avons admis d'autre part pour constantes optiques,  $n = 30$  et  $k = 0$ , pour la couche de surface de  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . On a trouvé ces valeurs par les franges d'interférence d'une couche mince de  $\text{GdBaCuO}$  amorphe de  $500 \text{ \AA}$  d'épaisseur, déposée sur une lame monocristalline de  $\text{MgO}$  de  $90 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur. Seul le paramètre épaisseur  $e'$  de la couche isolante doit être ajusté. La figure IV-26 (trait tireté) représente le spectre calculé avec  $e' = 90 \text{ \AA}$ , qui est en accord avec l'expérience.

La figure IV-27 correspond à  $\theta = 86 \text{ K}$ . Le calcul est fait en admettant l'équation (IV-13) avec  $\theta_c = 88 \text{ K}$ . Cette formule donne deux fréquences de plasma,  $\nu_{pn} = 8382 \text{ cm}^{-1}$  pour les quasiparticules, et  $\nu_{ps} = 2593 \text{ cm}^{-1}$  pour les électrons supraconducteurs. L'accord est assez bon et il confirmerait la "loi en  $\theta^4$ ", mais dans une région où il y a surtout des quasiparticules (voir la figure V-7).

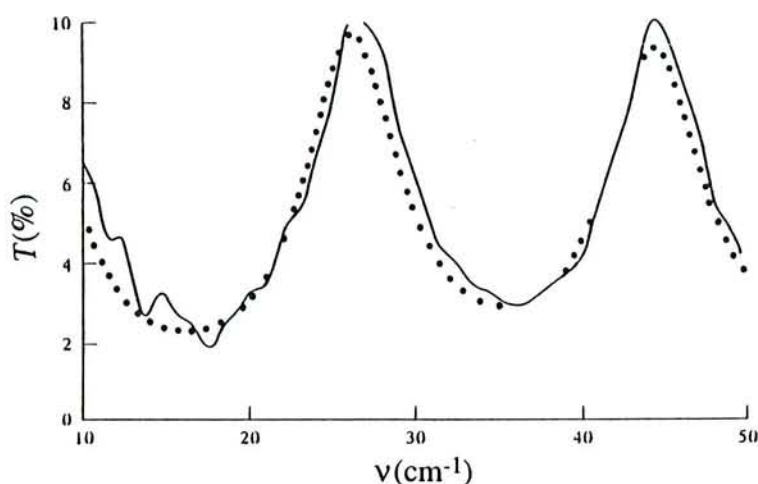


Fig. IV-27. Spectre de transmission IR lointain d'échantillon 4 à  $86 \text{ K}$ . Ligne continue : observée, ligne pointillée : calculée.

La figure IV-28 représente le spectre observé à  $\theta = 300 \text{ K}$ , figuré par un trait continu. Le trait pointillé correspond au spectre calculé avec  $\nu_c = 462 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_p = 8772 \text{ cm}^{-1}$ . Il convient en premier lieu, de considérer un oscillateur IR moyen avec une force et un amortissement très grands, plus précisément :  $\nu_1 = 361 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1' = 19000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_1 = 4000 \text{ cm}^{-1}$ . On ajoute d'autre part deux oscillateurs moins forts : ( $\nu_2 = 180 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2' =$

$3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_2 = 120\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $\nu_3 = 100\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3' = 3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_3 = 120\text{ cm}^{-1}$ ), qui agissent assez peu sur la transmission à  $300\text{ K}$  mais dont nous verrons la nécessité pour  $\theta < \theta_c$  et avec des forces accrues.

La figure IV-29 donne le spectre à  $\theta = 185\text{ K}$ . La figure IV-30 correspond à  $\theta = 110\text{ K}$ ; la figure IV-31, à  $\theta = 86\text{ K}$  juste au dessous de  $\theta_c$ . L'accord calcul-expérience est bon, mais la visibilité des franges observées aux fréquences supérieures à  $140\text{ cm}^{-1}$  est trop faible, probablement parce que les rayons sont convergents et la différence de phase entre les rayons inclinés et normaux augmente avec la fréquence.

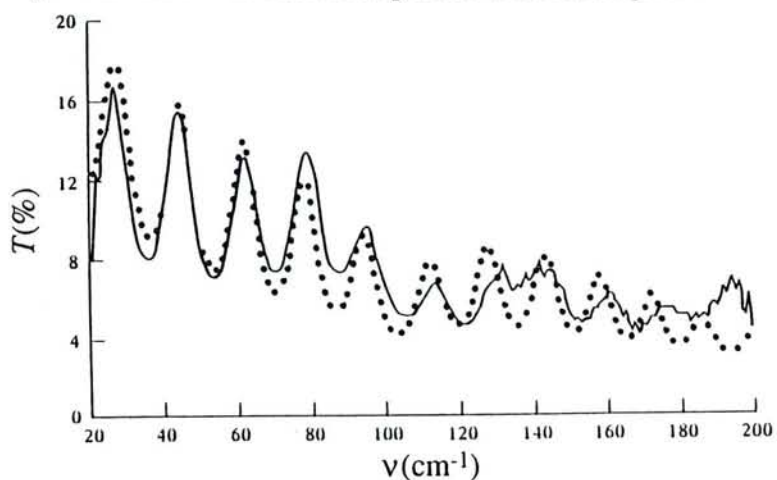


Fig. IV-28. Spectre de transmission IR lointain de l'échantillon 4 à  $300\text{ K}$ . Ligne continue : observée, ligne pointillée : calculée.

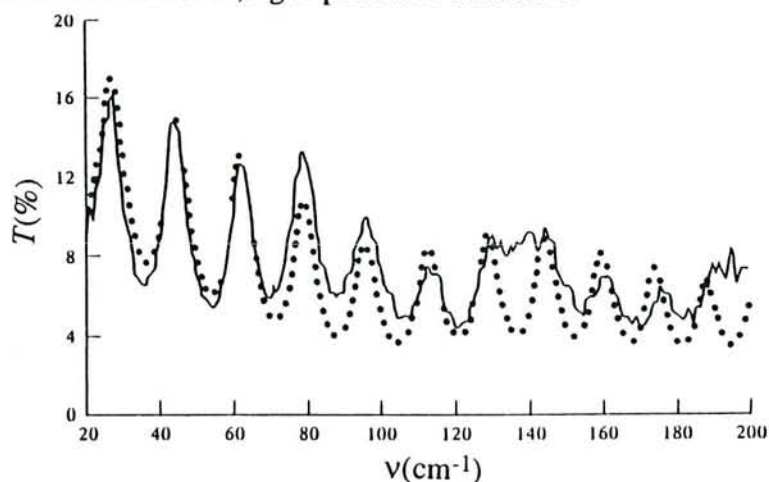


Fig. IV-29. Spectre de transmission IR lointain de l'échantillon 4 à  $185\text{ K}$ . Ligne continue : observée, ligne pointillée : calculée. Un désaccord vers  $140\text{ cm}^{-1}$  est dû à un mauvais rapport signal sur bruit (absorption et minimum d'interférence de mylar).

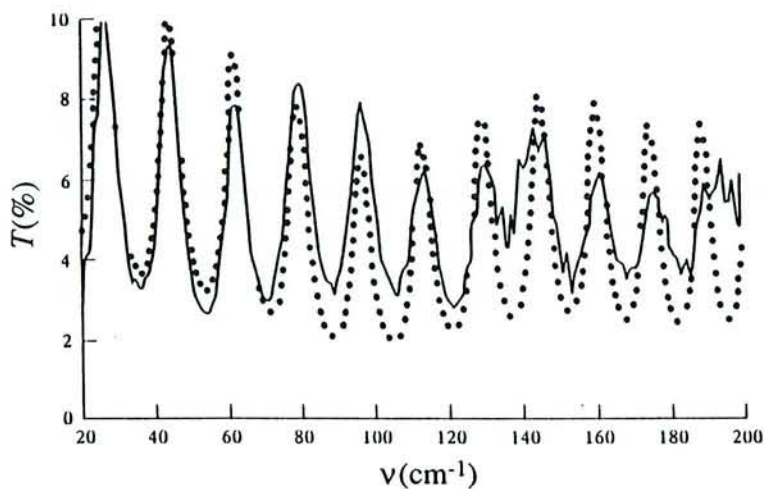


Fig. IV-30. Spectre de transmission IR lointain de l'échantillon 4 à 110 K. Ligne continue : observée, ligne pointillée : calculée.

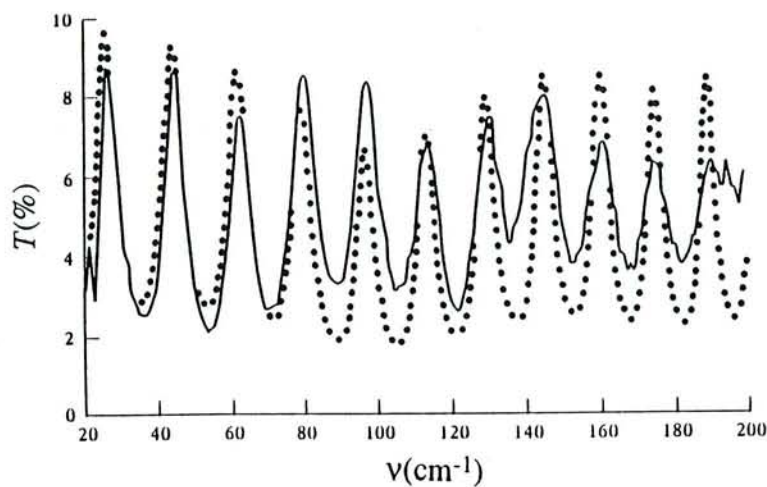


Fig. IV-31. Spectre de transmission IR lointain de l'échantillon 4 à 86 K. Ligne continue : observée, ligne pointillée : calculée.

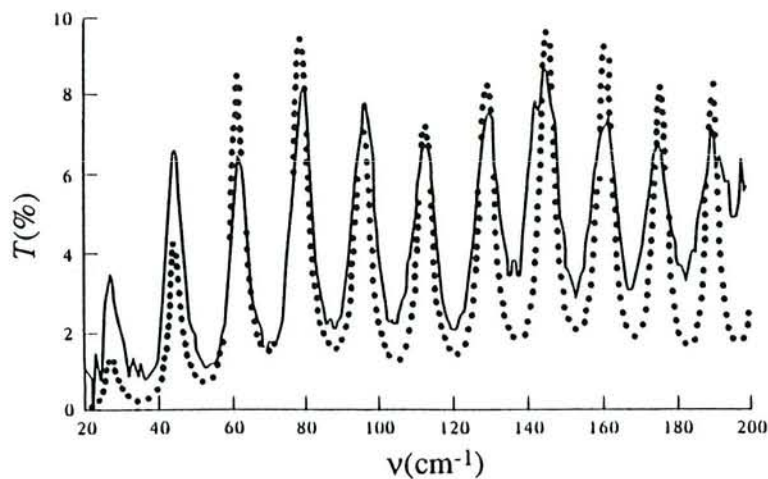


Fig. IV-32. Spectre de transmission IR lointain de l'échantillon 4 à 10 K. Ligne continue : observée, ligne pointillée : calculée.



La figure IV-32 montre le spectre calculé (trait pointillé) pour  $\theta = 10 K$  avec  $\nu_p = 8772 \text{ cm}^{-1}$  et trois oscillateurs IR moyen considérés plus haut. Il est nécessaire d'augmenter les forces des deux oscillateurs faibles :

$$\nu_1 = 361 \text{ cm}^{-1}, \nu_1' = 19000 \text{ cm}^{-1}, \gamma_1 = 2000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 180 \text{ cm}^{-1}, \nu_2' = 4000 \text{ cm}^{-1}, \gamma_2 = 60 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = 100 \text{ cm}^{-1}, \nu_3' = 5000 \text{ cm}^{-1}, \gamma_3 = 60 \text{ cm}^{-1}$$

L'accord est bon sauf pour la transmission, quand  $\nu < 50 \text{ cm}^{-1}$ .

Avec une couche mince de GdBaCuO sur une lame de MgO ( $e_0 = 90 \mu\text{m}$ ), nous pouvons obtenir la résistivité en courant continu et la fréquence de plasma. Celle-ci est plus petite que la valeur trouvée sur YBaCuO<sup>30)</sup>. Dans l'intervalle  $50 - 200 \text{ cm}^{-1}$ , il convient d'introduire quelques oscillateurs dans l'IR moyen. Le résultat important est que nous devons les garder à l'état normal comme à l'état supraconducteur avec une augmentation de la force dans la phase supraconductrice. Nous avons alors un modèle phénoménologique qui donne un bon accord avec le spectre observé.

Il y a une différence avec le modèle de F. Gao et al.<sup>31)</sup> en 1991 qui prend aussi une fréquence de plasma constante et deux oscillateurs IR moyen.

$$\nu_1 = 720 \text{ cm}^{-1}, \nu_1' = 10000 \text{ cm}^{-1}, \gamma_1 = 1400 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 200 \text{ cm}^{-1}, \nu_2' = 9900 \text{ cm}^{-1}, \gamma_2 = 750 \text{ cm}^{-1}$$

Mais ils gardent les mêmes paramètres d'oscillateurs à toute température.

Dans la figure IV-25, nous avons suggéré une relation linéaire entre la fréquence de collision (résistivité) et la température  $\theta$  dans l'état normal. Les informations sur  $\nu_c$  relatives aux quasiparticules dans l'état supraconducteur sont obtenues en considérant la transmission à une température entre  $10 K$  et  $\theta_c$ . Nous avons trouvé  $\nu_c = 152 \text{ cm}^{-1}$  en utilisant le spectre à  $86 K$ . Dans notre dernière étude<sup>30)</sup> nous avons supposé  $\nu_c$  saturé vers  $50 \text{ cm}^{-1}$  à basse température. Il apparaît que Gao et al.<sup>30)</sup> et Renk et al.<sup>73)</sup> sont

arrivés à la même conclusion très différente de celle de Bonn et al.<sup>11)</sup> qui par une expérimentation en microondes ont vu que la fréquence de collisions décroît très rapidement avec la température. La géométrie de l'échantillon est différente suivant que l'expérimentation se rapporte à la transmission de l'IR lointain (couche mince d'épaisseur  $300 \text{ \AA}$ ) ou à des microondes (un cube de quelques  $mm$  de côté). Rappelons que  $\nu_c = 50 \text{ cm}^{-1}$  correspond à un parcours libre moyen,  $l \approx 211 \text{ \AA}$  pour les électrons libres, qui est comparable à l'épaisseur de l'échantillon dans l'expérimentation en IR lointain.

La figure IV-33 montre  $n$  et  $k$  vs  $\nu$ . La figure IV-34 montre  $\sigma_g'$  et  $\sigma_g''$  vs  $\nu$  ainsi que la partie réelle de la conductivité montrée par Schlesinger et al.<sup>10)</sup> avec la réflexion et Kramers-Kronig. La courbe de  $\sigma_g'$  n'est pas très différente de celle de Gao et al.<sup>31)</sup> sauf en ce qui concerne la magnitude.

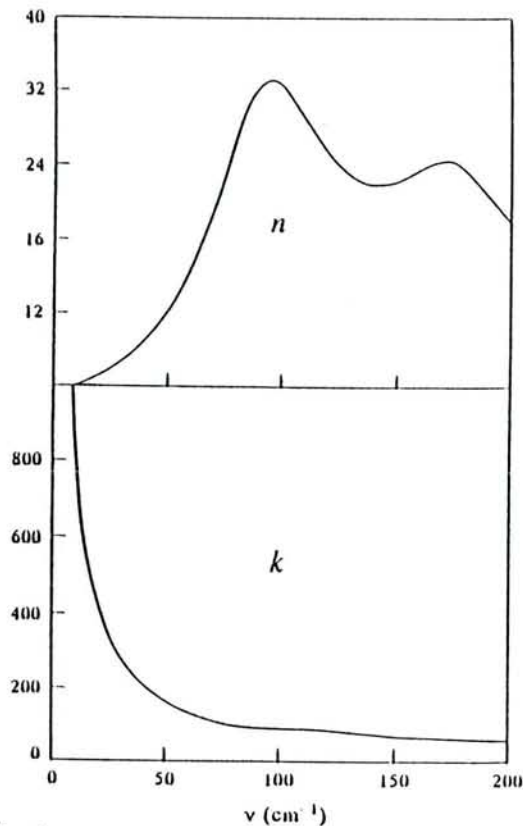


Fig. IV-33. Constantes optiques  $n$  et  $k$  de GdBaCuO idéal considéré avec notre modèle à 10 K.

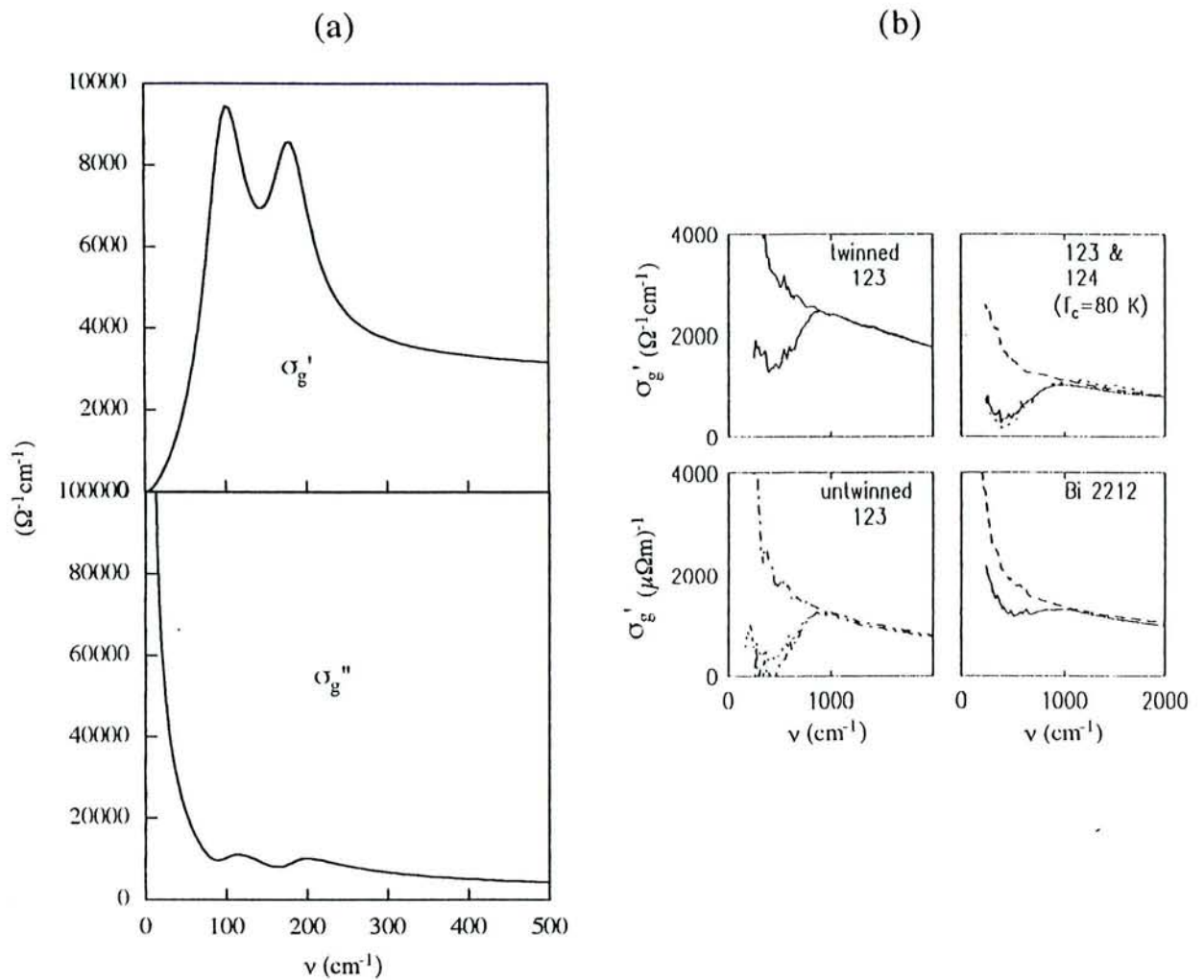


Fig. IV-34. (a) Conductivité optique  $\sigma_g = \sigma_g' + j\sigma_g''$  de GdBaCuO idéal à 10 K.

(b) Partie réelle de conductivité optique dans les phases normale et supraconductrice par Schlesinger et al.<sup>10)</sup>

La figure IV-35 donne l'absorptivité vs  $\nu$  sur GdBaCuO (trait continu) et sur YBaCuO de qualité (trait pointillé) décrite dans la dernière section. L'absorptivité dans le cuivre est d'environ  $10^{-3}$  pour  $\nu = 50 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\theta = 4 \text{ K}$ ; elle est semblable à celle du GdBaCuO idéal.

Dans le cas du cuivre, l'absorptivité diminue lentement à basse température, mais, dans le cas du supraconducteur à haute  $\theta_c$ , elle diminue très rapidement, comme  $\nu^2$  d'après certains auteurs<sup>73)</sup>, plus rapidement peut-être que dans notre modèle où les pertes en microondes sont dues surtout au petit nombre de quasiparticules autorisé par la loi en  $(\theta/\theta_c)^4$  ou mieux (chapitre V) par une loi en  $(\theta/\theta_c)^{1.5}$  qui en laisse un peu plus à basse température.

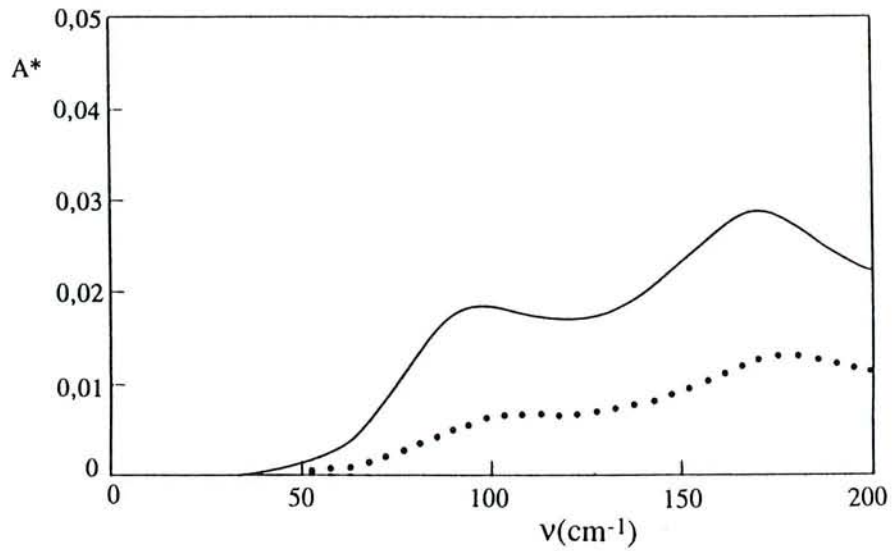


Fig. IV-35 Absorptivité  $A^*$  de GdBaCuO massif idéal à 10 K et YBaCuO idéal considéré dans la dernière section.

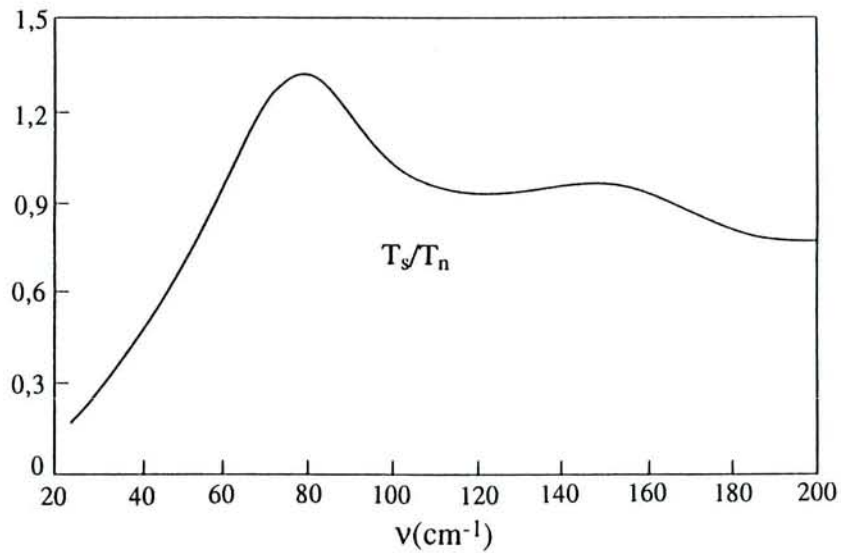


Fig. IV-36. Rapport  $\tau = T_s/T_n$  de la transmission  $T_s$  de la couche de GdBaCuO dans l'état supraconducteur et la transmission  $T_n$  dans l'état normal à 10 K, en supposant  $\nu_c = 50 \text{ cm}^{-1}$  et les mêmes forces des oscillateurs IR moyen dans les deux phases.



Les nouveaux supraconducteurs ont des applications potentielles pour  $\nu < 50 \text{ cm}^{-1}$  à 4 K ou même à 70 K où la résistivité de surface est quatre fois plus petite que celle du cuivre pour  $\nu = 3 \text{ cm}^{-1}$ .

Notre modèle phénoménologique, s'il est adéquat, serait une bonne méthode pour l'étude de la contribution des électrons supraconducteurs (paires de Cooper) et des électrons normaux (quasi-particules) à la transmission à 10 K. Ce modèle permet non seulement le calcul de la transmission de GdBaCuO à l'état supraconducteur isolé, à 10 K, mais encore la transmission du GdBaCuO idéal à l'état non supraconducteur. La différence est due au fait que la fréquence de collision des quasiparticules à 10 K n'est pas négligeable dans notre modèle (e. g.  $\nu_c = 50 \text{ cm}^{-1}$ ). L'accroissement de la force de l'oscillateur IR moyen pour  $\theta < \theta_c$  était observée dans l'état supraconducteur. La figure IV-36 représente le rapport  $\tau$  calculé de la transmission  $T_s$  de l'échantillon isolé à l'état supraconducteur à 10 K, sur la transmission  $T_n$  de l'échantillon idéal à l'état normal, où l'oscillateur d'IR moyen doit avoir une force augmentée dans les deux états. La courbe ressemble à celle observée par Tinkham et al.<sup>3)</sup> pour un supraconducteur classique et elle indique la possibilité d'un gap à  $80 \text{ cm}^{-1}$ . Nous verrons plus loin que, par effet tunnel, il semblerait qu'il y ait en effet un gap de faible fréquence, à côté du gap situé vers  $312 \text{ cm}^{-1}$  (pour  $\theta_c = 90 \text{ K}$ ).

En résumé, dans ce chapitre IV, nous avons montré combien les premiers résultats des mesures IR pouvaient différer d'un auteur à l'autre. Par exemple nous avons relevé des fréquences de plasma variant de  $25000 \text{ cm}^{-1}$  à  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , et des fréquences de collision à 300 K variant de  $7500 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Il semble que peu à peu, les résultats sont devenus plus convergents. Les différences proviennent un peu des échantillons qui peuvent différer beaucoup, mais surtout de l'imprécision des mesures infrarouge. Les efforts technologiques décrits au chapitre II et III, associés à un nouveau cryostat et à un nouveau spectromètre, vont apporter au chapitre V une précision nettement plus grande. On va pouvoir préciser la fréquence de plasma et la fréquence de collision,

mais elles resteront assez proches de ce que nous avons déjà nous-mêmes trouvés dans ce chapitre. Par contre la loi en  $(\theta/\theta_c)^4$  sera remplacée par une loi en  $(\theta/\theta_c)^{1.5}$ .

# CHAPITRE V

## Nouvelles études de transmission de films minces à l'aide d'un interféromètre de Michelson à grilles.

### V-1. Introduction

En 1994 nous avons construit un cryostat pour l'étude de la transmission aux basses températures dans l'IR lointain, avec un nouvel interféromètre à grilles précédemment décrit<sup>74,75</sup>). La précision dans les résultats de transmission croît sensiblement. Notre modèle phénoménologique de supraconducteur à haute  $\theta_c$  est-il encore adapté pour ajuster nos spectres de transmission plus précis ? Pouvons nous trouver une loi convenable pour connaître le nombre de quasiparticules à chaque température à l'état supraconducteur ? Quelle est la limite inférieure de  $\nu_c$  ? Nous décrirons les échantillons de YBaCuO que nous avons utilisés, le spectromètre, les spectres observés et la meilleure adaptation des paramètres de notre modèle phénoménologique pour retrouver les spectres observés. Il se révélera valable pour retrouver la transmission des films minces d'YBaCuO dans l'IR lointain, et aussi leur absorptivité mesurée à 10 GHz pour différentes températures.

### V-2. Expérimentation

#### V-2-1. Echantillons

La croissance des films minces d'YBaCuO a été réalisée sur des lames de MgO à Corbeville<sup>76,77</sup>), à raison d'un dépôt de  $20 \pm 2 \text{ \AA}$  par minute. On a retenu trois échantillons pour cette étude :

n°497, épaisseur du film d'YBaCuO,  $e = 200 \text{ \AA}$ , épaisseur de la lame de MgO :  $e_0 = 530 \text{ }\mu\text{m}$ .

Voir la figure V-4-a :

i) la résistivité en courant continu (dc),  $\rho_0$ , mesurée par la méthode des quatre électrodes est linéaire par rapport à la température au dessus de  $\theta_c = 86 \text{ K}$ . La résistivité est nulle pour  $\theta'_c = 78 \text{ K}$ .

ii)  $\rho_0(300 \text{ K}) = 3,6 \times 10^{-6} \text{ Ohm} \times m$  (ou  $3,6 \times 10^{-4} \text{ Ohm} \times cm$ ). La plupart de nos mesures sont faites sur cet échantillon préparé en décembre 1993.

n°496,  $e = 270 \text{ \AA}$ ;  $e_0 = 530 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $\rho_0(300\text{K}) = 2,6 \times 10^{-6} \text{ Ohm} \times m$ ;  $\theta_c = 87,5 \text{ K}$ ;  $\theta'_c = 80,3 \text{ K}$ . Cet échantillon a été produit en décembre 1993, et paraît légèrement meilleur que le n°497.

n°633,  $e = 250 \text{ \AA}$ ;  $e_0 = 300 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $\rho_0(300\text{K}) = 2,6 \times 10^{-6} \text{ Ohm} \times m$ ;  $\theta'_c = 84,6 \text{ K}$  produit en juin 1994.

Les propriétés électroniques de ces échantillons (en particulier la résistance de surface  $R_s$  aux microondes et  $\theta_c$  très inférieur à  $92 \text{ K}$ ) ne sont pas aussi bonnes que celles des films déposés sur  $\text{LaAlO}_3$ . Cependant les échantillons ont été conservés à l'air sans détérioration pendant plusieurs semaines, et le n°497 a seulement été altéré en juillet 1994 par de l'humidité due à une fuite dans le cryostat.

### V-2-2. Spectromètre

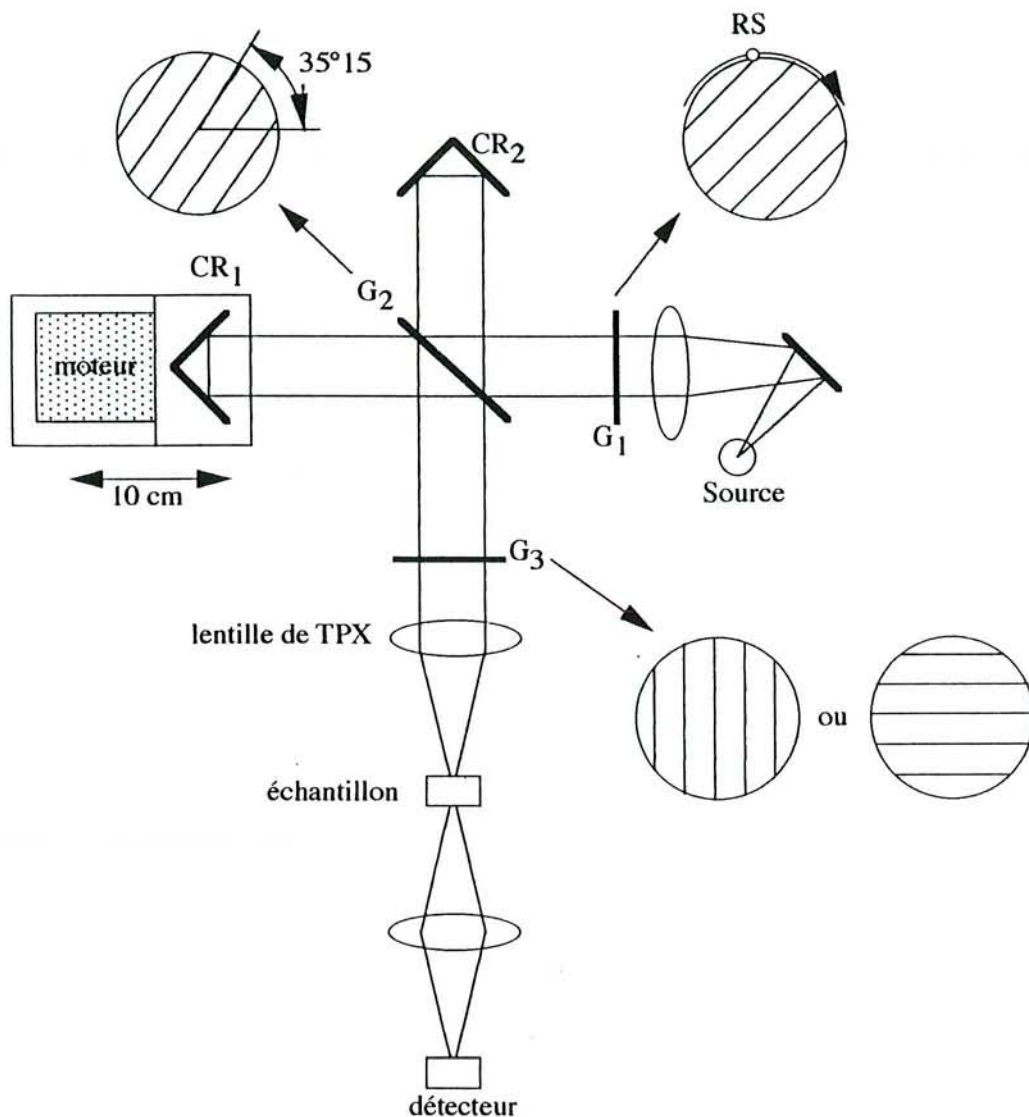
Il y a quelques années, un interféromètre à grilles (figure V-1-a), construit au laboratoire, a constitué une amélioration nette du rapport S/B (signal sur bruit de fond)<sup>74,75</sup> par rapport à l'interféromètre de Michelson utilisé précédemment. Ceci est dû surtout à l'emploi de grilles tournantes ( $G_1$ ), mais aussi à l'emploi de bolomètres au silicium à la place de bolomètres au germanium. Pour  $3 < \nu < 35 \text{ cm}^{-1}$ ,  $NEP (=$



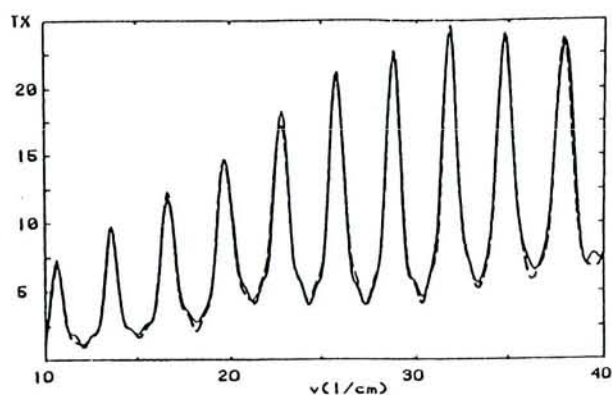
Puissance équivalente de bruit) =  $3,5 \times 10^{-14} \text{ WHz}^{-1/2}$  avec un filtre froid spécial, et pour  $15 < \nu < 300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $NEP = 2,1 \times 10^{-13} \text{ WHz}^{-1/2}$ , avec un filtre froid différent.

Il a fallu adapter un cryostat pour étudier les couches supraconductrices à haute  $\theta_c$  déposées sur des lames de MgO. La lame à étudier est fixée sur un support d'échantillon immergé dans une chambre à hélium gazeux. Un thermomètre à diode de silicium est placé tout près de l'échantillon, fixé au même support, et un autre est fixé sur l'échangeur de température. La température est réglée à  $\pm 0,5 \text{ K}$ . La chambre à hélium a deux fenêtres faites de feuilles de mylar de  $50 \mu\text{m}$  d'épaisseur, fixées aux parois en acier inoxydable avec des anneaux toriques intermédiaires en indium. Il y a malheureusement des fuites après quelques cycles de refroidissement. De plus les films de mylar donnent une bande d'absorption à  $140 \text{ cm}^{-1}$  et bien sûr, des franges d'interférence.

Le support d'échantillon peut être déplacé verticalement pour introduire l'échantillon dans le faisceau de radiations d'IR lointain, ou pour le déplacer afin d'obtenir le signal de référence de la source. Nous obtenons alors successivement un interférogramme avec l'échantillon à l'intérieur, un autre avec l'échantillon à l'extérieur du faisceau, etc. On consacre plus de temps avec l'échantillon à l'intérieur, afin d'obtenir un rapport signal sur bruit de fond S/B suffisant malgré une transmission très faible. On ajoute de nombreux interférogrammes pour augmenter le rapport S/B; on calcule alors la transformée de Fourier pour avoir les spectres d'énergie. Finalement la transmission est donnée par le rapport avec/sans échantillon, pour chaque fréquence choisie. La figure V-1-b représente deux spectres IR lointain de l'échantillon 497 obtenus à trois semaines d'intervalle. La résolution est choisie assez élevée (en choisissant différence de marche assez grande entre les deux bras du Michelson) pour voir les franges d'interférence de la lame de MgO. Les spectres se superposent exactement dans la limite du bruit de fond. Ceci montre d'une part la haute qualité des spectres mais aussi que le vieillissement reste négligeable au delà de trois semaines.



*Fig. V-1-a.* Schéma de l'interféromètre à grilles.



*Fig. V-1-b.* Spectres de transmission, observés en IR très lointain, d'un film d'YBaCuO n°487, d'épaisseur  $e = 200 \text{ \AA}$ , déposé sur une lame de MgO d'épaisseur  $e_0 = 530 \mu\text{m}$ , à  $\theta = 5 \text{ K}$ , enregistrés à 3 semaines d'intervalle.

### V-3. Spectres de transmission observés dans l'IR lointain

#### V-3-1. De 10 à 40 $cm^{-1}$

Nous observons de nombreuses franges en raison de l'épaisseur de la lame de MgO qui est 5 fois plus grande que dans l'étude précédente<sup>35)</sup> du chapitre IV.

La figure V-2-a représente les spectres de l'échantillon 482 à l'état normal, à  $\theta = 290 K$ ; 140 K; 105 K (et aussi à  $\theta = 53 K < \theta_c$ ). La transmission décroît rapidement quand la température est abaissée. Il apparaît spectaculairement aussi que les minima du système d'interférence à  $\theta = 290 K$  correspondent aux maxima pour  $\theta \leq 140 K$ . Nous discutons ce déphasage d'une demie période dans la section V-6-5.

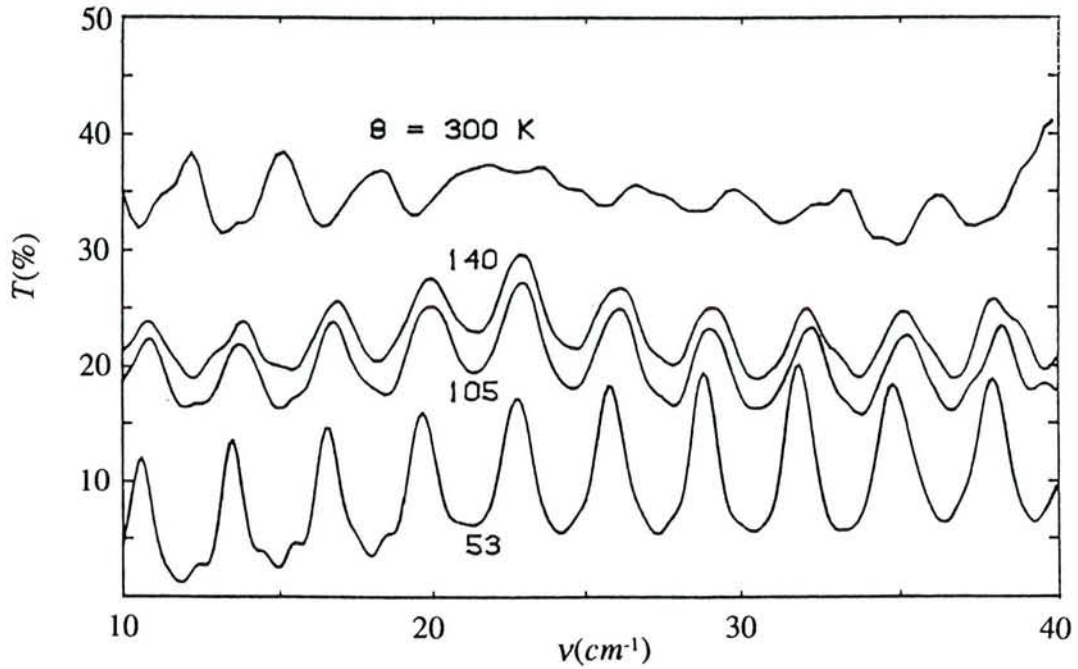
La figure V-2-b montre les spectres à 75 K et 53 K. La transmission décroît à chaque fréquence pendant le refroidissement, mais la décroissance est particulièrement grande pour les plus basses fréquences.

Au minimum correspondant à environ 12  $cm^{-1}$ , la transmission à 53 K, d'environ 0,02, est alors si faible qu'il est difficile de la mesurer avec précision. Pour obtenir une meilleure précision nous devons considérer le maximum le plus proche dans le système d'interférence, situé à 11  $cm^{-1}$ . La transmission observée est de 0,12 et nous savons<sup>29)</sup> que pour avoir le minimum de transmission, nous devons diviser la valeur au maximum par  $n_o^2$ ,  $n_o$  étant l'indice de réfraction de la lame de MgO,  $n_o^2 \approx 9,8^{33}$ ). Cette transmission est égale à celle d'un film d'YBaCuO supposé isolé dans l'espace et de même épaisseur<sup>29)</sup>. Donc  $T(12 \text{ } cm^{-1}; 53 K) \approx 0,12/9,8 \approx 0,013$ .

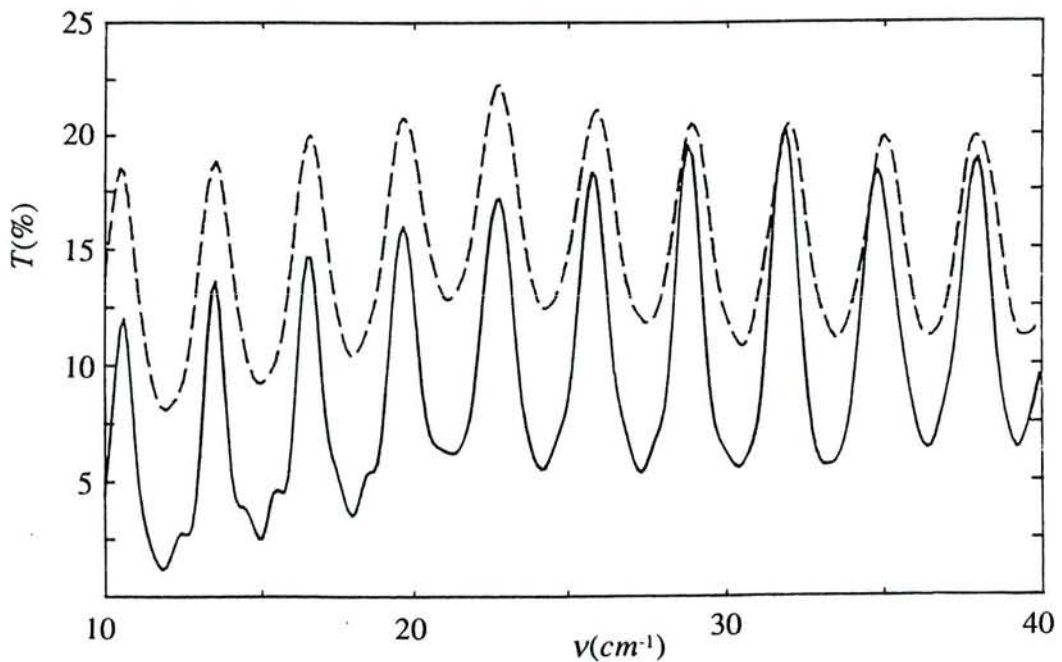
La figure V-2-c donne les spectres à deux températures plus basses  $\theta = 40 K$  et  $\theta = 5 K$ . Vers  $\nu = 10 \text{ } cm^{-1}$ , la transmission décroît encore avec la température. Nous devons considérer les maxima d'interférence pour obtenir une certaine précision, et avec la même méthode que plus haut ; nous obtenons par exemple  $T(12 \text{ } cm^{-1}; 40 K) \approx 0,09/9,8 \approx 0,009$ , et  $T(12 \text{ } cm^{-1}; 4 K) \approx 0,007$ . La méthode d'interférence qui utilise le maximum est nécessaire dans l'IR très lointain vers 10  $cm^{-1}$ , pour voir une variation



nette entre 53 K, 40 K et 4 K. Vers  $23 \text{ cm}^{-1}$ , la transmission ne change pas au refroidissement de 40 K à 4 K, et au dessus de  $23 \text{ cm}^{-1}$  il y a une transmission nettement plus élevée à 4 K. Ces résultats n'ont pas pu être trouvés avec le grand espacement des franges d'interférence dans l'étude précédente (Chapitre IV).

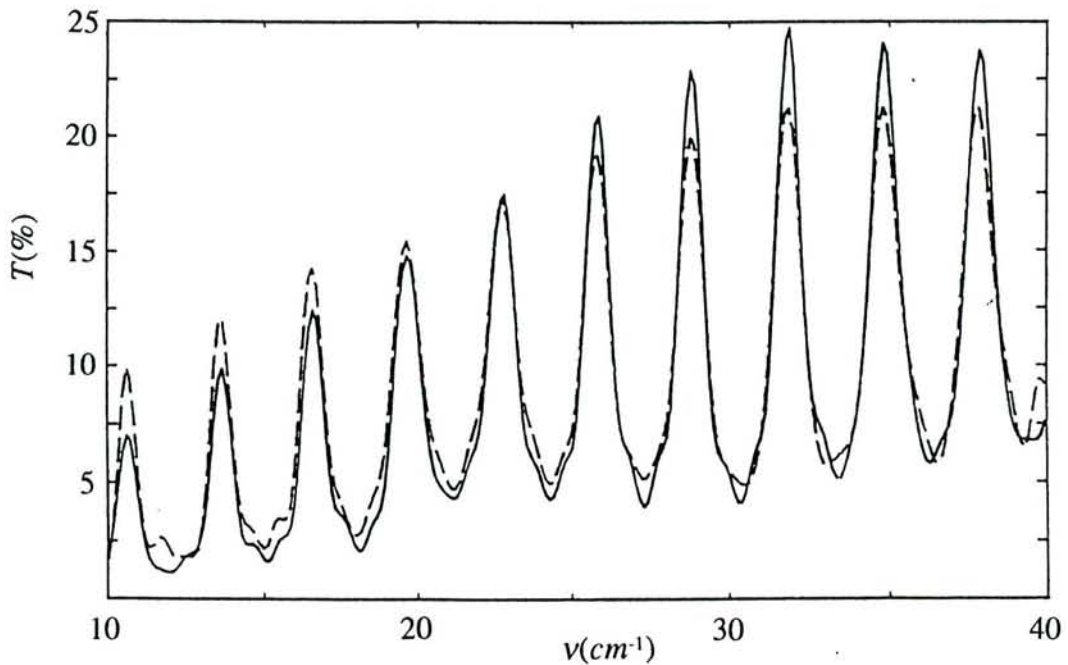


*Fig. V-2-a.* Spectres observés dans l'IR très lointain. a)  $\theta = 300 \text{ K}$ ;  $140 \text{ K}$ ;  $105 \text{ K}$  et  $53 \text{ K}$ .



*Fig. V-2-b.* Spectres observés dans l'IR très lointain. b)  $\theta = 75 \text{ K}$  (tirets) et  $\theta = 53 \text{ K}$  (trait plein).

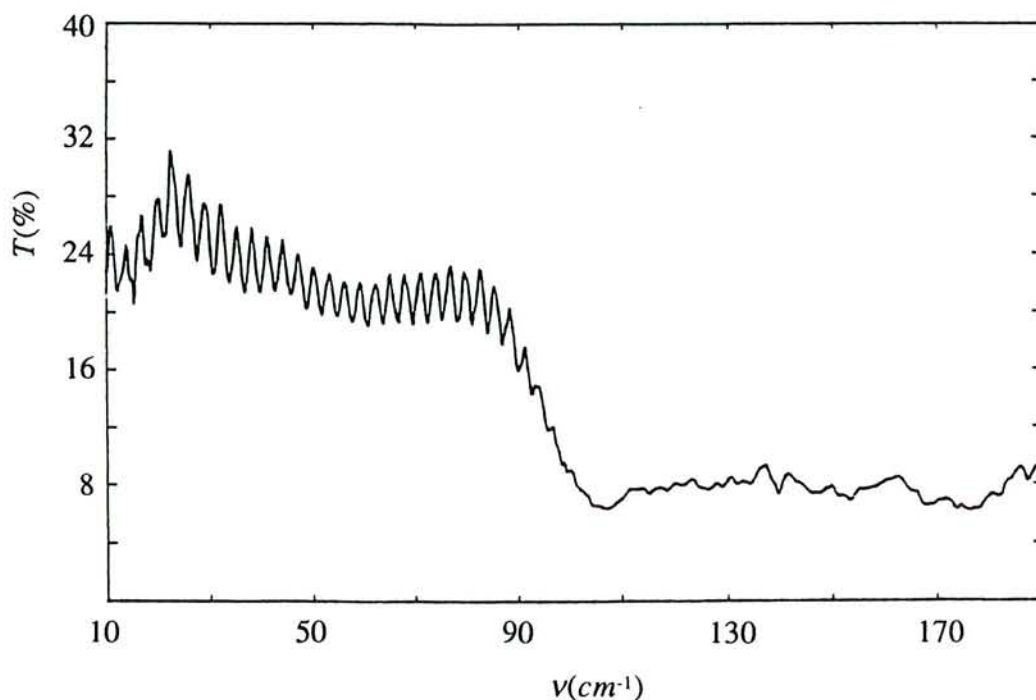




*Fig. V-2-c.* Spectres observés dans l'IR très lointain. c)  $\theta = 40\text{ K}$  (tirets) et  $\theta = 5\text{ K}$  (trait plein); la décroissance de la transmission est importante pour  $\nu = 11\text{ cm}^{-1}$  quand la température décroît, mais au delà de  $23\text{ cm}^{-1}$  la transmission croît.

### V-3-2. De 10 à 200 $\text{cm}^{-1}$

La lame de MgO étant plus épaisse que dans le chapitre IV,  $530\ \mu\text{m}$  au lieu de  $92\ \mu\text{m}$ , la transmission est très faible vers  $105\text{ cm}^{-1}$  à  $\theta = 300\text{ K}$ . A  $\theta = 170\text{ K}$ , la transmission est encore basse dans cette région (figure V-3). Nous avons cependant obtenu des résultats à  $300\text{ K}$  et  $170\text{ K}$ . Ceux-ci sont importants pour la détermination des oscillateurs actifs dans l'IR moyen qui donnent une absorptivité générale considérable de  $10$  à  $40\text{ cm}^{-1}$  à toutes températures ; mais heureusement pour les applications à très haute fréquence (VHF), ils donnent une absorptivité tout à fait négligeable à basses températures dans les microondes et seuls les porteurs libres contribuent à l'absorptivité. (Voir plus loin la figure V-11-a).



*Fig. V-3.* Spectre observé sur toute l'étendue de l'IR lointain à  $\theta = 170$  K. La transmission est faible pour  $\nu > 100$   $cm^{-1}$  parce que l'absorption de MgO est encore importante à  $\theta = 170$  K, pour une lame épaisse de  $530 \mu m$ .

#### V-4. Spectres calculés à partir d'un modèle phénoménologique simple

Pour prendre en compte la totalité des réflexions multiples dans la lame de MgO limitée sur un côté par le film d'YBaCuO, nous devons avoir des modèles microscopiques pour MgO et YBaCuO. Pour MgO nous admettons un modèle classique<sup>33</sup>), avec 4 oscillateurs de Lorentz décrits au tableau IV-1. Pour YBaCuO, nous traitons les porteurs libres par le modèle de Drude avec une fréquence de collisions dépendant seulement de la température et non de la fréquence<sup>78</sup>); mais pour expliquer un important fond d'absorptivité dans l'intervalle de 10 à 40  $cm^{-1}$ , et les spectres au delà de 40  $cm^{-1}$ , nous devons considérer plusieurs oscillateurs dans l'IR moyen<sup>35</sup>). Ce traitement implique une dizaine de paramètres, mais ils peuvent être adaptés séparément en considérant successivement l'IR très lointain, l'IR lointain et l'IR moyen.

#### V-4-1. Phase normale ( $\theta > \theta_c$ )

##### V-4-1-1. IR très lointain (10 à 40 $cm^{-1}$ )

Nous avons montré précédemment<sup>30)</sup> que la transmission observée à  $\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$  ne dépend que de l'épaisseur  $e$  du film ( $e = 200 \pm 20 \text{ \AA}$ ), et de la résistivité en courant continu soit  $\rho_0$ . A partir du spectre sous température ambiante nous obtenons  $\rho_0(300 \text{ K}) = 6,8 \times 10^{-6} \text{ Ohm} \times m$  (ou  $6,8 \times 10^{-4} \text{ Ohm} \times cm$ ). Cette valeur est plus grande que la résistivité mesurée par la méthode des quatre points  $\rho_0(300 \text{ K}) = 3,6 \times 10^{-6} \text{ Ohm} \times m$ . Cette valeur relativement grande est nécessaire pour expliquer la transmission importante (35 %) observée pour  $\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$  dans la figure V-2-a. Pour d'autres échantillons on a trouvé que  $\rho_0$ , déterminée à partir de la transmission de l'IR très lointain, était plus petit<sup>30)</sup>, et l'incertitude sur l'épaisseur du film n'est pas suffisante pour apporter une explication. Nous savons que

$$\rho_0 = \frac{1}{2\pi c \epsilon_0} \left( \frac{\nu_c}{\nu_p^2} \right) \quad (V-1)$$

avec

$$\nu_p^2 = \frac{Nq_e^2}{m\epsilon_0} \left( \frac{1}{2\pi c} \right)^2 \quad (V-2)$$

$N$  est le nombre des porteurs libres,  $q_e$  leur charge individuelle,  $m$  leur masse individuelle et  $\nu_c$  leur fréquence de collisions.

Ainsi, à partir de la spectroscopie en IR lointain, nous avons obtenu le rapport

$$\left( \frac{\nu_c}{\nu_p^2} \right).$$

Pour ajuster les spectres au delà de  $10 \text{ cm}^{-1}$ , nous devons choisir une valeur convenable de  $\nu_p$  pour chaque température. Alors  $\nu_c$  est donné par (V-1). Nous avons trouvé à nouveau que:

i)  $\nu_p$  calculée à partir de la valeur de la transmission à différentes températures, apparaît ne pas dépendre de la température, et  $\nu_p = 5400 \text{ cm}^{-1}$ , valeur plus petite que

celles observées pour un milieu semi-infini monocristallin, mais assez grande pour un échantillon aussi mince.

ii)  $\rho_0(\theta)$  dépend linéairement de  $\theta$  (figure V-4-a). Par conséquent  $\nu_c(\theta)$  est aussi une fonction linéaire de  $\theta$  (figure V-4-a, courbe en trait plein).

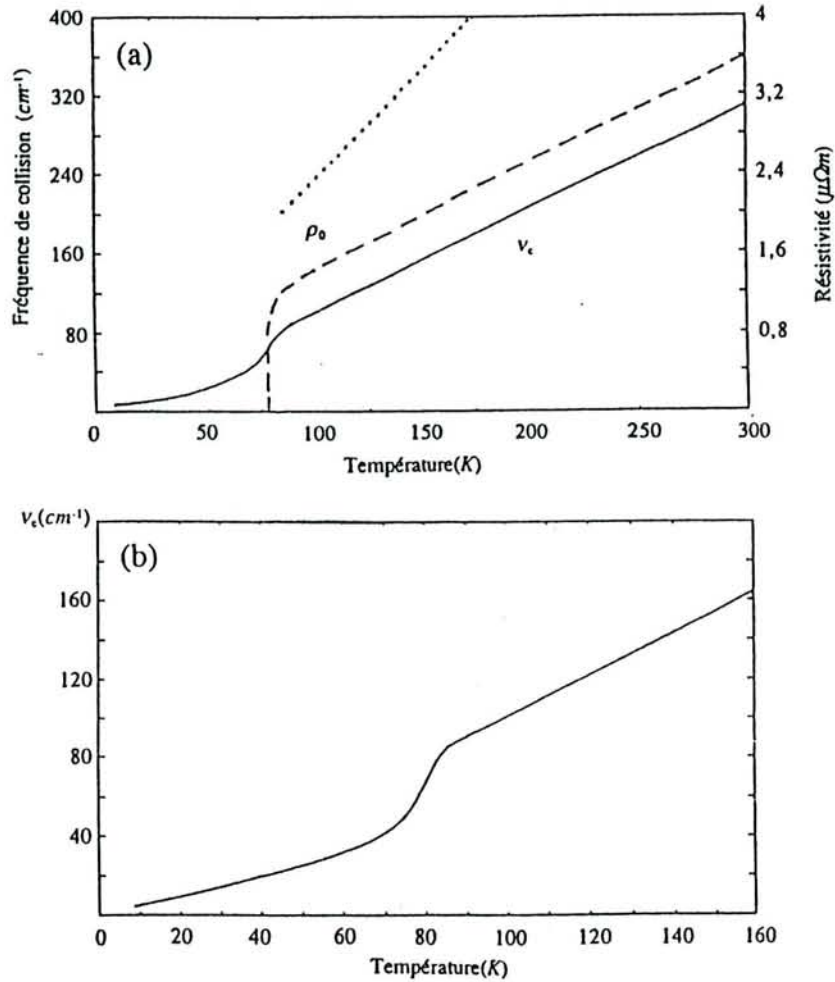


Fig. V-4. a) La résistivité  $\rho_0$  en courant continu, mesurée par la méthode des 4 points (en tirets), est linéaire en  $\theta$ . Quand elle est tirée de la transmission en IR très lointain à  $\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$  (en pointillé), elle est aussi linéaire, mais plus élevée. La fréquence de plasma est indépendante de  $\theta$ , donc  $\nu_c$  est une fonction linéaire de  $\theta$ , à l'état normal (trait plein déduit des résultats en IR très lointain). Pour  $\theta < \theta_c$  la fréquence de collisions des quasiparticules décroît rapidement ( $\nu_c = 55 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\theta = 75 \text{ K}$ ,  $\nu_c = 34 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\theta = 53 \text{ K}$ ,  $\nu_c = 21 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\theta = 40 \text{ K}$ ), et probablement environ  $5 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\theta = 17 \text{ K}$ .  
 b) Fréquence de collisions à basses températures (agrandissement).



#### V-4-1-2. IR lointain total (10 à 200 $cm^{-1}$ )

Pour ajuster les spectres au delà de 40  $cm^{-1}$  nous avons été conduits à introduire 4 oscillateurs actifs en IR (tableau V-2), à 361, 180, 110 et 45  $cm^{-1}$ . Le dernier donne une bande relativement étroite qui n'a pas été vue précédemment dans  $YBaCuO^{35,79}$ . Nous devons vérifier à nouveau que la bande n'est pas due à MgO. La force des oscillateurs  $\nu_2$  et  $\nu_3$  est négligeable dans la phase normale.

#### V-4-2. Phase supraconductrice ( $\theta < \theta_c$ )

##### V-4-2-1. IR très lointain (10 à 40 $cm^{-1}$ )

Le spectre de transmission pour  $\theta = 5 K$ , a d'abord été calculé en prenant une fréquence de plasma,  $\nu_p = 5400 cm^{-1}$  et en posant  $\nu_c = 0$ . L'ajustement a été amélioré comme suit :

i) en admettant une couche de surface de 30 Å d'épaisseur, dépourvue de porteurs libres<sup>35</sup>), un peu plus épaisse que recommandé en référence (80), c'est à dire 5 Å par mois après fabrication.

ii) en admettant un petit nombre de quasiparticules  $N_n$ , avec

$$N_n = N \left( \frac{\theta}{\theta_c} \right)^{1,5}, \quad (V-3)$$

$\theta_c$  étant la température où la transition commence tout juste, par exemple  $\theta_c = 86 K$  pour l'échantillon n°497; le nombre total de charges libres,  $N$ , est supposé indépendant de la température comme le suggère le fait que  $\nu_p$  est indépendant de la température dans la phase normale.

Cela donne un nombre de porteurs libres dissipatifs petit pour  $\theta = 5 K$  et une faible fréquence de plasma pour ces porteurs :

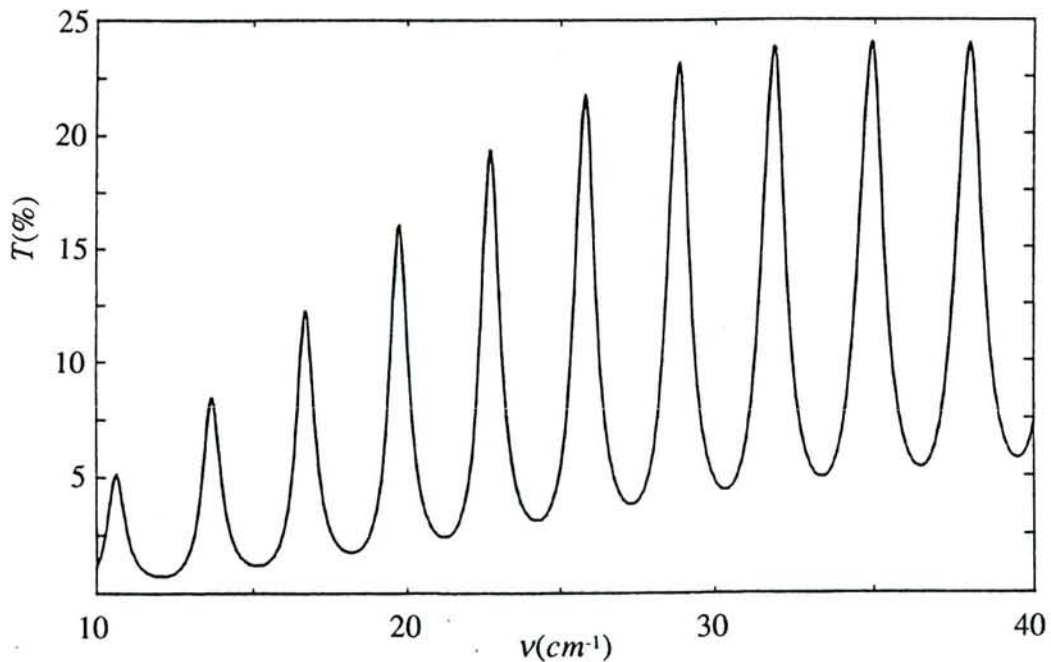
$$\nu_{pn}^2 = \frac{N_n q_e^2}{m \epsilon_0}.$$

Nous trouvons

$$N_n(5K) = N \times 3,4 \cdot 10^{-3},$$

$\nu_{pn} = 640 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{ps} = 5360 \text{ cm}^{-1}$  pour les porteurs libres supraconducteurs. En admettant une fréquence de collisions  $\nu_c = 30 \text{ cm}^{-1}$  pour les porteurs normaux, nous obtenons la figure V-5 en parfait accord avec la figure V-1, sauf peut-être pour le premier maximum.

La figure V-6 donne le spectre calculé pour  $\theta = 53 \text{ K}$  en supposant successivement la loi en  $\theta^{1.5}$  (en trait plein), donnée par l'équation (V-3), et une loi en  $\theta'$  qui donne un plus petit nombre de quasiparticules et une plus petite fréquence de plasma pour ces porteurs (figure V-7), à toute température (sauf  $\theta = 0$  et  $\theta = \theta_c$ ). En revenant à la figure V-2-b, on voit clairement que l'accord avec l'expérience est meilleur avec la loi en  $\theta^{1.5}$ .



*Fig. V-5.* Spectre calculé pour  $\theta = 5 \text{ K}$ , en supposant une couche superficielle de  $30 \text{ \AA}$  et un petit nombre de quasi-particules avec  $\nu_c = 7 \text{ cm}^{-1}$ . Ce nombre est donné par une loi en  $\theta^{1.5}$ . L'accord avec l'observation est tout à fait bon.

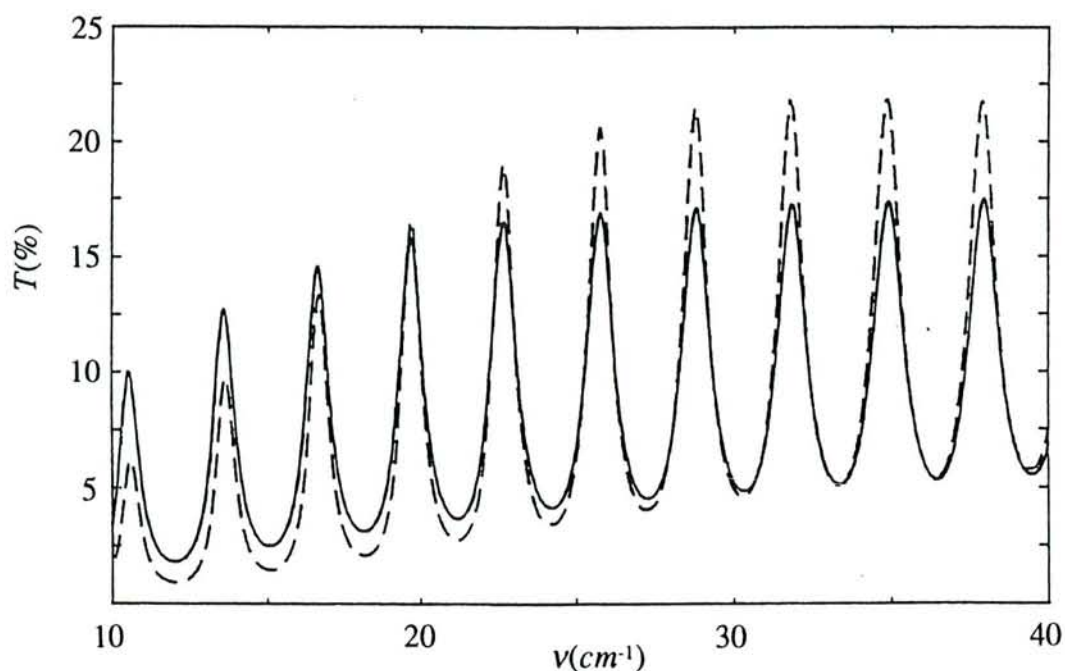


Fig. V-6. Spectre calculé pour  $\theta = 53 K$ , en admettant: i) loi en  $\theta^{1.5}$  (trait plein) ou ii) loi en  $\theta^1$  (en tireté). L'accord avec l'observation (figure V-2-b) est meilleur avec la loi en  $\theta^{1.5}$ .

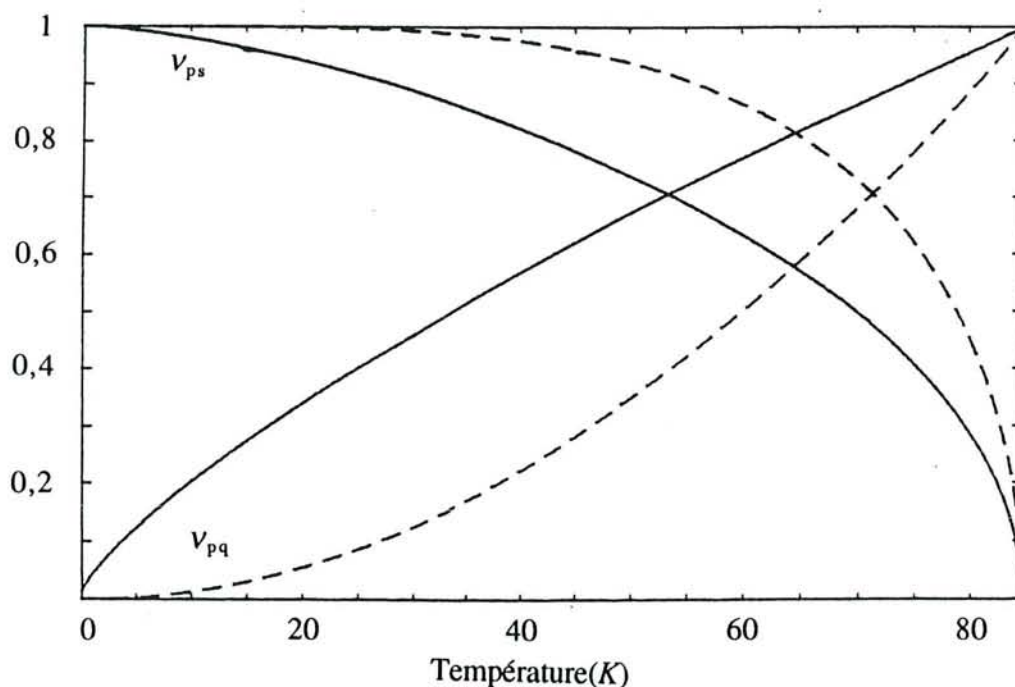
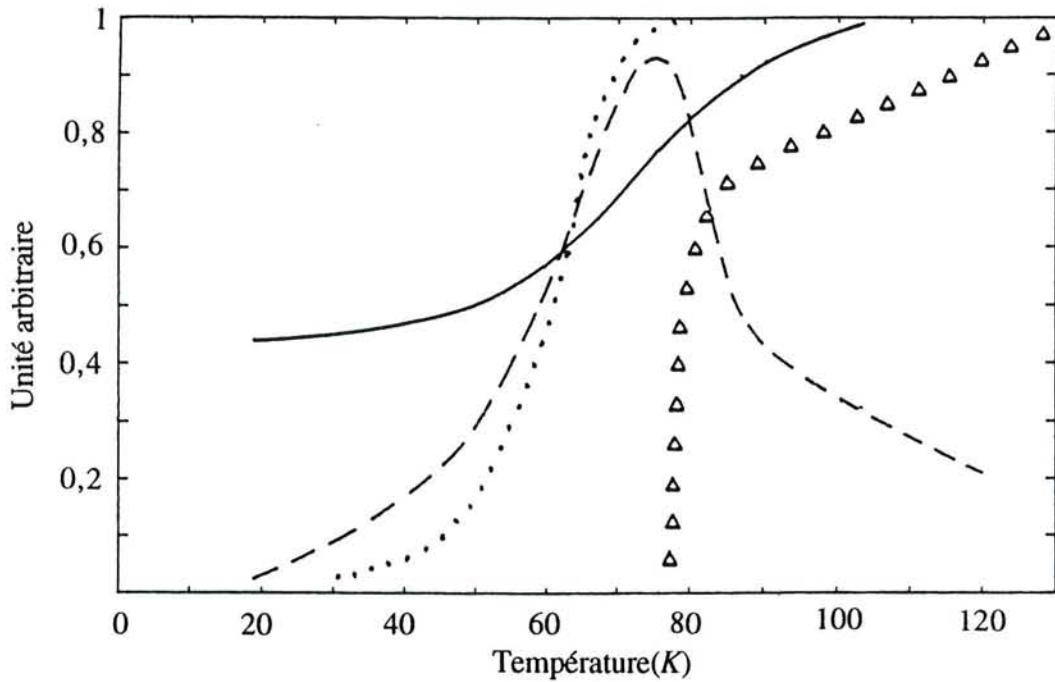


Fig. V-7. Fréquence plasma  $\nu_{pn}$  des porteurs libres visqueux (quasiparticules) et des porteurs libres supraconducteurs  $\nu_{ps}$ , en fonction de la température en supposant : i) loi en  $\theta^{1.5}$  (trait plein), ii) loi en  $\theta^1$  (tireté). La loi en  $\theta^{1.5}$  donne plus d'électrons dissipatifs à toutes températures (sauf  $\theta = 0$  et  $\theta = \theta_c = 86 K$ ).

Enfin remarquons (figure V-8) que la température  $\theta = 86 K$ , à laquelle la résistivité commence son évanescence, est proche de la température à laquelle la transmission en IR lointain présente aussi un début d'accélération de la décroissance ; mais la susceptibilité diamagnétique survient seulement à  $78 K$  où  $\rho_0$  devient négligeable et où la pente de décroissance de la transmission de l'IR lointain est maximale.



*Fig. V-8.* Pour l'échantillon n°487: résistivité en courant continu  $\rho_0$  ( $\Delta\Delta\Delta\Delta$ ), susceptibilité diamagnétique  $\chi$  ( $\bullet\bullet\bullet\bullet$ ). Transmission en IR très lointain  $T$  (—) et sa dérivée  $T'$  (- - -) en fonction de la température. i) la chute de  $\rho_0$  et de  $T$  a lieu sensiblement à la même température  $\theta_c = 86 K$ . ii) la susceptibilité diamagnétique commence presque à la même température  $\theta'_c = 78 K$ , où  $\rho_0$  est nul et  $T'$  maximum.



Tableau V-2. Paramètres d'oscillateur du YBaCuO, ( $\nu'_p = 5263 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_\infty = 3,8$ ).

| $\theta(K)$ | paramètres              | Oscillateur |      |      |       |
|-------------|-------------------------|-------------|------|------|-------|
|             |                         | 1           | 2    | 3    | 4     |
| 300         | $\nu_i(\text{cm}^{-1})$ | 45          |      |      | 361   |
|             | $\nu'_i$                | 710         | 0    | 0    | 8000  |
|             | $\gamma_i$              | 23          |      |      | 2000  |
| 5           | $\nu_i(\text{cm}^{-1})$ | 45          | 110  | 180  | 361   |
|             | $\nu'_i$                | 4300        | 2650 | 1800 | 14000 |
|             | $\gamma_i$              | 77          | 66   | 60   | 2000  |

V-4-2-2. IR lointain total (10 à 200  $\text{cm}^{-1}$ )

La figure V-9 donne les spectres calculés à  $\theta = 75 \text{ K}$  avec la même hypothèse. Nous conservons les quatre oscillateurs actifs à l'IR considérés à la température ambiante, mais nous devons augmenter la force de l'oscillateur  $\nu_1$  et ne plus négliger complètement les oscillateurs  $\nu_2$  et  $\nu_3$  si  $\theta < \theta_c$  (tableau V-2).

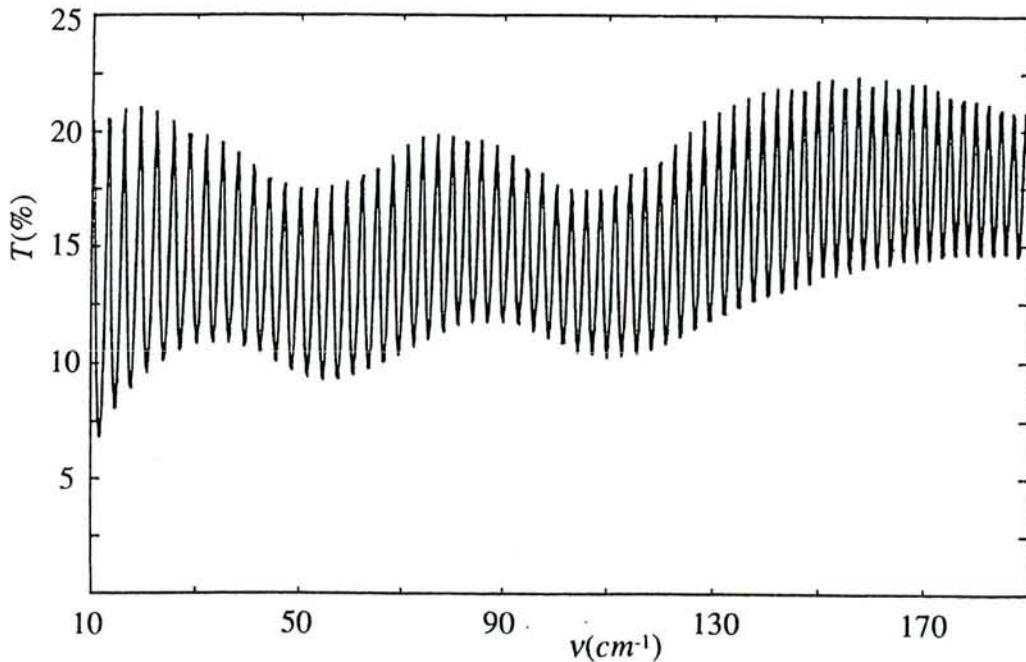


Fig. V-9. Spectre calculé dans toute la bande IR lointain pour  $\theta = 75 \text{ K}$ , avec  $\nu'_p = 5263 \text{ cm}^{-1}$  et les oscillateurs en IR moyen du tableau V-2.

## V-5. Conductivité dynamique, constante diélectrique et indice de réfraction calculés à partir du modèle

Ces propriétés sont primordiales, en particulier dans l'étude de l'absorptivité, de la réflectivité et de la transmission. Les calculs, effectués dans les microondes et l'IR, seront publiés séparément. Ces propriétés sont cependant utilisées au chapitre suivant pour illustrer certaines applications : l'origine de l'absorptivité microondes, et la possibilité d'emploi d'YBaCuO comme revêtement remarquable pour les interféromètres de Fabry-Perot (FP) en IR lointain<sup>81</sup>).

## V-6. Applications

### V-6-1. Résistance de surface dans les microondes et l'IR lointain

La résistance de surface peut être mesurée dans les microondes<sup>76,77</sup>). La figure V-10-a donne la résistance de surface  $R^*$ , et l'absorptivité  $A^*$  en fonction de la température  $\theta$  pour  $f = 10 \text{ GHz}$  ( $\nu = 0,33 \text{ cm}^{-1}$ ), mesurées à Corbeville sur l'échantillon n°496 préparé en même temps que le n°497, avec les corrections pour obtenir les valeurs correspondant à l'échantillon semi-infini.

Ces valeurs sont très petites (environ  $10^{-6}$  pour  $A^*$ , à  $\theta = 17 \text{ K}$ ), plus petites que celles habituellement données dans la littérature<sup>82-84</sup>) pour des films semblables formés sur MgO ; mais elles sont plus grandes que pour les films déposés sur  $\text{LaAlO}_3$ , ou pour des monocristaux pour lesquels des valeurs de l'ordre de  $10^{-8}$  ont été annoncées par Hardy<sup>11</sup>), mais à  $f = 2 \text{ GHz}$  (et ce qui est moins important puisque  $A^*$  atteint un palier, à une température plus basse,  $1,2 \text{ K}$  au lieu de  $17 \text{ K}$ ).

Alors, à partir de notre modèle phénoménologique à deux fluides correspondant aux spectres IR très lointain, nous pouvons obtenir  $n$  et  $k$  sur la totalité de la bande des microondes et de l'IR. A partir des valeurs de  $n$  et  $k$  décrites plus haut pour l'échantillon n°497 il est possible d'obtenir la résistance de surface  $R^*$ , et l'absorptivité  $A^*$  pour un échantillon semi-infini d'YBaCuO :

$$A^* = 1 - R^* ; A^* = \frac{4n}{k^2 + (n-1)^2} \quad (\text{V-4})$$

soit

$$A^* \approx \frac{4n}{k^2} \quad (\text{V-4'})$$

$$R_s^* = \frac{Z_0}{4} A^*$$

soit

$$R_s^* \approx 94,2 A^* \quad (\text{V-5})$$

avec  $Z_0$  = impédance du vide.

Les points noirs de la figure V-10-a indiquent les valeurs de  $A^*$  calculées avec notre modèle pour  $\theta = 17, 40, 53, 70$  et  $74 K$  en bon accord avec les mesures en microondes.

Pour être plus précis, il est possible d'évaluer l'imprécision des mesures de  $\nu_c$  en IR très lointain, en modifiant  $\nu_c$  jusqu'à ce que la transmission soit modifiée d'une quantité plus grande que le bruit de fond (voir figure V-10-b pour  $\theta = 75 K$ ). De cette manière nous pouvons donner une idée sur l'imprécision à différentes températures :

$$\begin{aligned} \theta = 75K, \nu_c &= 65 \pm 15 \text{cm}^{-1} \\ \theta = 53K, \nu_c &= 30 \pm 15 \text{cm}^{-1} \\ \theta = 40K, \nu_c &= 30 \pm 15 \text{cm}^{-1} \\ \theta = 5K, \nu_c &= 30 \pm 28 \text{cm}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{V-6})$$

La précision peut aussi être évaluée pour les valeurs de  $\nu_c$  obtenues à partir des mesures d'absorptivité à  $\nu_c = 0,33 \text{ cm}^{-1}$  (voir figure V-10-a) dans les microondes:

$$\begin{aligned} \theta = 75K, \nu_c &= 60 \pm 15 \text{cm}^{-1} \\ \theta = 53K, \nu_c &= 34 \pm 15 \text{cm}^{-1} \\ \theta = 40K, \nu_c &= 21 \pm 5 \text{cm}^{-1} \\ \theta = 17K, \nu_c &= 4 \pm 3 \text{cm}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{V-7})$$

En admettant que les échantillon n°476 et n°477 ont les mêmes fréquences de collisions, en comparant (V-6) et (V-7), nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned}
 \theta &= 75K, \nu_c = 55cm^{-1} \\
 \theta &= 53K, \nu_c = 34cm^{-1} \\
 \theta &= 40K, \nu_c = 21cm^{-1} \\
 \theta &= 17K, \nu_c = 5cm^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{V-8}$$

Nous retrouvons ces valeurs sur la figure V-4-b pour  $\theta < \theta_c$ .

La figure V-11 représente l'absorptivité calculée à  $\theta = 10 K$  en fonction de la fréquence.

a) L'absorptivité dans l'IR lointain en prenant  $\nu_c = 30 cm^{-1}$  est beaucoup plus élevée quand tous les oscillateurs IR moyen sont pris en compte (trait tireté), que s'ils sont négligés (trait plein). Dans les microondes leur contribution est vraiment négligeable.

b) Tous les oscillateurs d'IR moyen sont négligés. On voit que, en faisant  $\nu_c > 10 cm^{-1}$ , l'absorptivité décroît pour de petites fréquences ( $\nu < 10 cm^{-1}$ ), mais  $A^*$  croît pour de grandes fréquences ( $\nu > 80 cm^{-1}$ ). Cela résulte de l'expression de  $\varepsilon''$  qui est approximativement proportionnel à  $A^*$ ,

$$\varepsilon'' = 2nk = \frac{\nu_p^2 \nu_c}{\nu(\nu_c^2 + \nu^2)}$$

pour  $\nu$  constant,  $\varepsilon''$  est maximum pour  $\nu_c = \sqrt{40,68}$ .



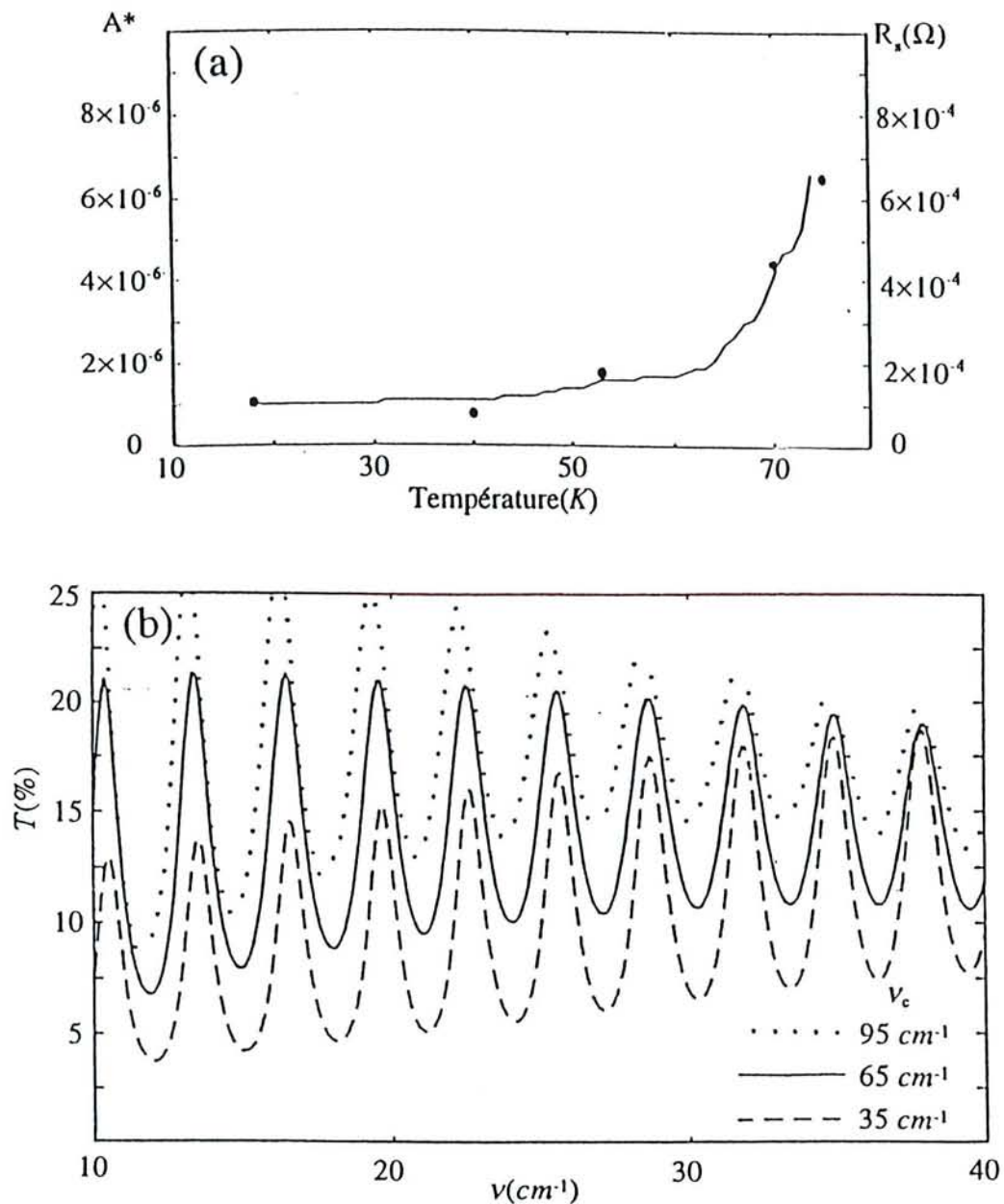
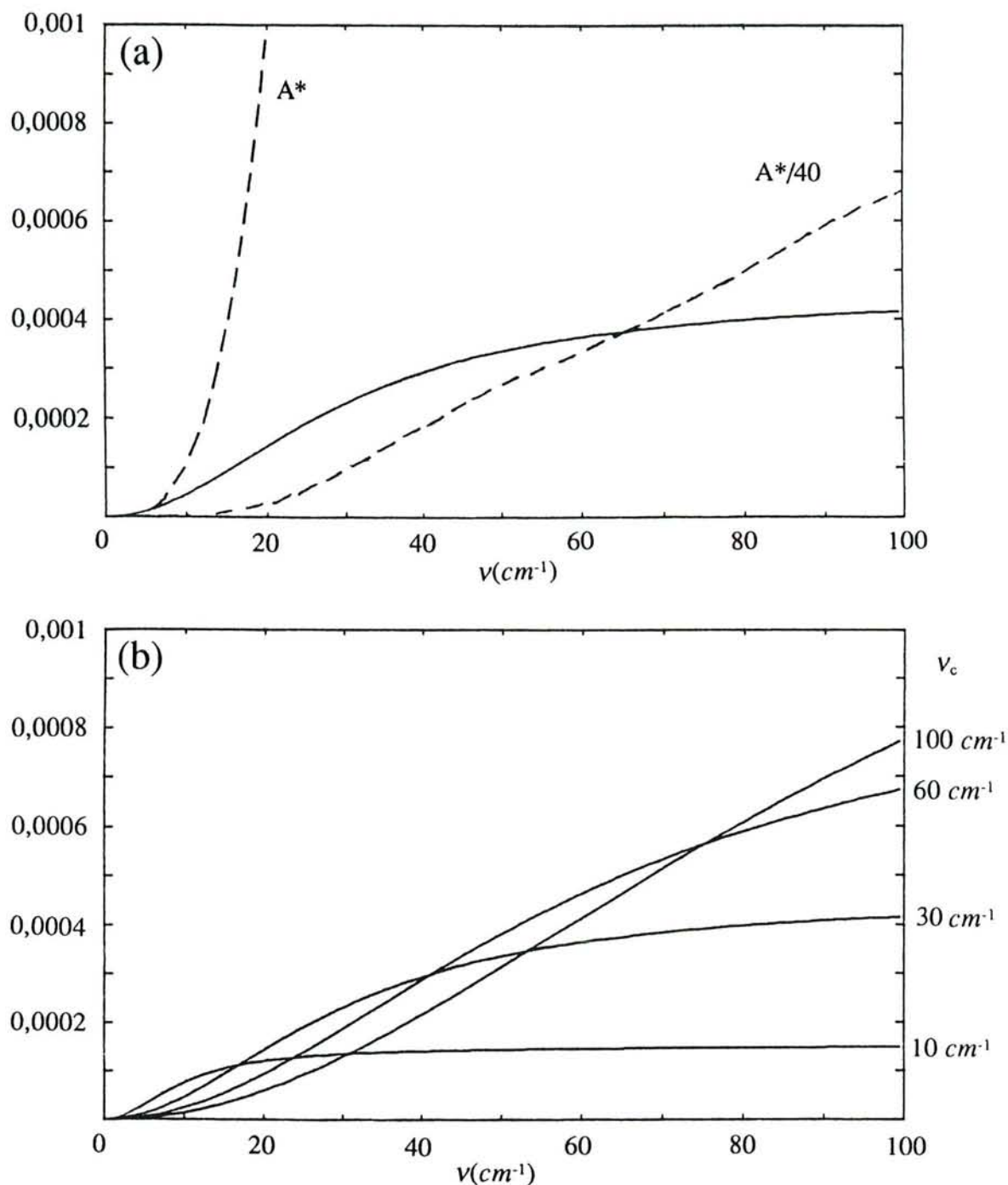


Fig. V-10. a) Absorptivité  $A^*$  mesurée sur l'échantillon n°476 pour  $f = 10$  GHz ( $\nu = 0,33$   $cm^{-1}$ ), en fonction de la température (trait plein), et calculée (cercles noirs) à certaines températures pour l'échantillon n°497 à partir du modèle ci-dessus et  $\nu_c$  donné par la figure V-4-b.

b) A  $\theta = 75$  K, le spectre de transmission en IR très lointain est bien adapté avec  $\nu_c = 65$   $cm^{-1}$  (trait continu). On voit qu'avec une valeur plus basse  $\nu_c = 35$   $cm^{-1}$  (tireté) suggérée par les résultats en microondes, le spectre est très différent. On voit aussi que  $\nu_c = 95$   $cm^{-1}$  (en pointillé) donne une valeur trop élevée. Les spectres de transmission en IR très lointain sont de bons tests pour adapter  $\nu_c$  aux températures proches de  $75$  K.



**Fig. V-11.** Absorptivité  $A^*$  calculée à  $\theta = 10 \text{ K}$  en fonction de la fréquence. a) Avec  $\nu_c = 2 \text{ cm}^{-1}$ , quand les oscillateurs IR sont pris en compte (trait tireté), ou non (trait plein). b) Pour différentes valeurs de la fréquence de collision  $\nu_c$ , quand les oscillateurs IR sont négligés. Pour  $\nu < 10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A^*$  est décroissant quand  $\nu_c$  croît de  $\nu_c = 10$  à  $\nu_c = 100 \text{ cm}^{-1}$ . Pour  $\nu > 80 \text{ cm}^{-1}$ , la prédiction est inversée.

Rappel :  $A^* \approx 4n/k^2$ ,  $k \approx 3000$  est presque indépendant de  $\nu_c$ , et  $\epsilon'' = 2nk = \nu_p^2 \nu_c / \nu (\nu_c^2 + \nu^2)$ .

## V-6-2. Revêtement à faibles pertes pour interféromètres de Fabry-Perot (FP) fonctionnant dans l'IR lointain

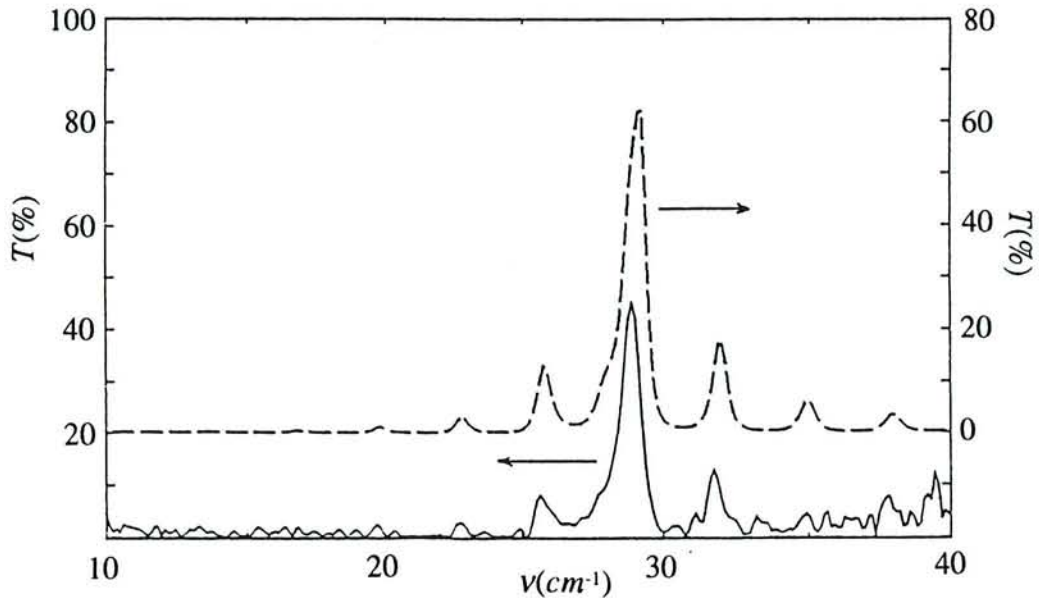
Comme nous disposons d'un modèle acceptable pour YBaCuO et MgO, il est facile de calculer la transmission, à  $\theta = 5 \text{ K}$ , d'un FP constitué par deux lames de MgO de  $e_0 = 500 \mu\text{m}$  parallèles et recouvertes sur leurs faces intérieures d'un film de  $e = 200 \text{ \AA}$ . La figure V-12 représente la transmission calculée, pour une distance  $e'' = 166 \mu\text{m}$  entre les deux revêtements. La transmission atteint un maximum de 65 % et la largeur à mi-hauteur est de  $0,85 \text{ cm}^{-1}$ , donc une finesse  $F = 35$ .

Nous avons pu construire ce FP en divisant l'échantillon n°497 en deux morceaux, et en interposant deux cales d'épaisseur en verre ( $e = 166 \mu\text{m}$ ) entre les revêtements réflecteurs. La figure V-12 (trait plein) représente le spectre observé. Le maximum de transmission est de 45 %, et la finesse  $F = 30$  est très proche de la valeur calculée. Les maxima secondaires observés sont aussi en bon accord avec les calculs, ils sont dus aux interférences additionnelles à l'intérieur des lames de MgO.

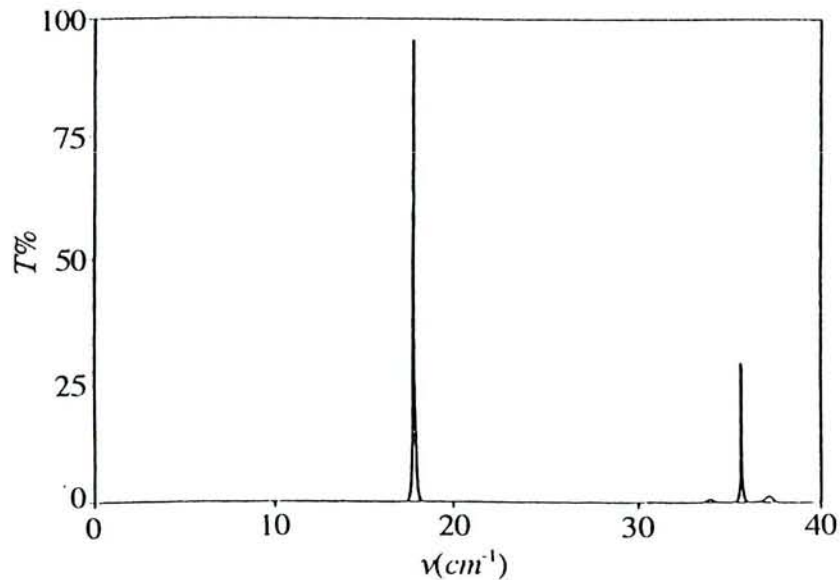
La figure V-13 représente la transmission calculée pour une distance  $e'' = 276,9 \mu\text{m}$  entre les deux revêtement avec un modèle acceptable pour GdBaCuO et MgO. La transmission atteint un maximum de 95 % et une finesse  $F = 230$  à  $17,84 \text{ cm}^{-1}$ .

Ces résultats calculés sont meilleurs que ceux que nous avons observés. Cela ne devrait pas tellement nous surprendre si nous considérons l'impossibilité totale de contrôler ou d'ajuster un bon parallélisme entre les deux miroirs FP, dans cette expérience sommaire mais intéressante.

En conclusion, un FP supraconducteur peut donner une transmission et une finesse aussi bonnes que le meilleur FP classique constitué par des fils d'or disposés sur deux surfaces parallèles de quartz:  $T_M = 40 \%$ ,  $F = 30^{85}$ ). Nous pouvons imaginer que, s'il le fallait, nous pourrions utiliser des fils parallèles d'YBaCuO et réaliser une transmission de près de 100 % avec  $F \approx 230$  !



*Fig. V-12.* Transmission  $T$  à  $\theta = 5 K$  d'un interféromètre FP composé de deux morceaux de l'échantillon n°497, séparés par une cale d'épaisseur  $e'' = 166 \mu m$ . (en tireté):  $T$  calculée à partir des tableaux V-1 et V-2 avec une couche de surface de  $300 \text{ \AA}$ ,  $T$  atteint 63 % et  $F \approx 35$ . (en trait plein) :  $T$  observée atteint 43 % et  $F \approx 33$ . Le pic du premier ordre a des satellites dus à des réflexions multiples dans les lames de MgO, en bon accord avec la courbe en tireté calculée à partir de notre modèle.



*Fig. V-13.* Transmission d'un interféromètre FP pour  $e'' = 276,9 \mu m$ .



### V-6-3. Partie réelle de la conductivité

La figure V-14 représente la partie réelle de conductivité calculée avec notre modèle à 300 K entre 0 et 6000  $cm^{-1}$ . Les valeurs sont environ 10 fois plus petits que celles de Schlesinger et al.<sup>10)</sup>. Ils ont obtenu leur conductivité à partir des mesures de la réflexion d'YBaCuO et la transformation de Kramers-Krönig. Il s'agit évidemment d'un échantillon différent du nôtre et certainement beaucoup plus épais.

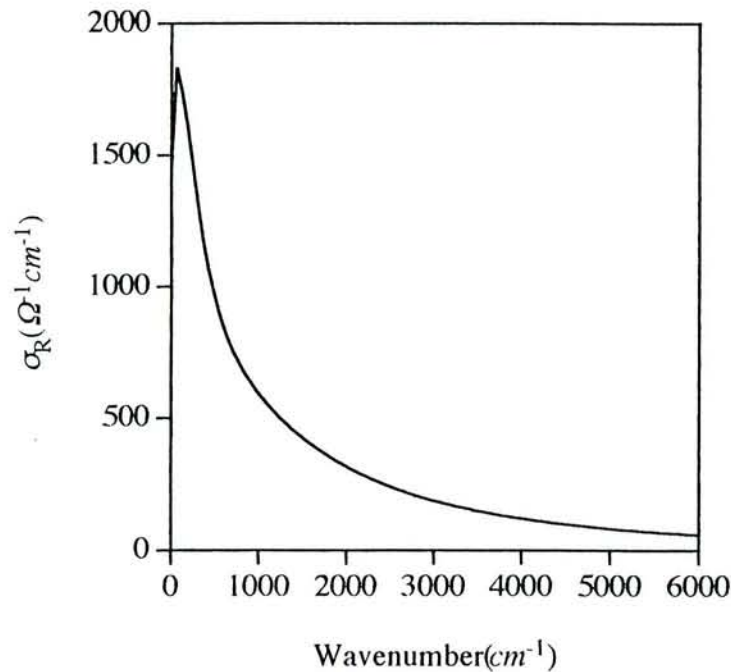


Fig. V-14. Partie réelle de la conductivité calculée avec notre modèle.

### V-6-4. Durée de vie des électrons

La durée de vie des électrons peut être calculée avec notre modèle. La figure V-15 montre le temps de collision d'électron-phonon d'après la thèse de Chibane<sup>86)</sup> en 1991 à l'école normale supérieure ainsi que nos résultats. Les valeurs marquées "notre YBaCuO" sont les valeurs calculées avec notre modèle. Le point cerclé correspond à la température critique. Les supraconducteurs classiques et notre YBaCuO considérés à la température critique sont sur une droite de pente -3. Les durées de vie mesurées par Chibane sont plus grandes que les autres.

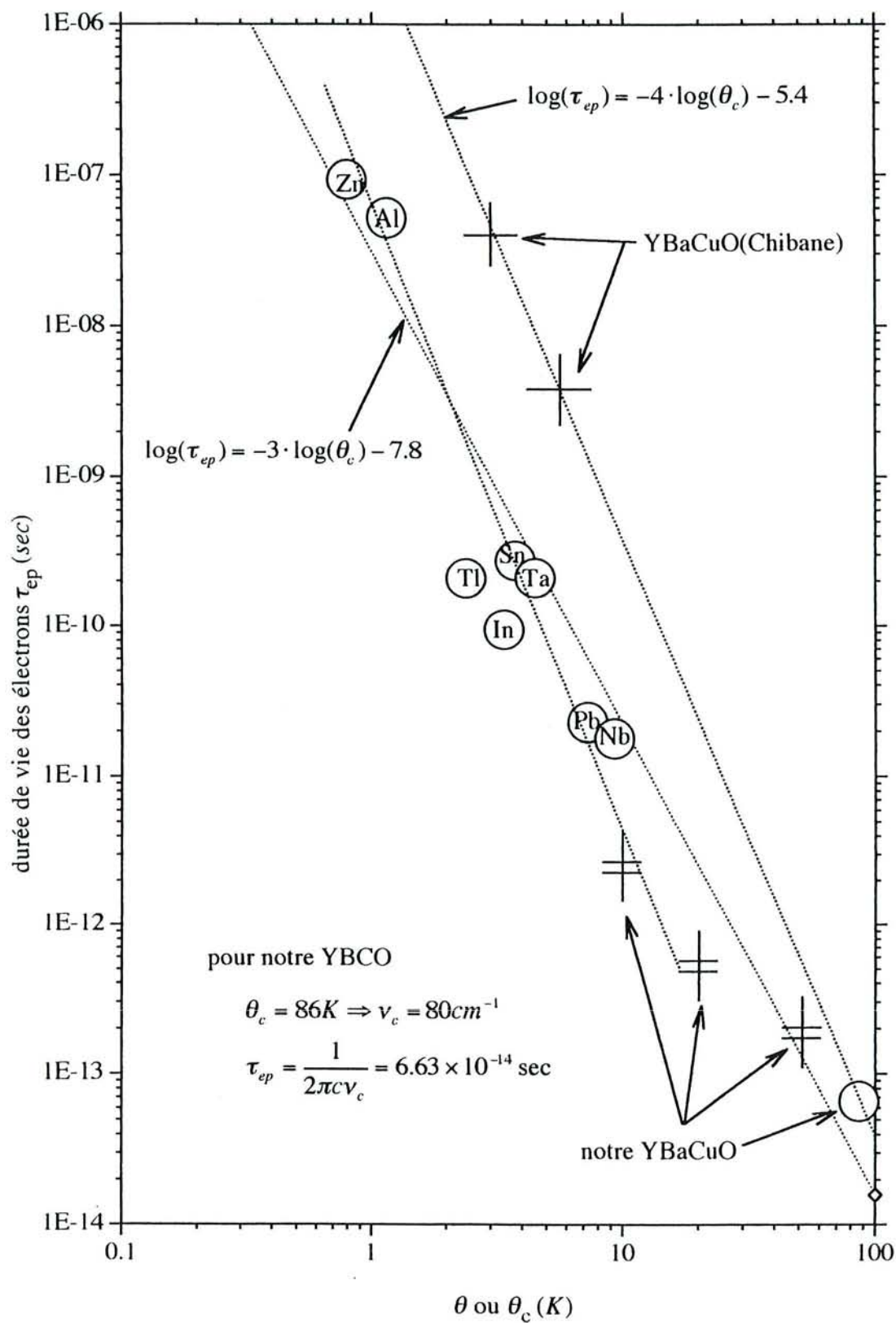


Fig. V-15. Durée de vie des électrons.

### V-6-5. Franges d'interférence dans le spectre de transmission

Dans la figure V-16 qui est les spectres de transmission observés il y a un déphasage d'une demie période entre les spectre à 300 K et 140 K, et à 300 K il y a une région entre  $25 \text{ cm}^{-1}$  et  $35 \text{ cm}^{-1}$  où la visibilité est très faible. Pour retrouver ce phénomène nous avons calculé les spectres de transmission (figure V-17-a et b). Dans la figure V-17-a, à 140 K la visibilité a presque disparu et il y a un déphasage d'une demie période entre 290 K et 53 K. Dans la figure V-17-b, à 370 Å la visibilité est très faible et il y a un déphasage d'une demie période entre les spectres correspondant aux épaisseurs 170 Å et 1000 Å. Notre modèle phénoménologique peut expliquer le phénomène remarquable des franges d'interférence.

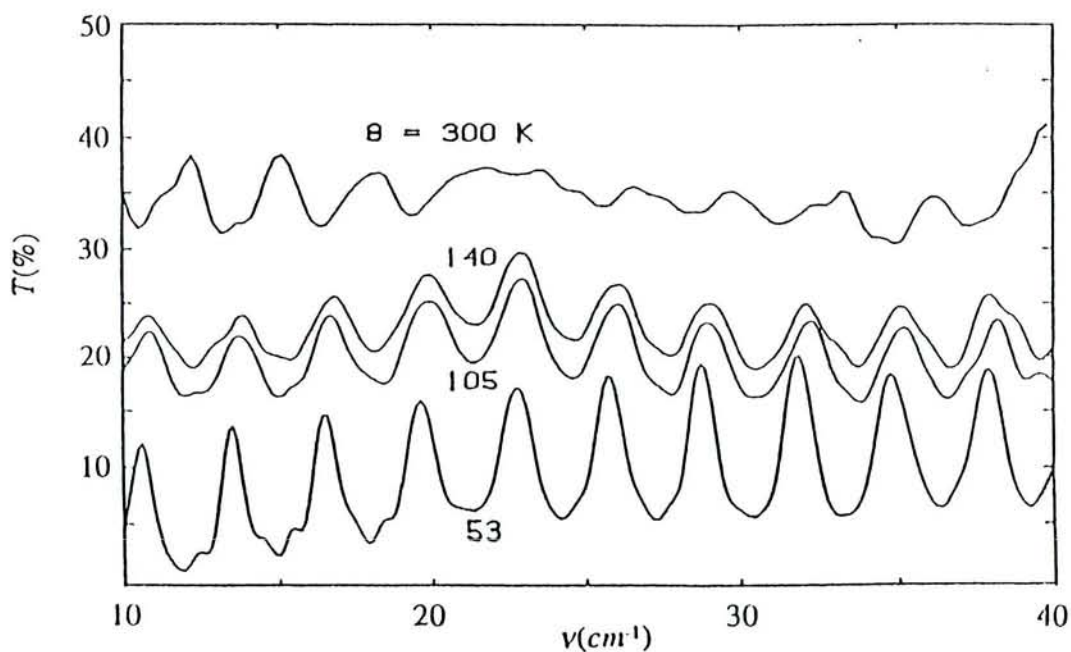
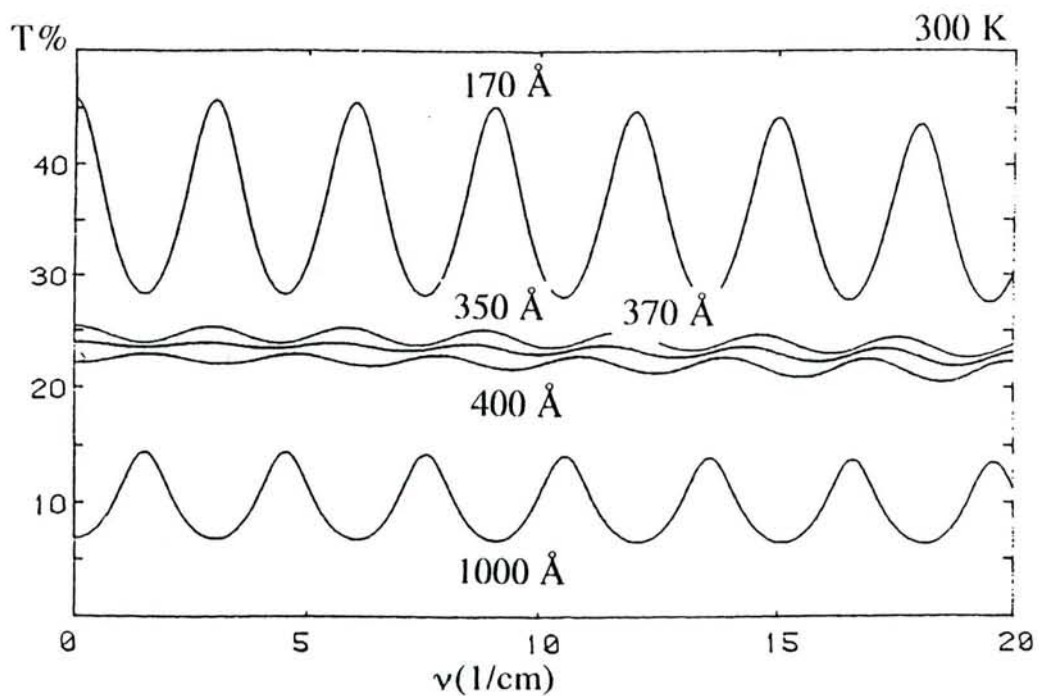
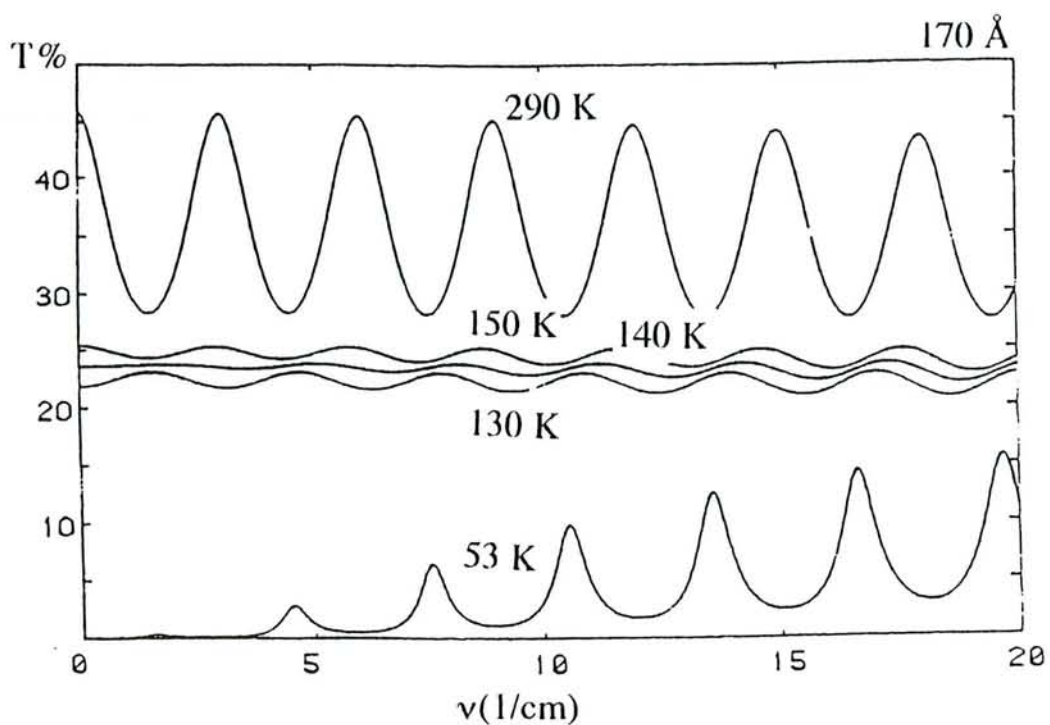


Fig. V-16. Spectres observés dans l'IR très lointain.



*Fig. V-17.* Transmission calculée d'une couche d'YBaCuO. Les franges d'interférence ont presque disparu pour 170 Å d'épaisseur d'YBaCuO à 140 K, et pour 370 Å à 300 K.



L'interférence a lieu à cause des réflexions multiples dans la lame de MgO. Donc si la réflexion à l'interface entre MgO et YBaCuO est nulle, l'interférence n'a pas lieu. La figure V-18 représente la réflexion à l'interface entre MgO et YBaCuO pour des épaisseurs de 170 Å et 370 Å à 300 K. La réflexion dans le cas de 370 Å est presque nulle jusqu'à 10  $cm^{-1}$  donc la visibilité est très faible dans la figure V-17-b. Quand on prend 170 Å d'épaisseur d'YBaCuO, la réflexion est plus grande que pour 370 Å. Elle est encore petite mais assez grande pour faire l'interférence dans le spectre de transmission. Dans le cas de 170 Å, dans la région supérieur à 30  $cm^{-1}$ , le pouvoir de réflexion diminue. C'est la raison pour laquelle dans cette région, la visibilité est faible dans le spectre mesuré à 300 K (figure V-16).

On peut dire que la couche d'YBaCuO d'épaisseur 370 Å est une couche antireflet spéciale. On a montré par ailleurs<sup>87)</sup> que cet effet assez inattendu provenait en fait de l'adaptation de la résistance carrée  $R_{\square}$  de la couche d'YBaCuO à l'impédance  $Z_0$  du vide, et à l'indice  $n$  du substrat de MgO. Il faut  $R_{\square} = Z_0/(n-1)$ . Cette adaptation impose une valeur précise au produit de l'épaisseur  $e$  du film (en m) par sa conductivité  $\sigma$  (en mho),  $\sigma \times e = 5,62 \times 10^{-3}$ .

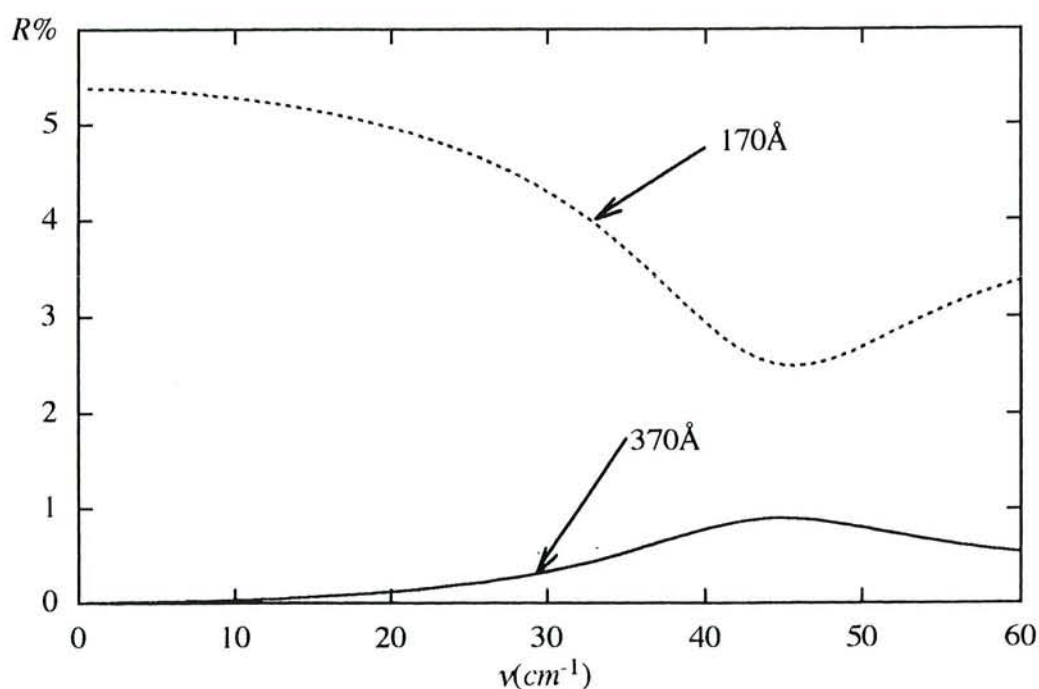


Fig. V-18. Pouvoir réflecteur calculé de l'interface entre MgO et YBaCuO à 300 K.

### V-6-6 Profondeur de pénétration de London

La figure V-19 donne la dépendance en température de la profondeur de pénétration de London. La profondeur de pénétration de London  $\lambda_L$  peut être définie comme la profondeur où, dans le supraconducteur le champ magnétique statique diminue de  $1/2,72$ . Avec notre fréquence de plasma de  $5263 \text{ cm}^{-1}$ , on peut calculer un  $\lambda_L$  à  $0 \text{ K}$  de  $3024 \text{ \AA}$ . Cette valeur est un peu plus grande que celle d'un échantillon plus épais et peut être de meilleure qualité que De Vaultier<sup>88)</sup> a étudié dans sa thèse, mais il a obtenu presque la même valeur que nous avec d'autres échantillons.

Les cercles sont nos résultats expérimentaux obtenus avec la formule<sup>89)</sup> valable pour un film isolé:

$$T \approx \frac{16\pi^2 \lambda_L^4}{e^2} \nu^2$$

Il faut connaître  $T$  et nous utilisons notre méthode pour obtenir cette transmission  $T$  du film isolé décrite dans le chapitre III. La courbe est  $\lambda_L$  qui vient de notre modèle avec la loi  $\theta^{.5}$ .

La figure V-20-a est la même figure mais grandie, qui donne la longueur de pénétration en fonction de  $(\theta/\theta_c)^2$ . La ligne droite pointillée est pour la vue. Les valeurs expérimentales sont en accord avec notre modèle. Dans cette figure, il semble que les valeurs expérimentales sont proportionnelles au carré de la température.

La figure V-20-b est la même figure mais la longueur de pénétration est représentée en fonction de  $\theta/\theta_c$ . On peut dire que  $\lambda_L$  est proportionnelle à la température dans la limite de précision. Donc, d'après les figures V-20-a et b on ne peut pas dire si les valeurs de  $\lambda_L$  sont proportionnelle à  $\theta$  ou  $\theta^2$  dans la limite des erreurs expérimentales. Mais nous n'avons pas dans les expériences cherché à protéger l'échantillon du champ magnétique terrestre, et notre échantillon n'est pas monocristallin.

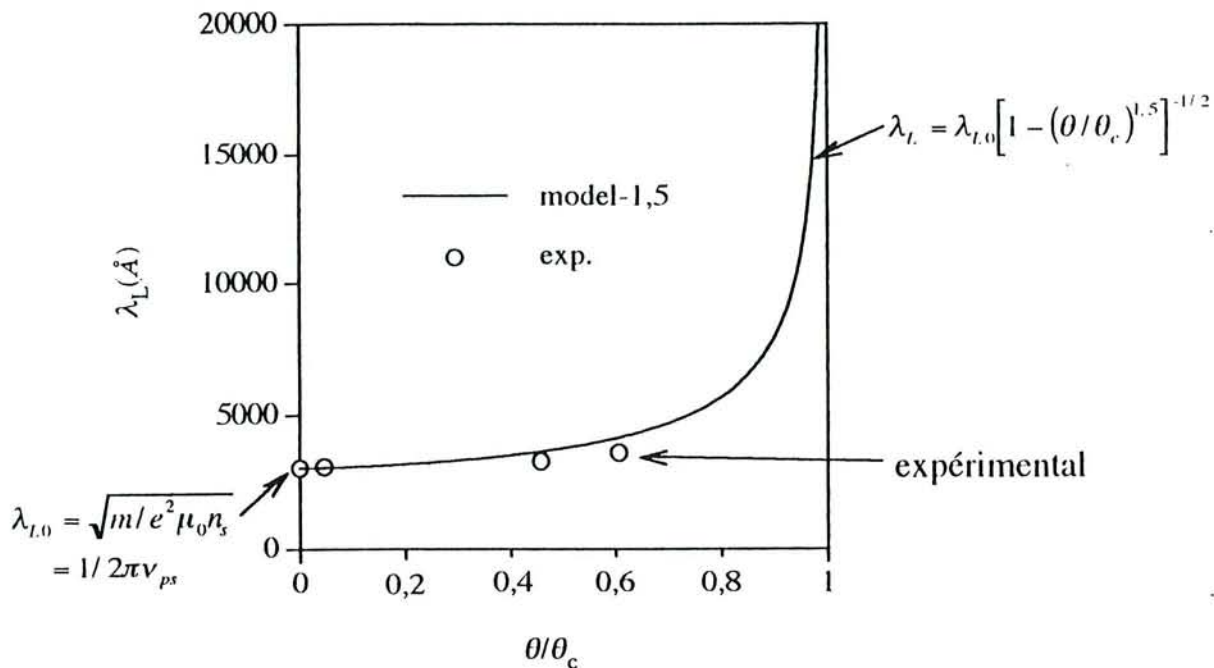


Fig. V-19. Dépendance en température de la profondeur de pénétration de London,  $\lambda_L$ .

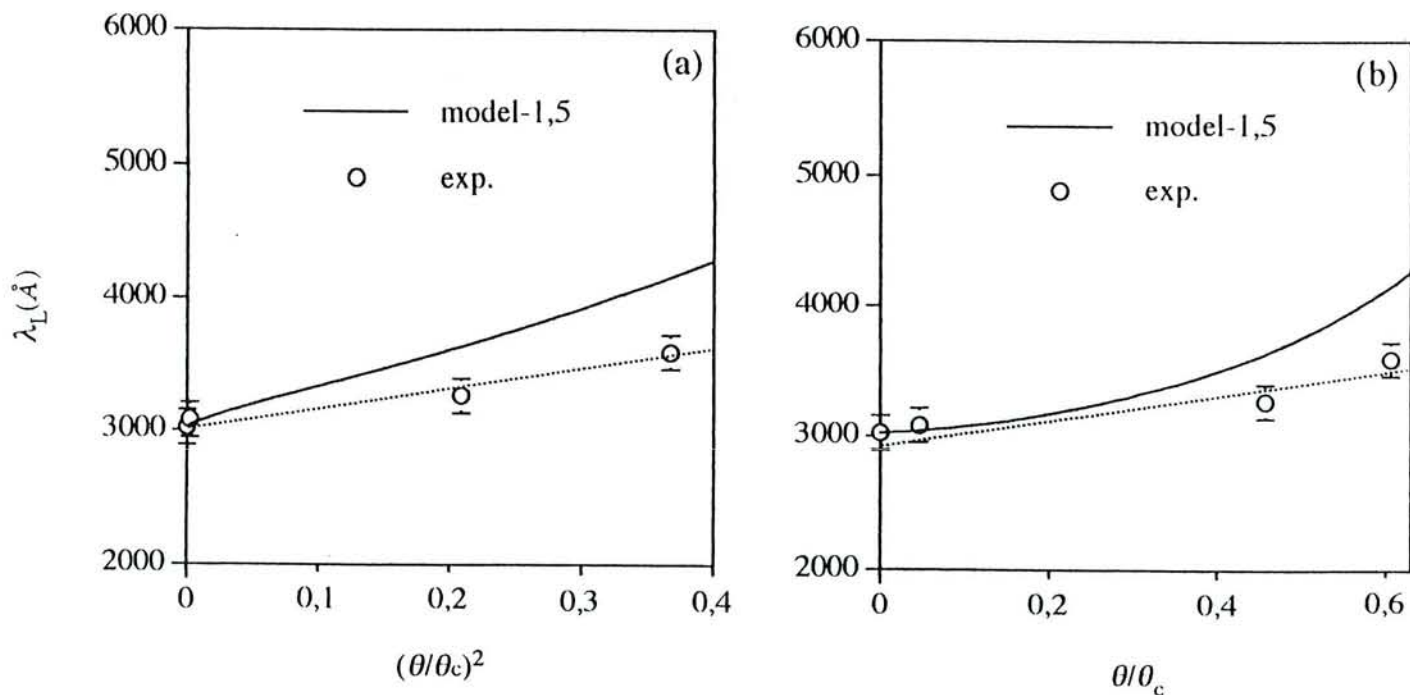


Fig. V-20. Dépendance en température de la profondeur de pénétration de London,  $\lambda_L$ .

a)  $\lambda_L$  vs. température, b)  $\lambda_L$  vs. température carrée.

### V-6-7 Fréquence de plasma, nombre et masse effective des porteurs

Dans la thèse, la fréquence de plasma est définie par la relation

$$v_p^2 = \frac{1}{(2\pi c)^2} \frac{N_0 q_e^2}{m \epsilon_0} \quad (V-9)$$

donc

$$\frac{N_0}{m} = \frac{v_p^2 (2\pi c)^2 \epsilon_0}{q_e^2} \quad (V-10)$$

Avec  $v_p = 5263 \text{ cm}^{-1}$ ,  $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ ,  $\epsilon_0 = 1/(36\pi \times 10^9)$  et  $q_e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ , nous obtenons  $N_0/m = 3,4 \times 10^{26} \text{ m}^{-3} \text{ Kg}^{-1}$ .

Dans une première tentative, supposons que les porteurs aient même masse que les électrons libres ( $m_0 = 10^{-30} \text{ Kg}$ ). Dans ce cas, nous obtenons  $N_0 = 3,4 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ . Etant donné que le volume de la maille est  $V = 1,79 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ <sup>6)</sup>, le nombre de porteurs d'une maille est  $n_e = 0,061$ . Cette valeur est beaucoup plus petit que  $n_e = 2$  qui résulte d'un calcul supposant que chaque ion cuivre du plan des Cu2 de la maille (figure IV-3-a) ait un porteur.

En fait Thomas et al.<sup>45)</sup> ont ajouté un terme correctif,  $n_e = 2 - 2\delta$ . où  $\delta$  est la déficience d'oxygène d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7,\delta}$ . Quand  $n_e = 0,061$ ,  $\delta = 0,97$ . Cette valeur est trop grande parce que la supraconductivité a lieu seulement pour  $0,1 < \delta < 0,5$ . Cela veut dire que notre fréquence de plasma,  $v_p = 5263 \pm 1500 \text{ cm}^{-1}$ , est peut-être trop petite. En fait, dans nos autres études, nous avons trouvé des fréquences de plasma plus grandes. Par exemple,  $v_p = 8770 \text{ cm}^{-1}$  pour GdBaCuO à  $\theta_c = 88 \text{ K}$ <sup>35)</sup>, et  $v_p = 8385 \text{ cm}^{-1}$  pour YBaCuO à  $\theta_c = 76 \text{ K}$ <sup>40)</sup>. Pour ce film d'YBaCuO, nous obtenons  $N_0 = 8,7 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ ,  $n_e = 0,156$  et  $\delta = 0,92$  qui est encore trop petit. Pour augmenter  $n_e$  10 fois, nous devons prendre  $m = 10 m_0$  comme suggéré par Thomas et al.<sup>45)</sup>. Pour le film de GdBaCuO nous obtenons  $n_e = 1,68$  et  $\delta = 0,16$  qui convient tout à fait.



Les fréquences de plasma que nous avons obtenues sont quelquefois plus petites que celles des métaux alcalins (ex.  $\nu_p(\text{Cs}) = 27624 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_p(\text{Li}) = 64512 \text{ cm}^{-1}$ ). Les métaux alcalins sont transparents pour les fréquences  $\nu > \nu_p$ . Ce n'est pas le cas d'YBaCuO où les vibrations sont actives en infrarouge.

### V-7. Conclusions

Un nouveau cryostat, un nouveau spectromètre et une nouvelle méthode interférométrique ont conduit à beaucoup plus de précision et de reproductibilité dans les spectres de transmission d'IR lointain, qu'il n'a été rapporté plus haut dans la bande des fréquences des 10 à 40  $\text{cm}^{-1}$ .

La méthode interférométrique que nous avons utilisée est parfaitement applicable dans le cas des supraconducteurs à haute  $T_c$  dans l'IR très lointain à basses températures où  $R^*$  est très proche de 100 % et MgO est tout à fait transparent. Dans ce cas, les minima de transmission donnent directement la transmission d'un film isolé d'YBaCuO<sup>(29)</sup>. Les spectroscopistes en IR lointain, à quelques rares exceptions près (par exemple<sup>(90)</sup>), ne recherchent pas les franges, et généralement essaient de s'en débarrasser, soit en utilisant une faible résolution (quand la source est un arc à vapeur de mercure), soit en dépolissant la face de la lame de MgO opposée au film d'YBaCuO (quand la source est un laser à IR lointain, (par exemple référence (91))). Dans le cas spécial que nous avons considéré, il semble meilleur de conserver les franges d'interférence, puisque les maxima de transmission donnent une amplification d'environ 10 (voir référence (29)). Des méthodes spéciales d'interférence peuvent aussi être utilisées dans les mesures de réflectivité quand  $R^*$  est très proche de 100 %<sup>(13,92)</sup>.

Notre modèle phénoménologique précédent pour YBaCuO a été raffiné et peut alors expliquer non seulement tous les résultats obtenus dans l'IR très lointain avec le nouvel instrument, mais encore les mesures en microondes à  $f = 10 \text{ GHz}$ , et  $\theta \geq 17 \text{ K}$ .

Il est intéressant de noter que les porteurs libres semblent se comporter comme des bosons quand  $\theta < \theta_c$ , bien que les porteurs libres (électrons ou trous) dans un solide, aient un spin  $1/2$  et, par suite soient des fermions. Néanmoins de fortes interactions doivent se produire lors que  $\theta$  tend vers  $\theta_c$ <sup>93)</sup>. La loi en  $\theta^{1.5}$  qui donne le nombre de quasiparticules à la température  $\theta$  pour ajuster les spectres a d'abord paru surprenante. On utilise généralement une loi en  $\theta^2$  (voir par exemple les références (30, 39, 86 et 72)). Cependant une loi en  $\theta^2$  a été avancée par Hardy et al.<sup>11)</sup>, et par Fetterman<sup>94)</sup>, et même une loi en  $\theta^{1.5}$  par Koleson<sup>82)</sup>. En fait la loi en  $\theta^{1.5}$  a été prévue par Einstein, pour la condensation dite actuellement de Bose-Einstein d'un gaz parfait quand le niveau inférieur n'est pas dégénéré (voir référence (95), page 177). Ce comportement des particules apporte encore de la simplicité au modèle. Cependant il faut remarquer que la condensation de Bose-Einstein ne peut pas avoir lieu dans un gaz à deux dimensions<sup>6)</sup>.

Il semble aussi qu'une fréquence de collisions indépendante de la fréquence d'observation soit un bon modèle. Elle diminue linéairement vers des valeurs d'environ  $80 \text{ cm}^{-1}$ , quand la température décroît de  $300 \text{ K}$  vers  $\theta_c$ , et pour  $\theta < \theta_c$  décroît d'abord rapidement vers des valeurs d'environ  $50 \text{ cm}^{-1}$ , et ensuite plus lentement vers des valeurs d'environ  $7 \text{ cm}^{-1}$  à  $\theta = 17 \text{ K}$ . Cela donne un libre parcours moyen ( $l = 1200 \text{ \AA}$ ) beaucoup plus grand que l'épaisseur de l'échantillon ( $e = 200 \text{ \AA}$ ) et cela suggère que le problème des porteurs libres est à deux dimensions. Ces valeurs de  $\nu_c$  et de  $l$  dépendent de l'échantillon ; Hardy et al.<sup>11)</sup>, avec un excellent échantillon monocristallin, ont trouvé des valeurs de  $\nu_c$  saturantes à environ  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\theta < 20 \text{ K}$ .

A quoi sert un modèle phénoménologique ? Une des applications les plus intéressantes a concerné un problème technique mais important : le perfectionnement des interféromètres de Fabry-Perot (FP) par l'emploi de revêtements en YBaCuO. A  $\nu = 29 \text{ cm}^{-1}$ , nous avons trouvé avec  $e'' = 166 \mu\text{m}$  ;  $e = 100 \text{ \AA}$  ;  $e_o = 500 \mu\text{m}$  une transmission et une finesse comparables à celles des meilleurs FP classiques comportant des grilles en or à une dimension. On a fait une expérience sommaire qui apporte une

bonne confirmation au modèle, avec  $T$  et  $F$  très proches des résultats calculés (figures V-12 et 13). On ferait beaucoup mieux en optimisant la valeur de l'épaisseur  $e$  de la couche d'YBaCuO.

A  $\nu = 110 \text{ cm}^{-1}$ , Renk et al.<sup>96)</sup> ont fait des mesures, avec  $e_0 = 1 \text{ mm}$  et  $e = 1000 \text{ \AA}$ , qui ont donné des performances bien inférieures puisque l'absorptivité  $A^*$  est environ 7 fois plus élevée qu'à  $\nu = 29 \text{ cm}^{-1}$  d'après la figure V-11-a. Ils ont obtenu  $T_M = 1,8 \%$  et  $F = 30$ . Nous avons utilisé notre modèle sans modification et avons calculé une transmission maximum  $T_M = 8,5 \%$  et une finesse  $F = 35$ , valeurs un peu supérieures à celles observées, et qui apportent un supplément de confirmation au modèle. Très récemment Schönberger et al.<sup>97)</sup> ont considéré une résonance à  $63 \text{ cm}^{-1}$  en utilisant une cale  $e'' = 79 \text{ \mu m}$ ,  $e_0 = 1 \text{ mm}$  et  $e = 530 \text{ \AA}$ . Ils ont observé des performances remarquables :  $T_M = 53 \%$  et  $F = 160$ . En prenant  $e'' = 276,9 \text{ \mu m}$ , on trouve  $T_M = 95 \%$  et  $F = 230$  à  $17,84 \text{ cm}^{-1}$  d'après notre modèle.

Dans la théorie de couplage faible de BCS, la profondeur de pénétration  $\lambda_L(\theta)$  varie comme  $\exp(-\Delta/k_B\theta)$ , mais une formule en  $\lambda_L(\theta) \propto \theta^2$  était rapportée par beaucoup d'équipes ayant étudié des films minces d'YBaCuO. D'après De Vaultier, "Récemment, dans le cas d'un monocristal d'YBaCuO de très bonne qualité, une dépendance en température linéaire était mesurée jusqu'à  $40 \text{ K}$ . Une telle variation, qui n'avait jamais été observée sur des film minces d'YBaCuO, est en accord avec l'existence de nodules dans le gap et suggère un mécanisme de 'd-wave pairing'."

Williams et al.<sup>69)</sup> ont étudié la transmission avec le synchrotron de Brookhaven dont la luminance spécifique  $dL/d\nu$  est 10 million fois plus brillante que notre lampe à vapeur de mercure. Ils ont discuté du gap supraconducteur. Mais ils n'ont pu étudier que  $\nu > 40 \text{ cm}^{-1}$ .

De Vaultier<sup>88)</sup> a étudié la transmission avec des sources carnotrons et des lasers IRL. Il a distingué la profondeur de pénétration de London intrinsèque. Mais il n'a pas vu les franges d'interférence dans le substrat. Il a dit (p. 87 dans sa thèse)



“nous n’avons pas réussi à les mettre en évidence, mais la mesure s’est avérée trop imprécise. Sans doute faudrait-il la reprendre en stabilisant mieux la puissance incidente. Remarquons néanmoins que ainsi que nous l’avons déjà mentionné, l’incidence de l’onde est mal définie. On n’aura donc non pas un système d’interférences, mais des systèmes liés aux incidences variées. Ceci aura tendance à atténuer l’effet des interférences.”

Chibane<sup>86)</sup> a étudié la réponse résistive à des impulsions laser nanoseconde. Elle a déterminé le temps d’interaction électron-phonon.

Renk et al.<sup>48,65,73,81,89,96,97)</sup> ont étudié la réflexion avec les échantillons fabriqués chez eux et ils ont fait des interféromètres FP avec des films d’YBaCuO.

Nous sommes tout au début des études de la transmission de films supraconducteurs. Donc nous avons l’intention de continuer les études surtout dans la région de  $10\text{ cm}^{-1}$  à  $40\text{ cm}^{-1}$  qui est prometteuse avec:

- 1) une plus grande précision par accumulation d’interférogrammes,
- 2) beaucoup d’échantillons de bonne qualité sur des substrats différents (MgO, Si...)
- 3) un blindage magnétique de l’échantillon pour le protéger du champ magnétique terrestre.
- 4) l’étude de la disparition des franges d’interférence quand on refroidit pour déterminer l’épaisseur efficace des films.
- 5) l’étude de la longueur de London: si  $\lambda(\theta) \propto \theta$  ou  $\propto \theta^2$  suivant les échantillons.
- 6) discussion du gap, de la fréquence de plasma, de loi en  $\theta^{1.5}$  ou  $\theta^2$ .



**ANNEXE A**

**SURFACE LAYERS AND FAR INFRARED SPECTRA OF HIGH-T<sub>c</sub>  
SUPERCONDUCTORS**

Infrared Physics. Vol. 34, No. 5, pp. 501 - 511 (1993)

## SURFACE LAYERS AND FAR INFRARED SPECTRA OF HIGH- $T_c$ SUPERCONDUCTORS.

ARMAND HADNI,<sup>1</sup> XAVIER GERBAUX<sup>1</sup> and MASATO TAZAWA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Infrarouge Lointain, L.M.C.P.I., U.R.A.-C.N.R.S. No. 809, B.P. 239,  
F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France and <sup>2</sup>GIRI, Nagoya, I, Hirate cho,  
Nagoya 462, Japan

(Received 20 May 1993)

**Abstract**—It is possible to increase significantly the accuracy of far IR (FIR) transmission spectra of High- $T_c$  superconductors by depositing a very thin oriented film (e.g.  $t = 300 \text{ \AA}$ ), of either YBaCuO or GdBaCuO on a very thin MgO plate (e.g.  $t_0 = 90 \mu\text{m}$ ). Such very thin films of superconductors are unstable and FIR transmission either at 300 or 10 K increases dramatically after a few weeks. A phenomenological model is however possible to explain all spectra at different temperatures from 300 to 10 K if we consider a thin layer of insulating barium cuprate (e.g. GdBaCuO<sub>4</sub>) made by a progressive loss of oxygen.

More precisely, for one sample with  $T_c = 88 \text{ K}$ , and within the accuracy of the measurements, the plasma frequency  $\nu_p = 1/2\pi c (N_0 e^2 / m \epsilon_0 \epsilon_R)^{1/2}$ , is a constant,  $\nu_p = 4500 \text{ cm}^{-1}$ , and  $\nu_c$  is a linear function of temperature for  $T > T_c$  ( $\nu_c = 1.6 T + 55 \text{ cm}^{-1}$ ). For  $T < T_c$ , a  $T^4$  law has been used to get the number of quasiparticles in the superconductive phase and to compute the spectrum at  $T = 86 \text{ K}$  with the additional assumption of a collision frequency saturating around  $50 \text{ cm}^{-1}$ . We have also to introduce 3 mid-IR active oscillators at room temperature, and to keep them in the superconductive phase, with a definite increase in their strengths.

That phenomenological model contains 11 parameters only since we have shown the possibility to use only one plasma frequency at all temperatures and to adjust only one collision frequency (the one at very low temperature).

### I. INTRODUCTION

Immediately after the discovery of high- $T_c$  superconductors in 1986 hundreds of papers were published, in 1987 and 1988, looking at their optical properties in the FIR. Since the available materials at that time were ceramics, only reflectivity measurements were possible. Their success has been limited because:

- (i) the grains at the ceramic's surface have all orientations and the resultant reflectivity is a mixture of three spectra.
- (ii) scattering at grains increases with frequency, thus decreasing the observed reflectivity.
- (iii) reflectivity at  $T = 10 \text{ K}$  is larger than 99% for  $\nu < 100 \text{ cm}^{-1}$  with an accuracy of  $\pm 2\%$ !

In 1988 epitaxial layers of high- $T_c$  superconductors were grown on MgO which is transparent in the FIR at low temperatures ( $T < 120 \text{ K}$ ). Such thin films have been used to get transmission spectra.<sup>(1-4)</sup> The accuracy is still too small to allow any definite conclusion. However precision has been increased slightly<sup>(5)</sup> by using a thinner layer of YBaCuO (thickness  $t = 400 \text{ \AA}$ , instead of  $1000 \text{ \AA}$ ), on a thinner MgO plate ( $t = 300 \mu\text{m}$  instead of  $600 \mu\text{m}$ ), and it has been shown that plasma frequency is approximately independent of temperature, and that collision frequency is a linear function of  $T$ .<sup>(5-6)</sup>

More recently<sup>(7)</sup> we have made a still thinner MgO plate ( $t_0 = 238 \mu\text{m}$ ) to hold a thinner YBaCuO film ( $t = 300 \text{ \AA}$ ). We have improved the luminosity of the Fourier Transform Michelson interferometer<sup>(4)</sup> in the very FIR, by using a thicker Mylar beam splitter, have used a large enough path difference to see the interference fringes of the MgO plate, in order to use all their information<sup>(14)</sup>

in the 10–50  $\text{cm}^{-1}$  frequency range, and we have confirmed the above results. We have also used a two-fluid model to explain the spectra at  $T = 65$  K with a concentration  $N_n$  of quasiparticles given by a  $T^4$  law, and a collision frequency at 65 K which has to be around 50  $\text{cm}^{-1}$  to fit the spectra. That is much higher than  $\nu_c = 5$   $\text{cm}^{-1}$  found by Bonn *et al.*<sup>(8)</sup> from microwave measurements on bulk single crystals of larger dimensions.

We shall confirm here most of these results with a higher accuracy, by using a still thinner MgO plate ( $t_0 = 90$   $\mu\text{m}$ ) covered with a 300  $\text{\AA}$  film of GdBaCuO, and we shall extend the measurements up to 220  $\text{cm}^{-1}$  to obtain information on the possibility of a gap sensitive to FIR radiations.

## II. EXPERIMENTAL

We have used the same Fourier Transform Michelson interferometer. The superconductive GdBaCuO film (No. K263) has been prepared by d.c. magnetron sputtering at Grenoble. The thickness  $t = 300 \pm 30$   $\text{\AA}$  is evaluated by the duration of sputtering. The MgO substrate thickness has been reduced to  $t_0 = 90$   $\mu\text{m}$ . Direct current conductivity measurements have given  $\rho_0$  (300 K) = 3  $\mu\Omega\text{m}$ , and  $\rho_0$  (100 K) = 2  $\mu\Omega\text{m}$ . These are average values. There are local variations up to 50%. Transition temperature  $T_c = 88$  K.

We shall consider the two spectral ranges 10–50  $\text{cm}^{-1}$  and 20–200  $\text{cm}^{-1}$  separately. The Mylar beam splitter thickness has been chosen different, 50  $\mu\text{m}$  and 13  $\mu\text{m}$  respectively, to work with the best luminosity in each spectral range.

## III. FAR IR TRANSMISSION SPECTRA FROM 10 TO 50 $\text{cm}^{-1}$

### 1. Normal phase ( $T > 88$ K)

Figure 1 shows the spectra at  $T = 300$  K both observed (solid line), and calculated (dotted line) in the free-electron Hagen model with  $\rho_0$  (300 K) = 3.6  $\mu\Omega\text{m}$  (360  $\mu\Omega\text{cm}$ ),  $\nu_p = 4500$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_1 = 361$   $\text{cm}^{-1}$ , using the MgO oscillators parameters listed in Table 1, assuming a thickness  $t_0 = 90$   $\mu\text{m}$ . The MgO interference fringes are much broader than in Ref. (7) because the MgO plate thickness is only 90  $\mu\text{m}$  instead of 238  $\mu\text{m}$ .

Figure 2 corresponds to 185 K and gives  $\rho_0$  (185 K) = 3  $\mu\Omega\text{m}$  and  $\nu_p = 4500$   $\text{cm}^{-1}$ .

Figure 3, for  $T = 97$  K, gives  $\rho_0$  (97 K) = 1.5  $\mu\Omega\text{m}$  and  $\nu_p = 4500$   $\text{cm}^{-1}$ .

Finally Fig. 4 summarizes the results by giving  $\rho_0$  and  $\nu_c$  vs  $T$ .

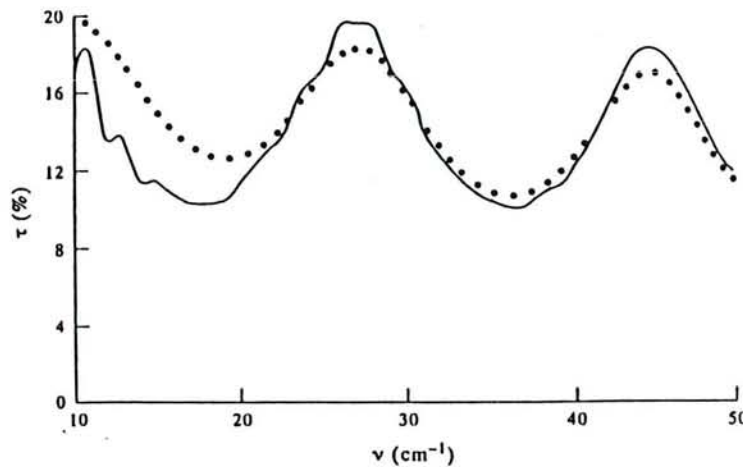


Fig. 1. FIR transmission spectra at 300 K of an MgO plate ( $t_0 = 90$   $\mu\text{m}$ ), covered with a GdBaCuO film ( $t = 300$   $\text{\AA}$ ). Full line: observed; dotted line: calculated.

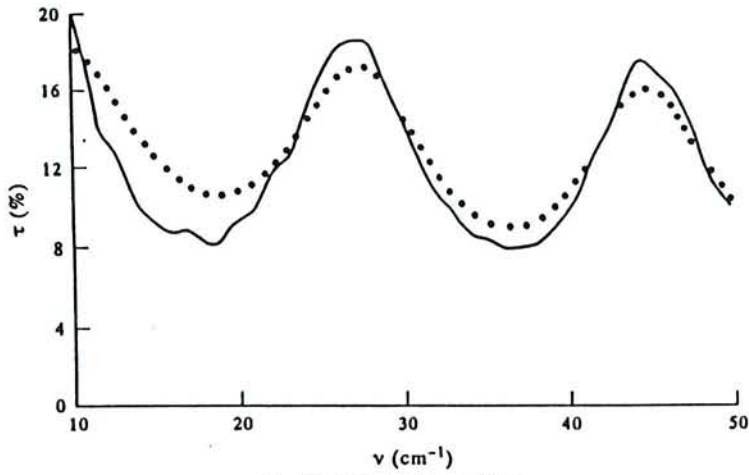


Fig. 2. FIR spectra at 125 K.

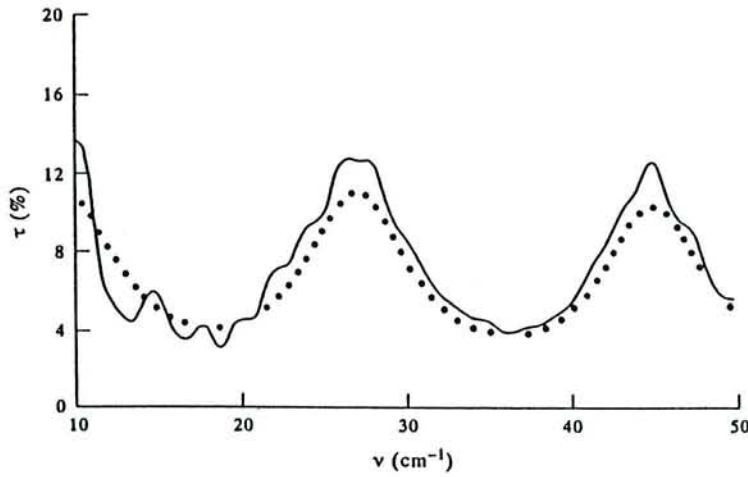


Fig. 3. FIR spectra at 97 K.

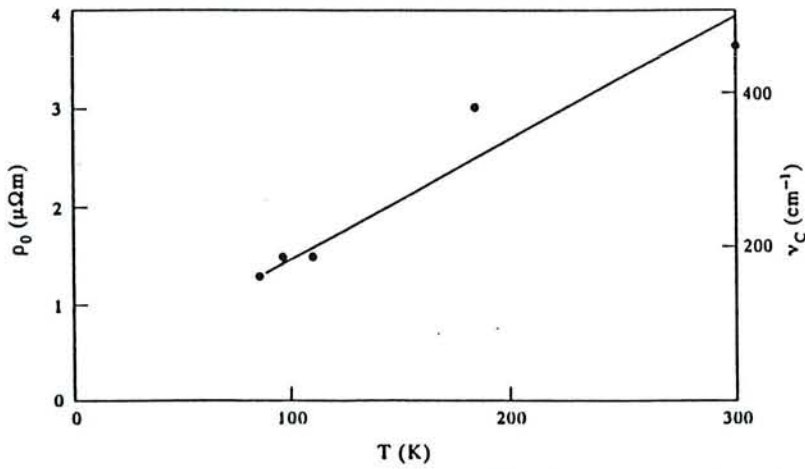


Fig. 4. Resistivity  $\rho_0$  vs temperature  $T$  computed from the FIR spectra (black dots) showing a linear dependence:  $\rho_0 = 1.1 \times 10^{-4}T + 3.8 \times 10^{-2}\Omega m$ , hence  $\nu_c = 1.6T + 55 \text{ cm}^{-1}$ .



## 2. Superconductive phase ( $T < 88$ K)

2.1. *Calculated spectra at  $T = 10$  K.* Figure 5 shows by a dotted line, the calculated spectrum at  $T = 10$  K. We have taken  $\rho_0 = 0$ ,  $\nu_p = 4500$   $\text{cm}^{-1}$ , and assumed a negligible number of quasiparticles at that temperature. The very small but non-negligible calculated transmission at  $10$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\approx 2\%$ ) is due to the mid-IR oscillators (see Section IV.1) Our approach is different from Renk *et al.* who explain in Ref. (9) the absorptivity they measured at  $T = 10$  K by a large number of quasiparticles, taking  $\nu_{pn} = 6000$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{ps} = 9000$   $\text{cm}^{-1}$ , with

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{Ne^2}{mc_0} \right)^{1/2},$$

in their paper. The observed spectrum (Fig. 5, solid line) is somewhat different with a higher residual transmission of about 1% in the very low frequency part of the spectrum. We did not observe it with the sample of Ref. (7). The GdBaCuO film has been altered either at the surface, or in the inside.

2.2. *A damaged insulating surface layer.* We shall assume as a first approximation that GdBaCuO<sub>7</sub> has lost some oxygen and has been transformed partly into insulating GdBaCuO<sub>6</sub>. That transformation will increase transmission in the very FIR. That can be done either in the whole bulk, when the calculation ought to use the effective medium approximation (EMA), or be limited to the surface. We have chosen the last model with a GdBaCuO<sub>6</sub> surface layer of optical constants  $n = 30$  and  $k = 0$  in the whole FIR. These values have been found to fit the interference spectrum of a thin layer of an amorphous GdBaCuO ( $t = 500$  Å), deposited on an MgO single crystal plate  $t_0 = 90$  Å. To fit the observed spectrum at  $T = 10$  K (Fig. 5) we have to adjust only one parameter, the thickness  $t'$  of the insulating surface layer; the thickness  $t''$  of the superconductive film being reduced to  $t'' = t - t'$ . Figure 5 (dashed line), gives the calculated spectrum for  $t' = 90$  Å in reasonable accordance with experimental values.

2.3. *Observed spectrum at  $T = 86$  K; calculation in the assumption of a low  $T^4$  for the number of quasiparticles.* Figure 6 corresponds to  $T = 86$  K. The calculations are made under the assumption that

$$\frac{N_n}{N_0} = \left( \frac{T}{T_c} \right)^4,$$

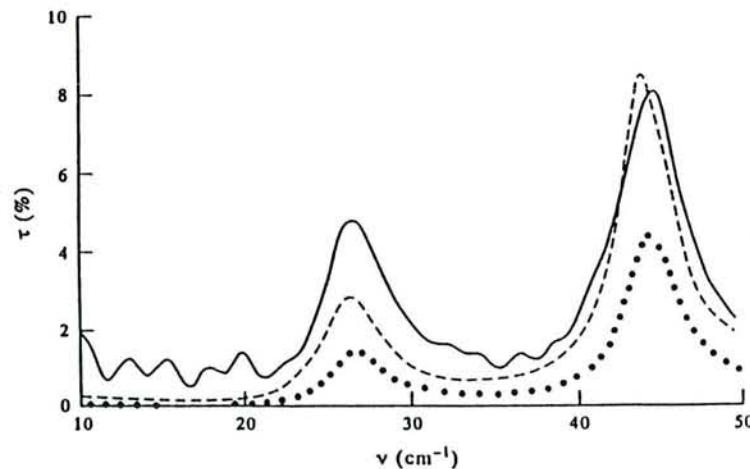


Fig. 5. FIR spectra at 10 K in the 10–50  $\text{cm}^{-1}$  range. Full line observed; dotted line: calculated in the assumption of a homogeneous layer; dashed line: the surface has been damaged into an insulating layer  $t' = 90$  Å

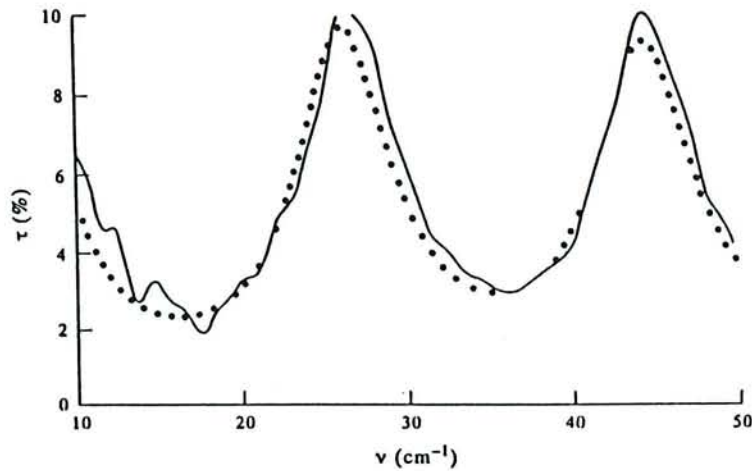


Fig. 6. FIR spectra at 86 K in the 10-50  $\text{cm}^{-1}$  range.

$N_n$  being the number of quasiparticles, and  $N_0$  the total number of free electrons. That gives two plasma frequencies,  $\nu_{pn} = 4300 \text{ cm}^{-1}$  for the quasiparticles, and  $\nu_{ps} = 1330 \text{ cm}^{-1}$  for the superconductive electrons. The agreement is as good as in our previous paper, and gives some support to the  $T^4$  law.

#### IV. FAR IR TRANSMISSION FROM 20 TO 200 $\text{cm}^{-1}$

##### 1. Normal phase ( $T > 88\text{K}$ )

Figure 7 shows the spectra observed at  $T = 300 \text{ K}$ .

The full line is the observed spectrum, the dotted line is the calculated one with  $\nu_c = 462 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_p = 4500 \text{ cm}^{-1}$ , as determined above, and as in our previous paper, we have to consider a mid-IR oscillator of very high strength and damping which has been treated as a Lorentz oscillator with  $\nu_1 = 361 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu'_1 = 19000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_1 = 4000 \text{ cm}^{-1}$ ; we have also added two weaker oscillators;  $\nu_2 = 180 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu'_2 = 3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_2 = 120 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_3 = 100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu'_3 = 3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_3 = 120 \text{ cm}^{-1}$ .

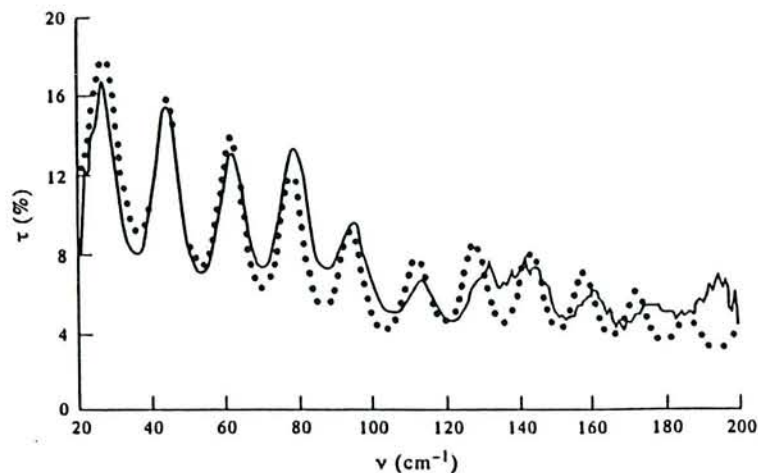


Fig. 7. FIR spectra at 300 K in the 20-200  $\text{cm}^{-1}$  range.

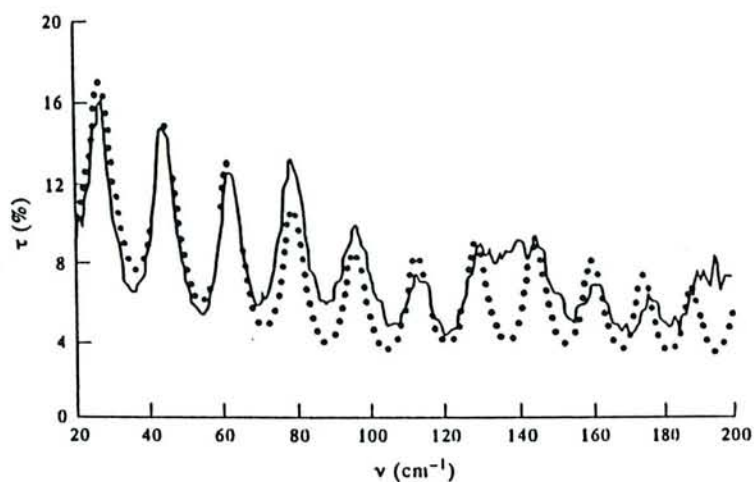


Fig. 8. FIR spectra at 185 K in the 20–200  $\text{cm}^{-1}$  range. The discrepancy around 140  $\text{cm}^{-1}$  is due to a low S/N ratio at these frequencies (absorption + interference minimum of Mylar windows).

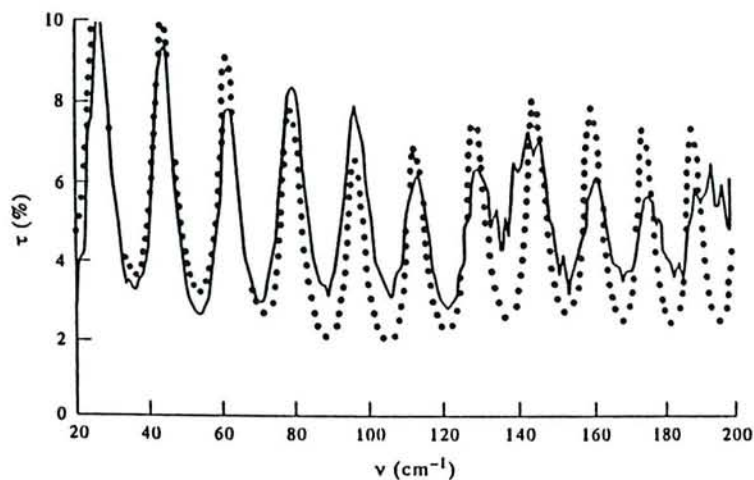


Fig. 9. FIR spectra at 110 K in the 20–200  $\text{cm}^{-1}$  range.

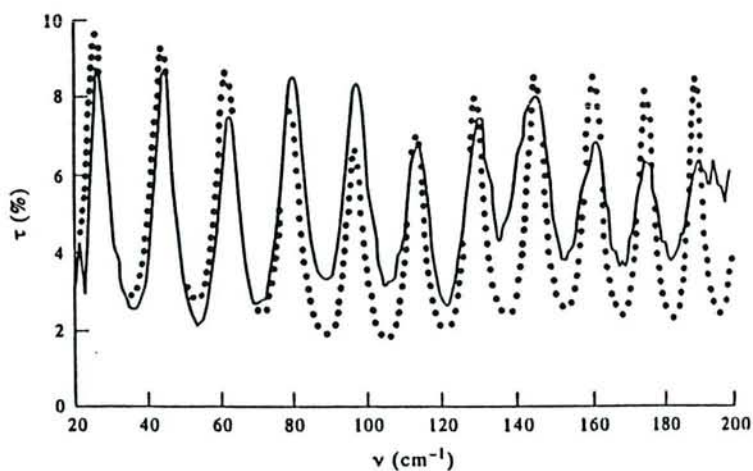


Fig. 10. FIR spectra at 86 K in the 20–200  $\text{cm}^{-1}$  range.

We shall see they are needed at  $T < T_c$ , with a higher strength. At  $T = 300$  K the modification they bring to transmission is very small.

Figure 8 gives the spectra at  $T = 185$  K.

Figure 9 corresponds to  $T = 110$  K, still with a good agreement between calculation and experiment.

Figure 10 gives the spectra at  $T = 86$  K just below  $T_c$ , again with a good agreement, except that fringe visibility, observed at  $140$   $\text{cm}^{-1}$  and above, is too low, probably because the sample is placed in a convergent beam and the phase difference between the most inclined rays and the normal ones, increases with frequency.

## 2. Superconductive phase

Figure 11 shows by the dotted line the calculated spectrum for  $T = 10$  K, with  $\nu_p = 4500$   $\text{cm}^{-1}$  and the three mid-IR oscillators considered above, but at  $T = 10$  K we have to increase the strength of the last two:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 361 \text{ cm}^{-1}, & \nu'_1 &= 19000 \text{ cm}^{-1}, & \gamma_1 &= 2000 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2 &= 180 \text{ cm}^{-1}, & \nu'_2 &= 4000 \text{ cm}^{-1}, & \gamma_2 &= 60 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3 &= 100 \text{ cm}^{-1}, & \nu'_3 &= 5000 \text{ cm}^{-1}, & \gamma_3 &= 60 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

There is good agreement except for the residual transmission, for  $\nu < 50$   $\text{cm}^{-1}$ , discussed in Section III. 2.

## V. REFLECTIVITY DATA

Transmission data are not available from  $200$  to  $450$   $\text{cm}^{-1}$  due to MgO absorption, so we had to use the good reflectivity measurements on YBaCuO published elsewhere.<sup>(9,10)</sup> We see that our model let us fit these reflectivity curves (Fig. 12).

## VI. DISCUSSION

### 1. A phenomenological model

With the GdBaCuO thin film supported by a very thin MgO plate ( $t_0 = 90$   $\mu\text{m}$ ), we have been able to confirm that in the  $10$ – $50$   $\text{cm}^{-1}$  range we can obtain d.c. resistivity and plasma frequency. The plasma frequency seems independent of temperature within the limits of the low accuracy of

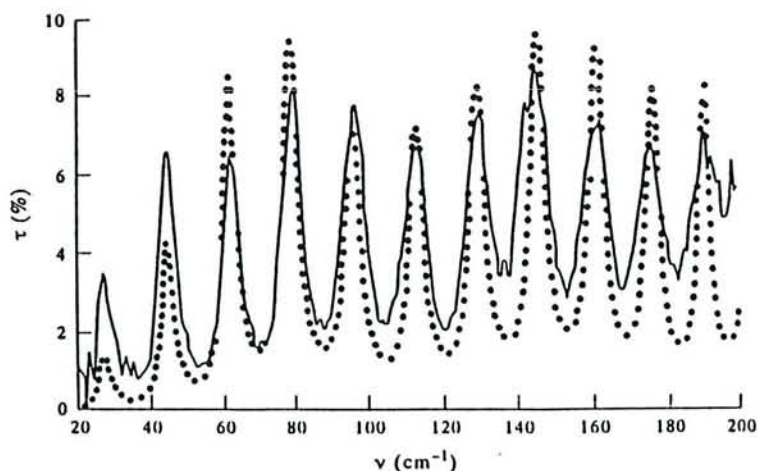


Fig. 11. FIR spectra at 10 K in the  $20$ – $200$   $\text{cm}^{-1}$  range.



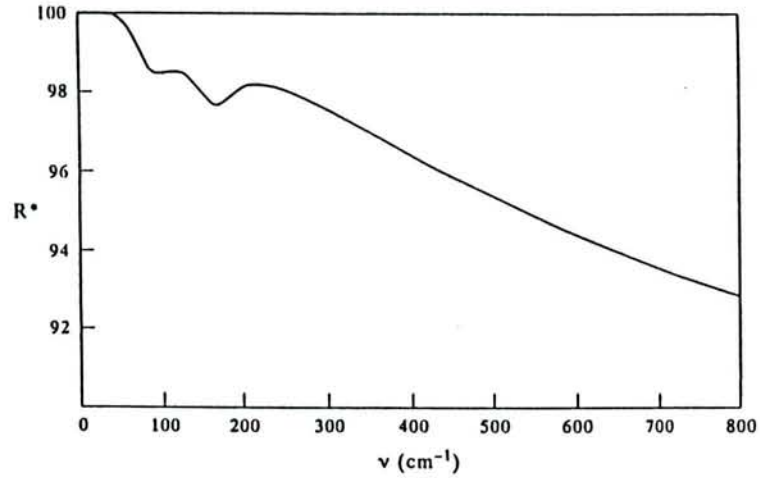


Fig. 12. Bulk reflectivity from 10 to 800  $\text{cm}^{-1}$  calculated with our model, in good accordance with reported observations.<sup>(9-10)</sup>

our measurements. The frequency is smaller than that found for the YBaCuO sample studied in Ref. (7). For the 50–200  $\text{cm}^{-1}$  range, we have to introduce some mid-IR active oscillators. The simplest way is to use Lorentz oscillators. Their action is important in that range, but very weak in the 10–50  $\text{cm}^{-1}$  range where we have however used them in the calculations. The important result is that we have to keep them in both the normal phase and in the superconductive phase, with however an increase in strength in the superconductive phase. We thus have a phenomenological model which gives a good fit to the observed spectrum. With time we shall probably be able to use only 2 mid-IR oscillators, but their strength would have to be increased to describe the superconductive phase.

There is a difference with the model of Gao *et al.*<sup>(10)</sup> who also take a constant plasma frequency, and 2 mid-IR oscillators:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 720 \text{ cm}^{-1}, & \nu'_1 &= 10000 \text{ cm}^{-1}, & \gamma_1 &= 1400 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2 &= 200 \text{ cm}^{-1}, & \nu'_2 &= 9900 \text{ cm}^{-1}, & \gamma_2 &= 750 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

but keep the same oscillator parameters at all temperatures.

For the GdBaCuO dielectric constant at high frequencies we have taken  $\epsilon_\infty = 3.8$ . The MgO optical constants have been taken from Ref. (16).

## 2. Collision frequency

In Fig. 4 we have shown the linear variation of collision frequency  $\nu_c$  vs temperature  $T$  in the normal phase. Information on  $\nu_c$  for the quasiparticles in the superconducting phase can be obtained by looking at the transmission at intermediate temperatures between 10 K and  $T_c$ . We have only one such spectrum at  $T_c = 86$  K where we have taken  $\nu_c = 152 \text{ cm}^{-1}$ . In our previous study (7) we had more data, which were fitted under the assumption that  $\nu_c$  saturates close to 50  $\text{cm}^{-1}$  at low temperatures. It seems that Gao *et al.* or Renk *et al.*<sup>(9)</sup> reached the same conclusion, which is quite different from Bonn *et al.*'s<sup>(8)</sup> study where, from microwave experiments, a collision frequency decreasing very rapidly with temperature was described. The geometry of the sample is different for the far IR transmission spectrum (thin films, about 300 Å thick in this study) and microwaves (a cube, with a few mm edge length). Let us remark that  $\nu_c = 50 \text{ cm}^{-1}$  is corresponding to a mean free path  $l \approx 211 \text{ Å}$  for free electrons, the same order of magnitude as the thickness of the sample used for the FIR experiments.

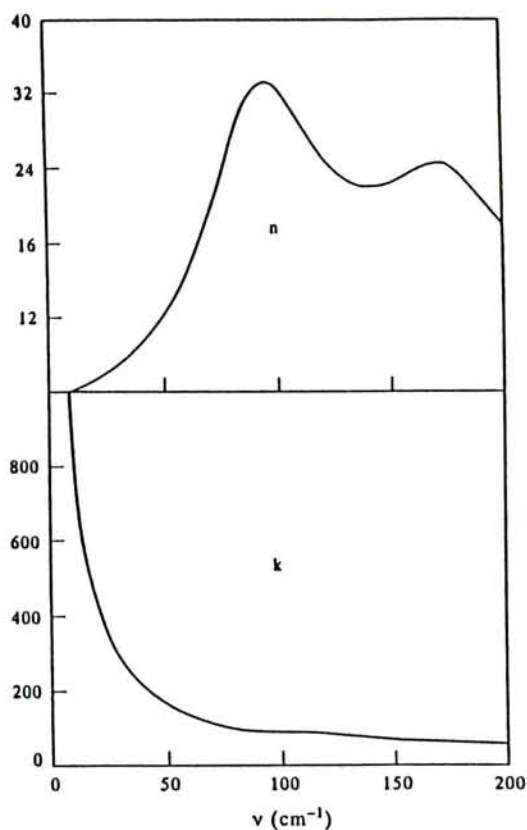


Fig. 13. Optical constants  $n$  and  $k$  of the ideal GdBaCuO considered with our model, at  $T = 10$  K.

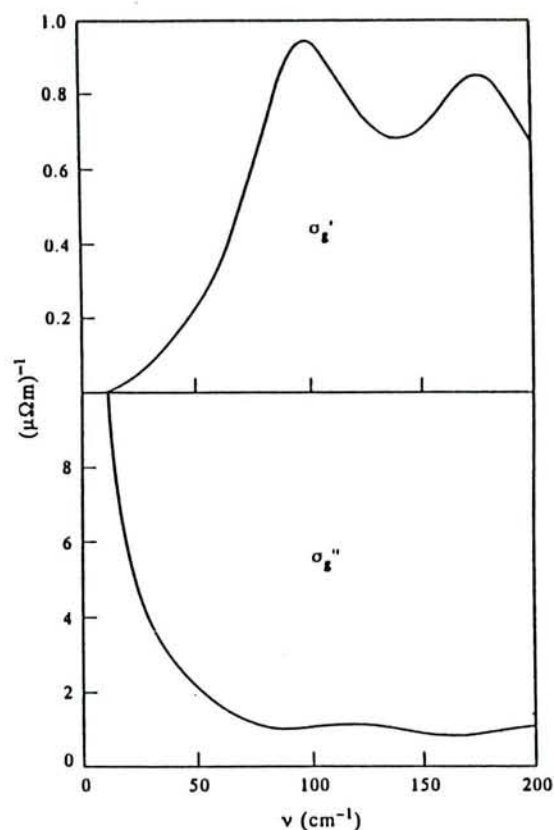


Fig. 14. Generalized conductivity  $\sigma_g = \sigma_g' + \sigma_g''$  of the ideal GdBaCuO film at  $T = 10$  K.

### 3. Optical constants, optical conductivity, absorptivity at $T = 10$ K

Figure 13 shows  $n$  and  $k$  vs  $\nu$ .

Figure 14 shows  $\sigma_g'$  and  $\sigma_g''$  vs  $\nu$ . The  $\sigma_g'$  curve is not so different from the curves of Gao *et al.* except being a decade lower for their orders of magnitude. It is quite different from the plot of Richards *et al.*, obtained from direct absorption measurements.<sup>(11)</sup>

Figure 15 gives absorptivity vs  $\nu$  for the GdBaCuO sample studied here (full line), and for the high quality YBaCuO sample considered in Ref. (7). Here, absorptivity is lower, and in good agreement with Ref. (9) on a similar sample although their explanation for this absorptivity is different. The absorptivity of copper at  $\nu = 50$   $\text{cm}^{-1}$ , for  $T = 4$  K is around  $10^{-3}$  i.e. similar to the ideal GdBaCuO considered in this study. However for lower frequencies it decreases slowly, while for high  $T_c$  superconductors it decreases very rapidly, as  $\omega^2$  from some authors,<sup>(9)</sup> more rapidly with our model where the microwave losses are due mainly to the low frequency tail of the mid-IR oscillators (but we have not yet introduced a dielectric surface layer made of YBaCuO<sub>6</sub>, due to oxygen losses in the surface layer).

The new superconductors have potential applications for  $\nu < 50$   $\text{cm}^{-1}$  at 4 K, and even at 70 K where surface resistance has been found 4 times less than for copper at  $\nu = 3$   $\text{cm}^{-1}$ .<sup>(13)</sup>

### 4. Possibility of an IR active energy gap?

Our phenomenological model, if perfect, would be a good way of recovering the contributions of both superconductive electrons (Cooper-pairs), and lossy electrons (quasiparticles) to the transmission spectra at 10 K. It would not only permit the calculation of the energy transmitted by a free standing superconductive GdBaCuO film at  $T = 10$  K, but also transmission of an ideal

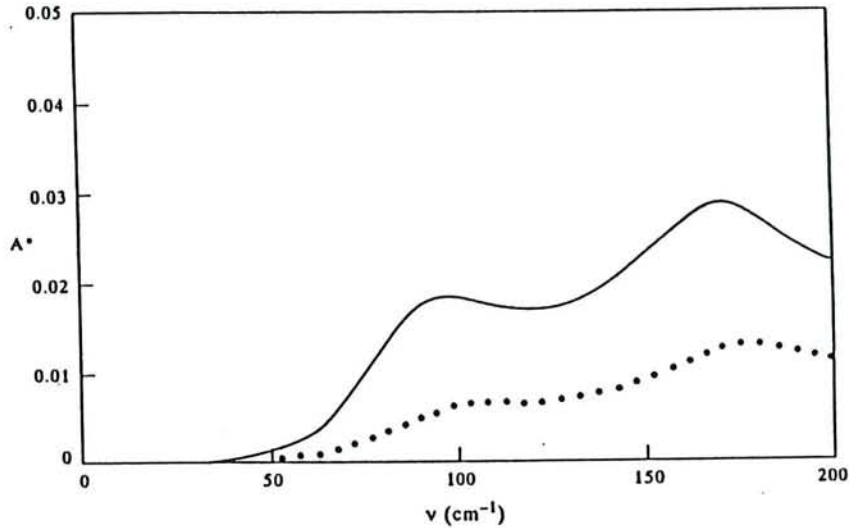


Fig. 15. Absorptivity  $A^*$  of bulk of ideal GdBaCuO at  $T = 10$  K and of the ideal YBaCuO considered in Ref. (7);  $R_1 = A^* \times 94.2 \Omega$ .

one at 10 K which should not have undergone the superconductive transition. The difference is due to the fact that collision frequency of a quasiparticle at 10 K is not negligible in our model (e.g.  $\nu_c = 50 \text{ cm}^{-1}$ ). The increase of strength of the mid-IR oscillators for  $T < T_c$  has been observed for a crystal undergoing phase transition. It may, or may not, be followed by a crystal which should be cooled without going to the superconductive phase. In Fig. 16 we have calculated the ratio of transmission  $\tau_s$  of a free standing sample at 10 K in the superconductive phase, by transmission  $\tau_n$  of an ideal one in the normal phase, where the mid-IR oscillators should have an increased strength at 10 K in both phases. If we consider the other possibility, we get a similar result. The curve is close to the one observed by Tinkham *et al.* for a classical superconductor, with indication of a possible gap at  $80 \text{ cm}^{-1}$ . Such a low frequency gap should place the GdBaCuO sample between the clean and the dirty limit since  $\nu_c = 50 \text{ cm}^{-1}$  is adopted here for  $T = 10$  K.

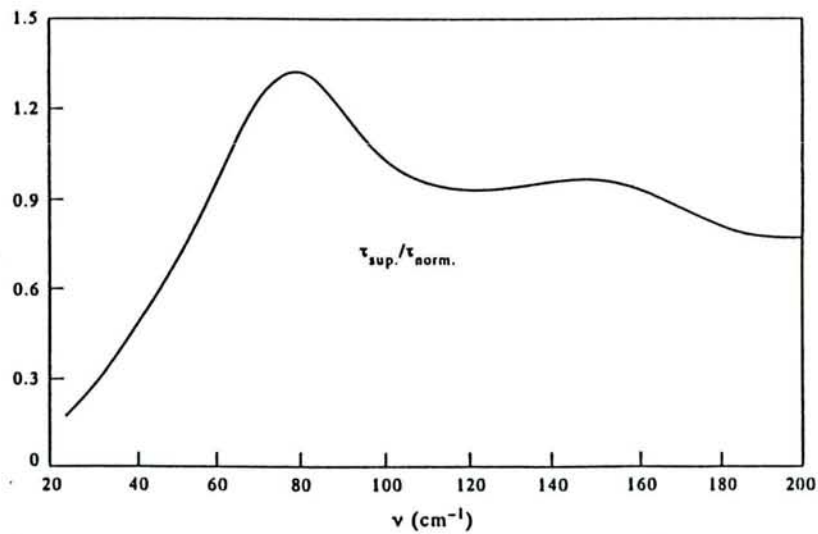


Fig. 16. Ratio  $\tau_s/\tau_N$  of transmission  $\tau_s$  of the GdBaCuO film in the superconductive state to  $\tau_N$ , transmission in the normal state at  $T = 10$  K, assuming  $\nu_c = 50 \text{ cm}^{-1}$  and mid IR oscillator strengths the same in both phases.



## VII. CONCLUSION

This study has confirmed the interesting potentialities of far IR transmission measurements. However there are many experimental difficulties because we have to deal with transmission coefficients often smaller than 1%. New methods have to be developed for the far IR spectroscopy of high  $k$  materials, to increase significantly the accuracy of the measurements.<sup>(14)</sup>

Nevertheless, from now on, it seems that plasma frequency and d.c. conductivity can be obtained with a 20% accuracy. Plasma frequency does not depend on temperature, and collision frequency is a linear function of temperature in the normal phase, which seems to be saturating at  $\nu_c \approx 50 \text{ cm}^{-1}$  in the superconductive phase of a thin film about 300 Å thick. The number of quasiparticles in the superconductive phase should be given by a  $T^4$  law, and the losses in the far IR and microwaves should be due to the tail of the mid-IR oscillators. There might be a gap around  $60 \text{ cm}^{-1}$ .

While there is now some convergence of views in the far IR community on points 1 and 2, there is still much divergence on the other points. This justifies the need for a great experimental effort, with new methods and more stable films [transmission at  $\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$  for  $T = 10 \text{ K}$  depends on the sample, and probably  $\nu_c$ ], to obtain more precise data which should then permit the right theoretical considerations.

*Acknowledgement*—We are grateful to Dr J. C. Villégier from LETI France who prepared the samples.

## REFERENCES

1. A. A. Volkov, B. P. Gorshunov, G. V. Kozirov, S. I. Krasnosvobodtsev and E. V. Pechen, *Sov. Phys. JETP* **68**, 148 (1989).
2. P. G. Quincey, P. B. Whibberley and J. R. Birch, *Conf. Digest of the 14<sup>th</sup> Int. Conf. on Infrared and Millimeter Waves*, pp. 519–20 (1989).
3. R. A. Hughes, T. Timusk, S. L. Cooper, G. A. Thomas, J. J. Yeh and M. Hong, *Phys. Rev. B* **40**, 5162 (1989).
4. X. Gerbaux, A. Hadni, M. Tazawa and J. Hubsch, *Phase Transitions* **30**, 175–188 (1991).
5. X. Gerbaux, M. Tazawa, A. Hadni, J. Hubsch and A. Kitade, *Infrared Phys.* **31**, 517–526 (1991).
6. X. Gerbaux, A. Hadni, M. Tazawa, J. C. Villégier and H. Marin Cudraz, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **12**, 1105–1109 (1991).
7. A. Hadni, X. Gerbaux and J. C. Villégier, *Phys. Stat. Sol.* **175**, 409 (1993).
8. Bonn *et al.* (Preprint 1992).
9. K. F. Renk, J. Schützmann, A. Prückl, W. Ose, B. Roas and B. Saemann Ishenko, in *Electronic Properties of High- $T_c$  Superconductors*, pp. 275–279. Springer-Verlag, Berlin (1990).
10. F. Gao, G. L. Carr, C. D. Porter and D. B. Tanner, *Phys. Rev. B* **43**, 10383–10389 (1990).
11. P. Richards (Preprint).
12. B. Renker, *Z. Phys. B* **73**, 309–312 (1988).
13. J. Geerx, X. X. Xi and G. Linner, *Z. Phys. B* **73**, 329–336 (1988).
14. A. Hadni and X. Gerbaux, *Infrared Phys.* **34**, 327 (1993).
15. Da-Wei Zhang, Thesis UCLA (1992).
16. X. Gerbaux, A. Hadni, M. Tazawa and J. C. Villégier, *Appl. Opt.* (1993).



**ANNEXE B**

**FAR-INFRARED SPECTRA OF MAGNESIUM OXIDE**

Applied Optics. Vol. 33, No. 1, pp. 57 - 59 (1994)

# Far-infrared spectra of magnesium oxide

Xavier Gerbaux, Armand Hadni, Masato Tazawa, and J. C. Villegier

High-resolution spectra from 20 to 200  $\text{cm}^{-1}$  for temperatures from 10 to 300 K give interference fringes that cannot be fitted by previous analysis in terms of four Lorentz oscillators. Parameters in the theory are revised to give a better fit both to the far IR and to the reststrahlen spectra.

## Introduction

MgO is a well-known substrate on which films of high-Tc superconducting materials are grown. The high-Tc films are then used in a variety of microwave and IR experiments. In a transmission measurement, radiation must pass through both the superconducting film and the MgO single-crystal plate. It is clear therefore that it is useful to know the optical constants of MgO as precisely as possible from room temperature to liquid He temperature. Two papers have appeared recently that address this measurement.<sup>1,2</sup> Each describes the dielectric constant by using a model with four Lorentz oscillators. We show here transmission spectra at  $T = 10$  K with a resolution that is high enough to permit observation of interference fringes. Their location cannot be fitted with the models used previously, and we propose some modifications that also bring about better agreement with the reflectivity data of Jasperse *et al.*<sup>3</sup>

## Experiment

We use a 0.250-mm-thick plate of MgO that has been cut and polished from a commercially grown crystal (Tateho, Japan). The spectra are measured with a Fourier transform interferometer equipped with a liquid He cryostat.<sup>1</sup> The MgO plate is cooled by contact with the exchange gas, and temperature is monitored with a Si-diode thermometer placed in the gas. The spectral resolution is proportional to the

optical path difference in the Michelson interferometer and has been made high enough to let us record interference fringes (Fig. 1, solid curve).

## Discussion

We used the previous dynamic models<sup>1,2</sup> to obtain the optical constants  $n$  and  $k$  of MgO at  $T = 20$  K and calculate the transmission spectrum of an MgO plate 0.250 mm thick. They do not work. For example, the dashed curve in Fig. 1 is derived from Ref. 2. The calculated position of the minima is correct at 64 and 115  $\text{cm}^{-1}$ , but it is out of phase with the observations at 34 and 89  $\text{cm}^{-1}$ . It is clear that the index of refraction is higher than calculated with the model in Ref. 2. We have revised this model in order to fit the following:

- (1) Our far-IR spectra (Fig. 1 and similar spectra at high temperatures).

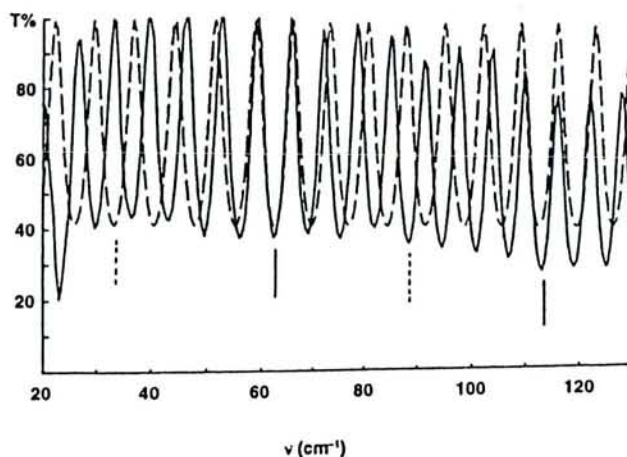


Fig. 1. Interference fringes of a 241- $\mu\text{m}$ -thick MgO plate from 20 to 200  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature, observed (solid curve) and calculated from Ref. 2 (dashed curve). These calculations give too small a refractive index in the far IR.

J. C. Villegier is with the Laboratoire Electroniques Techniques Industrielles, Centre Etudes Nucleaires de Grenoble, F-38041 Grenoble, France. The other authors are with the Laboratoire Infrarouge Lointain, Laboratoire Mineralogie Cristallographie et Physiques Infrarouges, Unité Recherches Associées Centre National de la Recherche Scientifique, 809, Université de Nancy 1, B.P. 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France.

Received 29 December 1992; revised manuscript received 23 July 1993.

0003-6935/94/010057-03\$06.00/0.

© 1994 Optical Society of America.

Table 1. MgO Oscillator Parameters

| T (K) | a                         | Oscillator |         |         |         |
|-------|---------------------------|------------|---------|---------|---------|
|       |                           | $\nu_1$    | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ |
| 300   | $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | 105        | 279     | 401     | 640     |
|       | $\Delta\epsilon_R$        | 0.0340     | 0.2700  | 6.4500  | 0.0400  |
|       | $\delta$                  | 0.2000     | 0.2300  | 0.0190  | 0.1600  |
|       |                           |            |         |         |         |
| 210   | $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | 104        | 280     | 403     | 644     |
|       | $\Delta\epsilon_R$        | 0.0206     | 0.1610  | 6.4295  | 0.0380  |
|       | $\delta$                  | 0.3000     | 0.2177  | 0.0120  | 0.1539  |
|       |                           |            |         |         |         |
| 125   | $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | 103        | 281     | 405     | 648     |
|       | $\Delta\epsilon_R$        | 0.0080     | 0.0580  | 6.4102  | 0.0360  |
|       | $\delta$                  | 0.3000     | 0.2061  | 0.0055  | 0.1481  |
|       |                           |            |         |         |         |
| 80    | $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | 103        | 282     | 406     | 650     |
|       | $\Delta\epsilon_R$        | 0.0013     | 0.0035  | 6.4000  | 0.0350  |
|       | $\delta$                  | 0.3000     | 0.2000  | 0.0020  | 0.1450  |
|       |                           |            |         |         |         |
| 65    | $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | 103        | 283     | 406     | 651     |
|       | $\Delta\epsilon_R$        | 0.0011     | 0.0033  | 6.3936  | 0.0337  |
|       | $\delta$                  | 0.3000     | 0.1893  | 0.0017  | 0.1439  |
|       |                           |            |         |         |         |
| 10    | $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | 103        | 286     | 408     | 653     |
|       | $\Delta\epsilon_R$        | 0.0002     | 0.0027  | 6.3700  | 0.0290  |
|       | $\delta$                  | 0.3000     | 0.1500  | 0.0005  | 0.1400  |
|       |                           |            |         |         |         |

<sup>a</sup>For each oscillator,  $\nu_i$  is the frequency in wave numbers,  $\Delta\epsilon_R$  is the oscillator strength, and  $\delta$  is the damping constant ( $\epsilon_\infty = 3.03$ ).

(2) The spectra of Yang *et al.*<sup>2</sup> for a 1.13-mm MgO plate at 20, 50, 70, 90, 150, and 200 K in the 20–280-cm<sup>-1</sup> region.

(3) The reflection spectra of Jasperse *et al.*<sup>3</sup> from 200 to 800 cm<sup>-1</sup>.

Table 1 gives the three Lorentz parameters (frequency, strength, and damping coefficient) at  $T = 300, 210, 125, 80, 65,$  and  $10$  K for four oscillators located at  $\nu_1 = 105, \nu_2 = 279, \nu_3 = 401,$  and  $\nu_4 = 640$  cm<sup>-1</sup> for  $T = 300$  K.

The parameters of oscillators 3 and 4 are taken

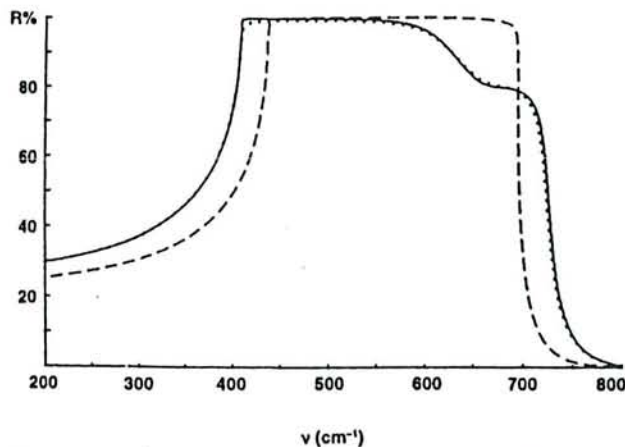


Fig. 2. Reflectivity of bulk MgO at  $T = 10$  K: From Table 1 (solid curve); observed by Jasperse *et al.* (dotted curve); calculated from Ref. 2 (dashed curve).

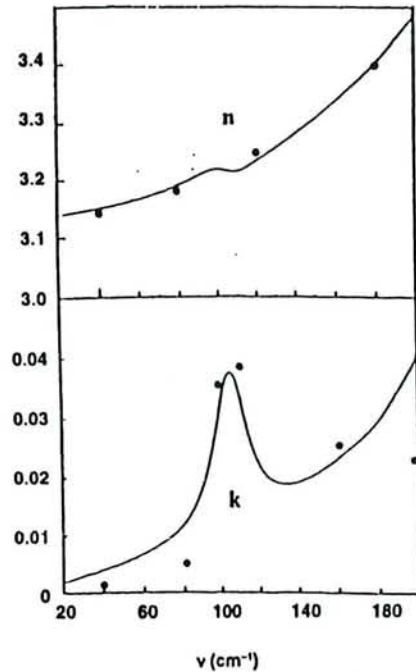


Fig. 3. MgO refractive index calculated from Table 1,  $T = 300$  K; the solid dots correspond to Ref. 5.

from Jasperse *et al.*<sup>3</sup> Oscillator 3 at 401 cm<sup>-1</sup> is the strongest one and is the fundamental vibration in the MgO cubic crystal. Oscillator 4 at 640 cm<sup>-1</sup> results from a two-phonon addition process. It was not considered in Ref. 2 because its strength is small ( $\Delta\epsilon_R = 0.04$ ), but it does contribute to the far-IR index of refraction (see Fig. 2), which cannot be ignored.

Oscillators 1 and 2 are taken from Ref. 2 with slight modifications. Their strength decreases rapidly when the temperature is lowered. They are probably a result of two-phonon difference processes.

### Conclusion

The study of interference fringes in the far IR has led us to revise the MgO dynamic model presented in Ref. 2. We have reproduced the results from Ref. 3 by reintroducing both the high strength of  $\nu_3$  and the  $\nu_4$  vibration. All IR experimental data now fit well including the far-IR data and the mid-IR reflectivity measurements of Jasperse *et al.* The sum of oscillator strengths in Ref. 2 gives too small a static dielectric constant at room temperature,  $\epsilon_{RO} = 8.99$ , while from Table 1 we obtain  $\epsilon_{RO} = 9.8$  in good agreement with the commonly accepted value  $\epsilon_{RO} = 9.8$  obtained by a capacitance technique.<sup>4</sup> Figure 3 gives  $n$  and  $k$  calculated from Table 1 at 300 K with (solid dots) the values taken from Roessler and Huffman<sup>5</sup> who used unpublished measurements to complete the data of Piriou and Cabannes,<sup>6</sup> which were limited to the 300–1100-cm<sup>-1</sup> range.



## References

1. X. Gerbaux, A. Hadni, M. Tazawa, and J. Hubsch, "Far IR transmission spectra of an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.4}$  thin film," *Phase Transitions* **30**, 173-188 (1991).
2. T. R. Yang, S. Perkowitz, G. L. Carr, R. C. Budhani, G. P. Williams, and C. J. Hirschmugl, "IR properties of single crystal  $\text{MgO}$ ," *Appl. Opt.* **29**, 332-333 (1990).
3. J. R. Jasperse, A. Kahan, J. N. Plendl, and S. S. Mitra, "Temperature dependence of IR dispersion in ionic crystals  $\text{LiF}$  and  $\text{MgO}$ ," *Phys. Rev.* **146**, 526-542 (1966).
4. K. Højendahl, "DET kgl. danske videnskabernes selskab," *Math. Fys. Meddelelser* **16**, 3 (1938).
5. D. M. Roessler and D. R. Huffman, "Magnesium oxide," in *Handbook of Optical Constants of Solids*, E. D. Palik, ed. (Academic, San Diego, Calif., 1991), Vol. 2, pp. 919-955.
6. B. Piriou and F. Cabannes, "Dispersion infrarouge de la magnésie," *Opt. Acta* **15**, 271-286 (1968).



**ANNEXE C**

**RESIDUAL LOSSES OF SUPERCONDUCTING THIN FILMS OF  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  IN  
THE FAR INFRARED AND MICROWAVES; APPLICATIONS**

Physica C. Vol. 245, pp. 219 - 230 (1995)



ELSEVIER

Physica C 245 (1995) 219–230

**PHYSICA C**

# Residual losses of superconducting thin films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in the far infrared and microwaves Applications

Armand Hadni <sup>a</sup>, Xavier Gerbaux <sup>a,\*</sup>, Henri Marin Cudraz <sup>a</sup>, Masato Tazawa <sup>b</sup>,  
Jean Claude Mage <sup>c</sup>, Bruno Marcilhac <sup>c</sup>, Louis Mercandalli <sup>c</sup>, Daniel Mansart <sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire Infrarouge Lointain, L.M.C.P.I., U.R.A.-C.N.R.S. no. 809 B.P. 239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France*

<sup>b</sup> *NIRI, Nagoya, 1, Hirate-cho, Nagoya 462, Japan*

<sup>c</sup> *Thomson CSF, L.C.R., Corbeville, F-91404, Orsay, France*

Received 20 December 1994; revised manuscript received 7 February 1995

## Abstract

A new cryostat, a Fourier transform grid-spectrometer, and a new interferometric method have led to more accuracy for transmission spectra of YBaCuO films carefully deposited on MgO plates, than reported before in the 10–40  $\text{cm}^{-1}$  very far infrared (VFIR) range.

A previous phenomenological two-fluid model has been refined and may explain not only all the VFIR data, but also microwave measurements. Quasi-particles transform into Cooper pairs according to a  $\Theta^{1.5}$  temperature law. The scattering frequency is decreasing rapidly when the temperature  $\Theta$  is reduced by a few K under the critical temperature  $\Theta_c$ , then more slowly with a value around  $\nu_c = 5 \text{ cm}^{-1}$  of  $\Theta = 18 \text{ K}$ .

The model is used to predict the performances of a Perot–Fabry interferometer made by two MgO plates coated with a thin film of YBaCuO. A rough experiment confirms the model with a peak transmission  $T_M \approx 45\%$  and a finesse  $F \approx 30$  at  $\nu = 29 \text{ cm}^{-1}$ .

## 0. Introduction

There has been much enthusiasm in the far infrared (FIR) community after the discovery of high- $T_c$  superconductors (HTSC's) because FIR spectroscopy has been useful for the classical superconductors many years ago [1], to show they had an IR active gap, and to measure its value in good accordance with tunneling experiments and BCS theory.

A large number of papers have been published between 1987 and 1991 (more than 500 publications). However, some disillusion appeared rapidly because of contradictory claims about the existence of an IR active gap [2], about its value [3], about residual losses in the FIR and microwaves, or concerning a dynamic model for free carriers, with either a frequency-independent scattering rate [4,5], or a frequency-depending one [3,6], etc.

There is probably a specific problem about the IR activity of the gap which has perhaps been finally measured by tunneling experiments ( $2\Delta \approx 5kT_c$ ) [7],

\* Corresponding author.

and  $2\Delta = 1.6 \times kT_c$  [7,8], but a part of the contradictions arises from the great experimental difficulties to get valuable data in the VFIR (10 to 40  $\text{cm}^{-1}$ ), when the reflectivity is close to 100% and the transmission is less than 1% for the thinnest available samples. We must also say that there was a great difficulty up to now to get HTSC samples with good electronic and crystallographic qualities, and which do not age too rapidly.

We have worked since 1990 to elaborate some methods [9–11], to study materials with a high extinction index  $k$ , and have got some informations on HTSC by transmission measurements, using Fourier transform spectroscopy (FTS), with a Michelson interferometer. These informations can be epitomised,

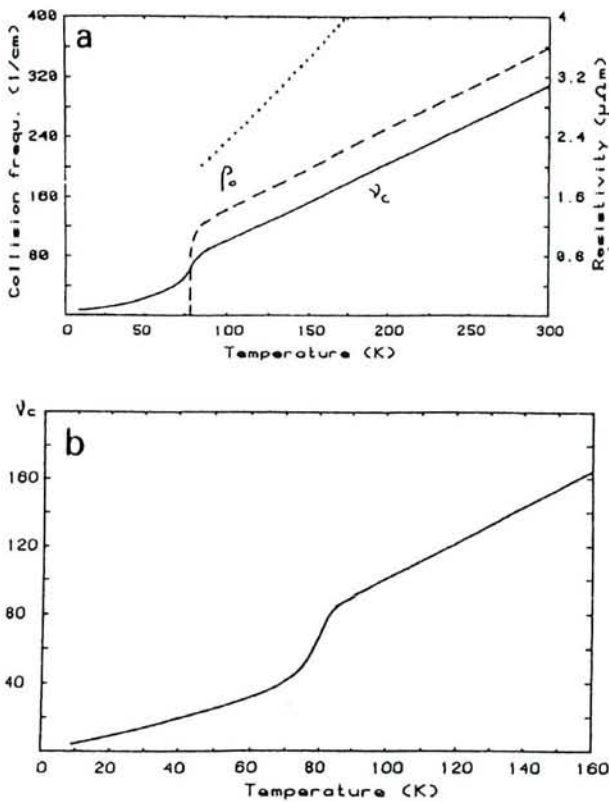


Fig. 1. (a) DC resistivity  $\rho_0$  measured by the four-point method (dashed line), is linear vs.  $\theta$ . When extracted from the VFIR transmission at  $\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$  (dotted line), it is also linear, but significantly higher. The plasma frequency is independent of  $\theta$ , hence  $\nu_c$  is a linear function of  $\theta$ , in the normal state (full line deduced from the VFIR data). For  $\theta < \theta_c$  the quasi-particle collisions frequency  $\nu_c$  decreases rapidly ( $\nu_c = 50 \text{ cm}^{-1}$  for  $\theta = 75 \text{ K}$ ;  $\nu_c = 30 \text{ cm}^{-1}$  for  $\theta = 53 \text{ K}$ ), and is probably around  $5 \text{ cm}^{-1}$  for  $\theta = 18 \text{ K}$ . (b) collisions frequency at low temperatures (enlargement).

by saying there are free carriers with a temperature-independent plasma frequency in the normal state, a collisions frequency  $\nu_c$  increasing linearly with temperature, and a strong mid IR oscillator which is not very sensitive to the temperature in that state. In the superconductive phase there is an increasing number of Cooper pairs and a decreasing number of quasi-particles when the temperature is decreased. The collisions frequency  $\nu_c$  is rapidly decreasing towards a limit that we located this time around  $30 \text{ cm}^{-1}$ . The mid IR oscillator strength is slightly increasing at low temperatures.

More recently we have constructed a special cryostat to study the transmission at low temperatures in the FIR, with a previously described [12] grid interferometer. The accuracy in the transmission data has increased substantially. Is our HTSC phenomenological model still adjustable to fit our more accurate transmission spectra? Can we find a suitable law to give the number of quasi-particles at each temperature in the superconducting state? Which is the lower limit for  $\nu_c$ ? We shall describe the YBaCuO samples used, the spectrometer, the observed spectra and the best fitting with our phenomenological model. It will appear to be an acceptable one for the FIR properties of YBaCuO thin films, but also for their microwave absorptivity at 10 GHz.

## 1. Experimental

### 1.1. Samples

Thin films of YBaCuO have been grown on MgO plates at Corbeville [13–16]. The deposition rate is  $20 \pm 2 \text{ \AA}$  per minute. Three samples have been considered for this study:

No. 497, YBaCuO film thickness  $t = 200 \text{ \AA}$ , MgO plate thickness  $t_0 = 530 \mu\text{m}$ . It is seen on Fig. 1(a) that

- (1) The DC resistivity  $\rho_0$  measured by the four-electrodes method is linear versus temperature down to  $\theta_c = 86 \text{ K}$  where the slope is just starting to increase. The resistivity is null for  $\theta'_c = 78 \text{ K}$ ,
- (2)  $\rho_0(300 \text{ K}) = 3.6 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$  (or  $3.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ). Most of our measurements are made on that sample prepared in December 1993.



No. 496,  $t = 270 \text{ \AA}$ ;  $t_0 = 530 \text{ \mu m}$ ;  $\rho_0(300 \text{ K}) = 2.6 \times 10^{-6} \text{ \Omega m}$ ;  $\Theta_c = 87.5 \text{ K}$ ;  $\Theta_c' = 80.3 \text{ K}$ . That sample was also made in December 1993, and seems to be slightly better than No. 497.

No. 633,  $t = 250 \text{ \AA}$ ;  $t_0 = 300 \text{ \mu m}$ ;  $\rho_0(300 \text{ K}) = 2.4 \times 10^{-6} \text{ \Omega m}$ ;  $\Theta_c' = 84.6 \text{ K}$ , made in June 1994.

The electronic properties of these samples (mainly the surface resistance  $R_s$  at microwaves) are not as good as those of films deposited on  $\text{LaAlO}_3$ . However, the samples have been kept in the atmosphere without any damage for weeks, and No. 497 has only been altered in July 1994 by moisture due to a leak in the cryostat.

### 1.2. Spectrometer

A grid interferometer has been constructed in the lab a few years ago and has given a definite improvement [12], of the signal-to-noise ratio  $S/N$  over the Michelson interferometer used before. That is mostly due to the use of a rotating grid, which gives a null average signal instead of half the central peak, and twice more energy than a classical mylar sheet beam splitter, but also to the use of silicon bolometers instead of a germanium one. For  $3 < \nu < 35 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{NEP} = 3.5 \times 10^{-14} \text{ W Hz}^{-1/2}$  with a special cold filter, and for  $15 < \nu < 300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{NEP} = 2.1 \times 10^{-13} \text{ W Hz}^{-1/2}$ , with a different cold filter.

However, a cryostat was needed to study HTSC layers deposited on the MgO plates. This has been achieved recently. The crystal plate is fixed to a sample holder immersed in a helium gas chamber. There is a Si diode thermometer close to the sample, attached to the same support, and another fixed on the heat exchanger for temperature monitoring. The temperature is regulated within  $\pm 0.5 \text{ K}$ . The helium chamber has two windows. They are made of mylar sheets  $50 \text{ \mu m}$  thick fixed to the stainless steel walls, with intermediary O rings made of indium. Unfortunately, there are leaks after a few cooling cycles. Moreover, the mylar films give an absorption band at  $140 \text{ cm}^{-1}$  and of course, interference fringes.

The sample holder can be moved vertically to introduce the sample in the beam of FIR radiations, or to remove it, to get the reference signal from the source. We thus get successively an interferogram with the sample in, another one with the sample out,

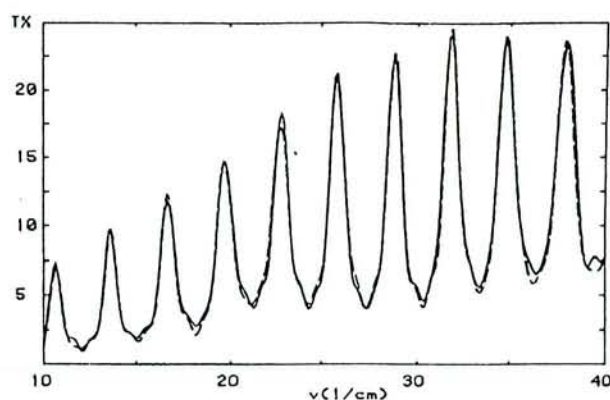


Fig. 2. VFIR observed transmission spectra of an YBaCuO film No. 487, thickness  $t = 200 \text{ \AA}$  deposited on an MgO plate  $t_0 = 530 \text{ \mu m}$  thick, at  $\Theta = 5 \text{ K}$ , recorded at three weeks interval: (i) the reproducibility has the same order of magnitude as the noise, about  $\pm 1\%$ ; (ii) the sample has not aged for three weeks.

etc. More time is spent with the sample in, in order to get a sufficient signal-to-noise ratio in spite of the very low transmission. A number of interferograms are added to further reduce  $S/N$ , then the Fourier transform is calculated to get the energy spectra. Finally the transmission is given by the energy ratio with/without sample, at each chosen frequency. Fig. 2 shows two FIR spectra of sample No. 497 obtained at a three weeks interval. The resolution is chosen high enough to see the MgO interference fringes. The spectra are in the very FIR range, however, they superpose nicely within the limit of noise. That shows both the high quality of the spectra, but also the negligible aging after three weeks at room temperature.

## 2. Observed FIR transmission spectra

### 2.1. From $10$ to $40 \text{ cm}^{-1}$ a new interferometric method in the case of low temperatures

At all temperatures, we observe a large number of fringes because the MgO plate is relatively thick (about five times thicker than in the previous study).

Fig. 3(a) gives the spectra in the normal state, at  $\Theta = 290 \text{ K}$ ;  $140 \text{ K}$ ;  $105 \text{ K}$  (and also at  $\Theta = 53 \text{ K} < \Theta_c$ ). The transmission decreases rapidly when temperature is lowered. It is also dramatically shown that the minima in the interference pattern at  $\Theta = 290 \text{ K}$  are corresponding to the maxima when  $\Theta \leq 140$



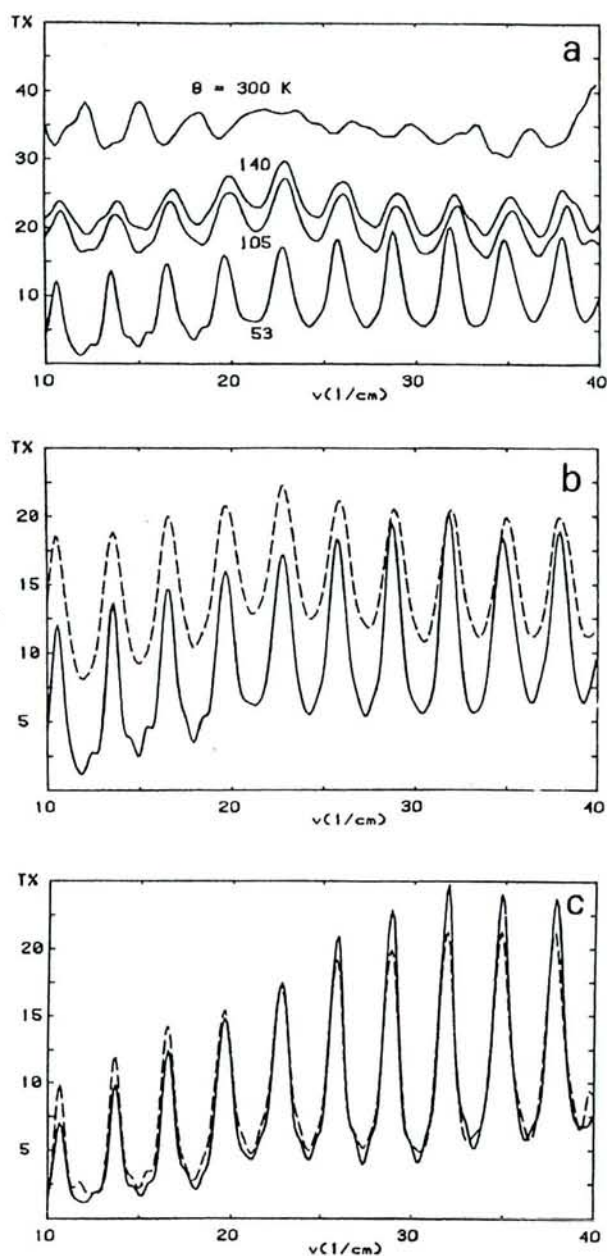


Fig. 3. Observed spectra in the VFIR, (10–40  $\text{cm}^{-1}$ ). (a)  $\theta = 300$  K; 140 K; 105 K and 53 K; (b)  $\theta = 75$  K (dotted line) and  $\theta = 53$  K (full line); (c)  $\theta = 40$  K (dotted line) and  $\theta = 5$  K (full line); there is a significant decrease of the transmission at  $\nu = 11 \text{ cm}^{-1}$  when the temperature is decreased, but beyond 23  $\text{cm}^{-1}$ , the transmission is increased.

K. That is surprising and these interference patterns have to be confirmed before further discussion.

Fig. 3(b) shows the spectra at 75 K and 53 K. The transmission is decreased at every frequency during cooling but the decrease is especially large for the lowest frequencies.

In the minimum around 12  $\text{cm}^{-1}$ , the transmission at 53 K is now so low that it is difficult to measure it with some accuracy. We can only say that it is about 0.02. To get a better precision we must look at the closest maximum in the interference pattern, located at 11  $\text{cm}^{-1}$ . The observed transmission is 0.13, and we know [11] that to get the transmission at the minimum, we have to divide the value at the maximum by  $n_0^2$ ,  $n_0$  being the refractive index of the MgO plate,  $n_0^2 \approx 9.8$  [17]. This transmission is equal to that of a free standing YBaCuO film of the same thickness [11]. Hence  $T(12 \text{ cm}^{-1}; 53 \text{ K}) \approx 0.13/9.8 = 0.013$ .

Fig. 3(c) gives the spectra at two lower temperatures,  $\theta = 40$  K and  $\theta = 4$  K. Around  $\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ , the transmission is still decreasing with temperature. We have to look at the interference maxima to get some accuracy, and using the same method as above, we get for instance  $T(12 \text{ cm}^{-1}; 40 \text{ K}) \approx 0.09/9.8 = 0.009$  and  $T(12 \text{ cm}^{-1}; 4 \text{ K}) = 0.007$ . The interference method which uses the maxima is a need in the VFIR around 10  $\text{cm}^{-1}$ , to see a definite variation between 53 K, 40 K and 4 K. Around 23  $\text{cm}^{-1}$ , the transmission does not change by cooling from 40 K to 4 K, and above 23  $\text{cm}^{-1}$  there is a significant higher transmission at 4 K. These informations could not be found with the large spacing of the interference fringes in our previous work.

## 2.2. From 10 to 200 $\text{cm}^{-1}$

The MgO plate being thicker than in our previous study, 530  $\mu\text{m}$  instead of 92  $\mu\text{m}$ , there is a very low transmission around 105  $\text{cm}^{-1}$  at  $\theta = 300$  K. At  $\theta = 170$  K, the transmission is still low at this frequency (Fig. 4). We have, however, got data at 300 K and 170 K. They are important to determine the mid IR active oscillators which are needed to explain a significant decrease of transmission at  $\theta = 10$  K when  $\nu > 35 \text{ cm}^{-1}$ .

## 3. Spectra calculated from a simple phenomenological model

To take into account all multiple reflections in the MgO plate limited on one side by the YBaCuO film, we must have microscopic models for both MgO and

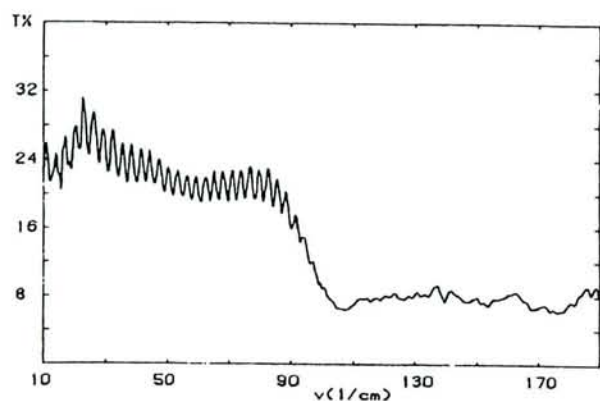


Fig. 4. Observed spectrum in the whole FIR range (10–190  $\text{cm}^{-1}$ ), at  $\Theta = 170$  K. The transmission is low for  $\nu > 100 \text{ cm}^{-1}$  because MgO absorption is still important at  $\Theta = 170$  K, for a 530  $\mu\text{m}$  plate thickness.

YBaCuO. For MgO, we assume a classical model, with four Lorentz oscillators [17]. For YBaCuO, we treat the free carriers by a Drude model with a collisions frequency depending only on temperature and not on frequency [5], but to explain the important background of absorption beyond  $40 \text{ cm}^{-1}$ , we have to consider several mid IR oscillators. That treatment involves ten parameters but they can be separately fitted by looking successively at the VFIR, and at the whole FIR.

### 3.1. Normal phase ( $\Theta > \Theta_c$ )

#### 3.1.1. VFIR (10 to $40 \text{ cm}^{-1}$ )

We have shown previously [18], that the observed transmission at  $\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ , within the limit of experimental accuracy, depends only on the film thickness  $t$  ( $t = 200 \pm 20 \text{ \AA}$ ) and the DC resistivity  $\rho_0$ . From the room-temperature spectrum, we get  $\rho_0(300 \text{ K}) = 6.8 \times 10^{-6} \text{ \Omega m}$  [or  $\rho_0(300 \text{ K}) = 6.8 \times 10^{-4} \text{ \Omega cm}$ ]. This value is larger than the DC resistivity measured by the four-point method:  $\rho_0(300 \text{ K}) = 3.6 \times 10^{-6} \text{ \Omega m}$ . Such a larger value is needed to explain the important transmission (35%), observed at  $\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$  in Fig. 3(a). For other samples,  $\rho_0$  determined from VFIR transmission was found to be smaller [18], and the uncertainty on the thickness of the film is not enough to give an explanation. We know that

$$\rho_0 = \frac{1}{2\pi c \epsilon_0} \left( \frac{\nu_c}{\nu_p'^2} \right), \tag{1}$$

with

$$\nu_p'^2 = \frac{1}{(2\pi c)^2} \frac{Ne^2}{m\epsilon_0}. \tag{2}$$

$N$  is the number of free carriers,  $e$  their charge,  $m$  their mass and  $\nu_c$  their collisions frequency.

We have thus obtained from FIR spectroscopy the ratio  $\nu_c/\nu_p'^2$ .

To fit the spectra beyond  $10 \text{ cm}^{-1}$  up to  $30 \text{ cm}^{-1}$ , we have to choose a suitable value for  $\nu_p'$  at each temperature as is shown in Ref. [4]. Then  $\nu_c$  is given by Eq. (1). We have found again

(1)  $\nu_p'$  does not depend on temperature, and  $\nu_p' = 5400 \text{ cm}^{-1}$ , a value smaller than observed for a bulk single crystal.

(2)  $\rho_0(\Theta)$  depends linearly on  $\Theta$  (Fig. 1(a)). Thus  $\nu_c(\Theta)$  is also a linear function of  $\Theta$  (Fig. 1(a)).

#### 3.1.2. Whole FIR (10 to $200 \text{ cm}^{-1}$ )

To fit the spectra beyond  $40 \text{ cm}^{-1}$  we have been led to introduce four IR active oscillators (Table 1), at 45, 110, 180 and  $361 \text{ cm}^{-1}$ . The strongest oscillator  $\nu_4 = 361 \text{ cm}^{-1}$  is needed to fit the transmission spectra we have observed beyond  $40 \text{ cm}^{-1}$  and to retrieve the reflection spectra which have been observed in the mid IR for  $\nu > 200 \text{ cm}^{-1}$  [4], where transmission spectra of thin YBaCuO films deposited on MgO plates are not available because of the high absorption of MgO. The fit is not unique because of the high damping of that oscillator which gives a broad reflectivity spectrum and for instance, Gao et al. [19], have taken  $\nu_4 = 720 \text{ cm}^{-1}$ . Anyhow, a strong and highly damped oscillator located somewhere in the mid IR, is needed to fit both transmission spectra of thin films, and reflection spectra of

Table 1  
YBaCuO oscillators parameters ( $\nu_p' = 5263 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\epsilon_\infty = 3.8$ ),  $\Delta\epsilon_R$  is the oscillator strength, i.e. its contribution to the static dielectric constant,  $\delta$  is the damping coefficient (reduced width  $d\nu/\nu$ )

| $\Theta$ Parameters   | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ |
|---|---------|---------|---------|---------|
| 300 K $\left\{ \begin{array}{l} \nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} \\ \Delta\epsilon_R \\ \delta \end{array} \right.$ | 45      | 0       | 0       | 361     |
|   | 250     | 0       | 0       | 500     |
|   | 0.5     |         |         | 5.54    |
| 5K $\left\{ \begin{array}{l} \nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} \\ \Delta\epsilon_R \\ \delta \end{array} \right.$    | 45      | 110     | 180     | 361     |
|   | 9000    | 580     | 100     | 1500    |
|   | 1.7     | 0.6     | 0.33    | 5.54    |



bulk single crystals cut perpendicular to the  $c$ -axis. The oscillators  $\nu_1 = 45 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 110 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 180 \text{ cm}^{-1}$ , give weak minima in the transmission spectra we have observed with the new spectrometer (Fig. 10). They might be due to oscillators parallel to  $c$  if the YBaCuO film were not exactly perpendicular to  $c$ . We have not found these frequencies in the literature (e.g. Ref. [20]), describing the phonons excited by an electric field parallel to  $c$ , and the X-ray diffraction data have shown that the films have the good orientation. In conclusion, in that part of the spectrum, the oscillators described in Table 1 are needed in our phenomenological model, to fit the observed spectra. It is not yet possible to give them a physical relevance, but perhaps they have a direct connection to the gap since their strengths are increasing at low temperatures. As seen in Table 1, the strengths of oscillators No. II and No. III are negligible at 300 K. At 100 K, they are very small. These oscillators might also reflect a temperature-dependent scattering as suggested by different authors [6].

### 3.2. Superconductive phase ( $\Theta < \Theta_c$ )

#### 3.2.1. VFIR (10 to 40 $\text{cm}^{-1}$ )

At  $\Theta = 5 \text{ K}$ , the transmission spectrum has first been calculated by taking one plasma frequency  $\nu'_p = 5400 \text{ cm}^{-1}$  and putting  $\nu_c = 0$ . The fitting has been improved by:

- (1) assuming a surface layer  $30 \text{ \AA}$  thick devoid of free carriers, slightly thicker than recommended in Ref. [21], i.e.  $5 \text{ \AA}$  per month after growth;
- (2) assuming a small number of quasi-particles  $N_q$  with

$$N_q = N \left( \frac{\Theta}{\Theta_c} \right)^{1.5}, \quad (3)$$

$\Theta_c$  being the temperature where the transition is just starting, e.g.  $\Theta_c = 86 \text{ K}$  for the sample No. 497;  $N$ , the total number of free carriers is assumed to be temperature independent as is suggested by the fact that  $\nu'_p$  is independent of temperature in the normal phase.

That gives a very small number of lossy free carriers for  $\Theta = 5 \text{ K}$  and a corresponding small plasma frequency

$$\nu'_{pq}{}^2 = \frac{1}{(2\pi c)^2} \frac{N_q e^2}{m \epsilon_0}.$$

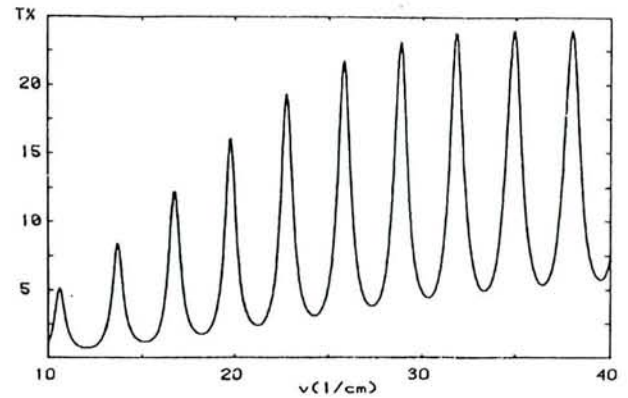


Fig. 5. Calculated spectrum for  $\Theta = 5 \text{ K}$ , assuming a  $30 \text{ \AA}$  surface layer and a small number of quasi-particles with  $\nu_c = 1 \text{ cm}^{-1}$ . This number is given by a  $\Theta^{1.5}$  law. The agreement with observation (Fig. 2) is quite good.

We find [ $N_{q(5 \text{ K})} = N \times 3.4 \times 10^{-3}$ ],  $\nu'_{pq} = 640 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu'_{ps} = 5360 \text{ cm}^{-1}$  for the lossless free carriers. Assuming very tentatively a collisions frequency  $\nu_c = 30 \text{ cm}^{-1}$ , we get Fig. 5 in perfect agreement with Fig. 2, except perhaps for the first maximum. The value of  $\nu_c$  is not critical at this low temperature and  $\nu_c = 2 \text{ cm}^{-1}$  can also fit the FIR data at  $\Theta = 5 \text{ K}$ , and will be adopted in Fig. 1(c) since such a low value is needed to fit the microwaves measurements (see below).

At higher temperatures there are more and more quasi-particles, and we have to know their number with some accuracy. Fig. 6 gives the spectrum calculated at  $\Theta = 53 \text{ K}$  assuming successively the  $\Theta^{1.5}$  law (full line), given by Eq. (3), and a  $\Theta^4$  law

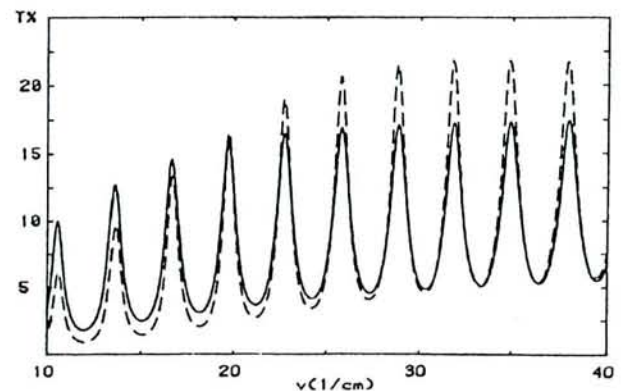


Fig. 6. Calculated spectrum for  $\Theta = 53 \text{ K}$ , assuming either (1)  $\Theta^{1.5}$  law (full line); (2)  $\Theta^4$  law (dashed line). The agreement with observation (Fig. 3(b)), is better with the  $\Theta^{1.5}$  law.

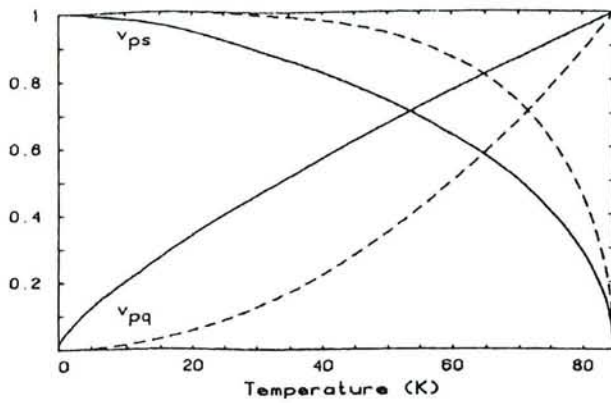


Fig. 7. Plasma frequency  $\nu_{pq}$  of viscous free carriers (quasi-particles), and lossless ones  $\nu_{ps}$  vs. temperature assuming: (1) a  $\Theta^{1.5}$  law (full line); (2) a  $\Theta^4$  law (dashed line). The  $\Theta^{1.5}$  law gives more lossy electrons at every temperature (except  $\Theta = 0$  and  $\Theta = \Theta_c = 86$  K).

(dashed line), which gives a smaller number of quasi-particles and a smaller plasma frequency (Fig. 7), at every temperature (except  $\Theta = 0$  and  $\Theta = \Theta_c$ ). It is clear looking back at Fig. 3(b), that the agreement with experiment is better with the  $\Theta^{1.5}$  law.

For each temperature, we have to choose the collisions frequency which gives the best fit to the spectrum. To be more precise, it is possible to give a value for the inaccuracy of  $\nu_c$ , by modifying  $\nu_c$  until the transmission is shifted by an amount larger than

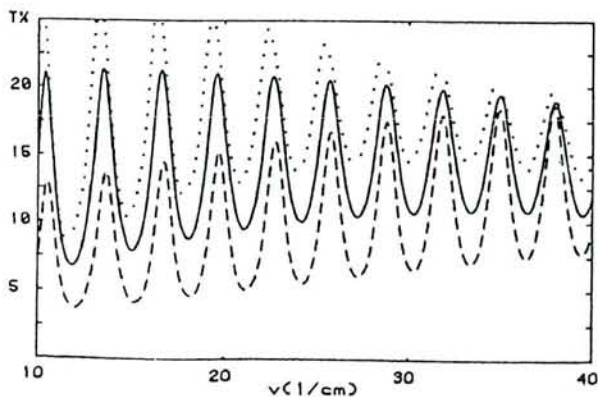


Fig. 8. At  $\Theta = 75$  K, the VFIR transmission spectrum is well fitted with  $\nu_c = 65 \text{ cm}^{-1}$  (full line). It is seen that a lower value  $\nu_c = 35 \text{ cm}^{-1}$  (dashed line), a value suggested by microwave data before corrections, gives a spectrum significantly different. It is also seen that  $\nu_c = 95 \text{ cm}^{-1}$  is too high a value (dotted line). VFIR transmission spectra are good tests to fit  $\nu_c$  at temperatures around 75 K.

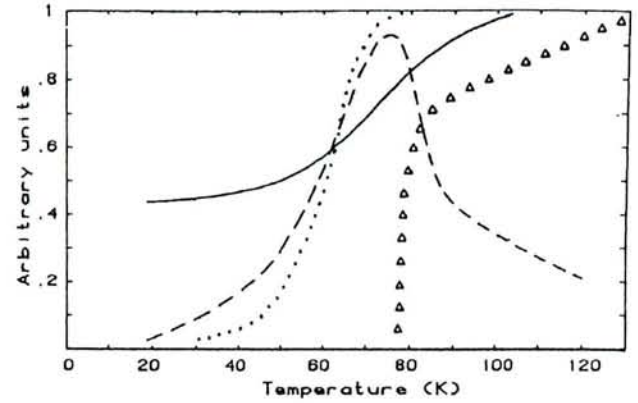


Fig. 9. DC resistivity  $\rho_0$  ( $\Delta \Delta \Delta$ ), diamagnetic susceptibility  $\chi$  (...), VFIR transmission  $T$  (—) and its derivative  $T'$  (---), vs. temperature, for sample No. 497: (1) the collapse of  $\rho_0$  and  $T$  occurs at nearly the same temperature  $\Theta_c = 86$  K; (2) the diamagnetic susceptibility starts at nearly the same temperature  $\Theta'_c = 78$  K, where  $\rho_0$  is zero and  $T'$  is maximum.

noise (see Fig. 8 for  $\Theta = 75$  K). In this way we can write

$$\left. \begin{aligned} \Theta = 75 \text{ K}, & \quad \nu_c = 65 \pm 15 \text{ cm}^{-1} \\ \Theta = 53 \text{ K}, & \quad \nu_c = 30 \pm 15 \text{ cm}^{-1} \\ \Theta = 40 \text{ K}, & \quad \nu_c = 30 \pm 15 \text{ cm}^{-1} \\ \Theta = 10 \text{ K}, & \quad \nu_c = 30 \pm 28 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Let us finally remark (Fig. 9), that  $\Theta = 86$  K, the temperature where the DC resistivity starts to collapse, is close to the temperature where the FIR transmission starts also a faster decrease, but the diamagnetic susceptibility arises only at 78 K where  $\rho_0$  becomes negligible and where the slope of the decreasing FIR transmission is maximum.

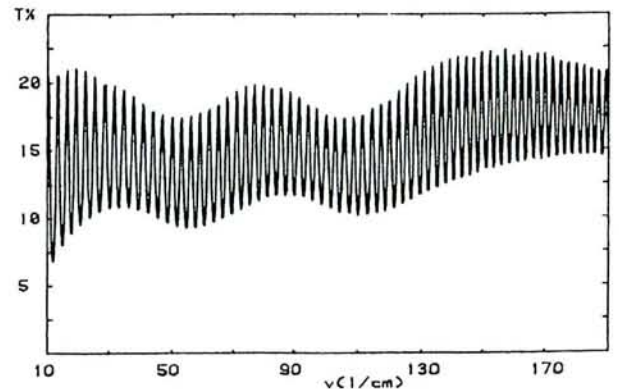


Fig. 10. Calculated spectra in the whole FIR range for  $\Theta = 75$  K, with  $\nu'_p = 5263 \text{ cm}^{-1}$  and the mid IR oscillators of Table 1.



### 3.2.2. Whole FIR (10 to 200 $\text{cm}^{-1}$ )

Fig. 10 gives the calculated spectra at  $\Theta = 75$  K with the same assumption as in Section 3.2.1. We keep the two IR active oscillators considered at room temperature, but we have to increase their strength and to add one weaker oscillator at  $110 \text{ cm}^{-1}$ . At 5 K, we add another oscillator at  $180 \text{ cm}^{-1}$  (Table 1).

## 4. Dynamic conductivity, dielectric constant and refractive index calculated from the model

All these properties are of prime importance to calculate the absorptivity, reflectivity, transmission, etc. They have been calculated in the microwaves and in the IR, and they will be published separately. However, they are used in the next chapter to show some applications: the origin of microwave absorptivity, and the feasibility to use YBaCuO as a remarkable coating for FIR Perot–Fabry (PF) interferometers.

## 5. Applications

### 5.1. Surface resistance in microwaves and FIR

In microwaves, the very low surface resistance  $R_s$  can be measured by the dielectric resonator method that some of us have used since 1988 [13]. It appeared to be more accurate than other methods such as using a rectangular wave guide, a cylindrical copper cavity operating in the mm waves range where superconductors are close to copper, a parallel-plate resonator, patterned lines or rings (a destructive method). The superconducting high- $Q$  niobium cavity is the only method which can reach a higher accuracy, but it must be operated at liquid helium temperature. Fig. 11 gives the surface resistance  $R_s^*$  and absorptivity  $A^*$  for a bulk material, versus temperature  $\Theta$  for  $f = 10$  GHz ( $\nu = 0.33 \text{ cm}^{-1}$ ), measured with sample No. 496 prepared at the same time as No. 497, with corrections to get values corresponding to a bulk sample. These corrections use a law of  $\Theta^{1.5}$  instead of  $\Theta^4$  to give the London penetration length:

$$\lambda(\Theta) = \lambda_0 \left[ 1 - \left( \frac{\Theta}{\Theta_c} \right)^{3/2} \right]^{-1/2}, \quad (5)$$

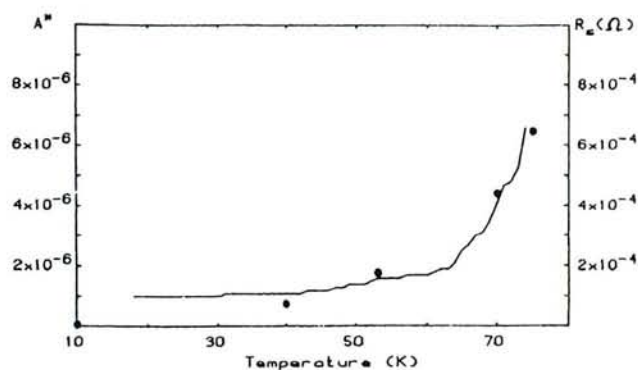


Fig. 11. Microwave absorptivity  $A^*$  measured on sample No. 496 for  $f = 10$  GHz ( $\nu = 0.33 \text{ cm}^{-1}$ ), vs. temperature (full line) and calculated (black circles) at some temperatures for sample No. 497 with  $\nu_c$  given by Fig. 1b, except for  $\Theta = 10$  K where we tried  $\nu_c = 30 \pm 28 \text{ cm}^{-1}$ . In fact we must take  $\nu_c = 2 \text{ cm}^{-1}$  to fit the microwaves data, and in Fig. 1b, we have taken this value.

with  $\lambda_0 = 1350 \text{ \AA}$ , (a value close to  $\lambda(4 \text{ K}) = 1800 \text{ \AA}$ , for instance, published by Jiang et al. [22]), and for the thickness of the HTSC film No. 496,  $t = 240 \text{ \AA}$  is taken, instead of  $270 \text{ \AA}$  in the assumption of a  $30 \text{ \AA}$  surface layer as above for sample No. 497.

These values are very small, around  $10^{-6}$  for  $A^*$  (at  $\Theta = 17$  K), in good accordance with Jiang et al. [22], smaller than generally found in the literature [23–25], for similar films grown on MgO, but they are higher than for films deposited on  $\text{LaAlO}_3$ , or for single crystals for which values as small as  $10^{-8}$  have been claimed by Hardy [26], but at  $f = 2$  GHz, (and less important, at a much lower temperature, 1.2 K instead of 17 K).

Now, from our phenomenological two-fluid model which fits the VFIR spectra of sample No. 497, and includes not only Table 1, but also the  $\Theta^{1.5}$  law and the collisions frequencies given by relations (4), we can get  $n$  and  $k$  in the whole microwave and IR range. From  $n$  and  $k$  described above for sample No. 497, it is possible to get the surface resistance  $R_s^*$  and absorptivity  $A^*$  for a bulk YBaCuO sample:

$$A^* = 1 - R_s^*, \quad A^* = \frac{4n}{k^2 + (n+1)^2}, \quad (6)$$

$$A^* \approx \frac{4n}{k^2}, \quad (6')$$

$$R_s^* = \frac{Z_0}{4} A^*, \quad R_s^* = 94.2 A^*, \quad (7)$$

$Z_0$  being the impedance of vacuum.

The black circles in Fig. 11 give values of  $A^*$  calculated at  $f = 10$  GHz, with the collisions frequencies given by relations (4), for  $\Theta = 10, 40, 53, 70$  and  $75$  K. They are in remarkably good accordance with the experimental curve except for  $\Theta = 10$  K when the value of  $\nu_c$  obtained from the VFIR data with a very low accuracy ( $\nu_c = 30 \pm 28 \text{ cm}^{-1}$ ) gives a value of  $A^*$  about 10 times smaller than the extrapolated observed value ( $A^* = 10^{-6} \pm 2 \times 10^{-7}$ ). It is clear that for temperatures that low, the VFIR measurements are unable to give  $\nu_c$ , and we

must take the value which gives the best fit to the microwaves data, i.e.  $\nu_c = 5 \text{ cm}^{-1}$  for  $\Theta = 18$  K.

In Fig. 1(b), for  $\Theta < \Theta_c$ , we have reported the values of  $\nu_c$  which fit both the VFIR and the microwave data, with the  $\Theta^{1.5}$  law for the number of quasi-particles at a temperature  $\Theta$ :  $\Theta = 75$  K,  $\nu_c = 55 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\Theta = 53$  K,  $\nu_c = 34 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\Theta = 40$  K,  $\nu_c = 21 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\Theta = 10$  K,  $\nu_c = 2 \text{ cm}^{-1}$ .

Fig. 12 gives the calculated absorptivity at  $\Theta = 10$  K, versus frequency.

The absorptivity in the FIR, for  $\nu_c = 2 \text{ cm}^{-1}$ , takes much higher values when all IR oscillators are taken into account (full lines) than when they are neglected (dashed line). Fortunately, in the microwaves, the absorptivity does not change when the IR oscillators are considered because of the very high contribution of free carriers to  $\epsilon'$  in this part of the spectrum, much higher than the IR oscillators contribution.

For the absorptivity in the microwaves it is seen that making  $\nu_c < 7 \text{ cm}^{-1}$  increases the absorptivity  $A^*$  for small e.m. exciting frequencies (e.g.  $\nu = 1 \text{ cm}^{-1}$ ), but decreases  $A^*$  for large frequencies (e.g.  $\nu = 7 \text{ cm}^{-1}$ ). That results from the simple expression for  $\epsilon''$  in the microwaves where the mid IR oscillators contribution can be completely neglected,

$$\epsilon'' = \frac{\nu_p'^2 \nu_c}{\nu(\nu_c^2 + \nu^2)};$$

for a constant  $\nu$ ,  $\epsilon''$  is maximum for  $\nu_c = \nu$ , [27,28]. For  $\nu_c > \nu$ , if we decrease  $\nu_c$ , we shall increase  $\epsilon''$  and also  $A^*$ . It may appear paradoxical at first sight that a decreasing collisions frequency might increase the absorptivity.

### 5.2. A low-loss coating for Perot–Fabry interferometer working in the FIR

Now that we have an acceptable model for both YBaCuO and MgO, it is easy to calculate the transmission, at  $\Theta = 5$  K, of a PF made with two MgO

<sup>1</sup>  $\epsilon'' = 2nk$ , and calculations have shown that  $k$ , for  $\nu = 0.33 \text{ cm}^{-1}$  is hardly dependent on  $\nu_c$  ( $k \approx 15000$ ). Thus  $\epsilon''$  is proportional to  $n$ . Now if we remember that  $A^* \approx 4n/k^2$ , it appears that  $A^*$  is also proportional to  $n$ , hence  $A^*$  is proportional to  $\epsilon''$  in that special case.

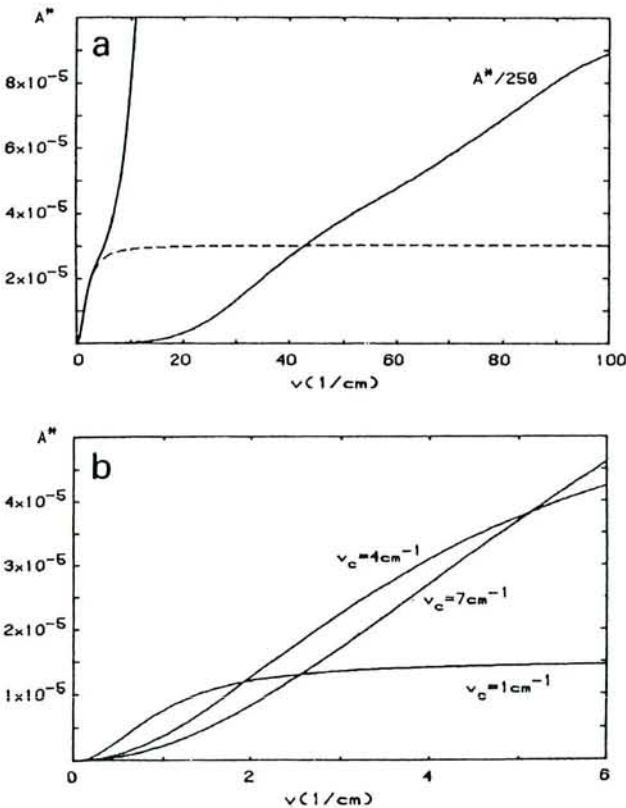


Fig. 12. The absorptivity  $A^*$  calculated at  $\Theta = 10$  K vs. frequency. (a) In the FIR, with  $\nu_c = 2 \text{ cm}^{-1}$ , when the IR oscillators are (full line), or are not taken into account (dashed line); there is a significant increase due to the oscillators when  $\nu > 10 \text{ cm}^{-1}$ , but even in the case,  $A^* < 2.5 \times 10^{-3}$  up to  $\nu = 30 \text{ cm}^{-1}$  is measurable with the IR technique, while at  $\nu = 0.33 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A^* = 2 \times 10^{-6}$  is measurable with the resonator method with a 10% accuracy. (b) Microwaves for different values of  $\nu_c$ , when the IR oscillators are neglected. For  $\nu < 1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A^*$  is decreasing when  $\nu_c$  is increased from  $\nu_c = 1$  to  $\nu_c = 7$ . For  $\nu > 5 \text{ cm}^{-1}$ , the prediction is reversed. Remember that  $A^* \approx (4n/k^2)$ ,  $k \approx 15000$  (for  $\nu = 0.33 \text{ cm}^{-1}$ ), is nearly independent on  $\nu_c$ , and  $\epsilon'' = 2nk = (\nu_p'^2 \nu_c / \nu(\nu_c^2 + \nu^2))$ .



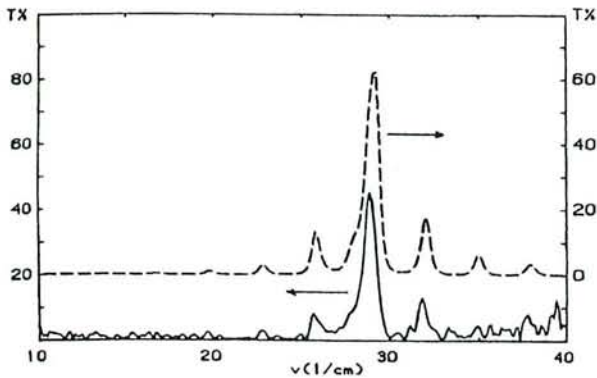


Fig. 13. Transmission at  $\Theta = 5$  K of a PF interferometer made with two pieces of sample No. 497, separated by a spacer  $e = 166$   $\mu\text{m}$ ; broken line: calculated from Table 1 and Table 2, with the 300  $\text{\AA}$  surface layer,  $T$  reaches 63%, and  $F \approx 35$ ; full line observed,  $T$  reaches 43% and  $F \approx 33$ . The first-order peak has satellites due to multiple reflections in the MgO plates, in good accordance with the above calculations.

plates  $t_0 = 500$   $\mu\text{m}$  parallel to each other and coated on their inner face with an YBaCuO film with  $t = 200$   $\text{\AA}$ . Fig. 13 gives the calculated transmission (dashed line), for a distance  $e = 166$   $\mu\text{m}$  between the two coatings. The transmission reaches a 65% maximum and the width at half-maximum is  $0.85$   $\text{cm}^{-1}$ , hence a finesse  $F = 35$ .

We have been able to build this PF by breaking the No. 497 sample into two pieces and by putting two glass spacers,  $e = 166$   $\mu\text{m}$ , between the reflective coatings. Fig. 13 (full line) gives the observed spectrum. The maximum transmission is 45% and the finesse  $F \approx 30$  is very close to calculation. The secondary maxima which are observed, are also in good accordance with the calculations and are due to additional interferences inside the MgO plates.

Perhaps the  $45$   $\text{cm}^{-1}$  oscillator in Table 1 does not belong to YBaCuO, but to MgO though we did not find it in an MgO plate of the same thickness and the same batch as those used in this study. Under that assumption, the transmission could reach 94% with a finesse  $F \approx 40$ . These calculated performances are now significantly better than our observations. That should not be so surprising if we consider the lack of any possibility to check or to adjust a good parallelism at 5 K between the two PF mirrors, in this rough but interesting experiment.

In conclusion, a superconductor PF can achieve a transmission and finesse as good as the best classical

PF made of gold wires deposited on two parallel quartz surfaces:  $T_M = 40\%$ ,  $F = 30$  [29]. We can guess that, if needed, we could use YBaCuO parallel wires and achieve a nearly 100% transmission with  $F \approx 100$ !

## 6. Conclusions

A new cryostat, a new spectrometer and a new interferometric method have led to more accuracy and reproducibility in the FIR transmission spectra, than reported before in the  $10$ – $40$   $\text{cm}^{-1}$  frequency range.

The interferometric method we have used is perfectly applicable in the case of HTSC superconductors in the VFIR at low temperatures where  $R^*$  is very close 100% and MgO is quite transparent. In that case, the transmission minima give directly the transmission of a free standing YBaCuO film [11]. FIR spectroscopists with only a few exceptions, see e.g., Ref. [30], are not fond of fringes, and generally try to get rid of them either by using a low resolution (when the source is a mercury arc), or by grinding the face of the MgO plate opposite to the YBaCuO film (when the source is a FIR laser, see, e.g., Ref. [31]). In the special case we have considered, it seems better to keep the interference fringes, since the transmission maxima give an optical amplification of about 10 [11]. Special interference methods can also be used in reflectivity measurements when  $R^*$  is very close to 100% [9,32,33].

Our previous phenomenological model for YBaCuO has been refined and may explain now not only all the VFIR data obtained with the new instrument, but also microwave measurements at  $f = 10$  GHz, and  $\Theta \geq 18$  K.

It may be worthwhile to note that free carriers seem to behave as bosons when the temperature  $\Theta \leq \Theta_c$ , though the free carriers (electrons or holes) in the solid state have spin  $\frac{1}{2}$  and therefore are fermions. However, there could be strong interactions when  $\Theta$  is close to  $\Theta_c$  ([34] p. 38). The  $\Theta^{1.5}$  law which gives the number of quasi-particles at temperature  $\Theta$  to fit the spectra has been found to be surprising at first. A  $\Theta^4$  law is generally used (see for instance Refs. [4,18,30,35]). However, Tinkham has shown [36] that the  $\Theta^4$  law can be modified for



various reasons. Recently for the HTSC, a  $\Theta^2$  law has been claimed by Fetterman [37], by Hardy et al. [26], Jiang et al. [22], Klein et al. [8], and even a  $\Theta^{1.5}$  law by Koleson [23]. In fact, the  $\Theta^{1.5}$  law was predicted by Einstein, for the Bose–Einstein condensation as it now is called of a perfect gas when the lower level is not degenerated ([34], p. 35). This behavior of the quasi-particles adds still more simplicity to the model.

It seems also that a collisions frequency independent of the e.m. excitation frequency is an acceptable model. It diminishes linearly towards values around  $80 \text{ cm}^{-1}$ , when the temperature is decreased down to  $\Theta_c$ , and for  $\Theta < \Theta_c$  decreases rapidly first to values around  $50 \text{ cm}^{-1}$ , and then more slowly to values around  $5 \text{ cm}^{-1}$  at  $\Theta = 18 \text{ K}$ . That gives a mean free path ( $l = 2100 \text{ \AA}$ ), much larger than the thickness of the sample ( $t = 200 \text{ \AA}$ ) and may suggest that the problem of free carriers is a 2D one. These values of  $\nu_c$  and  $l$  depend on the sample, and Hardy et al. [26], for a very good one have found values of  $\nu_c$  saturating around  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  for  $\Theta < 20 \text{ K}$ . For a more complete discussion of these fundamental problems, we need the more accurate FIR data that we expect in the near future.

What is the use of a phenomenological model? One of the most interesting applications has been concerning a technical but important problem: the improvement of Perot–Fabry interferometers. By using YBaCuO as a coating, at  $\nu = 29 \text{ cm}^{-1}$ , we have found a transmission and finesse comparable to the best classical PF made of 1D gold grids. A rough experiment has been made which gives a good support to the model, with  $T$  and  $F$  close to the calculations (Fig. 13). At  $\nu = 100 \text{ cm}^{-1}$ , Renk et al. [38], have made measurements with  $t_0 = 1 \text{ mm}$  and  $t = 1000 \text{ \AA}$ , which gave much lower performances since the absorptivity  $A^*$  is about 7 times higher than at  $\nu = 29 \text{ cm}^{-1}$  from our Fig. 12(a). They got  $T_M = 1.8\%$  and  $F = 30$ . We have used our model without any modification, and have calculated a transmission maximum  $T_M = 8.5\%$  and a finesse  $F = 40$ , values of the same order of magnitude as the observed ones. That gives an additional support to the model. Such a model was the limited purpose of this paper which unfortunately could not cite all the many good articles, more or less related to this study, which have been published since 1987.

## Acknowledgements

We are grateful to J. Hübsch for the magnetic measurements, to A. Kitade for his help in the construction of the grid spectrometer, to J.C. Maneval, to S. Tajima and J. Schützmann for stimulating discussions.

## References

- [1] D.M. Ginsberg and M. Tinkham, *Phys. Rev.* 118 (1960) 990.
- [2] K. Kamáras, S.L. Herr, C.D. Porter, N. Tache, D.B. Tanner, S. Etemad, T. Venkatesan, E. Chase, A. Inam, X.D. Wu, M.S. Hegde and B. Dutta, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 84.
- [3] Z. Schlesinger, R.T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, S.H. Blanton, U. Welp, G.W. Crabtree, Y. Fang and J.Z. Liu, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 801.
- [4] X. Gerbaux and A. Hadni, *Physica C* 219 (1994) 9.
- [5] J. Humlicek, C. Thomsen, M. Cardona, K. Kamaras, M. Reedyk and M.K. Kelly, *Physica C* 222 (1994) 166.
- [6] J. Bouvier, N. Bontemps, M. Gabay, M. Nanot and F. Queyroux, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 8065.
- [7] N. Hass, G. Deutscher, A. Revcolevschi and G. Dhalenne, *J. Supercond.* 7 (1994) 763.
- [8] N. Klein, N. Tellmann, H. Schulz, K. Urban, S.A. Wolf and V.Z. Kresin, *Phys. Rev. Lett.* (1993) 3355.
- [9] A. Hadni and X. Gerbaux, *Infrared Phys.* 30 (1990) 465.
- [10] A. Hadni, X. Gerbaux and M. Tazawa, *Int. J. IR MM Waves* 12 (1991) 757.
- [11] A. Hadni and X. Gerbaux, *Infrared Phys.* 34 (1993) 327.
- [12] X. Gerbaux and A. Kitade, *Infrared Phys.* 29 (1989) 1021; A. Kitade, A. Hadni and X. Gerbaux, in: *Proc. of the Spectroscopic Soc. Jpn. Okazaki*, November 1989.
- [13] J.C. Mage, B. Marcilhac, M. Mercandalli, Y. Lemaître, S. Barrau, B. Dessertenne, D. Mansart, J.P. Castera and P. Hartemann, *J. Phys. III (Paris)* 4 (1994) 1285; Y. Lemaître, L.M. Mercandalli, B. Dessertenne, D. Mansart, B. Marcilhac and J.C. Mage, *Physica C*, to be published.
- [14] J.C. Cheang Wong, J. Li, C. Ortega, J. Siejka, G. Vizkclethy and Y. Lemaître, *Nucl. Instr. and Meth. B* 64 (1992) 169.
- [15] J.C. Cheang Wong, C. Ortega, F. Rochet, J. Siejka, I. Trimaille, L.M. Mercandalli, F. Mayca and M. Sacchi, *Appl. Surf. Sci.* 65 & 66 (1993) 179.
- [16] L.M. Mercandalli, B. Dessertenne, Y. Lemaître, D. Mansart, B. Marcilhac, J.C. Mage, J.P. Castéra and P. Hartemann, *Proc. 3d journées d'études SEE Supraconducteurs à Haute T<sub>c</sub>*, Caen, November, 1993.
- [17] X. Gerbaux, A. Hadni, M. Tazawa and J.C. Villégier, *Appl. Opt.* 33 (1994) 57.
- [18] A. Hadni, X. Gerbaux and J.C. Villégier, *Phys. Status Solidi B* 175 (1993) 409.
- [19] F. Gao, G.L. Carr, C.D. Porter and D.B. Tanner, *Phys. Rev. B* 43 (1990) 10383.
- [20] J. Humlicek, A.P. Litvinchuk, W. Kress, B. Lederle, C.



- Thomsen, M. Cardona, H.U. Harbermeier, I.E. Trofimov and W. König, *Physica C* 206 (1993) 345.
- [21] H Behner, W. Rauch and E. Gornik, *Physica C* 219 (1994) 229.
- [22] H. Jiang, T. Yuan, H. How, A. Widom, C. Vittoria, D. Chrisey, J. Horwitz and A. Drehman, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 9924.
- [23] S.G. Koleson, communication; O.G. Vendik and A. Yu. Popov, *Philos. Mag. Lett.* 64 (1992) 143.
- [24] M. Pyéc, R. Meisse, M. Chaubet, D. Chambonnet and D. Sinobad, in: *HTSC Thin films*, ed. L. Corraera (North-Holland, Amsterdam, 1992) p. 201.
- [25] J. Krupka, M. Klinger, M. Kuhn, A. Baryanyak, M. Stiller, H. Hinken and J. Modelski, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 3 (1993) 3043.
- [26] W.N. Hardy et al., *Microwave determination of the scattering time in YBaCuO*, preprint.
- [27] A. Hadni, X. Gerbaux, M. Tazawa, J.C. Villégier and H. Marin Cudraz, *Chin. J. IR MM Waves* 10 (1991) 429.
- [28] X. Gerbaux, A. Hadni, M. Tazawa, J.C. Villégier and H. Marin Cudraz, *Int. J. IR MM Waves* 12 (1991) 1105.
- [29] B. Maffei, Thesis, Paris VII University (1994).
- [30] A.A. Volkov, B.P. Gorshunov, G.V. Kozlov, S.I. Krasnosvobodtsev, E.V. Pechen, O.I. Sirotinskii and Ya. Pettselt, *Sov. Phys. JETP* 68 (1989) 148.
- [31] R. Tesar, Z. Simsa, J. Kolacek, F.F. Hanna, P. Görnert and W. Michalke, *J. Magn. Magn. Mater.* (1995) (preprint).
- [32] L. Genzel, in: *18th Int. Conf. on Fourier Transform Spectroscopy*, Travemünde 1991, eds. H.M. Heise, E.H. Korte and H.W. Siesler SPIE 1575 (1993).
- [33] L. Genzel, M. Bauer, H.-U. Habermeier and E.H. Brandt, *Z. Phys. B* 90 (1993) 3.
- [34] D.R. Tilley and J. Tilley, *Superfluidity and Superconductivity*, 3rd ed. (Adam Hilger, Bristol, 1990).
- [35] D. Van der Marel, M. Bauer, E.H. Brandt, H.V. Habermeier, D. Heitman, W. König and A. Witlin, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 8606.
- [36] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, New York, 1975) p. 79.
- [37] A.Z. Kain, J.M. Pond, H.R. Fetterman and C.M. Jackson, *Microwave & Optical Technol. Lett.* 6 (1993) 755.
- [38] K.F. Renk, J. Betz, J. Schützmann, A. Prückl, B. Brunner and H. Lengfellner, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2148.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Hadni : "*Essential of Modern Physics*", Applied to the Study of the Infrared, Pergamon, Oxford (1967).
- [2] D. H. Martin et E. Puplett : "*Polarised interferometric spectrometry for the millimetre and submillimetre spectrum*", *Infrared Physics*, **10**, 105 - 109 (1970).
- [3] R. E. Glover III et M. Tinkham : "*Conductivity of superconducting films for photon energies between 0.3 and 40 kTc*", *Physical Review*, **108**, 243 - 256 (1957).
- [4] D. M. Ginsberg et M. Tinkham : "*Far infrared transmission through superconducting films*", *Physical Review*, **118**, 990 - 1000 (1960).
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer : "*Theory of superconductivity*", *Physical Review*, **108**, 1175 - 1204 (1957).
- [6] D. R. Tilley et J. Tilley : "*Superfluidity and superconductivity*", Adam Hilger (Bristol and New York) (1990).
- [7] J. G. Bednorz et K. A. Müller : "*Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*", *Z. Phys.*, **B64**, 189 - 193 (1986).
- [8] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gad, Z. J. Huang, Y. Q. Wang et C. V. Chu : "*Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*", *Physical Review Letters*, **58**, 908 - 910 (1987).
- [9] H. Jiang, T. Yuan, H. How, A. Widom et C. Vittoria : "*Measurements of surface impedance, London penetration depth, and coherence length in Y-Ba-Cu-O films at microwave frequencies*", *Phys. Rev. B*, **49**, 9924 - 9932 (1994).
- [10] Z. Schlesinger, R. T. Collins, L. D. Rotter, F. Holtzberg, C. Feild, U. Welp, G. W. Crabtree, J. Z. Liu, Y. Fang, K. G. Vandervoort et S. Fleshler : "*Fundamental properties of cuprate superconductors as probed by infrared spectroscopy*", *Physica C*, **235 - 240**, 49 - 52 (1994).
- [11] D. A. Bonn, Ruixing Liang, T. M. Riseman, D. J. Baar, D. C. Morgan, Kuan Zhang, P. Dosanjh, T. L. Duty, A. MacFarlane, G. D. Morris, J. H. Brewer, W. N. Hardy, C. Kallin et A. J. Berlinsky : "*Microwave determination of the*

- quasiparticle scattering time in  $YBa_2Cu_3O_{6.95}$* ", Physical Review B, **47**, 11314-11328 (1993).
- [12] S. G. Doettinger, R. P. Huebener, R. Gerdemann, A. Kuhle, S. Anders, T. G. Trauble et J. C. Villégier : "*Electronic instability at high flux-flow velocities in high-Tc superconducting films*", Phys. Rev. Letters, **73**, 1691 - 1694 (1994).
- [13] A. Hadni et X. Gerbaux : "*Infrared and millimeter wave absorber structures for thermal detectors*", Infrared Physics, **30**, 465 - 478 (1990).
- [14] X. Gerbaux et A. Hadni : "*Détermination des constantes optiques d'un milieu absorbant par addition d'un film transparent*", C. R. Acad. Sci. Paris, **313**, Série II, 1237 - 1240 (1991).
- [15] A. Hadni, X. Gerbaux et M. Tazawa : "*A new spectroscopic method to get the optical constants of an absorbing material : the case of  $SrTiO_3$* ", International Journal of Infrared and Millimeter Waves, **12**, 757 - 762 (1991).
- [16] M. Tazawa, X. Gerbaux et A. Hadni : "*Constantes optiques de  $SrTiO_3$  dans l'Infrarouge*" (article en japonais), Abstracts of the 52nd G.I.R.I.N. conference, p. 137 - 138 (1992).
- [17] M. Tazawa, X. Gerbaux et A. Hadni : "*Constantes optiques du verre, de l'oxide d'étain et du titanate de strontium dans l'infrarouge*" (article en japonais), Abstracts of the Nagoya Conference of Optics, p. 30 - 33 (1992).
- [18] L. Genzel, M. Bauer, R. Yoder et H.-U. Habermeier : "*Far-infrared investigations on  $YBa_2Cu_3O_7$  films with the use of a reflection Fabry-Perot-interferometer*", Solid State Communications, **81**, 589 - 592 (1992).
- [19] M. Tazawa, X. Gerbaux et A. Hadni : "*New methods to study high reflectivity materials*", Conference Digest of the 19th International Conference on Infrared and Millimeter Waves, p. 269 - 270 (1994).
- [20] M. Tazawa, X. Gerbaux et A. Hadni : "*On the determination of the optical constants of absorbing materials*" (en japonais), Extended Abstracts (The 40th Spring Meeting, 1993); The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, n°3, p. 882 (1993).
- [21] M. Born et E. Wolf : "*Principles of Optics*", Pergamon Press (1974).
- [22] E. D. Palik : "*Handbook of Optical Constants of Solids*", Academic Press (1985).



- [23] A. S. Barker, Jr. et M. Tinkham : "*Far-infrared ferroelectric vibration mode in SrTiO<sub>3</sub>*", Physical Review, **125**, 1527 - 1530 (1962).
- [24] M. Tazawa, K. Yoshimura et S. Tanemura : "*Ellipsometric determination of optical constants of ITO low emissivity film in visible region*", Proceedings of the Second Asian Thermophysical Properties, p. 487 - 490 (1989).
- [25] S. Tanemura, M. Tazawa et K. Yoshimura : "*Optical properties of glazings with low emissivity coating in IR region*", Proceedings of the Second Asian Thermophysical Properties, p. 185 - 190 (1989).
- [26] M. Tazawa, K. Yoshimura et S. Tanemura : "*Ellipsometric studies of ITO low emissivity film*", Proceedings of the 1989 Congress of the International Solar Energy Society, **3**, 2291 - 2295 (1989).
- [27] S. P. F. Humphreys-Owen : "*Comparison of reflection methods for measuring optical constants without polarimetric analysis, and proposal for new methods based on the Brewster angle*", Proc. Phys. Soc., **77**, 949 - 957 (1961).
- [28] R. B. Barnes et L. G. Bonner : "*The Christiansen filter effect in the infrared*", Physical Review, **49**, 732 - 740 (1936).
- [29] A. Hadni, X. Gerbaux : "*How to increase S/N ratio by 10 : 1 in FIR transmission spectroscopy of high extinction index materials*", Infrared Physics, **34**, 327 - 331 (1993).
- [30] A. Hadni, X. Gerbaux et J. C. Villégier : "*High-Tc YBaCuO superconductor plasma and collision frequency calculated from the very far infrared transmission spectra*", Phys. Stat. Sol. (b), **175**, 409 - 420 (1993).
- [31] F. Gao, G. L. Carr, C. D. Porter, D. B. Tanner, S. Etemad, T. Venkatesan, A. Inam, B. Dutta, X. D. Wu, G. P. Williams et J. C. Hirschmugl : "*Far-infrared transmittance and reflectance studies of oriented YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films*", Physical Review B, **43**, 10383 - 10389 (1991).
- [32] J. Birch, International Journal of Infrared and Millimeter Waves (1993).
- [33] X. Gerbaux, A. Hadni, M. Tazawa et J. C. Villégier : "*Far-infrared spectra of magnesium oxide*", Applied Optics, **33**, 57 - 59 (1994).
- [34] K. Kamarás, S. L. Herr, C. D. Porter, N. Tache, D. B. Tanner, S. Etemad, T. Venkatesan, E. Chase, A. Inam, X. D. Wu, M. S. Hegde et B. Dutta : "*In a*



- clean high-Tc superconductor you do not see the gap*", Phys. Rev. Lett., **64**, 84-87 (1990).
- [35] X. Gerbaux et A. Hadni : "*Far infrared transmission spectra of high-Tc superconductor GdBaCuO*", Physica C, **219**, 9 - 16 (1994).
- [36] Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, S. H. Blanton, U. Welp, G. W. Crabtree, Y. Fang et J. Z. Liu : "*Superconducting energy gap and normal-state conductivity of a single-domain YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> crystal*", Phys. Rev. Lett., **65**, 801 - 804 (1990).
- [37] B. Wyncke, A. Hadni et X. Gerbaux : "*Spectres infrarouge lointain de monocristaux organiques monocliniques à température ambiante et à température de l'azote liquide*", Journal de Physique, **31**, 893 - 898 (1970).
- [38] X. Gerbaux, A. Hadni, M. Tazawa et J. Hubsch : "*Far IR transmission spectra of an YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin film*", Phase Transitions, **30**, 173 - 188 (1991).
- [39] X. Gerbaux, M. Tazawa, A. Hadni, J. Hubsch et A. Kitade : "*Far IR transmission spectra of an YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin film sputtered on an MgO single crystal*", Infrared Physics, **31**, 517 - 526 (1991).
- [40] A. Hadni, X. Gerbaux, M. Tazawa, J. C. Villégier et H. Marin Cudraz : "*On the far IR transmission spectra of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films deposited on MgO single crystal plates*", Chinese J. of Infrared & Millimeter Waves (Edition en Anglais), **10**, 429 - 440 (1991).
- [41] W. Ho, P. J. Wood, W. F. Hall, P. Kobrin, A. B. Harker et R. E. DeWames : "*Millimeter-wave complex-conductivity measurements of Bi-Ca-Sr-Cu-O superconducting thin films*", Physical Review B, **38**, 7029 - 7032 (1988).
- [42] X. Gerbaux, A. Hadni et M. Tazawa : "*Surface layers and far infrared spectra of high-Tc superconductors*", Conference Digest for the 18th International Conference on Infrared and Millimeter Waves - SPIE Proceedins, **2104**, 569 (1993).
- [43] A. Hadni, X. Gerbaux et M. Tazawa : "*Surface layers and far infrared spectra of high-Tc superconductors*", Infrared Physics, **34**, 501 - 511 (1993).
- [44] P. Bordet : Thèse, Grenoble (1989).

- [45] G. A. Thomas, J. Orenstein, D. H. Rapkine, M. Capizzi, A. J. Millis, R. N. Bhatt, L. F. Schneemeyer et J. V. Waszczak : "*Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>: Electrodynamics of crystals with high reflectivity*", Physical Review Letters, **61**, 1313 - 1316 (1988).
- [46] T. Timusk, S. L. Herr, K. Kamarás, C. D. Porter, D. B. Tanner, D. A. Bonn, J. D. Garrett, C. V. Stager, J. E. Greedan et M. Reedyk : "*Infrared studies of ab-plane oriented oxide superconductors*", Physical Review B, **38**, 6683 - 6688 (1988).
- [47] M. Tazawa, X. Gerbaux et A. Hadni : "*Far-infrared transmission spectra of an YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin film*" (article en japonais), Reports of the Government Industrial Research Institute of Nagoya, **40**, 203 - 213 (1991).
- [48] B. P. Gorshunov, G. V. Kozlov, A. A. Volkov, S. P. Lebedev, I. V. Fedorov, A. M. Prokhorov, V. I. Makhov, J. Schützmann et K. F. Renk : "*Measurement of electrodynamic parameters of superconducting films in the far-infrared and submillimeter frequency ranges*", International Journal of Infrared and Millimeter Waves, **14**, 683 - 702 (1993).
- [49] M. Tazawa, X. Gerbaux et A. Hadni : "*Far infrared transmission spectra of an YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin film*" (en japonais), Abstracts of the 49th G. I. R. I. N. Conference, p. 142 - 143 (1990).
- [50] A. Hadni, X. Gerbaux et M. Tazawa : "*New progress in the study of high-T<sub>c</sub> superconductors*", Conference Digest of the 19th International Conference on Infrared and Millimeter Waves", p. 265 - 266 (1994).
- [51] A. Hadni, X. Gerbaux et M. Tazawa : "*New possibilities to study high-reflectivity materials in the far-infrared; Application to high-T<sub>c</sub> superconductors*", Proceedings of the third International Conference on Millimeter-Wave and Far-Infrared Science and Technology, p. 114 (1994).
- [52] T. W. Noh, S. G. Kaplan et A. J. Sievers : "*Far-infrared sphere resonance in isolated superconducting particles*", Physical Review B, **41**, 307 - 326 (1990).
- [53] T. R. Yang, S. Perkowitz, G. L. Carr, R. C. Budhani, G. P. Williams et C. J. Hirschmugl : "*Infrared properties of single crystal MgO, a substrate for high temperature superconducting films*", Applied Optics, **29**, 332 - 333 (1990).

- [54] J. R. Jasperse, A. Kahan, J. N. Plendl et S. S. Mitra : "*Temperature dependence of infrared dispersion in ionic crystals LiF and MgO*", Physical Review, **146**, 526 - 542 (1966).
- [55] K. Højendahl, Math. Fys. Meddelelser, **16**, 3 (1938).
- [56] E. D. Palik : "*Handbook of Optical Constants of Solids II*", Academic Press (1991).
- [57] B. Piriou et F. Cabannes : "*Validité de la méthode de Kramers-Kronig et application à la dispersion infrarouge de la magnésie*", Optica Acta, **15**, 271 (1968).
- [58] P. H. Kobrin, W. Ho, W. F. Hall, P. J. Hood, I. S. Gergis et A. B. Harker : "*Millimeter-wave complex conductivity of some epitaxial  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  films*", Physical Review B, **42**, 6259 - 6263 (1990).
- [59] R. T. Collins, Z. Schlesinger, F. Holtzberg et C. A. Feild : "*Infrared evidence for gap anisotropy in  $YBa_2Cu_3O_7$* ", Physical Review Letters **63**, 422 - 425 (1989).
- [60] R. T. Collins, Z. Schlesinger, F. Holtzberg, P. Chaudhari et C. A. Feild : "*Infrared studies of the normal and superconducting states of  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$* ", IBM J. of Res. and Development, **33**, 238 - 245 (1989).
- [61] M. K. Crawford, W. E. Farneth, E. M. McCarron III et R. K. Bordia : "*Isotopic and isomorphic substitution of  $YBa_2Cu_3O_6$  and  $YBa_2Cu_3O_7$  : Far-infrared spectroscopy and assignment of phonons*", Physical Review B, **38**, 11382 - 11390 (1988).
- [62] M. K. Crawford, G. Burns et F. Holtzberg : "*Far infrared spectroscopy of single crystal  $YBa_2Cu_3O_6$* ", Solid State Communications, **70**, 557 - 560 (1989).
- [63] S. L. Cooper, G. A. Thomas, J. Orenstein, D. H. Rapkine, M. Capizzi, T. Timusk, A. J. Millis, L. F. Schneemeyer et J. V. Waszczak : "*Properties of optical features in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* ", Physical Review B, **40**, 11358 - 11361 (1989).
- [64] R. A. Hughes, T. Timusk, S. L. Cooper, G. A. Thomas, J. J. Yeh et M. Hong : "*Far-infrared transmission of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  films*", Physical Review B, **40**, 5162 - 5164 (1989).



- [65] K. F. Renk, W. Ose, T. Zetterer, J. Schützmann, H. Lengfellner, H. H. Otto, J. Keller, B. Roas, L. Schultz et G. Saemann-Ischenko : "*Far infrared reflectivity of  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$  and  $YBa_2Cu_3O_7$  ceramics and of an oriented  $YBa_2Cu_3O_7$  thin film*", *Infrared Physics*, **29**, 791 - 798 (1989).
- [66] Z. Schlesinger, R. T. Collins, D. L. Kaiser et F. Holtzberg : "*Superconducting energy gap and normal-state reflectivity of single crystal Y-Ba-Cu-O*", *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1958 - 1961 (1987).
- [67] X. Gerbaux, A. Hadni et A. Kitade : "*Surface layers and far-infrared quasi-harmonic oscillators in triglycine sulphate at 4 K*", *Phys. Stat. Sol. (a)*, **88**, 165-174 (1985).
- [68] X. Gerbaux, A. Hadni, M. Tazawa, J. C. Villégier et H. Marin Cudraz : "*On the far IR transmission spectra of high- $T_c$  superconductors*", *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, **12**, 1105 - 1109 (1991).
- [69] G. P. Williams, R. C. Budhani, C. J. Hirschmugl, G. L. Carr, S. Perkowitz B. Lou et T. R. Yang : "*Infrared synchrotron-radiation transmission measurements on  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  in the gap and supercurrent regions*", *Physical Review B*, **41**, 4752 - 4755 (1990).
- [70] P. G. Quincey, P. B. Whibberley et J. R. Birch : "*Far infrared complex conductivity measurements on  $YBaCuO$  thin films*", *Solid State Communications*, **76**, 1281 - 1284 (1990).
- [71] P. H. Kobrin, J. T. Cheung, W. W. Ho, N. Glas, J. Lopez, I. S. Gergis, R. E. Dewames et W. F. Hall : "*Millimeter-wave properties of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  films grown by several methods*", *Physica C*, **176**, 121 - 125 (1991).
- [72] D. van der Marel, M. Bauer, E. H. Brandt, H. U. Habermeier, D. Heitmann, W. König et A. Wittlin : "*Infrared observation of two-fluid superconductivity in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* ", *Physical Review B*, **43**, 8606 - 8609 (1991).
- [73] K. F. Renk, J. Schützmann, A. Prückl, W. Ose, B. Roas et B. Saemann Ischenko, dans *Electronic Properties of High- $T_c$  Superconductors*, p.275-279, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [74] X. Gerbaux et A. Kitade : "*A far infrared interferometer using a rotating polariser*", *Infrared Phys.* **29**, 1021 - 1027 (1989).



- [75] A. Kitade, A. Hadni et X. Gerbaux : "*Nouvel interféromètre à grilles pour l'infrarouge lointain*" (en japonais), Proc. of the Spectroscopic Soc. of Japan, Okazaki (Nov. 1989).
- [76] J. C. Mage, B. Marcilhac, M. Mercandalli, Y. Lemaître, S. Barrau, B. Dessertenne, D. Mansart, J. P. Castera et P. Hartemann : "*Advances in the application of high  $T_c$  superconductors to microwaves devices for analog signal processing*", Journal de Physique III France **4**, 1285 - 1294 (1994).
- [77] Y. Lemaître, L. M. Mercandalli, B. Dessertenne, D. Mansart, B. Marcilhac et J. C. Mage : "*Large-area high-quality YBCO thin films by inverted cylindrical magnetron technique*", Physica C, **235 - 240**, 643 - 644 (1994).
- [78] J. Humlicek, C. Thomsen, M. Cardona, K. Kamarás, M. Reedyk et M. K. Kelly : "*No FIR spectroscopic gap in clean and dirty HTC superconductors*", Physica C, **222**, 166 - 172 (1994).
- [79] J. Humlicek, A. P. Litvinchuk, W. Kress, B. Lederle, C. Thomsen, M. Cardona, H. U. Harbermeier, I. E. Trofimov et W. König : "*Lattice vibrations of  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ : Theory and experiment*", Physica C, **206**, 345 - 359 (1993).
- [80] H. Behner, W. Rauch et E. Gornik : "*Long-time behaviour of the high-frequency properties of YBaCuO thin films*", Physica C, **219**, 229 - 232 (1994).
- [81] P. Wiese, X. Riederer, J. Schützmann, B. Gorshunov, J. Betz et K. F. Renk : "*Far-infrared Fabry Perot filter of high transmission with high- $T_c$  superconductor reflectors*", International Journal of Infrared and Millimeter Waves, **13**, 65 - 70 (1992).
- [82] S. G. Koleson, communication; O. G. Vendik, Popov A Yu, Philos.Mag. Lett. **64**, 143 - 145 (1992).
- [83] M. Pyée, R. Meisse, M. Chaubet, D. Chambonnet et D. Sinobad, In HTC Thin films, Corraera ed. Elsevier p. 2201 (1992).
- [84] J. Krupka, M. Klinger, M. Kuhn, A. Baryanyak, M. Stiller, H. Hinken et J. Modelski : "*Surface resistance measurements of HTS film by means of sapphire dielectric resonators*", IEEE Trans. on Applied Superconductivity **3**, 3043 - 3048 (1993).
- [85] B. Maffei, Thèse, Paris (1994).

- [86] Chibane : Thèse, Paris (1991).
- [87] A. Hadni, X. Gerbaux et M. Tazawa : "Adaptation of the sheet resistance of an YBaCuO layer to the substrate impedance, applications", Physica C (soumis)
- [88] De Vaultier : Thèse, Paris (1995).
- [89] K. F. Renk : "Far-infrared spectroscopy on high temperature superconductors", Studies of High Temperature Superconductors, ed. by A. V. Narlikar (Nova Science Publishers, New York), Vol. 10 (1992).
- [90] A. A. Volkov, B. P. Gorshunov, G. V. Kozlov, S. I. Krasnosvobodtsev, E. V. Pechen, O. I. Sirovinskii et Ya. Pertselt : "Electrodynamic properties of a superconducting film of Y-Ba-Cu-O in the submillimeter band", Sov. Phys. JETP, **68**, 148 - 152 (1989).
- [91] R. Tesar, Z. Simsa, J. Kolacek, F. F. Hanna, P. Görnert et W. Michalke, : "Temperature dependence of the far infrared transmission of GdBaCuO thin film" J. Magn. & Magn. Mat., **140 - 144**, 1329 - 1330 (1995).
- [92] L. Genzel, M. Bauer, H. H. Habermeier, E. H. Brandt : "Determination of the gap distribution in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> using a far-infrared reflection Fabry-Perot device", Z. Phys. B, **90**, 3 - 12 (1993).
- [93] Z. Schlesinger, R. T. Collins, L. D. Rotter, F. Holtzberg, C. Feild, U. Welp, G. W. Crabtree, J. Z. Liu, Y. Fang, K. G. Vandervoort et S. Fleshler : "Fundamental properties of cuprate superconductors as probed by infrared spectroscopy", Physica C, **235 - 240**, 49 - 52 (1994).
- [94] A. Z. Kain, J. M. Pond, H. R. Fetterman et C. M. Jackson : "Impact of kinetic inductance effect on high-T<sub>c</sub> superconducting coplanar waveguide resonators", Microwave & Optical Technology Letters, **6**, 755 - 758 (1993).
- [95] A. Einstein, Œuvre choisies, Tome 1, F. Baliban ed. Editions du Seuil, Paris (1989).
- [96] K. F. Renk, J. Betz, J. Schützmann, A. Prückl, B. Brunner et H. Lengfellner : "Use of high T<sub>c</sub> superconductors for far-infrared Fabry-Perot resonators", Appl. Phys. Lett., **57**, 2148 - 2149 (1990).

- [97] R. Schönberger, A. Prückl, E. B. Pechen, V. B. Anzin, B. Brunner et K. F. Renk : "*Narrow band far-infrared interference filters with high-T<sub>c</sub> superconducting reflectors*", *Infrared Phys. Technol.*, **35**, 807 - 811 (1994).



Nom : **TAZAWA**

Prénom : **Masato**

**DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I**  
en SCIENCES PHYSIQUES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le - 5 DEC. 1995 ~ ° 354

Le Président de l'Université





## Résumé.

Ce travail a débuté quatre ans après la découverte des supraconducteurs à haute température critique, dès qu'il a été possible de disposer d'échantillons monocristallins suffisamment minces pour permettre des études par transmission dans l'infrarouge lointain. Il s'agit de films de quelques centaines d'Angströms supportés par un substrat (MgO), qu'il a fallu caractériser. Il a été nécessaire de rechercher des méthodes donnant le pouvoir de transmission, de réflexion, et d'absorption d'échantillons stratifiés très absorbant. Les derniers résultats ont été obtenus à l'aide d'un interféromètre de Michelson à grilles spécialement conçu pour les grandes longueurs d'ondes.

Nous verrons qu'il est possible d'atteindre la fréquence de plasma des porteurs libres et la fréquence de collision des quasiparticules dans un domaine de températures allant de 300 K à 4 K. On a pu montrer que le nombre de quasiparticules est donné par une loi en  $(\theta/\theta_c)^{1.5}$   $\theta$  étant la température de l'échantillon et  $\theta_c$  sa température critique, et que les pertes dans les microondes sont dues probablement aux quasiparticules résiduelles, alors que dans l'infrarouge lointain, elles sont dues surtout à la queue d'absorption d'oscillateurs infrarouges qu'il a fallu introduire dans notre modèle.

## Abstract.

This work started four years after the discovery of High Tc superconductors, when it has been possible to get single crystals plates thin enough and stable enough to permit transmissions studies in the 10 - 40  $cm^{-1}$  spectral range of the far infrared. They were thin layers 200 Å to 500 Å thick deposited on MgO single crystals. It has been necessary first to characterize MgO as accurately as possible. Then we had to find methods to get transmission, reflectivity, and absorption for high absorbing stratified samples. The last and best results have been obtained with a grid spectrometer and a cryostat especially made for submillimeter waves and a new interferometric method.

We have been able to get the free-carriers plasma frequency from 4 K to 300 K and also the collision frequency of quasiparticles. It has been shown that the number of quasiparticles is given by a  $(\theta/\theta_c)^{1.5}$  law rather than a more conventional  $(\theta/\theta_c)^4$ ,  $\theta$  being the temperature of the sample. Losses in the microwaves at low temperatures are due mainly to the small number of residual quasiparticles, whereas in the far infrared they are mostly ascribed to the low frequency wing of the infrared oscillators that we have to introduce into the model. More accurate results are expected in the near future.

Mots clés: Infrarouge lointain, Films minces, Supraconducteurs à haute température critique.