



HAL
open science

Impuretés et Systèmes Corrélés : des chaînes aux cuprates supraconducteurs

Julien Bobroff

► **To cite this version:**

Julien Bobroff. Impuretés et Systèmes Corrélés : des chaînes aux cuprates supraconducteurs. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. tel-00005934

HAL Id: tel-00005934

<https://theses.hal.science/tel-00005934v1>

Submitted on 20 Apr 2004

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

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

Université Paris-Sud, Centre d'Orsay

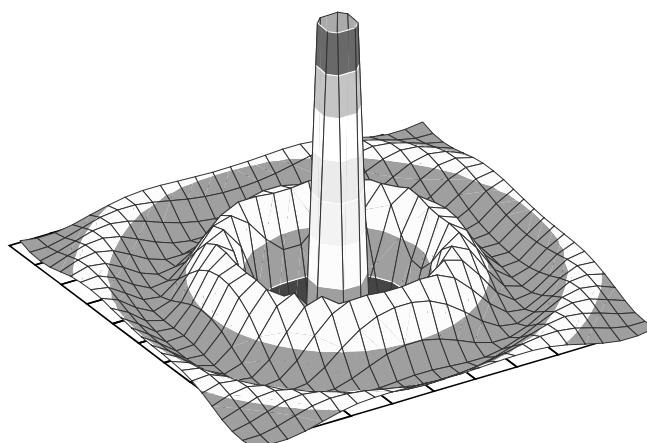
Habilitation à Diriger des Recherches, Spécialité Sciences Physiques, présentée par

Julien Bobroff

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris XI, 91405 Orsay Cedex, France

IMPURETES ET SYSTEMES CORRELES

des chaînes aux cuprates supraconducteurs



Soutenue le 11 mars 2004 devant la commission :

Henri Alloul
Claude Berthier
Philippe Bourges
Marc Gabay
Maurice Rice
Alain Sacuto

Remerciements

Je veux remercier ici tous les membres du jury de cette habilitation, en particulier les rapporteurs, Maurice Rice, Claude Berthier et Peter Hirschfeld, mais aussi Marc Gabay, Philippe Bourges, Alain Sacuto et Henri Alloul.

Les années passent, et je m'étonne d'être toujours aussi heureux de venir travailler au 510. Peut-être est-ce lié à la magie qu'exerce sur moi la RMN, les supraconducteurs, et autres petits assemblages fortement corrélés qui font mon quotidien. Mais probablement plus encore est-ce lié à ceux que j'y retrouve chaque matin, avec qui je travaille avec autant de plaisir. Comment des personnalités aussi différentes parviennent à travailler ensemble depuis si longtemps déjà ? Aucune idée, mais c'est une bonne occasion pour moi de les remercier à nouveau. Merci à Henri, d'abord, pour sa toujours bonne humeur, et surtout pour son attitude scientifique, un modèle du genre, mon modèle en tout cas. Merci à Philippe ensuite, un autre modèle du genre, avec qui c'est un vrai plaisir de travailler, tant au labo qu'en enseignement. Merci à Véronique, qui, même si elle nous a abandonnés pendant deux ans, n'en reste pas moins complice de bien des instants, et fait partie de ce club secret et très select des défricheurs de codes informatiques *à la Fermion*. Merci à Fabrice, qui a pris le relai du standard téléphone de la pièce 320, et a apporté un sang neuf et très sympathique dans le groupe. Merci aussi à tous ceux qui sont passés par ici ces dernières années, et qui repasseront peut-être, de Yohsuke à Irek, d'Alex à Amit, en passant par Peter, Laurent, David et tant d'autres. Je veux particulièrement souligner la contribution d'Andrew MacFarlane avec qui j'ai pu travailler sur les substitutions au Li, et dont les travaux font partie intégrante de ce manuscrit. Une mention également particulière pour Jaydip Das et Avinash Mahajan avec qui nous avons collaboré sur les chaînes de Haldane, que je présente dans la première partie. Merci aussi à Florence Rullier-Albenque avec qui j'ai pu collaborer sur l'effet d'irradiations par électrons. Une dernière mention pour Safia Ouazi, que j'ai co-encadrée pendant sa thèse, avec qui c'était un réel plaisir de travailler, et dont une partie des travaux trouve là aussi sa place dans ce manuscrit.

Je veux remercier tous nos collaborateurs, en particulier ceux qui ont contribué aux véritables nerfs de la guerre : les échantillons. Merci donc à Gaston Collin, Nicole Blanchard, Jean-François Marruco, Virginie Guillen, Dorothée Colson, et Philippe Galez. Pour la conception de nouveaux spectromètres RMN, merci à Jean-Paul Cromières et Olivier Duarte, au service mécanique, soutien aux expériences, et cryogénie du laboratoire. Pour la vie quotidienne au 510, merci à tout le personnel technique et administratif, des ateliers à la repro, de l'accueil et du magasin au 3^{ème} Sud.

J'ai rencontré bien d'autres chercheurs ces dernières années, mais je ne veux surtout pas prendre le risque inconsidéré d'une liste exhaustive. Un simple et franc « Merci » à vous tous, tous du laboratoire et d'ailleurs, de France et de l'étranger, avec qui j'ai pu discuter et grâce à qui nous avons souvent progressé. Merci de même à tous ceux avec qui j'ai enseignés à l'Université. Quoiqu'on en dise, nous, maître de conférences, c'est vraiment le plus formidable des métiers.

(Nous en arrivons maintenant au passage obligé des allusions personnelles et incompréhensibles au lecteur) Mes amis, ma famille, vraiment ni les uns, ni les autres, vous n'avez fait d'effort pour contribuer tant soi peu à ce manuscrit, aucune suggestion astucieuse, aucune correction critique, je ne suis même pas absolument sûr que vous allez le lire. Méritez-vous des remerciements ? Bon, allez, oui, je vous remercie tous, à condition que vous vous consacriez un peu plus aux fermions corrélés à l'avenir. Entre autres, merci à Sophie, qui m'a fait douloureusement comprendre ces derniers temps à quel point un congés maternité, c'est long (Robin, tu me le revaudras !). Merci à Alice (et bientôt à Number 2) pour m'avoir fait découvrir le monde matinal de la recherche (que c'est calme, un labo, à 8h00). Le premier sud a bien changé, depuis les derniers remerciements : déménagements, réaménagements, peinture, sang neuf... Mais le cadeau qu'il m'avait offert alors reste toujours et à jamais la plus belle chose qui me soit arrivée.

Remerciements

Table des matières

<i>Lexique</i>	6
<i>Introductions</i>	7
<i>Une introduction pour non-spécialistes</i>	11
 <i>Première Partie</i>	
I. Présentation des liquides de spin de basse dimension	19
A. Les chaînes antiferromagnétiques de spin	20
B. Les chaînes Spin-Peierls	22
C. Les échelles de spin	23
II. Effets d'une impureté	24
A. Discussion qualitative de l'effet attendu	24
B. Effets d'une impureté dans la chaîne de spin 1	24
C. Comparaison avec les autres systèmes de basse dimension.....	31
 <i>Deuxième Partie</i>	
I. Propriétés des cuprates en l'absence d'impuretés	38
A. Les plans CuO ₂ et le diagramme de phase	38
B. L'état supraconducteur.....	44
C. L'état surdopé : vers un bon liquide de Fermi	45
D. Près du dopage optimal : Un métal anormal	47
E. L'état sous-dopé et le pseudogap	49
F. Le dopage est-il homogène ?	51
G. Quelques propositions théoriques	55
H. Questions ouvertes	62
II. Impuretés non magnétiques dans les cuprates	64
A. Quelles impuretés non magnétiques ?.....	64
B. Effets sur les propriétés de transport dans l'état normal	65
C. Effets sur le condensat supraconducteur	66
D. Effets sur le magnétisme dans la phase pseudogap.....	71
E. Effets sur le magnétisme dans la phase « métal étrange »	78
F. Effets sur le magnétisme dans la phase supraconductrice	86
 <i>Conclusions & perspectives</i>	93
<i>Annexe: une impureté magnétique de transition dans un métal non magnétique</i>	97
<i>Références Bibliographiques</i>	100

Lexique

- YBCO, HgBaCuO, Tl2212, LSCO : les cuprates supraconducteurs $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+y}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
- YBNO : la chaîne de Haldane Y_2BaNiO_5
- AF : antiferromagnétique
- VBS : Valence Bound State (état de lien de valence)
- RVB : Resonating Valence Bound (état résonant de liens de valence)
- RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
- NQR : Résonance Quadrupolaire Nucléaire
- T_1, T_2 : temps de relaxation longitudinal et transverse en RMN
- χ : susceptibilité magnétique
- T : température
- T_C : température de transition supraconductrice
- T_N : température de transition antiferromagnétique
- T^* : température signalant l'apparition du pseudogap dans les supraconducteurs à haute T_C
- K : décalage de la raie RMN dont la dépendance en température est en général proportionnelle à celle de la susceptibilité de spin électronique
- STM : microscopie à effet tunnel
- ARPES : photoémission résolue en angle
- A_{hf} : couplage hyperfin en RMN liant un noyau et son environnement électronique
- MMP : analyse proposée par Millis, Monien et Pines (Millis, 1990)
- ξ : longueur de corrélation magnétique (ou parfois longueur de cohérence dans l'état supraconducteur)
- QCP : point critique quantique
- QMC : technique de Monte Carlo Quantique
- RPA : technique d'approximation de phase aléatoire
- état normal : état quand $T > T_C$ dans les cuprates supraconducteurs
- DMRG : Density Matrix Renormalization Group

Introduction

Motivations

Avant d'exposer le contenu de ce mémoire, nous aimerions ici convaincre le lecteur non seulement de l'intérêt d'étudier les systèmes fortement corrélés de basse dimension, en particulier les supraconducteurs à haute T_C , mais surtout d'y étudier l'effet d'impuretés non magnétiques.

Pourquoi étudier les supraconducteurs à haute T_C ?

L'étude des systèmes de fermions fortement corrélés, essentiellement des oxydes d'ions de transition, a réellement explosé dans les années 80 avec la découverte des supraconducteurs à haute température critique. Ces cuprates furent un merveilleux cadeau pour la communauté des physiciens de la physique des solides car, outre leur température critique battant tous les records (encore à ce jour), ils offrent un condensé d'une grande partie des problèmes les plus modernes de la matière condensée : supraconductivité d'origine inconnue, état métallique anormal, pseudogap, transition métal-isolant, physique de basse dimension, verres de spin, antiferromagnétisme à deux dimensions, points critiques quantiques, inhomogénéités, localisation, etc.

Deux facteurs sont probablement à l'origine de ces propriétés anormales : la basse dimension et les fortes corrélations électroniques. Chacun de ces deux ingrédients permet en général d'induire des états électroniques nouveaux dans la matière, par exemple les liquides de spin, ou les liquides de Luttinger. Ces états ne peuvent plus être décrits par un formalisme de type Liquide de Fermi. Il nous forcent à inventer de nouveaux concepts prenant en compte explicitement les interactions entre électrons. Ces concepts auront probablement un champ d'application très vaste, au delà des cuprates, notamment en nanosciences de par la réduction des dimensions spatiales. Ils pourraient d'être aussi utiles pour les futurs matériaux de la technologie de XXI^{ème} siècle que les concepts qui avaient été développés au milieu du XX^{ème} siècle lors du développement de la technologie à base de semi-conducteurs.

Dans la large panoplie des fermions fortement corrélés, les cuprates supraconducteurs apparaissent donc comme un outil d'étude idéal pour développer et tester ces nouvelles descriptions de l'état solide.

Pourquoi étudier l'effet d'une impureté non magnétique dans des systèmes fortement corrélés ?

La meilleure réponse apparaît dans les systèmes type chaînes ou échelles de spin, c'est à dire des composés isolants unidimensionnels corrélés antiferromagnétiquement. Dans ce cas, introduire une impureté non magnétique équivaut à « couper » la chaîne en deux demi-chaînes. Il apparaît alors une aimantation alternée en bout de chaîne. Cette aimantation révèle directement l'existence et la nature même des corrélations magnétiques sous-jacentes. L'impureté non magnétique agit donc comme révélateur. On peut alors suivre la même démarche dans des composés plus complexes, par exemple les cuprates, pour y sonder l'éventuelle présence de corrélations, et pour en déterminer les caractéristiques.

De la chaîne de spin aux plans supraconducteurs : une démarche logique ?

Il semble naturel de commencer par étudier l'effet d'impuretés dans le cas élémentaire de la chaîne de spin, pour passer ensuite au cas plus complexe des plans supraconducteurs. Pourtant, au cours de ces dernières années, une grande partie de notre communauté a suivi le cheminement inverse. Nous sommes partis d'une image métallique de l'état normal des cuprates pour progressivement découvrir qu'en fait, la physique en jeu était typique de celle d'un système corrélé. Pourquoi un tel manque de clairvoyance ? Un rappel historique s'impose.

Au départ, existent deux champs d'étude bien distincts. D'une part, les chaînes de spin, composés modèles, ne présentent à priori pas d'ordre à grande distance à température nulle, et font apparaître des états fondamentaux nouveaux de nature purement quantique. Du fait de l'unidimensionnalité de ces systèmes, des calculs exacts ont pu être menés dès les années 80, qui ont permis de prédire de nombreux comportements originaux dans ces matériaux comme l'existence d'un gap pour les chaînes de spin entier. Ensuite, les progrès tant au niveau de la physico-chimie que des dispositifs de mesure ont permis de vérifier expérimentalement ces différentes prédictions, notamment grâce à la découverte de nouveaux composés.

D'autre part, et relativement indépendamment, les cuprates ont suscité un énorme effort expérimental et théorique. A la différence des chaînes, les mesures expérimentales ont en général précédé les prédictions théoriques, d'ailleurs toujours débattues. Le souci essentiel d'alors était de comprendre l'apparition de la supraconductivité dans ces matériaux. Dans cet esprit, les impuretés ont été utilisées pour tester les mécanismes connus habituellement dans les supraconducteurs classiques, notamment leur effet sur T_C . A l'époque, David Pines avait même qualifié ces effets de « smoking gun », autrement dit le pistolet encore fumant, qui permet au commissaire de retrouver le coupable (ici en fait la symétrie de la supraconductivité). L'effet des impuretés fut ensuite étudié au dessus de T_C , dans l'état métallique des cuprates, cette fois-ci pour être comparé d'une part aux métaux usuels, d'autre part aux modèles plus exotiques se basant sur l'existence de fortes corrélations proposés dès le départ pour les cuprates. Les observations révélant l'existence de fortes corrélations ont amené les expérimentateurs à étudier parallèlement l'effet d'impuretés dans les isolants fortement corrélés. Ainsi, dès 1991, des comportements magnétiques anormaux dans le voisinage d'une impureté non magnétique sont observés dans les cuprates. Il faut attendre la fin des années 90 pour que des observations similaires soient faites dans les chaînes de spin, de spin-Peierls, ou les échelles. Comme dans bien d'autres cas, les cuprates ont ici encore servi à révéler des caractéristiques originales des systèmes fortement corrélés.

Une grande partie du travail présenté dans ce mémoire consiste à faire le lien entre ces deux domaines d'étude, cuprates supraconducteurs et isolants de basse dimension. Nous présenterons d'abord une revue de l'effet des impuretés dans les composés isolants de basse dimension pour ensuite montrer comment ces propriétés évoluent dans les différentes phases des supraconducteurs à haute T_C . Nous essayerons en particulier de montrer comment la compréhension de ces effets dans les chaînes et échelles permet de comprendre nos observations dans les supraconducteurs, et ainsi d'en révéler certaines caractéristiques microscopiques.

Présentation du manuscrit et de mon activité personnelle

Pour un lecteur non averti, mes travaux peuvent finalement sembler assez systématiques et dénués d'originalité : somme toute, je me suis borné à étudier le plus d'impuretés possibles dans le plus d'assemblages possibles d'atomes de cuivre ou de nickel. L'objet de ce manuscrit est de montrer que ces travaux permettent en fait de sonder de nombreux aspects de la physique des systèmes corrélés et d'en faire apparaître certaines lignes directrices. Pour cela, je me suis attaché à ne pas seulement décrire mes propres résultats, mais à les mettre en perspective par rapport aux études analogues, qui utilisent d'autres techniques, ou portent sur d'autres systèmes analogues. L'absence de revue bibliographique tant sur l'effet des impuretés dans les isolants corrélés de basse dimension que dans les cuprates m'a semblé justifier cette présentation.

Voilà aussi pourquoi j'ai choisi de ne pas présenter une part des études auxquelles j'ai pris part ces dernières années, car elles ne se justifient pas nécessairement directement dans la synthèse que j'ai tentée de faire, en particulier l'étude que nous avons menée avec P. Mendels sur l'effet du Li dans l'état antiferromagnétique et verre de spin par μ SR, l'étude de l'effet d'ions Pr substitués dans les cuprates (collaboration avec A. MacFarlane), l'étude de chaînes de spin $1/2$ $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ purs, et l'étude de supraconducteurs borocarbures. Par contre, j'y ai fait figurer certains résultats non publiés comme l'effet des irradiations par électrons, ou encore des mesures menées avec S. Ouazi dans la phase très surdopée des cuprates au Tl.

La première partie du manuscrit est consacrée aux systèmes isolants de basse dimension. Il s'agira d'introduire l'effet qualitatif d'une impureté non magnétique dans un système corrélé, et de justifier l'utilisation de la RMN pour étudier de tels effets. J'y décrirai d'abord les systèmes les plus étudiés et quelques uns de leurs propriétés physiques (gap de Haldane, quasi-ordre, transition de Spin-Peierls, ...). Puis je détaillerai l'effet des impuretés sur ces systèmes. Tedoldi et collaborateurs ont pu montrer que la chaîne de Haldane substituée avec des impuretés non magnétiques constituait un véritable « cas d'école » car on pouvait y mesurer les effets de l'impureté par RMN avec une remarquable résolution (Tedoldi, 1999). Nous avons étendu cette étude à d'autres types d'impuretés non magnétiques, magnétiques, avec éventuel ajout d'un dopage en trou, en collaboration avec l'équipe d'A. Mahajan (IIT, Bombay) (Das, 2003). L'exposé de cette étude permettra de montrer pourquoi la RMN est particulièrement adaptée à l'étude de l'effet d'impuretés. Je comparerai ces travaux à l'ensemble de la littérature concernant l'effet de défauts dans d'autres systèmes de basse dimension (chaînes, échelles...). Cette revue me permettra de montrer qu'il est possible de se servir de l'effet d'une impureté pour sonder la physique et les corrélations du matériau étudié.

La seconde partie a pour objet l'étude des supraconducteurs à haute T_C . Pour justifier de l'intérêt de ces systèmes, je consacrerai là encore un long chapitre à la description de ces supraconducteurs. J'en profiterai pour présenter des résultats récents que nous avons obtenu sur l'absence de séparation de phase statique dans certains composés (Bobroff, 2002), ainsi que des résultats sur la mesure de la susceptibilité magnétique dans la partie très surdopée du diagramme de phase (Ouazi, thèse). Cet exposé me permettra de poser quelques unes des questions encore ouvertes, et de justifier ainsi nos études.

Puis je détaillerai l'effet des impuretés sur les propriétés non magnétiques pour enfin en venir aux propriétés magnétiques. Je décrirai ces effets d'abord dans la partie sous-dopée du diagramme de phase au dessus de T_C , à priori la plus proche de la physique des isolants décrits dans la première partie. Il apparaîtra que les effets mesurés sont effectivement très semblables à ceux observés dans la première partie du manuscrit. Puis je montrerai comment le dopage en trous modifie ces effets, ce qui permet de révéler les caractéristiques de l'état de ces matériaux au dessus de T_C à travers le diagramme de phase. Je décrirai ensuite l'effet de la supraconductivité

sur l'impureté et son voisinage. Enfin, je tenterai de montrer ce que ces résultats nous ont appris sur la physique des cuprates et sur les corrélations électroniques dans ces systèmes.

L'ordre choisi dans cet exposé n'a rien à voir avec la chronologie réelle, mais il m'a semblé plus cohérent. Pour permettre au lecteur de faire le lien entre cet exposé et nos publications, je rappelle ici l'ordre réel dans lequel nous avons progressé. En 1998, des mesures de RMN notamment avaient permis de démontrer qu'une impureté non magnétique ou magnétique induisait une polarisation magnétique fortement anormale par rapport à un métal, et plus proche de la physique des systèmes isolants (Alloul, 1991 ; Walstedt, 1993 ; Mahajan, 1994 ; Bobroff, 1997). Ces différents résultats permettaient en général une observation qualitative des effets. Pour passer à une étape plus quantitative, nous avons alors utilisé la RMN du ${}^7\text{Li}$ comme nouvelle sonde de cette polarisation dans le voisinage immédiat de l'impureté. Nous avons pu, en collaboration avec un post-doctorant Andrew MacFarlane, étudier pour la première fois finement le magnétisme associé au voisinage de l'impureté et caractériser son évolution avec le dopage (Bobroff, 1999 ; MacFarlane, 2000). Comme nous le verrons, cette évolution révèle des changements qualitatifs importants qui font penser à un effet Kondo. J'ai ensuite poursuivi cette étude dans l'état supraconducteur, au moment même où le domaine prenait un nouvel essor grâce aux mesures par STM de l'effet d'une impureté sur la densité d'états et le gap supraconducteur (Bobroff, 2001 ; Pan, 2000). Nos résultats montrent que le magnétisme induit survit en dessous de T_c . Ces mesures ont entraîné un certain nombre de développements théoriques pour comprendre de concert RMN et STM, et ainsi mieux caractériser la nature du condensat supraconducteur. Enfin, au cours de la thèse de Safia Ouazi débutée en 2001, nous avons pu, en développant une approche dite « multi-noyaux », mesurer et déterminer l'ensemble de la polarisation induite par l'impureté et son évolution avec le dopage, donnant ainsi une vision unifiée et quantitative de ces effets (Ouazi, 2003).

Une dernière partie sera consacrée aux perspectives, où j'essayerai de montrer qu'il reste de nombreuses questions ouvertes sur l'effet même des impuretés, qui, toutes, sont directement liées aux questions ouvertes qui se posent dans les cuprates.

Une introduction pour non-spécialistes

Ce mémoire est à priori destiné à un très petit nombre de lecteurs, des spécialistes endurcis qui en comprendront le contenu, les sous-entendus, qui auront déjà lu nombre des références bibliographiques, des chercheurs pour qui des mots aussi étranges que « gap », « t-J », « spinons », ou « RKKY » n'ont pas de secret. Dans l'esprit de ce que j'imagine être mon métier d'enseignant chercheur, j'ai quand même voulu tenter de faire une introduction accessible à « tous ». « Tous », c'est à dire un lecteur qui n'aurait aucune connaissance en physique des solides, et même, pourquoi pas, en physique. Je conseille donc au spécialiste de sauter ce paragraphe qui manque de rigueur, et joue dangereusement avec les images naïves.

Pour les autres, je résume ici par une série de questions-réponses le contenu de ce mémoire, et pour commencer, j'essaie d'expliquer pas à pas le titre du mémoire et donc le problème de physique que nous nous sommes posés.

Qu'est-ce qu'un système corrélé ?

La matière solide est constituée d'atomes organisés régulièrement (un rubix-cube géant). Imaginons pour la suite que chacun de ces atomes soit une grosse boule inerte accompagnée d'un électron, c'est à dire un petit objet très mobile, électrique, et qui porte un *spin*, c'est à dire, en gros, un petit aimant. On représentera cet aimant par une flèche qui indique la direction de son pôle Nord. Dans un champ magnétique, la flèche du spin s'alignera au champ.

Pour l'instant, l'électron est retenu par son atome, un peu comme la Lune autour de la Terre. Prenons quelques-uns de ces atomes, mettons les à côté les uns des autres, suffisamment proches pour que les orbites des électrons se recouvrent (comme si on mettait d'autres planètes près de la Lune). Que font les électrons ? S'ils restent attachés à leurs atomes respectifs, le matériau est un isolant électrique : c'est à dire que lorsqu'on essaye d'y faire circuler ces électrons, il résistent fortement. Si au contraire, les électrons acceptent de sauter d'un atome à l'autre, l'ensemble des électrons forme une sorte de soupe très malléable, avec des vagues, une surface, etc.... Cette soupe transportera le courant électrique sans problème. C'est un métal. Et on appelle la soupe une mer de Fermi.

Qu'est-ce qui fait qu'un électron veut ou non sauter sur d'un atome à l'autre ? A priori, c'est simplement la forme et la taille de son orbite, par rapport aux caractéristiques du solide dans lequel il est placé. Par exemple, si on place un électron par atome, qu'il a une orbite circulaire assez étendue, on obtiendra un métal (du Lithium, du Sodium...).

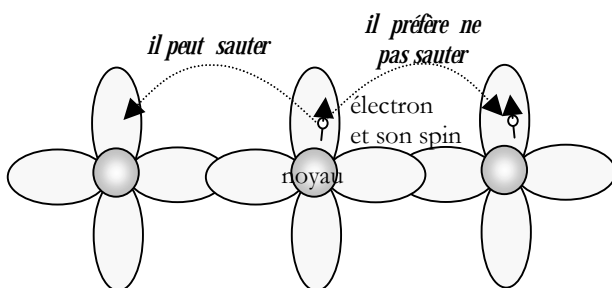


fig.1 : un électron et son spin sur une orbitale d. Il préfère sauter sur l'atome voisin si un autre électron s'y trouve déjà.

ont des formes particulières, se recouvrent moins bien entre elles et de façon plus directionnelle : les orbitales d (un peu comme si la Lune se promenait sur un trajet en forme de trèfle à quatre feuilles autour de la Terre). Dans ce cas particulier, un électron a plus de mal à sauter sur les atomes voisins. Tous les électrons ne forment plus aussi facilement une soupe métallique. Surtout, l'électron n'aime pas du tout sauter sur l'atome voisin s'il y a déjà un autre électron présent (voir figure 1). C'est juste dû au fait que deux électrons se repoussent électriquement, et qu'il est donc difficile de les coincer sur une même orbite autour d'un atome.

Donc, un électron sur un atome est indirectement influencé par les électrons sur les atomes

voisins, puisque leur présence éventuelle va ralentir, voir stopper sa progression. On dit que les électrons sont corrélés.

Et le spin dans tout ça ? En général, deux spins aiment bien s'aligner, exactement comme deux aimants aiment se coller. Donc, naïvement, on s'attendrait à ce que, métal ou pas, corrélations ou pas, tous les spins s'ordonnent dans une même direction. Mais c'est un effet extrêmement faible et qui ne joue pas de rôle dans les solides. Par contre, les spins sont gouvernés par une règle bien plus contraignante : le principe de Pauli. Ce principe est catégorique : si deux électrons veulent se trouver au même endroit au même moment, ils doivent avoir des spins opposés. Dans un métal par exemple, pour arriver à caser tous les électrons dans la même soupe, il faut les y mettre deux par deux avec des spins opposés. Donc à la fin, tous les

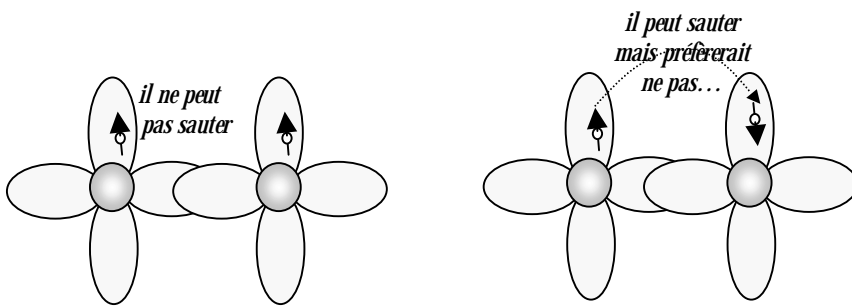


fig.2 : à cause du Principe de Pauli, deux électrons de spins alignés ne peuvent coexister sur le même site. Dans le cas de gauche, l'électron ne peut donc pas sauter. Au contraire, dans le cas de droite, il peut. Mais dans ce cas, cela va lui coûter cher en énergie de coexister avec l'autre électron. Au final, la situation de gauche est préférable à celle de droite.

spins s'annulent entre eux et le métal est finalement une soupe sans spin total. Dans le cas des électrons corrélés, ce principe a une conséquence magique : les spins vont s'organiser ! En effet, on l'a dit, s'il y a des corrélations, un électron préfère ne pas sauter sur un site déjà occupé par un autre électron. Pour lui éviter cette situation inconfortable, la nature, économe, pousse les deux électrons à avoir des spins alignés (voir fig.2). Dans ce cas, grâce au principe de Pauli, il devient

impossible aux électrons d'être sur le même site, et on évite de devoir payer le coût énergétique correspondant. Donc pour résumer, s'il y a des corrélations, c'est à dire des orbitales d, alors grâce à Pauli, les spins des électrons vont aussi être indirectement influencés les uns par les autres. Dans la réalité, il peut y avoir des petites complications, par exemple si on ajoute un oxygène entre les deux atomes. Dans ce cas, les électrons auront plutôt intérêt à avoir les spins opposés et non alignés, parce qu'ils doivent d'abord passer par l'oxygène avant d'aller sur l'autre atome. Mais le principe physique reste le même. In fine, si les spins s'alignent tous entre eux, le système présente un très bel ordre, il devient magnétique dans son ensemble, et c'est alors... un aimant.

En résumé donc : pour obtenir un système corrélé, il faut des atomes mis les uns à côté des autres, chacun portant un électron sur une orbite plutôt de type trèfle à quatre feuilles. Dans ce cas, les électrons sont peu enclins à sauter d'un atome à un autre, et leurs spins aiment bien soit s'aligner, soit s'opposer.

Pourquoi étudier les systèmes corrélés ?

Pour trois bonnes raisons :

- d'abord parce qu'ils représentent une grande partie des matériaux naturels ou artificiels sur Terre. En effet, les atomes à orbite d (le trèfle) sont par exemple le Nickel, le Fer, le Zinc, le Chrome, le Cobalt, etc. Les oxydes composés avec ces métaux ont donc de bonnes chances d'être corrélés.
- ensuite parce que nombre de ces matériaux présentent des propriétés physiques uniques et très utiles, par exemple le ferro ou l'antiferromagnétisme, la supraconductivité à haute température critique, la magnéto-résistance géante.

- enfin et surtout parce que l'effet des corrélations engendre de nouveaux états de la matière fascinants, très éloignés des métaux ou des isolants standards, où même la notion d'électron isolé n'a peut-être plus de sens. C'est le lien entre leurs propriétés uniques et ces nouveaux états que nous aimerions mieux comprendre.

Pourquoi étudier les supraconducteurs à haute température critique ?

D'abord qu'est ce que la supraconductivité ? Un nouvel état de la matière qui apparaît soudainement sous une température qu'on appelle « critique ». Les électrons, qui d'habitude se

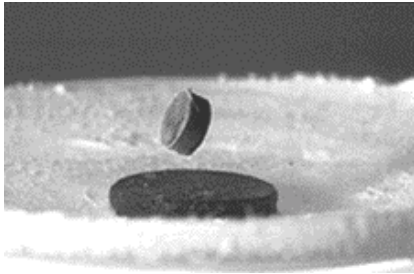


fig.3 : lévitation d'un aimant sur un supraconducteur

repoussent, vont alors préférer, pour certains d'entre eux, s'attirer deux par deux, en paires. Ces paires ont alors des propriétés fascinantes : elles peuvent toutes coexister dans un même état; elles conduisent le courant sans aucune résistance ; elles ne supportent plus la présence de champ magnétique et si l'on place un aimant sur le supraconducteur, celui-ci à ce point contrarie les paires qu'il lévitera plutôt que de toucher le supraconducteur (voir fig.3). On pensait tout comprendre de cet état jusqu'à l'arrivée des supraconducteurs à haute température critique : il s'agit d'oxydes qui présentent la meilleure supraconductivité jamais mesurée. On n'y comprend ni l'origine de la supraconductivité (autrement dit, pourquoi cette fois-ci les électrons veulent bien s'apparier ?), ni même ce qui se passe à plus haute température, quand le système devrait redevenir métallique. Et l'on n'y comprend rien vraisemblablement parce que justement, ces systèmes sont très corrélés. C'est là le plus surprenant : dans un système corrélé, comme nous l'avons montré, un électron n'aime pas trop sauter d'un site à l'autre, les spins des électrons aiment s'organiser entre eux, et le système aime à devenir magnétique. Autrement dit, les caractéristiques les plus éloignées possibles de celles d'un supraconducteur !

C'est précisément ce paradoxe qui est ici passionnant : comprendre pourquoi des électrons corrélés qui ne veulent pas conduire le courant et aiment à former un état magnétique vont mener à l'état supraconducteur le meilleur actuellement connu, qui pour sa part s'oppose au magnétisme et conduit à la perfection.

Au delà de cet enjeu crucial, ces problèmes liés aux corrélations risquent d'avoir une très grande importance dans le développement de la nanophysique. Dans ce domaine en plein essor, on parvient à réduire la dimension des matériaux à des échelles de quelques atomes, et là encore, on attend un fort effet des corrélations qui reste à bien comprendre.

Pourquoi étudier les chaînes de spin ?

Le problème des supraconducteurs à haute T_c est tellement complexe que l'on peut avoir envie de se ramener à un cas plus simple, un cas d'école où l'on pourra faire ses gammes. Les chaînes et échelles de spin sont précisément ce « jouet » modèle qu'il nous faut. Ce sont des supraconducteurs qu'on aurait coupés en lanières et dont on aurait enlevé toute capacité à conduire le courant (voir fig.4). Il s'agit de chaînes infinies d'atomes là encore corrélés entre eux mais dont les électrons refusent de sauter d'un site à l'autre (des nickels ou des cuivres par exemple). Dans la pratique, on synthétise des matériaux constitués d'un grand nombre de ces chaînes, suffisamment loin les unes des autres pour ne pas s'influencer. Cependant, il faut avouer

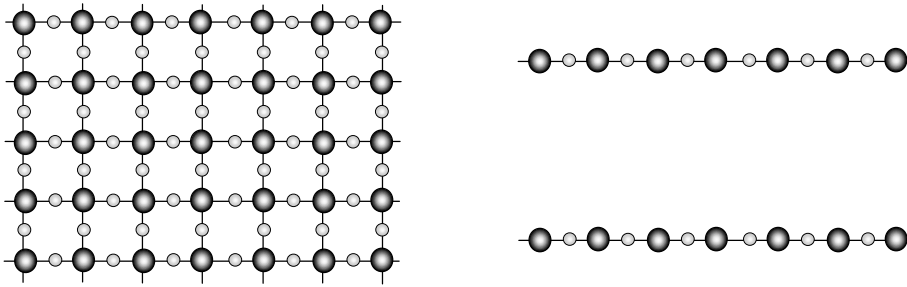


fig.4 : à gauche, les plans qui forment les supraconducteurs, et à droite des chaînes à une dimension formées des mêmes atomes

que ces systèmes sont également complexes et mystérieux en soi : le fait qu'ils soient à une dimension engendre des effets à nouveau complètement inattendus. Par exemple, parce qu'ils sont isolants, on imagine que leurs spins veulent s'organiser entre eux. Et

pourtant, jusqu'à très basse température, ces spins refusent de s'ordonner et continuent de s'agiter comme un véritable liquide. Donc en comprenant mieux cet état de « liquide de spin » et l'effet des corrélations, on peut espérer mieux comprendre les supraconducteurs ensuite.

Pourquoi étudier l'effet d' impuretés non magnétiques dans ces systèmes ?

Une impureté, c'est un atome étranger placé à la place d'un atome du matériau étudié, par exemple un atome Cuivre dans un supraconducteur remplacé par un atome Zinc. On peut introduire ces impuretés au moment où on synthétise le matériau, en changeant un peu la recette de départ. Dans notre cas, on essaye de mettre suffisamment peu d'impuretés dans le matériau pour que ces atomes étrangers soient très loin les uns des autres. Une impureté non magnétique, c'est donc un atome étranger qui n'a pas d'électron seul portant un spin dans son orbite.

On peut choisir une impureté telle qu'elle soit interdite d'accès pour les électrons du solide. Si de plus, elle est non magnétique, alors l'impureté peut être considéré comme une sorte de site inaccessible et sans influence sur son environnement. Mais alors, à quoi ça sert ? A priori, à rien dans les systèmes non corrélés. Par exemple, du zinc substitué dans du cuivre métallique n'a à peu près aucun effet. Par contre, si il y a des corrélations, l'électron au voisinage de l'impureté n'est plus influencé comme il l'aurait été si il y avait eu un autre électron. Il va alors réagir et vouloir compenser ce manque. C'est précisément cette réaction dans le voisinage de l'impureté que nous voulons mesurer dans ce mémoire. Car c'est cette réaction qui permettra de mettre en évidence l'existence des corrélations : ***plus l'électron voisin de l'impureté réagit fort, plus les corrélations sont fortes.***

Comment mesurer la réaction des électrons près de l'impureté ?

Il faut utiliser une méthode d'observation qui permettent de distinguer les électrons proches de ceux loin de l'impureté, une méthode qui de plus, soit sensible à leur spin. L'idéal, ce serait un microscope très puissant qui permettent de distinguer deux électrons voisins et de mesurer leurs spins. Problème pratique : ces électrons sont à des distances de l'ordre du milliardième de mètre les uns des autres. Un tel microscope n'est pas encore disponible, même si on peut espérer qu'il le soit un jour prochain. Nous utiliserons dans ce mémoire une autre technique, finalement assez équivalente : la résonance magnétique nucléaire (RMN). Basée sur le même principe que l'imagerie médicale IRM, la RMN permet de distinguer la réponse du spin des noyaux des différents atomes, et ainsi de pouvoir identifier indirectement le spin des électrons en fonction de leur distance à l'impureté, presque un par un. Pour cela, il suffit de faire tourner les spins des noyaux sur eux-mêmes, comme des toupies, grâce à des dispositifs adaptés, puis de mesurer très précisément à quelle vitesse ils tournent. Plus ils tournent vite, plus leur spin est grand. Si différents électrons ont des spins différents selon qu'ils soient près ou loin de l'impureté, les noyaux correspondants verront leur spin tourner différemment, on mesurera des vitesses différentes, et le tour est joué. Cet effet est illustré sur la fig.5.

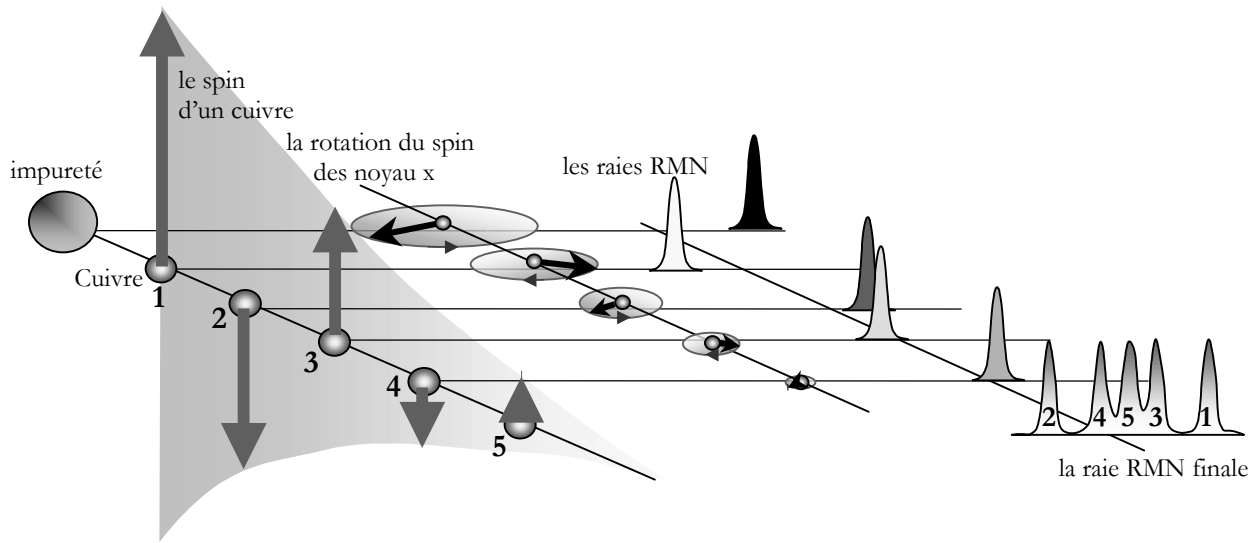


fig.5 : on introduit une impureté sur une chaîne de cuivres. Il apparaît des aimants alternés (spins) de site en site. Par RMN, on regarde tourner le noyau : plus l'aimant est grand, plus le noyau tourne vite, et le sens de rotation dépend du sens de l'aimant. La raie RMN correspondant à chacun de ces cuivres indique la vitesse de rotation du noyau. Le spectre RMN final est la superposition de toutes ces réponses : chaque « bosse » correspond donc à un des cuivres.

Et qu'avons nous trouvé finalement ?

- ***dans les chaînes de spin (partie I)***

Quand on introduit une impureté non magnétique, comme prévu, les électrons près de l'impureté réagissent fortement, et leur spin s'agrandit, comme le montre la figure 5. Ensuite, contrairement à l'intuition, le spin de l'électron suivant diminue, et ainsi de suite. En fait, quand on y réfléchit, c'est bien ce à quoi on s'attendait : les spins aiment être opposés dans ces systèmes, mais s'y refusent à cause de leur caractère unidimensionnel. Ce qu'ils font plutôt, c'est se mettre anti-alignés par petits groupes, pendant un temps bref, puis se re-désordonner. On n'y voit donc pas grand chose.

En introduisant une impureté non magnétique, on révèle en quelque sorte leur penchant naturel : on voit se figer ces petits groupes d'électrons. Quand on mesure la taille du groupe et sa force de cohésion, on retrouve même exactement ce qu'on aurait prévu sans impuretés si on avait été capable de prendre une photo assez rapide. Donc, dans les chaînes de spin, l'impureté agit comme révélateur des corrélations, de leur force, et de leur extension, en les figeant.

- ***dans les supraconducteurs au dessus de la température critique (partie II et III)***

Nous faisons le même type de mesure ensuite sur les supraconducteurs, à haute température, avant même qu'ils ne deviennent supraconducteurs, lorsqu'ils sont à priori de simples métaux. Et l'on observe exactement les mêmes comportements que dans les chaînes : près de l'impureté, une dizaine d'électrons ont leur spins qui se « figent » et s'anti-alignent entre eux. Donc, les supraconducteurs sont bien corrélés comme les chaînes. On peut alors évaluer finement la force des corrélations et son évolution avec d'autres paramètres importants. Par exemple, même quand le système semble redevenir à priori un métal acceptable, ces effets étranges subsistent. On a donc bien raison, depuis le début, de penser que les corrélations jouent un rôle déterminant dans la physique de ces composés, et les impuretés nous ont ici à nouveau permis de les observer comme jamais auparavant. Attention cependant, la situation n'est pas semblable en tout point aux

chaînes, les spins ne varient pas de la même façon avec la température par exemple, les choses sont plus complexes et leur compréhension est plus ardue. Par exemple, les électrons dans le voisinage de l'impureté semblent former un nuage étrange qui atténue les effets de l'impureté, ce qu'on appelle l'effet Kondo. Cela vient de ce que dans les supraconducteurs, les électrons peuvent se déplacer dans les plans, alors que dans les chaînes, ils sont immobiles.

- *dans les supraconducteurs en dessous de la température critique (partie IV)*

Si l'on prolonge ces mesures dans l'état supraconducteur, quand les électrons se mettent par paire, alors, à notre surprise, on observe toujours les mêmes effets. Les spins continuent de réagir près de l'impureté de la même façon. Que faut-il en conclure ? La réponse n'est pas évidente. Car, pour d'autres raisons, il se peut que la supraconductivité meurt dans le voisinage immédiat des impuretés, et alors il n'est pas surprenant de revoir le même effet. Cependant, cet effet révèle bien que le système, même dans l'état supraconducteur, continue d'être très corrélé, et donc qu'il faudra tenir compte de ces corrélations pour y comprendre quelque chose.

Que reste-t-il encore à faire ?

Tout ou presque reste à comprendre. Les corrélations engendrent de nouveaux états de la matière, liquides de spin, supraconducteurs à haute température critique, métaux étranges, et bien d'autres encore, tous très originaux et qui échappent aux descriptions usuelles. La notion d'électron n'y a même peut-être plus aucune signification réelle. Il faut tout réinventer, du microscopique au macroscopique. C'est l'enjeu des années à venir.

Dans cette quête, l'étude des impuretés n'est qu'une étape. Cependant, nous espérons démontrer dans ce mémoire que cette étape est non seulement indispensable, mais pourrait être généralisée à l'ensemble des systèmes corrélés. Autrement dit, pour tout système inconnu très corrélé, mettez-y une impureté, étudiez-en la réponse par RMN, et vous obtiendrez des informations précieuses sur le nouvel état de la matière que vous sondez, qualitativement différenciez de ce que vous auriez appris avec les expériences usuelles.

Première partie

Les systèmes isolants fortement corrélés
de basse dimension

Dans cette partie, nous décrivons l'effet d'une impureté non magnétique dans différents systèmes de spin de basse dimension. Nous introduirons dans un premier temps les différents types de systèmes modèles connus, et quelques unes de leurs propriétés physiques. Puis nous présenterons des résultats que nous avons obtenu dans le cas modèle de la chaîne de Haldane, à la fois pour des impuretés non magnétiques et magnétiques. L'analyse de ces résultats nous permettra d'introduire en particulier les avantages propres à la RMN pour ce type d'observations. Enfin, nous comparerons ces mesures aux résultats analogues obtenus dans les autres systèmes précédemment introduits. Comme nous le ferons plus loin pour les cuprates, nous proposons au lecteur un petit guide de quelques revues sur le sujet (tableau 1).

<i>Référence</i>	<i>nb pages</i>	<i>Sujet traité</i>	<i>Commentaires</i>
Mila, 2000		liquides de spin	introduction élémentaire sur les différents types de liquides de spin
Dagotto & Rice, 1996	6	échelles de spin	introduction courte et accessible
Affleck, 1989	25	théorie pour les chaînes de spin	outils théoriques pour traiter le gap de Haldane et le modèle VBS dans les chaînes de spin
Lecheminant, 2003	60	théorie des liquides de spins 1D	théorie des chaînes, échelles, et également l'effet de la frustration, avec en particulier les techniques de bosonisation.
Misguich & Lhuillier	80	théorie des 2D antiferromagnétiques	théorie du magnétisme quantique à 2D, incluant la frustration
Dagotto, 1999	47	échelles de spin	propriétés expérimentales des échelles de spin
Maekawa, 2001	46	cuprates de basse dimension	structure électronique, physique à 1D et lien avec les cuprates à 2D

Tableau 1 : guide de lecture pour découvrir les systèmes quantiques de basse dimension

I. Présentation des liquides de spin de basse dimension

Qu'est ce qu'un liquide de spin ?

Lorsqu'un système magnétique refuse de s'ordonner à basse température, on le qualifie de « liquide de spin » (pour une revue : Mila, 2000). Par exemple, la frustration géométrique ou la basse dimension peuvent empêcher l'établissement de cet ordre dans le cas de couplages antiferromagnétiques entre spins. A une ou deux dimensions, Mermin et Wagner ont prouvé que les fluctuations quantiques étaient toujours suffisantes pour empêcher un ordre à grande distance à température non nulle (Mermin, 1968). Cependant, dans la plupart des composés réels de basse dimension, il existe en général un couplage transverse non nul qui, à très basse température, confère un caractère tridimensionnel au système et induit un ordre à grande distance. La discussion qui suit se place donc uniquement dans le cas où ce couplage peut être négligé par rapport à la température.

Les différents systèmes de spins quantiques de basse dimension corrélés antiferromagnétiquement présentent en général un comportement liquide de spin. Contrairement à l'intuition, ce comportement ne peut être décrit par un modèle unique pour l'ensemble de ces systèmes. En effet, ils présentent une grande variété de comportements physiques - par exemple certains présentent un gap et d'autres non - qui correspondent à des états fondamentaux de nature différente. Nous présentons quelques uns de ces systèmes sur la fig.1, en choisissant à chaque fois un exemple de réalisation expérimentale la plus proche possible du cas des cuprates, autrement dit présentant un couplage J élevé, si possible médié par des liens M-O-M antiferromagnétiques, où M est un ion de transition 3d.

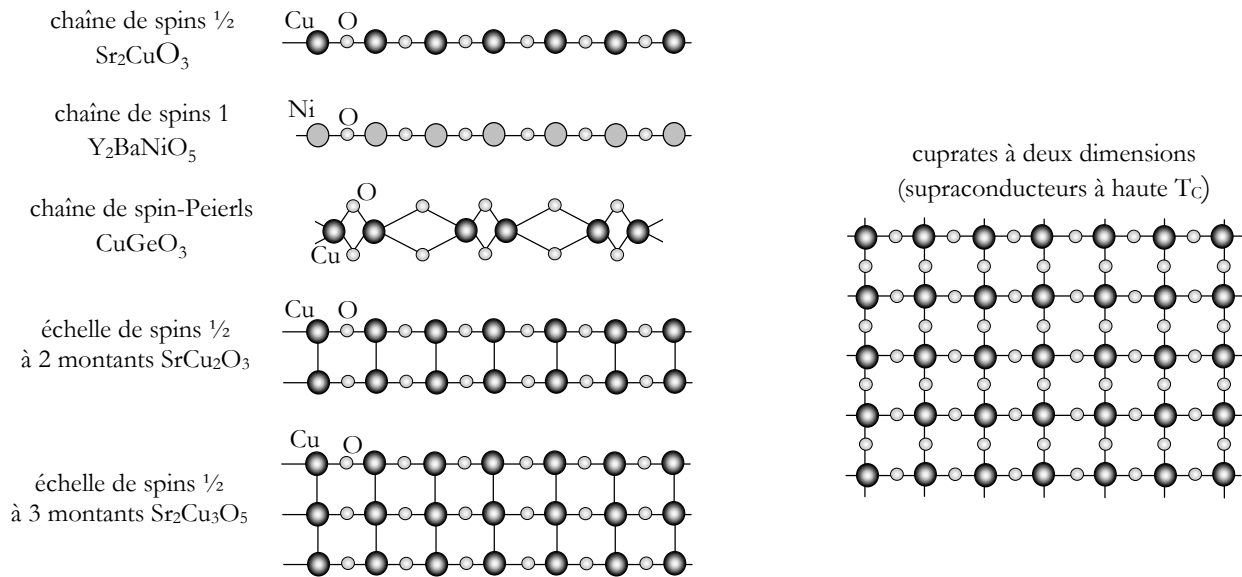


fig.I.1 : les différentes structures que nous décrivons dans ce mémoire

A. Les chaînes antiferromagnétiques de spin

Ces chaînes se caractérisent par un Hamiltonien de Heisenberg du type

$$H = J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$$

(on a ici fait l'approximation d'un couplage seulement entre premiers voisins). Les spins sont en général portés par des ions de transition, et J est souvent dû à un super-échange entre les sites i et j médié par un oxygène. L'intérêt de ces chaînes est double : leur caractère unidimensionnel leur confère non seulement un état fondamental quantique non ordonné original, mais aussi permet d'utiliser des techniques de calcul non perturbatives, notamment car on peut traiter un petit nombre de sites : théorie de champ conforme, bosonisation, techniques numériques comme la DMRG (« density matrix renormalization groupe »), ou le Monte Carlo. Ces systèmes constituent donc une forme de « laboratoire » pour développer des outils et des concepts de la physique des systèmes corrélés et de basse dimension, qu'on peut ensuite espérer étendre au cas des échelles, voire aux cuprates bidimensionnels.

Historiquement, *la chaîne de spin $S=1/2$* fut la première dont on détermina l'état fondamental (Bethe, 1931). Cet état ne présente pas de gap ni d'ordre à grande distance. De plus, pour deux

spins situés en x_i et x_j suffisamment éloignés, leur fonction de corrélation suit une loi de puissance selon :

$$\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \propto \frac{1}{|x_i - x_j|^\alpha}$$

Cette décroissance lente fait qu'on parle souvent de « quasi-ordre à grande distance ». Plus généralement, toute chaîne de spin $1/2$ -entier présente ce type de corrélations (Lieb, 1961). L'exposant α peut être calculé par théorie de champ conforme (Affleck, 1985). Les excitations élémentaires ne sont pas des magnons mais des spinons, ce qui conduit à un spectre d'excitations original présentant en particulier un continuum, comme le montre la fig.2.

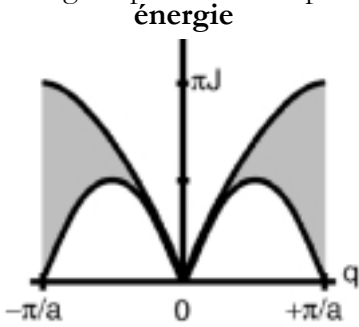


Fig.I.2 : spectre d'excitations en énergie d'une chaîne de spin $1/2$

La susceptibilité uniforme suit une loi de type Bonner-Fisher, c'est à dire qu'elle présente un maximum à $T/J=0.64$, et une valeur finie à $T=0$ (Eggert, 1994 ; pour une forme analytique phénoménologique : Johnston, 2000). La susceptibilité dynamique présente des lois d'échelles où la longueur de corrélation et la fréquence des fluctuations de spin sont toutes deux en inverse de la température, de façon analogue aux régimes critiques quantiques associés à des systèmes AF à deux dimensions (voir deuxième partie, I.G.) (Schultz, 1986 ; Sachdev, 1994 ; Takigawa, 1997 & ref. dedans ; Thurber, 2001)

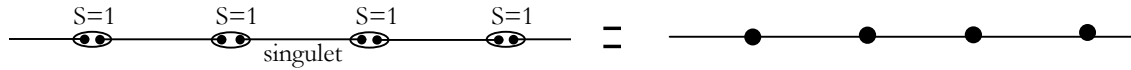
Les chaînes de spin entier présentent un comportement qualitativement différent des chaînes de spin demi-entier. Haldane a, le premier, proposé que ces chaînes devaient avoir un gap dans leurs excitations¹ (Haldane, 1983). Par la suite, Affleck proposa une solution exacte dans le cas d'un Hamiltonien de type Heisenberg premiers voisins auquel on ajoute un terme quadratique en $\beta(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})^2$ (Hamiltonien AKLT). Pour le cas particulier où $\beta=1/3$ et des spins $S=1$, une solution exacte peut être trouvée qui fait apparaître un gap et des fonctions de corrélations exponentiellement décroissantes, confirmant ainsi la conjecture de Haldane (Affleck, 1987 ; pour une revue, Affleck, 1989). Cet hamiltonien ne décrit évidemment pas la situation générale des chaînes de spin entier, mais des calculs numériques ont pu montrer que les résultats obtenus pour $\beta=1/3$ s'étendent en fait dans une grande plage de β (pour une revue, voir Lecheminant, 2003) . Depuis, il a été établi que les chaînes de spin entier dans le cas de Heisenberg pur où $\beta=0$ présentent également un gap $\Delta=0.41J$, et des fonctions de corrélation de la forme :

$$\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \propto \exp\left[-\frac{|x_i - x_j|}{\xi}\right]$$

où ξ est une longueur de corrélation cette fois bien définie qui sature à basse température à une valeur de l'ordre de 6 mailles. Cette forme exponentielle et ce faible ξ impliquent des corrélations de courte portée et non un « quasi-ordre » comme dans la chaîne de spins $1/2$. Ces prédictions théoriques ont pu être vérifiées dans de nombreux cas, en particulier dans le composé dit « NENP » (Buyers, 1986 ; Renard, 1987).

Pour comprendre la différence entre chaînes de spins $1/2$ entiers et entiers, revenons sur l'Hamiltonien AKLT et la solution proposée par Affleck. Affleck propose la construction suivante pour former l'état fondamental de l'Hamiltonien AKLT. Sur chaque site d'une chaîne de spins 1, on décompose ce spin en deux spins $1/2$. Puis on construit des singulet entre spins $1/2$ sur des sites N_i adjacents. Enfin, on symétrise les deux $S=1/2$ sur chaque site N_i pour retrouver le spin $S=1$. On peut alors représenter cet état par les liens singulets qui le constituent :

¹ L'argument original de Haldane se base sur des arguments topologiques développés dans un mapping de ce problème d'une chaîne de dimension $D=1$ à un modèle σ non linéaire en dimension $D+1$, dans la théorie quantique des champs propre à la physique des particules. Il est donc difficile d'en donner une interprétation intuitive.



Par construction, cet état est non magnétique singulet. On l'appelle état VBS (Valence Bound State) car les liaisons rappellent les liens de valence entre atomes dans un vrai solide. Pour des chaînes de spin entier, il est toujours possible de construire un arrangement de ce type VBS. Cet arrangement préserve la symétrie de translation et les fonctions de corrélation décroissent exponentiellement. Par contre, pour les chaînes de spin demi-entier, on est contraint de



fig.I.3 : à gauche, état VBS pour une chaîne de spins $S=1/2$ qui correspond à la superposition de deux états singulets pour la chaîne ; à droite, même représentation pour une chaîne de spins $3/2$. Ces deux exemples montrent qu'il y a nécessairement dimérisation pour des spins demi-entiers

construire des dimères en plus de liens de type VBS, comme le montre la fig.3 pour une chaîne $S=1/2$ et $S=3/2$. Dans ce cas, le système peut restaurer une invariance par translation en faisant résonner les différentes configurations possibles, de sorte que leur superposition soit à nouveau invariante. Cela conduit donc à un état de type RVB (Resonating Valence Bound, voir Deuxième partie, I.G). Dans ce cas, un théorème proposé par Lieb, Schultz et Mattis prévoit que le gap disparaît (Lieb, 1961). On trouve donc une justification qualitative à la différence entre spins entiers et demi-entiers dans cette construction VBS.

Un exemple de réalisation expérimentale de la chaîne de spin $1/2$ est le composé Sr_2CuO_3 (Keren, 1993 ; Ami, 1995 ; Motoyoma, 1996). Il présente des chaînes Cu-O-Cu, de couplage $J=2200$ K et un ordre tridimensionnel seulement à 5 K, ce qui assure un caractère très unidimensionnel au composé. La susceptibilité magnétique statique et dynamique suit bien les dépendances attendues en Bonner-Fisher et les lois d'échelles (Eggert, 1994 ; Takigawa, 1997).

Un exemple de réalisation expérimentale de la chaîne de spin 1 est le composé Y_2BaNiO_5 (Buttrey, 1990). Il présente des chaînes Ni-O-Ni avec un couplage J entre Ni de l'ordre de 285K, et il n'apparaît pas d'ordre tridimensionnel à grande distance jusqu'à 100mK (Kojima, 1995). Le couplage transverse éventuel est au moins 2000 fois plus faible que celui le long des chaînes (Darriet, 1993 ; Sakaguchi, 1996). De plus, l'anisotropie sur site Ni est très faible. Des mesures de neutrons démontrent l'existence d'un gap autour du vecteur d'onde antiferromagnétique π , de 90 à 110K selon la direction (Sakaguchi, 1996 ; Xu, 1996 ; Ditusa, 1994). La susceptibilité uniforme présente également un gap semblable (Darriet, 1993 ; Battlog, 1994 ; Shimizu, 1995).

B. Les chaînes Spin-Peierls

Dans certaines chaînes antiferromagnétiques de spin $1/2$, il apparaît à basse température une transition de second ordre, dite de Spin-Peierls (Bray, 1975). La transition Spin-Peierls correspond à une dimérisation à une température T_{sp} , de façon analogue à la transition structurale de Peierls, l'énergie magnétique jouant le rôle de l'énergie cinétique électronique. Le système se distord de sorte que les sites magnétiques se rapprochent deux par deux. Par suite, le couplage J prend deux valeurs alternées selon la distance entre spins. Dans l'état de Spin-Peierls, les spins se couplent donc par dimères, et il apparaît un gap magnétique entre l'état singulet ainsi formé et un état triplet. L'application d'un champ élevé peut mener à la disparition de ce gap. Le passage à cet état sans gap se traduit par l'apparition de solitons (Horvatic, 1999 & ref. dedans). Nous

reviendrons plus loin sur cette notion de soliton qui peut également apparaître en présence d'impuretés.

Les premiers composés Spin Peierls découverts étaient organiques (Bray, 1975). Puis une transition de Spin-Peierls fut observée dans le composé inorganique CuGeO_3 à 14.3 K (Hase, 1993). Ce composé présente l'avantage, dans le cadre de ce mémoire, de permettre justement la substitution atomique du Cu par des impuretés. Les spins $\frac{1}{2}$ sur Cu sont couplés antiferromagnétiquement par un couplage $J=140$ K, médié par un super-échange qui n'est pas un simple lien Cu-O-Cu à 180° comme dans la plupart des autres cuprates (Khomskii, 1996). Il existe un couplage transverse de l'ordre de 15 K. Ce fort couplage transverse place ce composé à la limite entre une transition de Spin-Peierls et une transition vers l'antiferromagnétisme. Le gap de Spin-Peierls est de l'ordre de 24 à 30K (Nishi, 1994). Des mesures de neutrons suggèrent que la transition de Peierls n'est pas due à une simple distorsion structurale statique, mais plutôt à des effets dynamiques de fluctuation des oxygènes (Arai, 1994) ou à des effets entre chaînes (Buchner, 1996).

C. Les échelles de spin

Il existe une géométrie intermédiaire entre la chaîne unidimensionnelle de spins $\frac{1}{2}$ et le plan CuO_2 des cuprates : les échelles de spin $\frac{1}{2}$, à nombre de montants pairs ou impairs. Historiquement, les travaux théoriques et numériques ont précédé les réalisations expérimentales de ces composés (pour une revue, Dagotto, 1996, 1999).

Les échelles se définissent par le couplage entre spins sur un même montant J et par celui le long de l'échelle J' . Dans les échelles à nombre de montants *pair*, les spins forment des singulets dont les différentes configurations se superposent dans un état de type RVB. Si $J \gg J'$, un gap en énergie doit apparaître car l'excitation élémentaire est la brisure d'un de ces singulets. Il a été montré théoriquement que ce gap subsiste dès que J' est non nul. Par contre, à $J'=0$, on retrouve la physique de deux chaînes de spin $\frac{1}{2}$ découplées. Du fait du gap, la fonction de corrélation spin-spin décroît exponentiellement sur une longueur de l'ordre de $\xi=3.2$ (White, 1994). Autre propriété remarquable : si l'on introduit deux trous par dopage, ils ont intérêt à s'apparier sur un même montant pour préserver les autres singulets, ce qui suggère une tendance vers la supraconductivité. A l'inverse, dans les échelles à nombre de montants *impair*, chaque montant a un état fondamental $S=1/2$ et l'échelle peut être assimilée à une chaîne de spins $\frac{1}{2}$. Il ne doit donc pas y avoir de gap.

Expérimentalement, des échelles ont pu être obtenues par exemple dans les composés SrCu_2O_3 à deux montants, et $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ à trois montants (Hiroi, 1991 ; Azuma, 1994). Les couplages J et J' sont assez proches ($0.5 < J'/J < 1$), de l'ordre de 1000 à 2000 K. Un gap est effectivement observé pour SrCu_2O_3 et non pour $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, dans des mesures de susceptibilité macroscopique (Azuma, 1994) et de RMN (Ishida, 1994, 1996). Des mesures de μSR^+ montrent que le composé à 2 montants ne s'ordonne pas jusqu'à 50 mK, alors que celui à 3 montants s'ordonne à $T_N=52\text{K}$, probablement à cause de couplages transverses entre chaînes (Kojima, 1995). Dans un composé associant des chaînes et des échelles à 2 montants, le $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, un dopage en trous a pu être réalisé pour $x=13.6$ qui induit une supraconductivité sous haute pression (Uehara, 1996). Cette supraconductivité a une T_c allant jusqu'à 14K pour 5 GPa.

II. Effets d'une impureté

A. Discussion qualitative de l'effet attendu

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus dans ces différents systèmes, nous rappelons ici quelques images simples qui permettent d'entrevoir l'effet attendu pour une impureté non magnétique.

La plupart des systèmes que nous étudions ici peuvent être décrits par un état de type RVB ou VBS (chaînes de spin, échelles, Spin-Peierls, ...). Introduire une impureté non magnétique revient alors à briser un singulet, et donc à libérer un spin 1/2. Considérons par exemple une chaîne de spins dans un état de type RVB. Cet état est formé par la superposition « résonante » de toutes les configurations possibles d'appariement de spins en singlets (Anderson, 1973, 1987). Par exemple, il peut s'agir pour une chaîne de spins 1/2 de la superposition des configurations a) et b) de la fig.1.

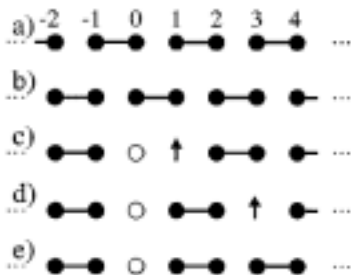


fig.II.1 : les traits noirs représentent un arrangement singulet entre spins d'une chaîne. Un état RVB est la superposition des configurations a) et b). Quand une lacune est introduite en c), elle libère un spin qui peut se déplacer ensuite, comme en d). Finalement, la situation la plus probable est le cas e), similaire à a) (Martins, 1997).

Dagotto *et al.* proposent de comprendre l'effet des impuretés dans cet état RVB par l'argument qualitatif présenté sur la fig.1 (Martins, 1997 ; Laukamp, 1998). L'introduction d'une impureté non magnétique sur un des singlets revient *in fine* à favoriser un arrangement de type (a) par rapport au type (b), car on brise un seul lien et non deux. Cela revient à augmenter les corrélations antiferromagnétiques entre les sites 1 et 2, 3 et 4, ... Ce raisonnement s'étend pour des arrangements à plus longue distance. Il est valable pour les chaînes, les échelles, les plans, et même les composés Spin-Peierls de type CuGeO_3 . Des calculs par DMRG montrent effectivement une

augmentation des corrélations AF dans le voisinage de l'impureté non magnétique. On peut en déduire la susceptibilité magnétique locale qui présente une forme alternée de site en site.

On peut également anticiper l'effet d'une lacune de spin dans un état VBS pour un Hamiltonien AKLT (Kennedy, 1990). Comme le montre la fig.2, l'introduction d'une impureté non magnétique va libérer deux spins 1/2 de part et d'autre. On attend donc l'apparition d'une aimantation alternée dans le voisinage de l'impureté, de façon analogue au cas RVB.

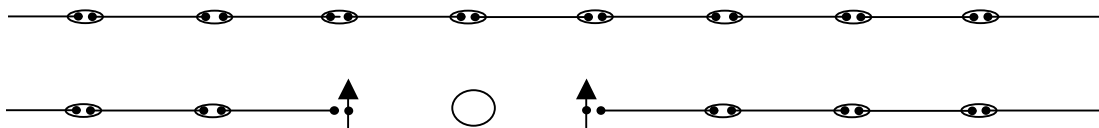


fig.II.2 : en haut, état VBS pour une chaîne de spin 1 sans impureté. En bas, l'introduction d'une impureté non magnétique casse deux liens singlets et libère ainsi deux spins 1/2

B. Effets d'une impureté dans la chaîne de spin 1

Le cas de la chaîne Y_2BaNiO_5 (notée YBaNiO) est idéal pour l'étude de l'effet d'impuretés à une dimension. Ce composé est très unidimensionnel et présente toutes les caractéristiques

attendues pour une chaîne de spins 1, en particulier un gap de Haldane de l'ordre de 100 K mesuré par neutrons et RMN, correspondant à un couplage entre Ni de l'ordre de 280 K. Les substitutions atomiques sont possibles en site Ni, comme nous allons le montrer. La mesure des effets de ces substitutions est possible grâce à la RMN du noyau ^{89}Y , bien adaptée ici. Tedoldi *et al.* ont montré que la substitution d'une impureté non magnétique Mg en site Ni induit une polarisation alternée dans son voisinage (Tedoldi, 1999). Grâce à la RMN de ^{89}Y , ils ont pu identifier des raies satellites leur permettant de mesurer cette polarisation jusqu'à 6 mailles de l'impureté de 300K à 100 K. La polarisation a une forme exponentielle et une portée ξ qui semble correspondre à la longueur de corrélation du composé pur. Des calculs par Monte Carlo Quantique (« QMC ») retrouvent bien ces résultats expérimentaux (Alet, 2000). Ces résultats pionniers en la matière sont cependant limités à 4 températures, une concentration de 5%, et un seul type d'impureté.

Nous avons donc mené une série de mesures sur ces composés en collaboration avec A. Mahajan et J. Das (IIT, Bombay) afin d'étendre l'étude de ces effets à d'autres impuretés et dans une gamme plus large de température et de concentration. Il s'agit de vérifier en particulier si l'effet observé est universel pour toute impureté non magnétique, de mesurer comment il se transforme si l'impureté est magnétique, ou si l'on essaye par ailleurs de doper la chaîne en trous, et enfin dans chaque cas d'améliorer en précision les mesures de Tedoldi. Nous avons également mené une comparaison fine avec des calculs Quantum MonteCarlo menés par F. Alet.

1. RMN de ^{89}Y dans le composé « pur »

Le noyau ^{89}Y dans YBaNiO est couplé à deux sites Ni, appartenant chacun à une chaîne différente, comme le montre la fig.II.3.a. (Shimizu, 1995). Dans le composé sans défauts, le décalage ^{89}K de la raie RMN est proportionnel à la susceptibilité uniforme de spin sur les chaînes de Ni. La mesure de $^{89}\text{K}(T)$ effectuée sur nos échantillons est représentée sur la fig.3. C'est bien le comportement attendu pour une chaîne en présence d'un gap de Haldane.

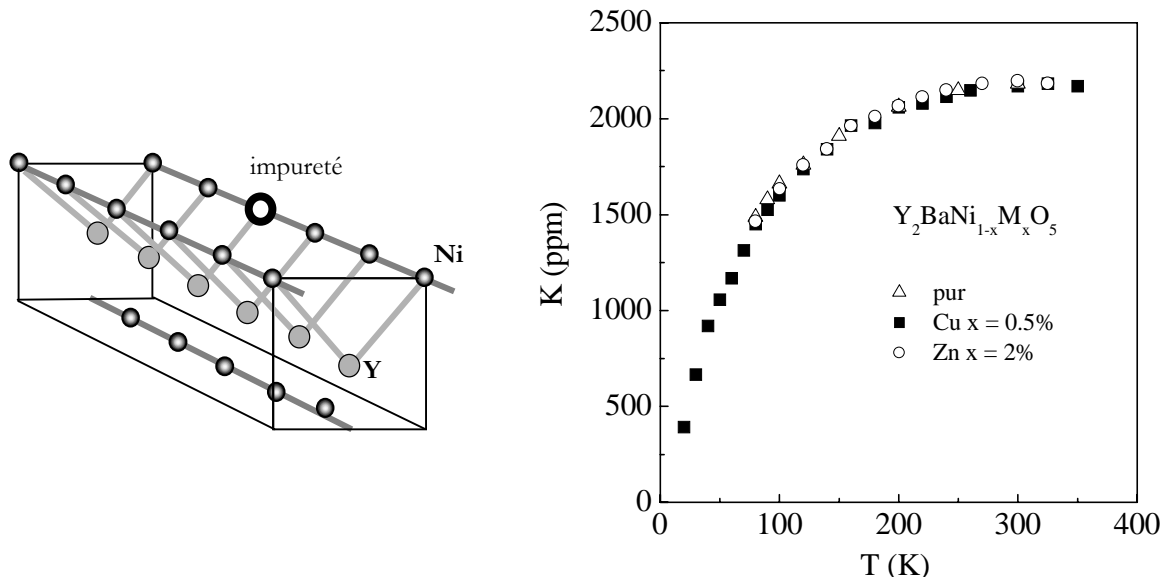


fig.II.3 : (a) gauche, configuration du noyau ^{89}Y dans la maille de Y_2BaNiO_5 , qui est couplé aux deux chaînes de Ni deuxièmes voisins, et non pas à la chaîne la plus proche de lui. (b) décalage ^{89}K de la raie ^{89}Y en fonction de la température pour le composé pur et les substitués, qui montre l'apparition du gap de Haldane.

Cependant, les mesures de susceptibilité macroscopique de χ_{spin} ne montrent le même comportement que ^{89}K qu'à haute température. A basse température, il apparaît y compris dans les

composés purs un terme de Curie en $1/T$ qui s'ajoute au terme de Haldane. Cet effet est observé dans une très grande majorité des systèmes de basse dimension (chaînes, échelles, ...). De nombreuses études proposent de soustraire ce terme « à l'aveugle » pour retrouver la susceptibilité dite intrinsèque. Cette contribution de Curie peut avoir deux origines distinctes : soit la présence de phases parasites magnétiques dont la susceptibilité se rajoute à celle du composé, soit la présence de défauts naturels présent y compris dans le composé pur, qui induisent un terme de Curie. En effet, nous montrerons dans les paragraphes qui suivent que tout type d'impureté dans les chaînes, dans les échelles ou dans les plans, induit assez systématiquement un magnétisme alterné qui suit souvent un comportement de type Curie à basse température. Ces défauts naturels sont à la fois gênants car il faut les distinguer de l'effet des défauts introduits intentionnellement, et avantageux quand on ne sait pas introduire de défauts autres. C'est là un des intérêts de la RMN de permettre une mesure indépendante de l'effet de ces défauts et du comportement intrinsèque de la susceptibilité uniforme de spin.

Dans le cas des YBaNiO , le composé pur présente un terme de Curie de $25.4 \cdot 10^{-3} \text{cm}^3 \text{K}/\text{mole}$. Un traitement thermique supplémentaire nous a permis de réduire ce terme de moitié dans nos matériaux. Une analyse des spectres RMN correspondants montre que ce terme résiduel ne provient pas seulement de défauts dans les chaînes mais probablement également d'autres défauts, soit hors des chaînes, soit hors du composé. Le nombre de défauts résiduel dans les chaînes après ce traitement est estimé de l'ordre de 0.2 % par Ni au plus.

2. Effet d'impuretés non magnétiques

Pour vérifier l'universalité des effets induits par le Mg observés par Tedoldi et tenter d'élargir les gammes étudiées, nous avons mené une étude de l'effet d'une autre impureté non magnétique, le Zn, substituée au Ni. Comme l'ont montré de nombreuses études dont celle de Tedoldi, une

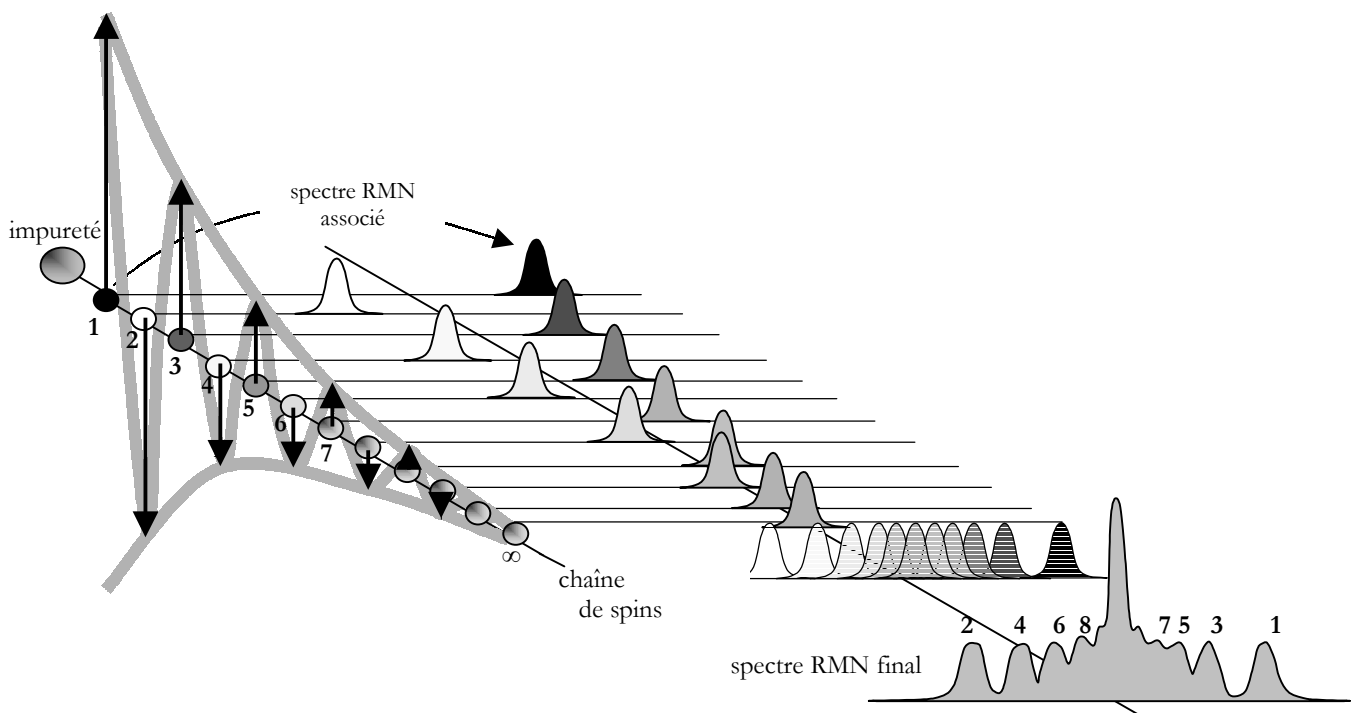


fig.II.4 : une impureté induit une aimantation alternée sur une chaîne de spins (à gauche). Chaque noyau couplé à un site de la chaîne voit sa raie RMN déplacée proportionnellement à l'aimantation du site (les différentes raies noires, blanches et grises). Le spectre RMN final est la superposition de ces différents sites.

impureté non magnétique en site Ni induit une aimantation alternée paramagnétique sur la chaîne de Ni. La fig.4 montre l'effet qualitatif attendu par RMN. Le spectre résultant doit faire apparaître

différentes raies « satellites » correspondant respectivement aux noyaux sondant les différents sites à 1,2,3.. mailles de l'impureté. Dans le cas de la chaîne YBaNiO, cette image est légèrement modifiée car chaque Y sonde également une autre chaîne. Mais en limite diluée, chaque ^{89}Y n'est couplé au plus qu'à une seule chaîne contenant une impureté proche. De plus, dans toute analyse quantitative, il faut tenir compte du fait que l'aimantation alternée est également attendue par symétrie de l'autre côté de l'impureté, ce qui induit un spectre a priori identique, mais affecte deux fois plus de noyaux ^{89}Y que tracé sur la fig.4. Cette figure démontre comment la RMN permet de mesurer la polarisation induite et de distinguer entre les différents sites près et loin de l'impureté. Il s'agit à ce titre d'une véritable microscopie du magnétisme induit.

Le spectre RMN du composé substitué au Zn et du composé pur présenté sur la fig.5 démontre bien cet effet. On observe que le composé pur contient déjà des raies satellites correspondant à des défauts naturels. La mesure de l'aire des satellites dus au Zn permet de quantifier le nombre de défauts réellement introduits dans les chaînes, qui nous permet de vérifier que toute la concentration nominale de Zn se retrouve bien substituée en site Ni (de même pour la substitution au Cu dont nous parlerons plus loin). La dépendance de ce spectre en température et les mêmes mesures pour une substitution au Cu sont présentées sur la fig.6

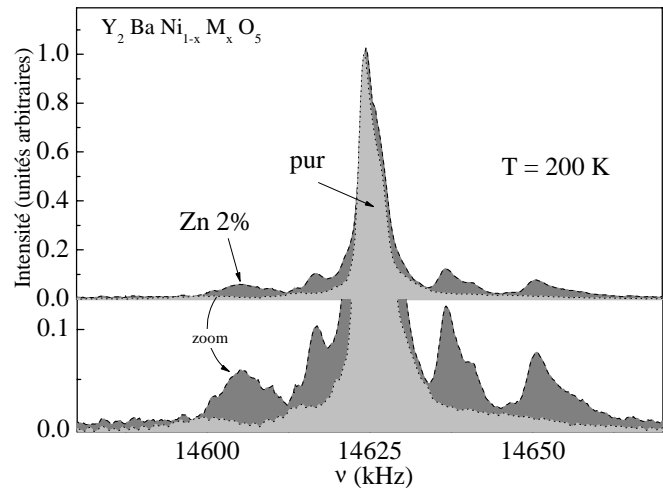


fig.II.5 : spectre par ^{89}Y RMN de YBaNiO avec et sans impuretés. L'introduction de Zn fait apparaître des satellites. La forme asymétrique des satellites et de la raie centrale est due à l'utilisation ici de poudres non orientées.

La raie centrale présente le même décalage ^{89}K que dans le composé pur. L'introduction d'impureté n'affecte pas le gap de Haldane. La position d'un satellite à i mailles de l'impureté est reliée à la valeur moyenne du spin $\langle S_z \rangle$ de la polarisation sur le site Ni correspondant via :

$$^{89}K_{\text{satellite}_i} - ^{89}K_{\text{raie_centrale}} = \frac{\delta\nu_i}{\nu_{\text{ref}}} = \frac{A_{\text{hf}}}{\mu_B} \frac{g\mu_B}{H} \langle S_z(i) \rangle$$

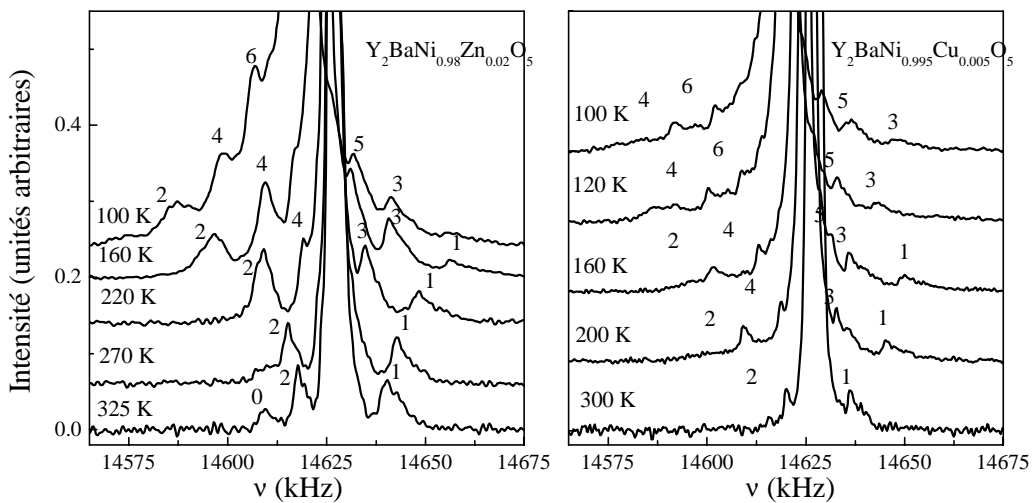


fig.II.6 : spectres ^{89}Y pour différentes températures dans YBaNiO pour une substitution Zn (gauche) ou Cu (droite). Les satellites sont indexés comme sur la fig.4. Le site 0 à gauche correspond au noyau couplé à l'impureté elle même.

où H est le champ magnétique statique utilisé, A_{hf} le couplage hyperfin entre un ^{89}Y et une chaîne de Ni , $\nu_{ref} = \gamma H / 2\pi$ est la fréquence de référence, et $\delta\nu_i = \nu_{sat} - \nu_{raie\ centrale}$. Cette formule suppose que la polarisation s'ajoute à la valeur de la susceptibilité de spin loin des défauts en tout site, ce que nous vérifierons plus loin. Cette quantité est représentée fonction de la température et de la distance sur la fig.7 et II.8 pour le Zn.

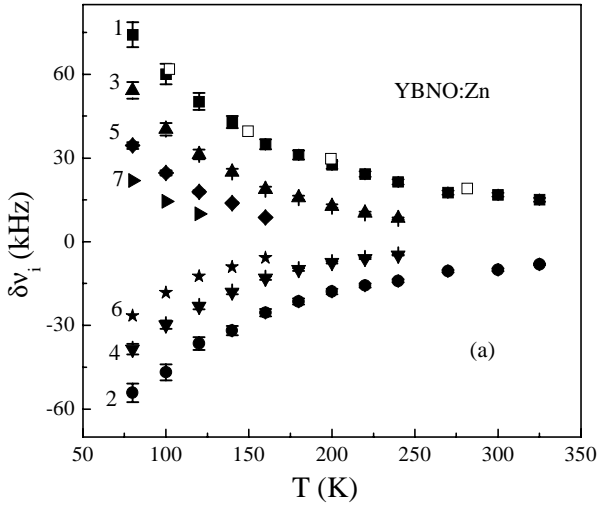


fig.II.7 : position des satellites ^{89}Y pour une impureté Zn, aux positions i indiquées en supposant l'impureté en 0 proportionnelle ici à $\langle S_z(r) \rangle$. En carrés blancs, les datas de Tedoldi pour l'impureté Mg (Tedoldi, 1999).

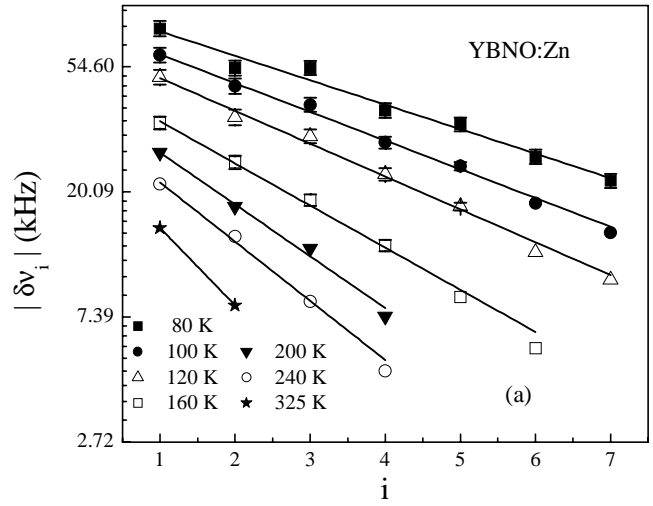


fig.II.8 : même data que la fig. ci-contre, représenté cette fois en fonction de la distance i en échelle log, ce qui montre que l'aimantation varie en $\exp(-i/\xi)$.

L'aimantation suit à peu près une loi de type Curie sur tous les sites. De plus, cette aimantation décroît exponentiellement avec la distance à l'impureté à toute température, sous la forme :

$$\langle S_z(i) \rangle \propto \delta\nu_i \propto \exp\left(-\frac{|i-1|}{\xi}\right)$$

où ξ est une longueur typique d'extension de la polarisation qui début en $i=1$. Ce comportement exponentiel rappelle celui des fonctions de corrélations spin-spin du composé pur. Pour pousser plus loin cette comparaison, on peut comparer le ξ extrait de nos mesures et la longueur de corrélation dans le composé pur calculée par QMC, comme représenté sur la fig.9. La presque-identité entre l'extension de la polarisation et la longueur de corrélation du composé pur montre que l'impureté ne fait que révéler les corrélations antiferromagnétiques du composé pur également exponentiellement décroissantes. La contribution de cette aimantation alternée à la susceptibilité macroscopique suit une loi de Curie où $C=5.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3\text{K}/\%$. Si chaque impureté libère deux spins $1/2$, on attendrait $7.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3\text{K}/\%$, ce qui est assez proche de notre résultat, aux incertitudes près liées à la détermination du couplage hyperfin et à l'incertitude sur la position des raies. C'est ici l'ensemble de la polarisation, et non le premier voisin, qui porte le spin $1/2$.

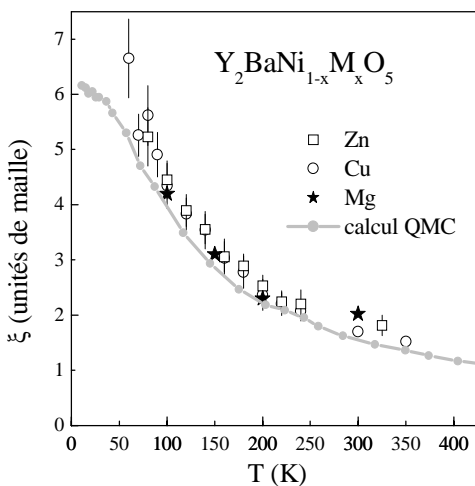


fig.II.9 : longueur de corrélation ξ extraite des mesures de la polarisation pour différentes substitutions : Zn et Cu dans notre cas, et Mg (Tedoldi, 1999). On a représenté en comparaison le calcul de ξ par QMC pour un couplage de 280K (Kim, 1998).

Ces expériences montrent que les effets du Zn et du Mg sont identiques. La polarisation sondée est universelle quelque soit le défaut non magnétique. De plus, nous avons pu gagner en résolution et étendre ces mesures sur une gamme plus large par rapport aux travaux de Tedoldi, comme le démontre les fig.7, 8 et 9, et vérifier si les prédictions théoriques restent valides.

Des calculs QMC (Miyashita, 1993) et DMRG (White, 1992 ; Sorensen, 1994 ; Polizzi, 1998) prévoient les effets ici observés, c'est à dire l'existence de l'aimantation alternée, le fait qu'elle porte un spin $\frac{1}{2}$, sa décroissance exponentielle. En utilisant les paramètres de YBaNiO, un calcul QMC de l'effet d'une impureté non magnétique permet de reproduire quantitativement de façon remarquable l'ensemble de ces résultats, c'est à dire la valeur et la dépendance en température de tous les satellites, aux incertitudes près liées à la détermination du couplage hyperfin (Alet, 2000).

La polarisation alternée est observée ici de 50 à 350 K. Lorsque $T > J$, comme c'est le cas dans une partie de ces mesures, on pourrait attendre qu'un calcul classique sans effets quantiques suffise. C'est le cas : Botti *et al.* ont montré via un calcul Monte Carlo que dans la limite d'un Hamiltonien de Heisenberg pour des spins classiques, une impureté produit également une aimantation alternée en bout de chaîne portant un spin $\frac{1}{2}$ (Botti, 2001). Ce calcul semble même reproduire quantitativement les observations jusqu'à 100K. On peut anticiper qu'une déviation forte apparaîtra seulement à plus basse température quand le gap de Haldane s'est déjà développé.

3. Effets d'impuretés magnétiques

L'effet d'un défaut magnétique a été calculé par DMRG (Sorensen, 1995 ; Tonegawa, 1995) et QMC (Roos, 1999). Il est prévu que l'impureté magnétique induise également une aimantation alternée près du défaut. Dans les composés NENP avec substitution de Ni par Cu, des mesures par RPE (Hagiwara, 1990) et par anomalie Schottky dans la chaleur spécifique (Batista, 1998) ont mis en évidence l'existence de niveaux de spins $\frac{1}{2}$ près des Cu. Mais aucune mesure locale n'a permis de mesurer la forme exacte de la polarisation et sa dépendance en température.

Nous avons donc mené des mesures pour une impureté magnétique Cu de spin $\frac{1}{2}$ substituée au Ni de spin 1 à nouveau dans YBaNiO. De même que les impuretés non magnétiques Zn et Mg, le Cu se substitue entièrement en site Ni. On observe à nouveau des raies satellites sur le

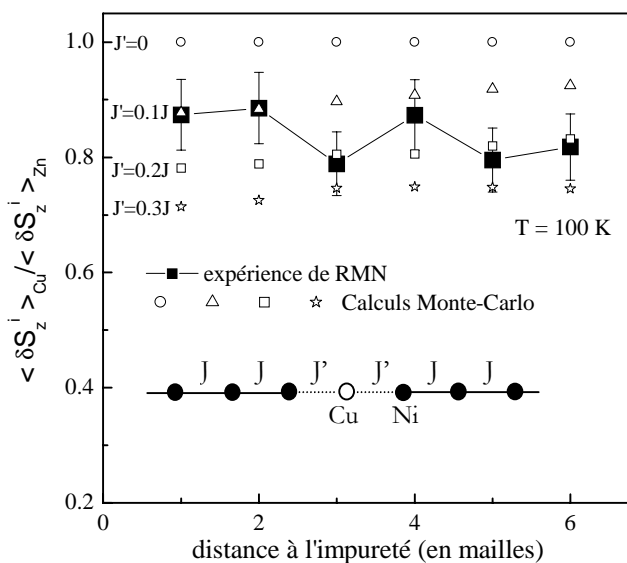


fig.II.10 : rapport entre aimantation relative induite par Cu et par Zn en fonction de la distance à l'impureté (carrés noirs) comparée à des calculs QMC de F. Alet pour différentes valeurs de J'/J .

spectre RMN caractéristiques d'une polarisation alternée (voir fig.6). Le pic correspondant aux ^{89}Y directement couplés au site de l'impureté qui apparaissait à 335K dans le cas du Zn n'est pas présent dans le cas du Cu (pic noté « 0 » dans la fig.6). La présence du Cu magnétique entraîne probablement de forts effets à la fois sur les temps de relaxation, la position et l'élargissement de ce pic, contrairement au Zn. L'absence de ce pic prouve que le Cu s'est bien substitué dans la chaîne.

La polarisation induite par le Cu dans son voisinage est qualitativement identique à celle du Zn comme le montre la fig.6. Sa forme est exponentielle, et l'aimantation aux différents sites suit toujours à peu près une loi de Curie. L'extension ξ de cette

exponentielle est la même que dans le cas d'impuretés non magnétiques (voir fig.9). Seule différence notable avec le Zn : les satellites sont moins décalés. Autrement dit, l'amplitude de la polarisation est plus faible dans le cas du Cu, typiquement de 20%. Cet effet est observé sur tous les sites, et n'est donc pas lié à une modification du couplage hyperfin dans le voisinage du Cu.

Ces différents résultats montrent que les effets qualitatifs d'une impureté non magnétique et magnétique sont semblables, seul un changement de l'amplitude de la polarisation induite les différenciant. Un calcul QMC de Fabien Alet permet de rendre compte de ces effets, en supposant qu'il existe un couplage J' différent du couplage J entre le spin $\frac{1}{2}$ Cu et les spins 1 du Ni. Dans ce cas, la polarisation subsiste, garde une forme similaire, mais son amplitude est modifiée. Si J' est ferromagnétique, la polarisation est amplifiée sur les premiers voisins par rapport au cas du Zn. Au contraire, si J' est antiferromagnétique, elle est diminuée. La fig. 10 montre que nos observations expérimentales sont compatibles avec un couplage J' **antiferromagnétique** entre 0.1 et 0.2J. Cette valeur semble raisonnable compte tenu du fait que ce J' traduit l'hybridation entre les orbitales du Cu et celles du Ni, à priori de même ordre de grandeur que celles entre Ni et Ni. Le fait que ce couplage est antiferromagnétique est confirmé par les mesures de susceptibilité macroscopique qui indiquent une contribution de Curie plus faible associée au Cu qu'au Zn. Si le Cu n'était pas couplé, on attendrait au contraire que sa susceptibilité propre s'ajoute à celle des polarisations induites, et seul un couplage J' antiferromagnétique peut expliquer la réduction observée.

En résumé, il apparaît que quelque soit la nature du défaut introduit dans la chaîne, du moment que des liens de cette chaîne soient affectés, il y a apparition d'une aimantation alternée qui révèle les corrélations du système pur.

4. Effets combinés d'impuretés et de dopage en trous

Il est possible de doper les chaînes de Haldane dans YBaNiO avec des trous, par substitution cationique $\text{Ca}^{2+}-\text{Y}^{3+}$. Une telle substitution réduit la résistivité de plusieurs ordres de grandeur et affecte également la conductivité optique. Les trous injectés dans les chaînes induisent une conduction de type unidimensionnelle (DiTusa, 1994 ; Ito, 2001). De plus, le Ca induit des états dans le gap de Haldane. On peut alors se demander quel est l'effet de ce dopage en trou sur l'effet d'impuretés.

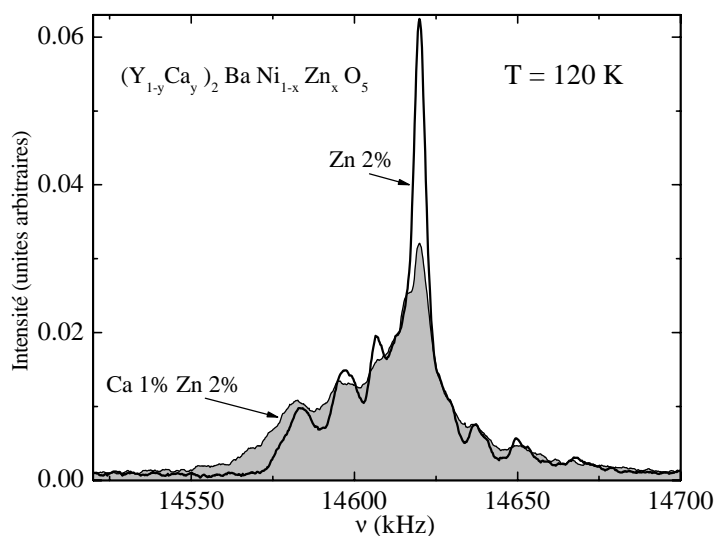


fig.II.11 : effet du Ca sur un spectre ^{89}Y substitué avec 2% de Zn. Les spectres sont normalisés en aire. Sans Ca, on voit clairement les raies satellites. Le Ca élargit le spectre mais ne modifie pas la position des satellites.

Nous avons mené des mesures d'abord sur des composés substitués par du Ca en site Y seulement, puis à la fois par du Ca en site Y et du Zn ou du Cu en site Ni. L'introduction de 1% de Ca conduit à un élargissement de la raie RMN, mais ne modifie pas le décalage de raie K ni ne mène à l'apparition de satellites liés à une aimantation induite.

En présence d'impuretés, la raie se transforme comme présenté sur la fig.11. Le Ca élargit la raie centrale et les raies satellites mais ne modifie pas sensiblement leur position. On observe le même effet

pour une substitution au Cu. A des plus fortes concentrations de Ca, le spectre est trop élargi pour distinguer ces structures. On peut en conclure que la substitution au Ca et au Zn ont bien lieu toutes deux. Le fait que les satellites caractéristiques du Zn sont élargis comme la raie centrale montre que le Ca affecte également ces sites. Les effets du Ca et du Zn semblent donc se convoluer. Il y a probablement dopage en trou près et loin de l'impureté, et ce dopage n'affecte pas l'aimantation induite, puisque les satellites sont à peu près aux mêmes positions. Il y a donc apparemment *superposition* de l'effet du Ca et du Zn, ce que nous observons aussi dans le cas du Ca et du Cu.

Ce résultat semble surprenant. On aurait naïvement attendu un effet du dopage sur la polarisation induite, comme nous l'observons par exemple dans les cuprates. Cependant, le composé reste ici isolant y compris en présence de dopage. Peut-être le dopage en trous étudié est trop faible ici pour affecter la polarisation. Peut-être aussi nos observations sont-elles effectuées à trop haute température. En effet, le Ca crée des états dans le gap à basse température, et on peut donc attendre des effets appréciables seulement à température basse par rapport au gap.

C. Comparaison avec les autres systèmes de basse dimension

Nous avons présenté l'effet d'une impureté non magnétique et magnétique dans la chaîne de Haldane. Ces effets ont également été étudiés dans les autres composés présentés dans la partie I. Nous rappelons ici les principaux résultats obtenus.

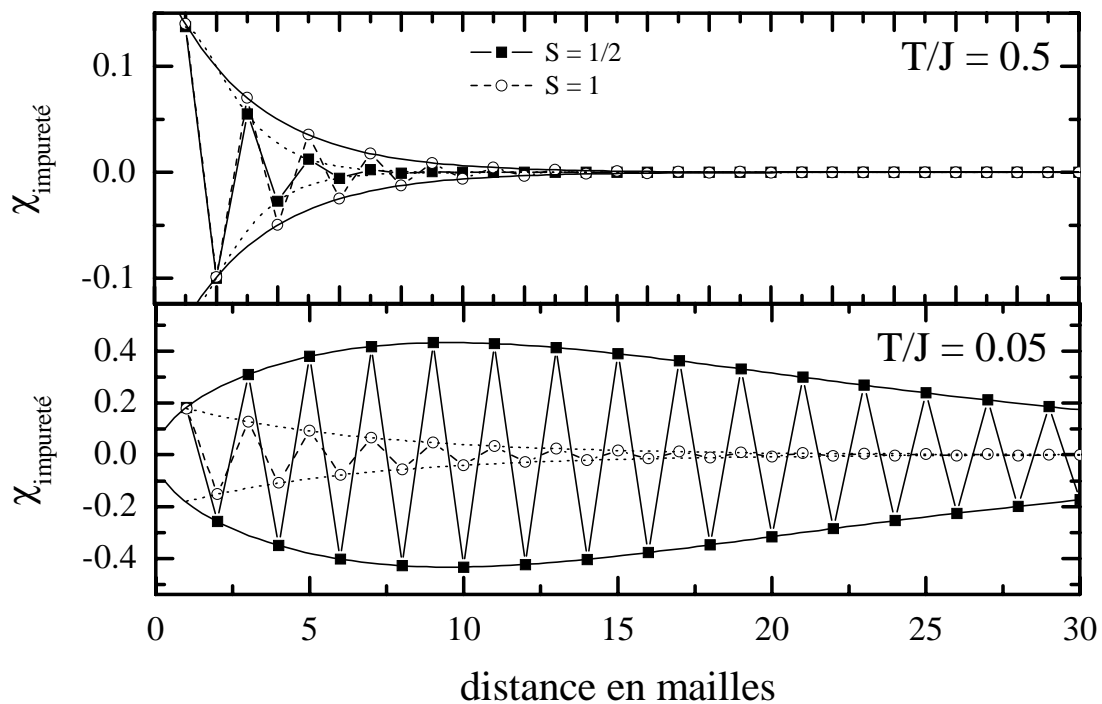


fig.II.12 : polarisation induite par une impureté non magnétique pour des chaînes de spin $1/2$ et 1. La polarisation pour $S=1$ est normalisée arbitrairement à celle pour $S=1/2$. A haute température, les deux polarisations sont à peu près identiques, exponentiellement décroissantes. Par contre, à basse température, pour $S=1$, la polarisation n'évolue plus car ξ sature. Au contraire, la polarisation pour $S=1/2$ continue de s'étendre et présente un comportement non monotone.

1. Impuretés dans les chaînes de spin $1/2$

Dans les chaînes de spin $1/2$, les résultats théoriques obtenus par théorie de champ quantique montrent que la susceptibilité en présence d'impuretés non magnétiques doit suivre à basse température la loi (Eggert, 1995):

$$\chi(r) = \chi_{pur} + (-1)^r \frac{1.16}{\pi} \frac{r}{\sqrt{\frac{J}{2T} \sinh\left(\frac{4Tr}{J}\right)}}$$

où J est exprimé en Kelvins, r est la distance à l'impureté (pour obtenir χ en emu/mol, il faut multiplier ce résultat par $N_A(g\mu_B)^2 k_B/J$ où J est en Kelvins). Cette fonction présente un maximum en $r = 0.48J/T$ qui vaut $0.137\sqrt{J/T}$. Comme le montre la fig.12, elle diffère de la chaîne de spin entier où la polarisation décroît depuis l'impureté de façon monotone. De plus, il n'apparaît pas ici de longueur de corrélation ξ qui saturerait à basse température, mais plutôt une longueur qui diverge en $1/T$, comme dans un régime critique. Par contre, à grand r , les deux polarisations décroissent toutes deux exponentiellement.

Dans la chaîne de spin $1/2$ Sr_2CuO_3 , la substitution du Cu par des défauts non magnétiques n'a pu être réalisée². Cependant, Takigawa *et al.* ont tiré profit du fait qu'il existe des défauts dans les composés purs, probablement des oxygènes en interstitiels, qui induisent des termes magnétiques également, même si leur concentration est inconnue (Takigawa, 1997). Les spectres RMN révèlent l'existence d'une aimantation alternée associée à ces défauts. Le maximum de la polarisation varie bien en $1/\sqrt{T}$. De plus, il y a un accord quantitatif approximatif entre les valeurs d'aimantation mesurées et les prédictions de Eggert. Cependant, il apparaît d'autres détails spectraux comme un double pic au sommet de la raie et des épaulements à mi hauteur qui ne peuvent s'expliquer par le simple modèle de polarisation proposé ci-dessus. Takigawa et Boucher les interprètent comme dus à une mobilité des défauts dans les chaînes, et à la formation à basse température par ces défauts d'un réseau régulier (Boucher, 2000).

Dans une chaîne de Cuivre dans le composé « CPC », des mesures par μSR^+ ont aussi permis de montrer l'apparition d'un magnétisme induit suivant une loi de Curie dans le voisinage immédiat de l'impureté. Le muon implanté joue ici le rôle de l'impureté (Chakhalian, 2003). Là encore, les calculs d'Affleck et Eggert permettent de rendre compte de cette dépendance de Curie.

2. Impuretés dans les chaînes Spin-Peierls

Dans les chaînes de Spin-Peierls, dans l'esprit du mécanisme à la RVB proposé par Dagotto, Fukuyama propose que l'introduction d'une impureté affaiblit localement la dimérisation, et mène à une augmentation des corrélations AF dans son voisinage, sur une distance typique de l'ordre de $\xi=8$ mailles (Fukuyama, 1997). Khomskii propose plutôt une explication basée sur l'existence de solitons libérés par la brisure de la chaîne (Khomskii, 1996). Le soliton est un défaut de phase entre deux zones de dimérisation différente. L'existence du soliton mène à une aimantation alternée qui n'apparaît pas en bout de chaîne mais au centre, sur une distance typique de l'ordre de 10 mailles, comme le montre la fig.13. Cette hypothèse semble confirmée par des calculs QMC (Onishi, 2000). Selon la valeur de la dimérisation, le soliton pourrait se situer au centre ou au bord de la chaîne (Sørensen, 1999). Expérimentalement, dans les composés $CuGeO_3$, l'introduction de défauts non magnétiques Mg ou Zn n'induit pas de terme additionnel de type Curie au dessus de la transition de Peierls (Grenier, 1998). Il n'y a donc pas de signature

² Des mesures macroscopique dans le cas d'une substitution *magnétique* Ni révèlent l'apparition d'un terme de Curie réduit par rapport aux valeurs attendues, mais il est difficile dans ce cas d'être sûr du nombre réel de Ni effectivement substitués (Mahajan, 2000).

macroscopique d'une aimantation induite dans la phase non dimérisée. Aucune mesure locale n'a été menée à notre connaissance. La faible valeur de J par rapport aux chaînes Sr_2CuO_3 explique peut-être cette absence d'effet.

Au contraire, dans l'état dimérisé en dessous de T_{SP} , des mesures de susceptibilité macroscopique révèlent que chaque défaut inséré libère un spin $1/2$ (Grenier, 1998). Ceci reste vrai pour des défauts magnétiques Ni. Cet effet peut s'interpréter tout autant par l'existence de

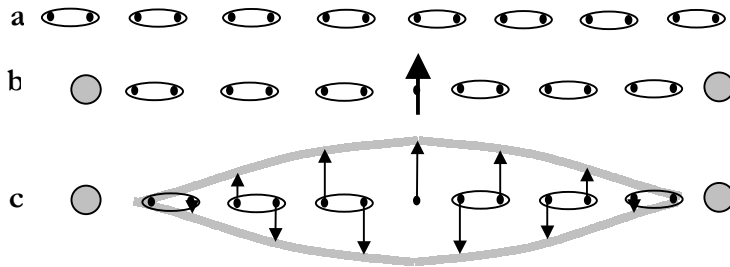


fig. II.13 : un soliton dans un composé Spin-Peierls : a), la chaîne dimérisée b) un défaut soliton de spin $1/2$ séparant deux zones dimérisées et c) étalement de ce soliton dans son voisinage via une polarisation alternée AF (Khomskii, 1996).

solitons que par l'apparition d'une aimantation alternée près des défauts. Pour ce qui est des mesures locales, des mesures de RPE semblent montrer des effets significatifs seulement dans le cas d'une substitution au Ni dus à des effets de champ d'échange avec le Cu (Grenier, 2002). Des mesures de NQR montrent par ailleurs que la substitution par du Mg augmente la distribution de gradient de champ électrique et les fluctuations

dynamiques de spin en dessous de 77 K (Itoh, 2002). Ces résultats pourraient être compatibles avec l'apparition d'une aimantation alternée, sans qu'on puisse conclure la forme de la polarisation. D'autres mesures par NQR pour une substitution hors de la chaîne (au Si) démontrent que l'aimantation induite a un maximum loin du défaut Si comme pour un soliton (fig.c) (Kikuchi, 2002). L'existence et la forme d'une structure solitonique a été mesurée directement par RMN, non pas induit par impuretés mais lié à l'application d'un champ très intense (Horvatic, 1999). Reste à confirmer ou infirmer cette structure pour des substitutions dans la chaîne. Par ailleurs, à basse température, il apparaît dans ces composés un ordre antiferromagnétique induit par l'introduction d'impuretés sur lequel nous revenons plus loin.

3. Impuretés dans les échelles de spin

Dans les échelles, l'impureté non magnétique brise le singulet sur un barreau et libère un spin $1/2$. L'aimantation alternée résultante se développe sur le montant de l'échelle opposé à celui portant l'impureté. Différentes études (QMC, diagonalisation exacte, Hamiltonien de phase) prédisent une telle aimantation et son comportement de Curie (Fukuyama, 1996 ; Motome, 1996 ; Iino, 1996 ; Mikeska, 1997 ; Imada, 1997 ; Sandvik, 1997 ; Martins, 1997). L'extension calculée devrait être réduite, de l'ordre de $\xi=3-4$ mailles (Sandvik, 1997) ; cependant, lorsque le rapport entre couplage le long d'un barreau et le long de l'échelle est faible, l'aimantation induite peut avoir une très grande extension qui n'a plus rien à voir avec ξ (Laukamp, 1998).

Expérimentalement, des impuretés non magnétiques Zn substituées aux Cu induisent à haute température un terme de Curie. Ce terme correspond à peu près à un spin $1/2$ par Zn, du moins en limite diluée (Azuma, 1997). Des mesures par RMN du ^{63}Cu indiquent un élargissement en $1/T$ proportionnel au nombre de défauts qui confirme l'existence d'une aimantation alternée (Fujiwara, 1998 ; Ohsugi, 1999). Si on note la polarisation induite $\langle S_z \rangle = S_0 (-1)^r \exp(-r/\xi)$, on peut reproduire l'élargissement RMN pour différents couples S_0, ξ . Selon la valeur qu'on impose à S_0 , on obtient une extension ξ de 10 à 100 mailles, des valeurs bien plus élevées que la longueur de corrélation du composé pur (de l'ordre de 3 mailles seulement). En imposant que S_0 suive une loi de Curie d'un spin $1/2$, on obtient ξ indépendant de T et variant linéairement avec la distance entre impuretés. Cette grande différence entre ξ_{pur} et la longueur révélée par l'impureté est prévue par des calculs numériques (Laukamp, 1998), et trouve probablement son origine dans les

couplages entre montants et entre échelles. Enfin, l'effet induit par des impuretés magnétiques Ni est similaire au Zn.

4. Apparition éventuelle d'un ordre AF

Dans certains cas, les impuretés induisent non seulement une aimantation alternée, mais vont jusqu'à induire une transition de phase vers un état antiferromagnétique. On peut évoquer une certaine forme d'ordre par le désordre.

Ainsi, *dans les échelles de spin 1/2 à deux montants $SrCu_2O_3$* , des mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité montrent que l'introduction de seulement 1% de Zn mène à un antiferromagnétisme à $T_N=3K$ (Azuma, 1997). Lorsque la concentration de défauts croît, T_N croît jusqu'à un maximum de 8K pour $x=4\%$, puis décroît (voir fig.14). Il a été montré depuis qu'une très faible concentration de Zn -jusqu'à 0.1 %- conduit encore à un ordre AF (Manabe, 1998). L'introduction d'impureté Ni induit les mêmes effets.

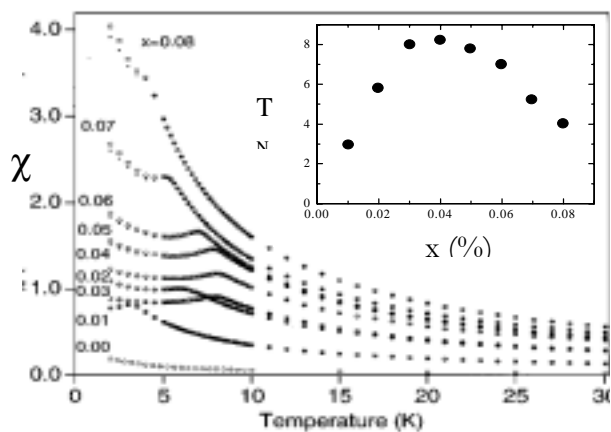


fig.II.14 : susceptibilité dans une échelle à deux montants $Sr(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_3$: l'introduction de Zn induit une inflexion qui signale l'apparition d'antiferromagnétisme, à une température indiquée en insert (Azuma, 1997).

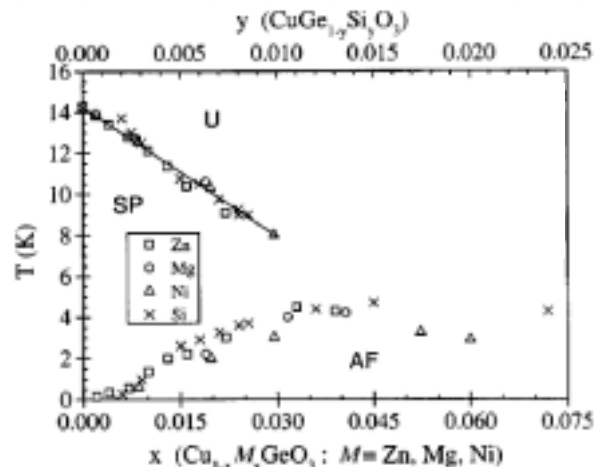


fig.II.15 : diagramme de phase du composé spin-Peierls $CuGeO_3$ en présence d'impureté : la température de transition Spin-Peierls SP décroît linéairement, et un ordre antiferromagnétique AF apparaît (Grenier, 1998).

De même, *dans les composés spin-Peierls $CuGeO_3$* , l'introduction de défauts magnétiques (Ni) ou non magnétiques (Mg, Zn) en site Cu induit non seulement une réduction de la température de Spin-Peierls T_{SP} mais aussi l'apparition d'un ordre antiferromagnétique (Oseroff, 1995 ; Renard, 1995 ; Regnault, 1995). La substitution du Ge par Si provoque des effets similaires, car le Si perturbe son environnement et casse des liens entre Cu (Grenier, 1998). Le diagramme de phase correspondant pour ces différentes impuretés est présenté sur la fig.15. Il y a donc coexistence possible d'un état spin-Peierls et antiferromagnétique. Cette coexistence semble contre-nature puisque l'état spin-Peierls est par définition singulet. Cependant, l'existence de solitons portant un spin $1/2$ peut permettre l'apparition de corrélations AF (Buchner, 1999). Des mesures par μSR^+ montrent que le moment spontané associé à cet ordre présente en effet une distribution spatiale inhomogène (Kojima, 1997, Kadono, 1997). Cet ordre particulier où coexistent AF et Spin-Peierls a pu être décrit théoriquement par Fukuyama dans un Hamiltonien de phase : les défauts affaiblissent la dimérisation, et favorisent les corrélations AF. Ces corrélations vont alors induire un ordre AF en dessous d'une certaine température (Fukuyama, 1996, 1997 ; Dobry, 1999).

Dans le cas des chaînes, la situation est plus confuse. Dans *les chaînes de Haldane $YBaNiO$* , l'introduction de différents défauts en site Ni ne semble pas induire d'antiferromagnétisme, ni

même d'états gelés désordonnés de type verres de spin. Par exemple, l'introduction de Mg en site Ni n'induit pas d'ordre jusqu'à au moins $T=50$ mK (Kojima, 1995). Dans nos mesures, nous n'avons également pas observé de gel significatif quelque soit la substitution jusqu'à $T=1.2$ K. Au contraire, l'introduction de défauts de dopage par substitution Ca-Y induit un gel de spin vers 2.5 K (Kojima, 1995).

Contrairement à ces résultats, Uchiyama et al. ont montré que dans la chaîne de Haldane $PbNi_2V_2O_8$, la substitution du Ni par du Mg semble induire un ordre antiferromagnétique vers $T=3.5$ K (Uchiyama, 1999). Il faut cependant souligner que ce composé présente un couplage interchaîne $J_{perp}=0.01J$ élevé par rapport au cas d' $YBaNiO$, qui le rend proche de transitions ordonnées à trois dimensions. On ne peut donc pas en tirer des conclusions générales sur l'apparition de l'ordre par substitution dans les chaînes de Haldane.

Dans **les chaînes de spin $1/2$** , l'introduction contrôlée d'impuretés non magnétiques n'a pu être menée pour l'instant. Dans le cas d'impuretés Ni magnétiques, il semble qu'on n'observe pas d'ordre magnétique jusqu'à 2 K au moins (Mahajan, 2001).

L'apparition de l'ordre AF semble donc lié au fait que l'introduction d'impuretés renforce les corrélations AF. On peut supposer que les aimantations alternées induites par les impuretés se comportent comme des moments magnétiques. A basse température, lorsque les couplages transverses sont suffisants, ces moments finissent par s'ordonner pour mener à l'antiferromagnétisme.

5. Résumé

Nous rappelons dans le tableau 2 quelques unes des propriétés que nous avons décrites dans ce chapitre.

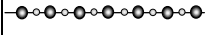
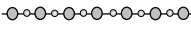
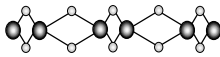
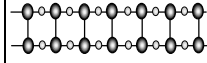
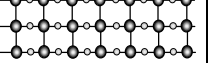
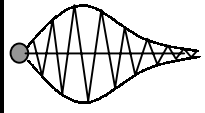
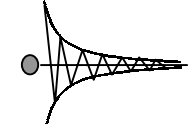
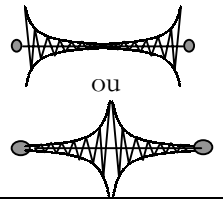
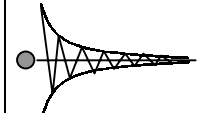
	<i>chaîne $S=1/2$ Sr_2CuO_3</i> 	<i>chaîne $S=1$ Y_2BaNiO_5</i> 	<i>Spin-Peierls $CuGeO_3$</i> 	<i>échelle 2 montants $SrCuO_2$</i> 	<i>échelle 3 montants- $Sr_2Cu_3O_5$</i> 
<i>gap</i>	non	oui	oui	oui	non
<i>fonctions de corrélation</i>	lois de puissance	exponentielle	exponentielle	exponentielle	lois de puissance
ξ	diverge en $1/T$	augmente jq 6 mailles	dimérisation	~ 3 mailles	en $1/T$
<i>moment induit par une impureté non magnétique</i>	?	2 spins $1/2$	1 spin $1/2$	1 spin $1/2$?
<i>forme de l'aimantation induite associée</i>			 ou		?
<i>extension de cette aimantation</i>	diverge en $1/T$	comme ξ_{pur}	prévue $\xi=8$ à 12	10 à 100, dépend du nb d'impuretés	?
<i>ordre AF induit par ces impuretés</i>	non	peut-être	oui	oui	?
<i>comparaison imp. mag et non mag</i>	?	effets similaires	effets similaires	effets similaires	?

tableau 2 : effet des impuretés dans les systèmes isolants corrélés de basse dimension

Les différents composés semblent tous réagir de façon analogue à l'introduction d'impuretés non magnétiques. Près de l'impureté apparaît systématiquement une aimantation alternée. Cet effet, nous l'avons vu, peut être compris dans tous les cas par la brisure d'un lien singulet. Lorsqu'on introduit des impuretés magnétiques, les effets observés sont souvent analogues, car là encore on perturbe ce lien. Cependant, en regardant le détail des mesures physiques et des prédictions théoriques, de nombreuses différences apparaissent. Dans les systèmes sans gap, l'aimantation alternée a une extension qui diverge en $1/T$, alors qu'elle reste finie dans ceux avec gap. De plus, la forme de la polarisation et son extension dépendent fortement des spécificités du matériau étudié, en particulier les couplages en jeu et la structure géométrique qui porte les singulets. On peut dire de même pour l'apparition ou non d'un ordre antiferromagnétique induit par la présence d'impuretés.

A travers tous ces exemples, l'étude de l'effet des impuretés est souvent venue en dernier, une fois l'essentiel des propriétés du composé pur mesurées ; parfois même, cette étude reste à faire. Mais le tableau que nous avons dressé permet maintenant d'inverser le problème : pour tout nouveau matériau de basse dimension inconnu, l'étude de l'effet des impuretés peut permettre de décider de façon assez directe à quel type d'état on a affaire. C'est exactement cette approche que nous nous proposons de suivre dans le cadre autrement plus complexe des cuprates.

Pour ce qui est des perspectives concernant ces études dans les isolants corrélés, nous renvoyons le lecteur à la partie Conclusions et Perspectives en fin de manuscrit.

Seconde Partie

Les cuprates supraconducteurs à haute température critique

I. Propriétés des cuprates en l'absence d'impuretés

Aucun ouvrage n'a pu, pour l'heure, proposer une revue extensive de l'état de l'art dans les cuprates, tant du point de vue théorique qu'expérimental. Avant de tenter à notre tour un rapide tour d'horizon des propriétés de ces matériaux, nous proposons au lecteur un petit guide des quelques revues récentes sur le sujet, tant générales que sur un point particulier (tableau 3).

<i>Référence</i>	<i>nb pages</i>	<i>Sujet traité</i>	<i>Commentaires</i>
Cava, 2000	24	intro générale et historique	très qualitatif pour non spécialistes. http://www.superconductors.org/bob_cava.zip
Orenstein, 2000	6	cuprates en général	revue récente, souligne bien les questions ouvertes
Yeh, 2002	24	cuprates en général	en particulier, revue des modèles existants et de leurs points faibles
Kampf, 1994	132	prop. magnétiques + théorie	intro aux prop. magnétiques et aux modèles microscopiques type Mott Hubbard
Dagotto, 1994	77	corrélations électroniques + calculs numériques	intro générale aux prop. électroniques et modèles microscopiques + calculs exacts
Imada, 1998	224	transition métal-isolant + théorie	intro aux isolants de Mot revue des prop. physiques
Timusk, 1999	54	pseudogap	revue des prop. physiques caractérisant le pseudogap, peu de choses sur les modèles
Carlson, 2002	180	stripes	revue théorique sur les stripes
Norman, 2003	63	nature électronique	revue surtout théorique
Markiewicz, 1996	125	singularités Van Hove	revue expérimentale et théorique sur le rôle de la singularité de Van Hove
Shen, 1995 Damaschelli, 2003 Campuzano, 2002	162 68 83	photoémission (ARPES)	revues sur les résultats d'ARPES
Bourges, 1999	23	neutrons	tour d'horizon des résultats de neutrons, de l'antiferro au supra
Pennington, 1990 Berthier, 1996 Rigamonti, 1998	100 31	RMN	revue de résultats obtenus par RMN
Cooper, 1996	26	transport	revue de certains résultats de résistivité, effet Hall, TEP, Chaleur spécifique.
Tsuei, 2000 VanHarlingen, 1995		symétrie du paramètre d'ordre	revue des mesures de la symétrie du gap supraconducteur

Tableau 1 : guide de lecture pour découvrir les cuprates

Nous restreindrons notre présentation aux systèmes dopés avec des trous, et nous excluons presque entièrement la physique associée aux vortex dans l'état supraconducteur. De plus, nous ne parlerons pas des études portant sur l'effet des impuretés, puisque c'est l'objet de la discussion qui suivra.

A. Les plans CuO_2 et le diagramme de phase

1. Pourquoi des plans CuO_2 ?

Le point commun à tous les cuprates supraconducteurs dopés en trous est la présence de couches bidimensionnelles de plans CuO_2 séparées entre elles par des blocs réservoirs de charge comme le montre la fig.1 qui représente l'exemple d' YBaCuO .

Pourquoi une structure aussi simple conduit-elle à une physique aussi complexe ? Ces plans réunissent en fait trois propriétés particulières qui, de concert, expliquent l'originalité de ces matériaux :

- **la présence d'ions de transition Cu^{2+} .** Par leur valence $3d^9$ et leur environnement cristallographique dans un octaèdre d'oxygène, ces ions possèdent un trou unique sur une orbitale d de type x^2-y^2 ³. La répulsion coulombienne U_d sur cette orbitale est très élevée (voir tableau 2). La faible valeur du spin $1/2$ du Cu^{2+} renforce les effets de fluctuations quantiques de spin.
- **une très forte covalence entre ions Cu^{2+} et ions O^{2-} ,** liée à la géométrie de ces plans (les ions Cu et O sont alignés et séparés par 1.8\AA seulement) et au fait que les niveaux électroniques de l'oxygène ϵ_p et du cuivre ϵ_d sont les plus proches parmi les ions de transition. Cette covalence correspond ici à l'hybridation entre l'orbitale dx^2-y^2 du Cu et l'orbitale $2p_\sigma$ de l'oxygène voisin qui pointe dans l'axe Cu-O-Cu.
- **une structure bidimensionnelle,** qui renforce les effets quantiques également.

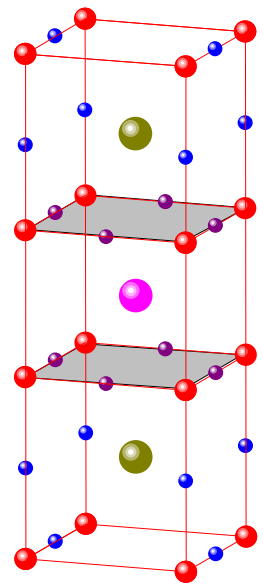


fig.I.1 : maille du composé $YBa_2Cu_3O_7$ qui fait apparaître deux plans CuO_2 sièges de la supraconductivité (en grisé).

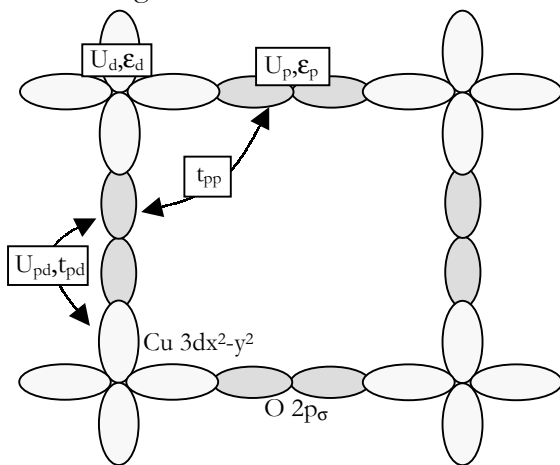


fig.I.2 : orbitales en jeu pour décrire les propriétés électroniques des plans CuO_2

U_d	9.5 ± 1
U_p	5 ± 1
U_{pd}	1 ± 0.5
$\Delta = \epsilon_p - \epsilon_d$	3.5 ± 0.5
t_{pd}	1.5 ± 0.2
t_{pp}	0.65 ± 0.05

tableau 2 : paramètres typiques des plans CuO_2 en eV (Kampf, 1994)

Les orbitales pertinentes associées aux plans CuO_2 sont représentées sur la fig.2. Les valeurs des répulsions coulombiennes, des sauts entre orbitales et de l'écart entre niveaux O et Cu, sont présentées dans le tableau 2. On constate à nouveau que l'échelle d'énergie dominante est bien U_d , que t_{pd} a une valeur élevée et Δ une valeur faible. Cette forte covalence p-d, cette forte répulsion coulombienne U_d et la bidimensionalité placent les plans CuO_2 dans la famille des systèmes fortement corrélés de basse dimension, de façon analogue aux chaînes et aux échelles de spin.

2. Les plans CuO_2 non dopés

³ le champ cristallin lié à la symétrie octaédrique des oxygènes autour du Cu^{2+} lève la dégénérescence du niveau $3d$ du Cu. Les électrons $3d$ peuvent occuper les orbitales d_{xy} , xz , yz , $3z^2-r^2$ et x^2-y^2 . A cause de la répulsion Coulombienne, un électron aura intérêt à s'éloigner le plus possible des orbitales oxygènes, elles mêmes électronégatives. De ce point de vue, puisque les oxygènes les plus proches du Cu sont ceux des plans, l'orbitale la moins favorable pour ces électrons est l'orbitale dx^2-y^2 qui pointe vers ces oxygènes. Dans la configuration $3d^9$ du Cu^{2+} , le dernier électron se trouve donc sur cette orbitale, qui est la plus élevée.

En l'absence de porteurs de charge supplémentaire, la répulsion U_d empêche les trous des plans CuO_2 de se déplacer dans le réseau, alors qu'un calcul de bande sans corrélations prédirait un comportement métallique à mi-remplissage. Les plans CuO_2 sont des isolants de Mott à transfert de charge (pour une revue : Imada, 1998). Le couplage J d'échange entre Cu est mesuré par diffusion de neutrons de l'ordre de 100 à 130 meV, c'est à dire 1000 à 1500 K, selon les composés (Bourges, 1999). Cette valeur est une des plus élevées des systèmes d'ions de transition, à nouveau à cause de la forte covalence entre O et Cu. Les cuprates non dopés constituent donc une bonne réalisation d'un Hamiltonien de Heisenberg de spins $1/2$ à deux dimensions :

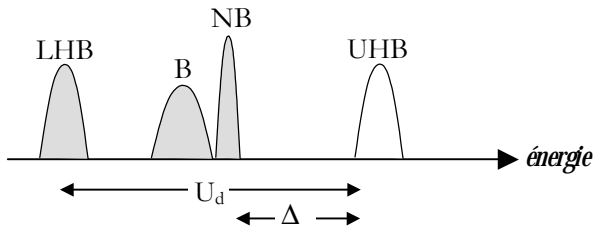


fig.I.3 : structure de bande d'un plan CuO_2 . On note LHB et UHB les bandes de Hubbard basse (« Lower ») et haute (« Upper ») sur Cu, B et NB les bandes liante et nonliante de l'hybridation O-Cu, U_d la répulsion coulombienne sur Cu, Δ l'énergie de transfert de charge entre O et Cu)

par diffusion de neutrons de l'ordre de 100 à 130 meV, c'est à dire 1000 à 1500 K, selon les composés (Bourges, 1999). Cette valeur est une des plus élevées des systèmes d'ions de transition, à nouveau à cause de la forte covalence entre O et Cu. Les cuprates non dopés constituent donc une bonne réalisation d'un Hamiltonien de Heisenberg de spins $1/2$ à deux dimensions :

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

L'existence de couplages transverses entre plans permet l'apparition de

l'antiferromagnétisme au vecteur d'onde $(\pi/a, \pi/a)$ de température de Néel $T_N = 250$ à 400 K. Puisqu'il s'agit de spins $1/2$, il existe de fortes fluctuations quantiques qui confèrent des propriétés originales à cet état, par exemple la réduction de la valeur du moment sur Cu, de l'ordre de $0.6 \mu_B$ au lieu des $1 \mu_B$ attendus pour un spin $1/2$ gelé.

3. L'effet du dopage en trous

Il est possible de doper les plans CuO_2 en provoquant un transfert de charge depuis les blocs réservoirs. Ce transfert de charge s'obtient en changeant la composition de ces blocs, soit par ajout d'oxygènes, soit en remplaçant des atomes par d'autres atomes de charge différentes. Dans les familles YBaCuO , HgBaCuO , TlBaCuO par exemple, on peut introduire dans des sites lacunaires du réseau des oxygènes supplémentaires. Dans les familles LaCuO , ou $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$, on peut substituer aléatoirement le La^{3+} par le Sr^{2+} , ou l' Y^{3+} par le Ca^{2+} . Pour préserver la neutralité électrique du composé, les ions oxygènes O^{2-} des plans se transforment en O \cdot . La substitution cationique hétérovalente ou l'oxydation mènent donc à l'introduction de trous sur l'orbitale 2p des oxygènes des plans.

On attend a priori un comportement typique des trous sur orbitales oxygène 2p qui soit distinct du comportement des trous déjà décrits sur sites Cu. Il conviendrait donc de décrire ce système par un Hamiltonien de Hubbard à trois bandes (dx^2-y^2 , p_x et p_y) qui fasse intervenir les

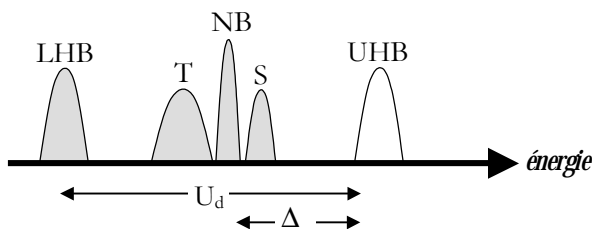


fig. I.4 : effet d'un trou additionnel selon Zhang et Rice. Il y a création d'un triplet (T) ou d'un singulet (S).

termes cinétiques et coulombiens sur O et Cu. Cependant, les mesures par RMN montrent le même comportement de la susceptibilité uniforme en fonction de la température et du dopage sur les noyaux O, Cu et Y (Takigawa, 1991). Ce comportement caractéristique d'une bande unique s'explique par la forte covalence entre Cu et O : le trou introduit par dopage s'hybride avec le trou Cu et l'ensemble forme une seule entité. Zhang et Rice ont proposé que le trou introduit par dopage se délocalise sur les orbitales de quatre oxygènes autour

d'un cuivre (Zhang, 1988). Le spin porté par ce trou forme alors avec le trou du cuivre un singulet ou un triplet. De récentes mesures de photoémission résolue en spin utilisant un état

intermédiaire caractérisé par un couplage spin-orbite dans des composés dopés optimum $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+\delta}$ semblent confirmer l'existence de tels singulets (Brookes, 2001). Dans cette hypothèse, les plans CuO_2 dopés peuvent être décrits par un Hamiltonien de Mott-Hubbard **à une seule bande** (Anderson, 1987):

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c.c.) - t' \sum_{\langle i,i' \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^+ c_{i'\sigma} + c.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

où les deux premiers termes t et t' décrivent le saut entre premiers voisins ou entre seconds voisins, et U décrit la répulsion coulombienne. Rappelons que le porteur élémentaire associé à cet hamiltonien n'est ni le trou sur Cu ni le trou sur O, mais un objet composite dont la densité de spin est essentiellement sur site Cu associée à l'existence de singulets. De ce point de vue, les propriétés du système devraient évoluer non pas proportionnellement à x , le nombre de trous dopés, mais plutôt à $1-x$. Enfin, dans la limite d'un couplage fort où $U/t \gg 1$, on peut transformer l'Hamiltonien de Hubbard en un Hamiltonien simplifié dit « t - J » :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (1 - n_{i-\sigma}) c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}) + c.c.) + H_t + J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right)$$

Dans ce modèle, on interdit la double occupation d'un site (comme si U était infini). Il apparaît un terme $J\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$ qui traduit un couplage d'échange antiferromagnétique entre proches voisins, où $J=4t^2/U$. A mi-remplissage, cet hamiltonien devient simplement l'Hamiltonien de Heisenberg, qui décrit en effet le cas du cuprate non-dopé antiferromagnétique.

Ainsi, même si l'effet microscopique lié au dopage est subtil, la physique des plans se résume à celle d'un hamiltonien de Mott-Hubbard à priori à une bande. En particulier, le couplage hyperfin mesuré par RMN dans le plan CuO_2 est le même que le composé soit isolant de Mott non dopé ou dopé supraconducteur : ce sont donc les mêmes porteurs de spin qui sont responsables du magnétisme et des propriétés métalliques dans les cuprates

L'effet expérimental du dopage en trous sur les propriétés des cuprates est reporté sur un diagramme de phase en fonction du nombre de trous dopés sur la fig.5. Ce diagramme est générique de

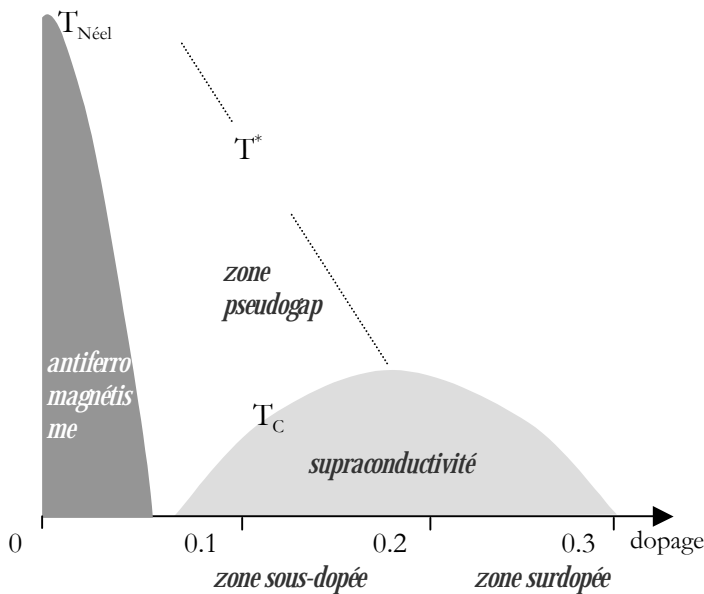


fig.I.5 : diagramme de phase des cuprates en fonction du nombre de trous par plan CuO_2

l'ensemble des cuprates supraconducteurs, bien que certains détails soient encore discutés, comme nous le verrons plus loin. En l'absence de dopage, le composé est un isolant de Mott, antiferromagnétique en dessous de T_N . L'introduction de trous provoque la disparition progressive de l'antiferromagnétisme, puis l'apparition d'une phase intermédiaire désordonnée de type verre de spin. Enfin, pour un taux de porteurs de l'ordre de 0.05 par plan, le composé devient supraconducteur en dessous d'une température critique T_C . Au dessus de T_C , il est métallique, au sens où sa résistivité dans les plans décroît quand la température décroît, et a une

valeur relativement faible comparé aux semi-conducteurs et aux isolants. La température critique T_C augmente jusqu'à une valeur optimale, pour un dopage de l'ordre de 0.2, dans la phase dite sous-dopée, puis décroît au delà dans la phase surdopée. Au delà d'un dopage de l'ordre de 0.3, le composé n'est plus supraconducteur. Enfin, une autre ligne, dite de pseudogap, définit une échelle de température T^* dans la zone sous-dopée qui signale l'apparition d'un gel progressif dans les propriétés de basse énergie du système. Cette ligne est distincte des autres car elle ne représente pas une vraie transition de phase, et en particulier aucun pic dans la chaleur spécifique. Il est remarquable qu'une modification aussi faible que 0.05 à 0.15 porteurs de charges supplémentaires par plan transforme un isolant antiferromagnétique en un supraconducteur qui présente la T_C la plus élevée connue à ce jour. De plus, il est également très significatif que ce diagramme de phase soit générique de toutes les familles de cuprates, à part quelques spécificités que nous détaillerons ci-dessous.

4. Quel cuprate choisir pour une étude expérimentale ?

Le diagramme de phase de la fig.5 est générique des différentes familles de cuprates. Mais les valeurs des T_C et des T_N au dopage optimal varient beaucoup non seulement d'un composé à l'autre, mais également, au sein d'une famille, lorsque l'on change le nombre de plans CuO_2 par maille. De plus, il est rarement possible de recouvrir l'ensemble du diagramme de phase pour un matériau et un type de substitution ou oxydation donné. Ces variations d'une famille à l'autre sont résumées, pour les familles les plus importantes, dans le tableau 3 (page suivante). Comme indiqué dans ce tableau, des spécificités propres à chaque famille peuvent compliquer les comparaisons : incommensurabilité, inhomogénéité, distorsions structurales, type de dopage... Il est donc délicat de dégager sur un composé particulier ce qui est générique des cuprates. De plus, certaines familles conviennent mieux à certaines techniques expérimentales. Par exemple, les mesures de surface (ARPES, STM...) s'effectuent plus facilement sur les composés au Bi, facilement clivables, alors que des mesures de volume comme la RMN s'effectuent plus facilement sur les composés YBaCuO qui présentent moins de désordre structural propre à élargir les raies.

Un travail considérable est donc nécessaire pour « faire le tri » entre les comportements spécifiques d'une famille de matériaux de ceux génériques à tous les cuprates. Dans la suite de ce mémoire, nous présentons des résultats en grande partie sur le composé YBaCuO . Ce choix s'impose à la fois pour des raisons physiques et techniques. Du point de vue de la RMN, les raies mesurées sont plus fines dans des monocristaux, ou de façon équivalente dans des composés alignés selon un de leur axe cristallographique. De plus, cette technique nécessite des masses relativement importantes de produit (typiquement de 50 mg à 1 g dans notre cas). La synthèse possible de poudres de monocristaux d' YBaCuO alignables selon leur axe c en masse suffisante permet de répondre à ces deux contraintes. Egalement, il est possible d'étudier la variation des propriétés en fonction du dopage sur un même échantillon en changeant son oxydation, ce qu'interdirait un dopage par substitution cationique où une nouvelle synthèse est nécessaire pour chaque dopage. Du point de vue physique, le composé YBaCuO apparaît comme plus homogène dans la zone sous-dopée et dopée optimale que d'autres familles, ce qui en fait un bon candidat pour les études locales (voir I.F.). Cependant, notons que les YBaCuO présentent un défaut : ils ne peuvent pas être surdopés au delà du dopage optimal, sauf si l'on a recourt à une autre substitution cationique (par exemple Ca en Y). Cette substitution cationique semble introduire un désordre plus fort dans les plans. Donc la région surdopée du diagramme de phase est plus difficile à atteindre, et dans de moins bonnes conditions d'homogénéité.

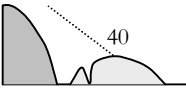
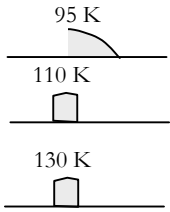
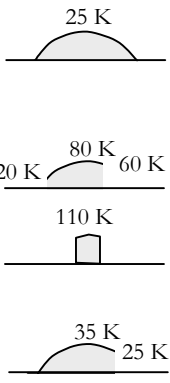
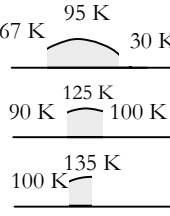
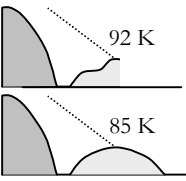
composé	nb plans / surnom	diagramme de phase	spécificités
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	1/0201		Effets structuraux liés aux tilts des octaèdres d'oxygènes, distortion à $x=1/8$ Dopage inhomogène.
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$	1/2201 2/2212 3/2223		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface.
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x} / \text{Bi}_2\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{CuO}_{6+y}$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$	1/2201 2/2212 3/2223 2/2212		Superstructure incommensurable liée à une modulation des plans réservoirs BiO. Dopage peut-être inhomogène. Se clivent facilement donc idéaux pour des techniques de surface. Très anisotropes.
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$ $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$	1/1201 2/2212 3/2223		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface.
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	2/123		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface. Réservoirs : des chaînes Cu-O-Cu qui confèrent une certaine anisotropie dans le plan. Peu anisotrope selon c. Le dopage x est différent du nombre de porteurs par plans. (NB: il existe un composé à dopage non variable, donc sans désordre : $\text{YBa}_2\text{Ca}_4\text{O}_8$ sous-dopé $T_C=80\text{K}$)

Tableau 3 : quelques unes des familles de cuprates les plus étudiées, de leur diagramme de phase en fonction du dopage, et de certaines de leurs spécificités. Ce tableau a pour seule fonction de donner des ordres de grandeur et des caractéristiques générales, mais n'est précis ni sur les valeurs des températures, ni sur les plages de dopage annoncées.

B. L'état supraconducteur

Les cuprates supraconducteurs se caractérisent par leur valeur de T_C très élevée, pouvant aller jusqu'à 150K. Dans le cas conventionnel BCS, la T_C dépasse difficilement quelques dizaines de K. Par contre, la supraconductivité est ici aussi médiée par des paires de Cooper, comme l'ont montré des mesures d'effet Josephson et de quantification du flux (Esteve, 1987 ; Gough, 1987). La longueur de cohérence ξ typique de l'extension d'une paire de Cooper est de l'ordre de quelques dizaines d'Å, c'est à dire 10 à 100 fois moins que dans les supraconducteurs classiques. Par contre, la longueur de London λ , caractéristique de la pénétration d'un champ magnétique dans le supraconducteur, est du même ordre de grandeur (0.1 à 1 μm) que dans le cas BCS. Il existe dans les cuprates une forte anisotropie de ces propriétés, liée à la structure bidimensionnelle des plans. Enfin, ces supraconducteurs non conventionnels sont de type II, et leur champ critique H_{C2} (typiquement, jusqu'à 100 Tesla) est bien plus élevé que dans le cas BCS.

Dans un supraconducteur de type BCS, le paramètre d'ordre supraconducteur Δ (le gap) possède une symétrie isotrope de type s, et il existe une relation universelle entre T_C et Δ : $2\Delta = 3.5k_B T_C$. Dans les cuprates, la symétrie est anisotrope de type dx^2-y^2 (Bonn, 1993 ; Wollman, 1993 ; Tsuei, 1994, 2000 ; Damascelli, 2003). Une telle symétrie signifie non seulement que le paramètre d'ordre change de signe selon la direction, mais aussi qu'il existe des zones de la

surface de Fermi selon les diagonales où le gap s'annule. Cette anisotropie change peu avec le dopage et semble présente dans tout le diagramme de phase et dans tous les composés étudiés (Mesot, 1999). Si l'on se place à dopage optimum, l'amplitude maximale Δ_{max} du paramètre d'ordre varie proportionnellement à T_C dans les différentes familles au dopage optimum, comme dans le cas BCS. Par contre, Δ_{max} ne varie pas proportionnellement à T_C en fonction du dopage, mais décroît quand le dopage augmente, de façon analogue à la ligne T^* (voir fig.16). Dans un composé sous-dopé, le rapport $\Delta_{\text{max}}/k_B T_C$ peut valoir jusqu'à 10 fois plus que la valeur attendue dans un modèle BCS en couplage faible. Une explication de type BCS simple ne peut plus expliquer la supraconductivité dans ces matériaux.

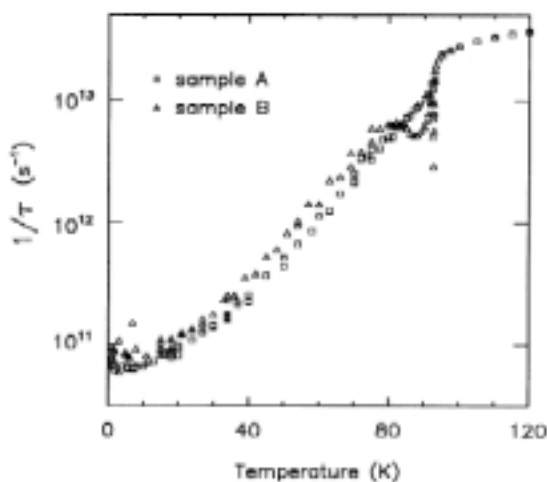


fig.I.6 : temps de vie des quasiparticules mesuré par résistance de surface micro-onde dans deux échantillons YBaCuO à dopage optimal (Bonn, 1993)

Le transport dans l'état supraconducteur est dominé par l'existence de « nœuds » dans l'espace réciproque où le gap s'annule. Des quasiparticules peuvent exister le long de ces nœuds, responsables du transport de chaleur et de la variation de la longueur de pénétration. Leur comportement est typique de quasiparticules de Landau dans un modèle de liquide de Fermi (Chiao, 2000). Leur densité d'états est linéaire en énergie, et leur dynamique est dominée par l'anisotropie de la surface de Fermi. Leur taux de diffusion $1/\tau$ reporté sur la fig.6 chute brutalement à T_C (Bonn, 1993 ; Hosseini, 1999).. Au dessus de T_C , ce taux est lié aux seules excitations électroniques et n'est pas dû aux phonons. Le fait que le gap supraconducteur affecte τ est très différent du cas BCS où les phonons qui sont responsables du transport survivent à T_C . Les mesures de photoémission qui devraient permettre de remonter également à τ sont encore débattues (Valla, 1999 ; Damascelli, p. 528, 2003 ; Campuzano, 2002).

Des mesures par diffusion inélastique de neutrons ont permis de mettre en évidence dans l'état supraconducteur non seulement un gap de spin mais aussi une excitation magnétique supplémentaire au vecteur d'onde antiferromagnétique à une énergie de l'ordre de 40 meV appelée résonance (Rossat-Mignod, 1991). Cette résonance n'apparaît qu'avec la supraconductivité. Son énergie varie linéairement avec T_c , comme le montre la fig.7 (He, 2001) et l'introduction d'impuretés Ni réduit T_c et la résonance de la même façon, comme le montrent des mesures de neutrons (Sidis, 2000) et de diffusion Raman (Gallais, 2002). Cette résonance

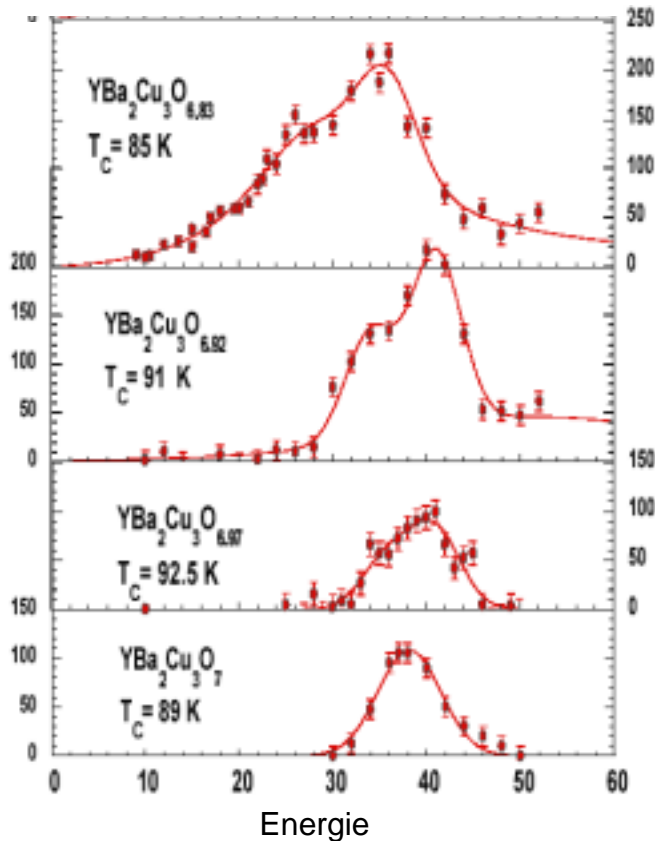


fig.I.7: partie imaginaire de la susceptibilité $\chi''(\omega)$ mesurée au vecteur d'onde AF par neutrons en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ à $T=5K$. Il apparaît un pic de résonance vers 40 meV qui se déplace avec T_c (Bourges, 1998)

caractérise donc un mode antiferromagnétique collectif lié à la supraconductivité et sa T_c , mais pas au gap supraconducteur. L'énergie de ce mode pourrait suffire à rendre compte de l'énergie de condensation. Cette résonance semble donc montrer qu'il existe un lien entre des modes magnétiques antiferromagnétiques et la supraconductivité (Bourges, 2002). Des mesures par photoémission ont également révélé l'apparition d'une échelle d'énergie caractéristique (Lanzara, 2001). Cette échelle se caractérise par la présence d'un épaulement dans les relations de dispersion (k,E) dont l'énergie, de l'ordre de 50 meV, décroît avec le dopage. Cette échelle pourrait être liée au mode magnétique décrit ci-dessus (Campuzano, 2002) ou, au contraire, à un couplage électrons-phonons plus classique (Damaschelli, 2003).

En résumé, l'état supraconducteur présente de nombreuses caractéristiques très différentes des supraconducteurs classiques de type BCS : symétrie anisotrope, gap non relié à T_c , modes magnétiques, etc. Cependant, certaines de ces propriétés peuvent s'expliquer dans un cadre BCS adapté, notamment le comportement des quasiparticules résiduelles.

C. L'état surdopé : vers un bon liquide de Fermi

L'état surdopé (partie droite du dôme) est le moins étudié expérimentalement pour deux raisons. D'une part, la synthèse de matériaux très surdopés peu désordonnés est difficile. D'autre part, plus le dopage est élevé, plus la T_c décroît, et plus le comportement des plans CuO_2 se rapproche de celui d'un liquide de Fermi usuel. Le critère dit de « mystère maximum » cher à Anderson veut que nous allions naturellement étudier les zones les plus exotiques du diagramme de phase des cuprates pour comprendre leur T_c et donc que nous nous éloignons du surdopé. Rappelons cependant quelques uns des faits expérimentaux qui le caractérisent. Les mesures de photoémission révèlent l'existence d'une large surface de Fermi dont le volume est proportionnel à $1-x$, où x est le nombre de porteurs, et de type plutôt électron (voir fig.8). Ceci confirme que les porteurs ici en jeu ne sont pas simplement les trous dopés mais plutôt une bande composée à la fois des trous sur Cu de l'isolant et des trous dopés. Ces mesures font également apparaître un pic cohérent de quasiparticule attendu dans un métal corrélé de ce type (Yoshida, 2001). Ces

différentes mesures coïncident avec les calculs de bande de type LDA. Les mesures de transport montrent un comportement en T^2 , caractéristique d'une diffusion de nature électronique typique d'un liquide de Fermi, comme le montre la fig.9. De plus, la loi de Wiedemann-Franz⁴ est ici bien vérifiée (Proust, 2002).

Le magnétisme semble également usuel. Nous avons mesuré dans un composé $Tl_2Ba_2Cu_2O_{6+x}$ très surdopé avec une $T_c=10K$ (pour $T_c=85 K$ à dopage optimal) la susceptibilité uniforme de spin par RMN de l'oxygène. Cette susceptibilité est proportionnelle au décalage de la raie ^{17}K représenté sur la fig.10. Elle est constante sur une large gamme de température, suivant ainsi un comportement typique de Pauli dans un métal. Les mesures de temps de relaxation montrent de plus une variation de type Korringa également attendue dans ce cas (Kitaoka, 1991). Notons que d'autres mesures semblent contredire ces résultat. Dans de nombreuses études, la susceptibilité macroscopique présente un comportement de type Curie-Weiss prononcé (par exemple : Shegolev, 1996 ; Bellot, 1997 ; Le bras, 2002). Cependant, de telles mesures sont entachées par la présence probable de défauts paramagnétiques. Si ces défauts sont des phases parasites extrinsèques à l'échantillon, la mesure par RMN n'y sera pas sensible, car les noyaux éventuellement au cœur de ces phases se manifesteront par une autre raie à une fréquence différente de celle des plans CuO_2 . Si ces défauts sont intrinsèques, ils se manifesteront par un effet d'élargissement de la raie, mais à nouveau, n'affecteront pas le décalage K. Dans les surdopés de la famille Bi, L'équipe d'A. Trokiner a pu mettre en évidence de tels effets d'élargissements, probablement dus à des défauts intrinsèques à la structure (Bellot, 1997). Dans le cas du Tl2201 ici présenté, de même que dans une étude analogue menée sur un composé $HgBa_2CuO_{4+x}$, les élargissements observés sont toujours très faibles, ce qui assure que ces matériaux contiennent peu de défauts magnétiques et sont relativement homogènes du point de

vue du dopage (Bobroff, 1997). La fig.10 présente donc bien le comportement intrinsèque des composés surdopés en l'absence de défauts.

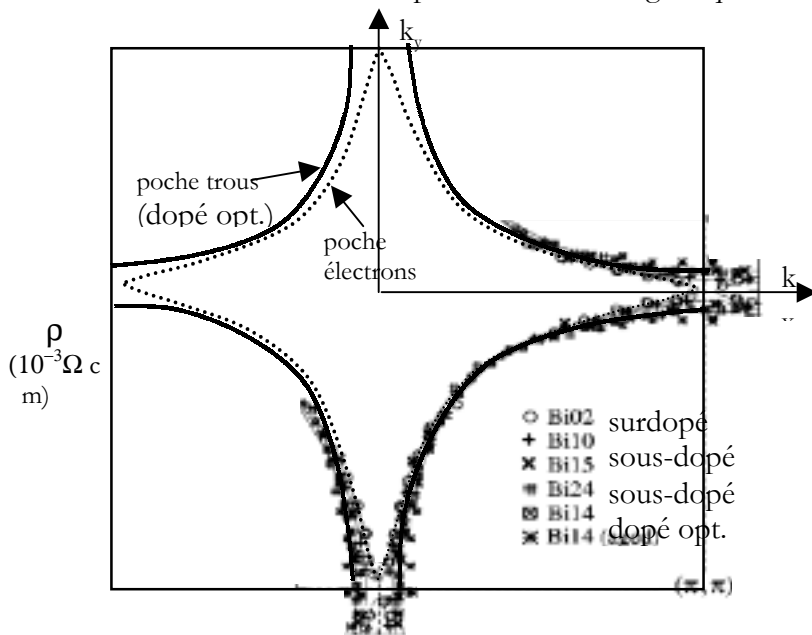


Fig.I.8 : surface de Fermi reconstruite à partir de data de photoémission sur Pb-Bi2201 (les nombres indiqués sont les T_c des différents échantillons). On observe un passage d'une surface de type trous à électrons en augmentant le dopage (d'après Takeuchi, 2001 in Damaschelli, 2003).

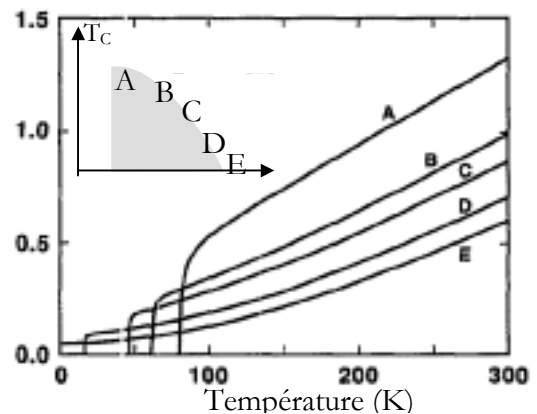


fig.I.9 : résistivité planaire d'un Tl2201 pour différents dopages : ρ évolue d'un comportement linéaire à dopage optimum vers un comportement en T^2 à très fort dopage (Kubo, 1991)

⁴ La loi de Wideman-Franz relie la conductivité thermique κ et la conductivité électrique σ par le rapport $\kappa/\sigma T = \pi^2 k_B^2 / 3e$, ce qui indique que ce sont les mêmes électrons (ou quasiparticules) qui portent la chaleur et le courant électrique.

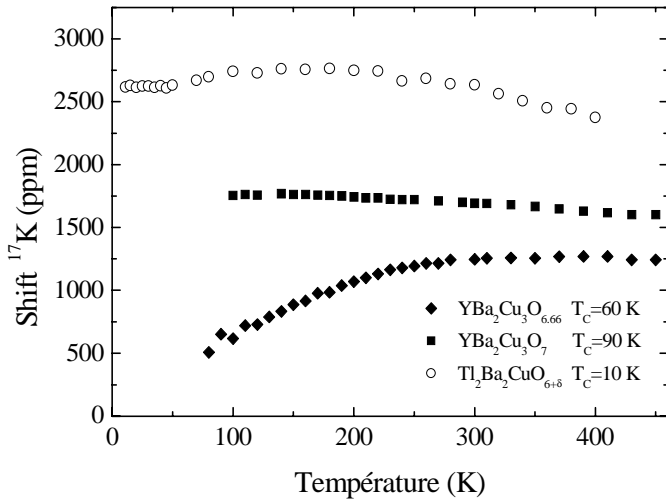


fig.I.10 : mesure par RMN de l'oxygène des plans de la susceptibilité uniforme en fonction du dopage. Un comportement à peu près constant en température apparaît au delà du dopage

Ainsi, dans les très surdopés, lorsque T_C s'annule presque, les propriétés du système caractérisent un comportement typique d'un liquide de Fermi tant du point de vue du magnétisme que du transport. Cependant, ces différents résultats évoluent vite lorsque l'on réduit le dopage, y compris dans la zone surdopée intermédiaire. Une approximation souvent faite consiste à supposer que tout ce qui se trouve à droite du dopage optimal est « métallique ». Les mesures de résistivité montrent au contraire que l'on ne retrouve un comportement en T^2 qu'à très fort dopage, comme le montre la fig.9. Seuls les composés *très* surdopés

sont donc de bons liquides de Fermi. Dans la zone intermédiaire et jusqu'au dopage optimum, on manque encore de données expérimentales suffisantes pour décider des caractéristiques des plans.

D. Près du dopage optimal : Un métal anormal

Près du dopage optimum, il existe encore une surface de Fermi cette fois de type trous, toujours de volume proportionnelle à $1-x$ et conforme aux calculs de bande avec second voisin. Dans ce calcul, il apparaît une singularité de Van Hove ⁵ près du niveau de Fermi qui pourrait fortement influencer les propriétés électroniques du système (pour une revue, Markiewicz, 1996). Hormis cette surface de Fermi, l'ensemble des propriétés du système présentent un comportement fortement anormal par rapport à un liquide de Fermi.

La « self-energy » Σ mesurée par ARPES mène à un poids de quasiparticule qui décroît par rapport au surdopé, et il n'apparaît plus de pic de quasiparticule cohérent bien défini. La quantité $Im(\Sigma)/T$ présente de plus une variation universelle avec ω/T que l'on soit dans l'état normal ou supraconducteur (Valla, 1999). Cette dépendance suggère que la seule énergie pertinente est ici la température.

Les mesures de transport sont également très surprenantes. La résistivité planaire présente une variation linéaire en température sur toute la gamme observable

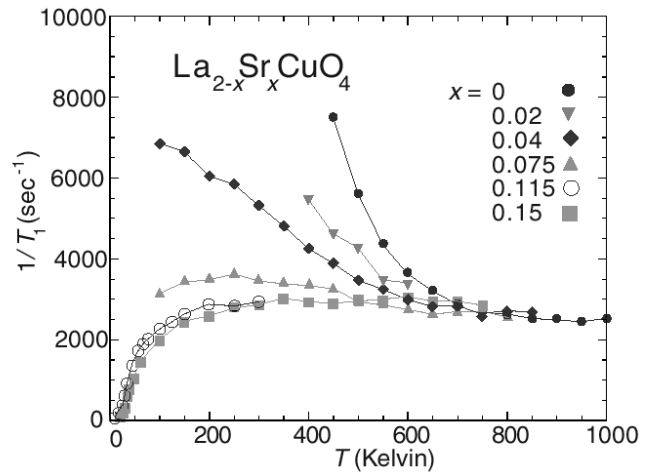


fig.I.12 : mesures du temps de relaxation longitudinal $1/T_1$ par NQR du ^{63}Cu pour différents dopages dans LSCO (Imai, 1993) : que le composé soit isolant de Mott ou supraconducteur, il tend vers une valeur unique de T_1 à haute température.

⁵ La singularité de Van Hove correspond à une divergence logarithmique de la densité d'états en énergie. Dans la structure de bande 2D des cuprates, cette singularité se trouve près du demi-remplissage, donc près du niveau de Fermi. Son effet peut alors être très important sur les propriétés électroniques.

de 10 K à 1000 de K ⁶ (voir fig.11). Dans un métal classique, la diffusion par les phonons pourrait expliquer une telle linéarité seulement au dessus $\Theta_D/4$ où $\Theta_D=200-300$ K dans les cuprates, et on attendrait une saturation à haute température. De plus, on attendrait des changements notables entre les différentes structures de cuprates. Au contraire, la pente dp_{plan}/dT semble indépendante du matériau observé au dopage optimum, et donc indépendante de T_C comme le montre la fig.11.

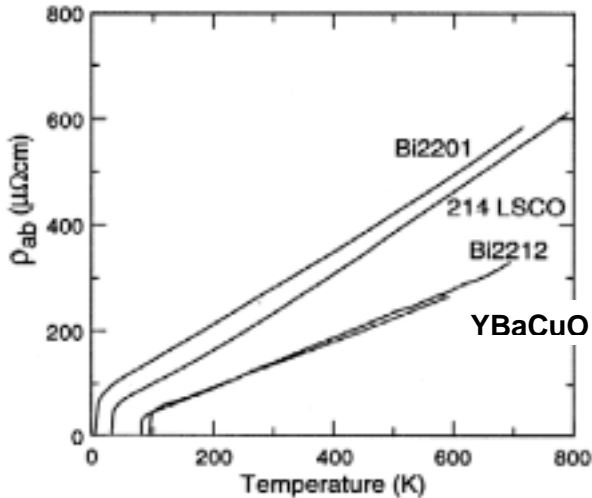


fig.1.11 : résistivité dans le plan pour différents cristaux près du dopage optimum : la pente est à peu près indépendante du matériau étudié(Battlog, 1992)

Cette linéarité de ρ est donc liée à une diffusion de nature électronique, très différente du T^2 attendu dans ce cas. Perpendiculairement aux plans, la résistivité présente plutôt un comportement de type isolant semi-conducteur, dominé par des mécanismes de saut des porteurs entre plans CuO_2 . Les mesures d'effet Hall montrent que la constante de Hall R_H est bien plus faible que ce qu'on attendrait étant donné le nombre de porteurs, qu'elle décroît fortement avec la température, et exponentiellement avec le dopage, autant de comportements non attendus pour un métal.

Les mesures de magnétisme montrent, pour certaines d'entre elles, un comportement également non métallique. Par exemple, les mesures dynamiques par RMN de T_1 du ^{63}Cu dans YBaCuO montrent à dopage optimum que le rapport $1/T_1T$ (qui devrait être constant dans un métal) croît quand la température décroît (Pennington, 1990 & ref. therein). Un tel effet, non observé sur les noyaux O et Y, a été interprété comme la signature de la présence de corrélations antiferromagnétiques entre sites Cu (Hammel, 1989). Des mesures analogues dans les composés LaSrCuO présentées sur la fig.12 révèlent que ce temps de relaxation T_1 du cuivre atteint à haute température une valeur indépendante du dopage, que le composé soit isolant ou dopé. La zone où $1/T_1$ est identique à tout dopage pourrait caractériser une région dans le diagramme de phase où il existe un régime critique.

Les mesures de magnétisme montrent, pour certaines d'entre elles, un comportement également non métallique. Par exemple, les

Les techniques de diffusion inélastique de neutrons ne permettent pas, dans la sensibilité actuelle des dispositifs, de mesurer de façon significative d'effet collectif lié aux corrélations magnétiques au delà du dopage optimum. A dopage optimum, ces mesures confirment la présence de corrélations magnétiques de courte portée, qui peuvent être incommensurables dans certains composés. L'aspect générique de cette incommensurabilité et son lien avec la supraconductivité est encore débattu. A nouveau, des lois d'échelles apparaissent dans les propriétés dynamiques du système : la partie imaginaire $\chi''(\omega)$ de la susceptibilité intégrée en q présente une variation universelle avec le seul paramètre ω/T (Aeppli, 1997).

L'état dopé optimum est donc difficilement descriptible en termes de liquide de Fermi simple, tant pour ses propriétés de spin que de charge. Il est même difficile de définir la nature exacte des porteurs en jeu.

⁶ La résistivité ρ est fortement anisotrope, ce qui confirme que le transport s'effectue essentiellement dans les plans CuO_2 .

E. L'état sous-dopé et le pseudogap

Dans l'état normal sous-dopé, les propriétés physiques *au dessus* de la ligne de pseudogap T^* sont analogues à celles décrites ci-dessus pour le dopage optimum : lois d'échelle universelles, linéarité de la résistivité, susceptibilité uniforme constante, temps de vie des quasiparticules très court, etc.

Au contraire, *en dessous* de T^* , toutes ces propriétés sont fortement modifiées. Il apparaît un gel progressif des excitations de basse énergie tant sur le canal de spin que de charge. La température T^* définit ici le début de ce gel, qui n'a rien d'une transition de phase. D'ailleurs, cette température T^* peut dépendre à la fois de la technique de mesure et du critère retenu pour la mesurer (Timusk, 1999 ; Tallon, 2001)⁷.

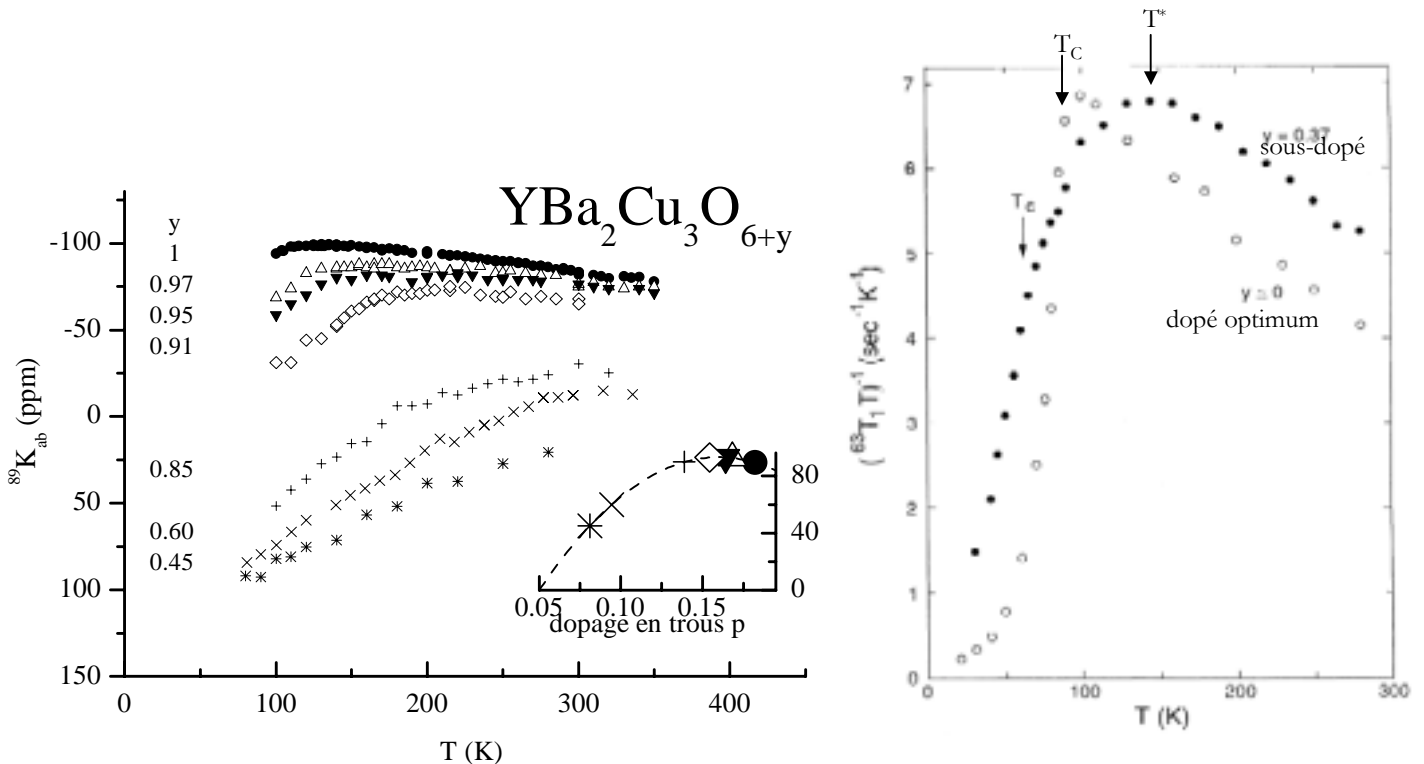


fig.I.13 : manifestation du pseudogap sur les propriétés magnétiques des plans CuO₂ : à gauche, sur la susceptibilité uniforme mesurée par RMN de l'⁸⁹Y dans YBaCuO pour différents dopages, le zéro de susceptibilité se situant vers 150 ppm (Alloul, 1989, Bobroff, 2002), dont les T_c sont indiquées avec les mêmes symboles sur le diagramme de phase en insert ; à droite par RMN du ⁶³Cu des plans du rapport 1/T₁T dans YBaCuO_{7-y} (Takigawa, 1991). Dans chaque cas, il apparaît à une température T* plus élevée que T_c une chute de la quantité mesurée, χ_0 à gauche et $\chi''(Q_{AF})$ à basse énergie à droite.

Historiquement, la RMN fut la première des techniques capable de distinguer les effets de ce pseudogap. Des mesures tant statiques (Alloul, 1989) que dynamiques (Yasuoka, 1989) montrent que la susceptibilité magnétique présente une chute progressive quand T décroît, comme l'indique la fig.13. La chute de la susceptibilité uniforme s'extrapole à une susceptibilité quasi-nulle à température nulle. Le système tend vers un singulet du point de vue du magnétisme. De plus, ce pseudogap se manifeste autant à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ qu'au vecteur d'onde AF. Les mesures de neutrons détectent également un changement net de la dynamique de spin à T* au vecteur d'onde AF. Une étude en fonction de l'énergie permet de faire apparaître un « pseudogap » de spin au vecteur

⁷ Par exemple, les mesures de T₁ de RMN du cuivre font apparaître deux échelles différentes de T* selon qu'on représente le rapport 1/T₁T lié à la quantité $\chi''(\omega)$ dans les métaux ou qu'on représente 1/T₁, plutôt significatif dans les isolants gappés.

d'onde antiferromagnétique : la partie imaginaire de la susceptibilité est linéaire en énergie à haute température ; mais en dessous de T^* , on observe un transfert spectral des basses vers les hautes énergies (Rossat-Mignod, 1990). Ainsi, si l'on trace par exemple la dépendance en température de l'intensité neutrons à basse énergie, on voit clairement un maximum à une température plus élevée que T_c (voir fig.14).

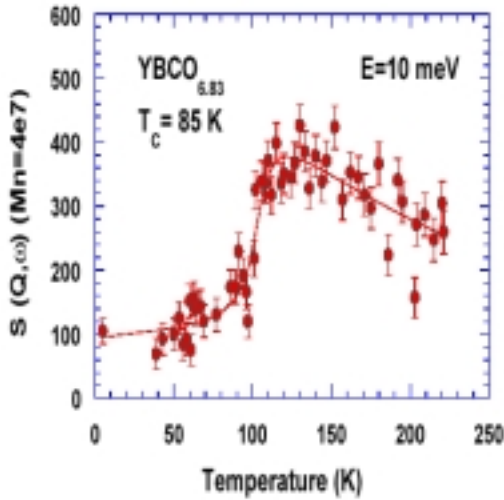


fig.I.14 : apparition d'un maximum de température dans l'intensité neutrons à basse énergie, qui traduit un transfert de poids spectral des basses vers les hautes énergies à T^* (Bourges, 1998).

Les mesures sensibles à la charge révèlent aussi l'apparition du pseudogap. La résistivité présente une décroissance plus rapide que la linéarité des hautes températures (pour une revue : Timusk, 1999). Les mesures de conductivité optique $\sigma(\omega)$ permettent de sonder le transport de charge à fréquence non nulle. Des mesures de la partie réelle de σ dans les plans montrent une perte de poids spectral en dessous d'une fréquence seuil (qui varie entre 200 et 1500 cm^{-1}) (Puchkov, 1996 ; Basov, 1996). Ce poids spectral pourrait soit être transféré vers les plus hautes énergies, soit vers les plus basses dans le pic de Drude, ces deux domaines étant difficilement mesurables. A nouveau, cette signature confirme l'apparition d'un pseudogap dans le canal de charge. Cependant le poids spectral total ne semble pas décroître dans la zone du pseudogap, et montre un comportement similaire dans les surdopés (Santander, 2002). La conductivité optique ne sonderait peut-être pas directement le pseudogap,

mais plutôt les zones de la surface de Fermi non gappées.

Des mesures thermodynamiques de chaleur spécifique permettent de montrer que l'entropie S est sensible au pseudogap également, plus précisément que le rapport S/T présente une chute analogue à la susceptibilité uniforme.

Les mesures d'ARPES et d'effet tunnel permettent de sonder plus directement la forme du pseudogap. Il apparaît que le gap supraconducteur de symétrie d survit au dessus de T_c avec la

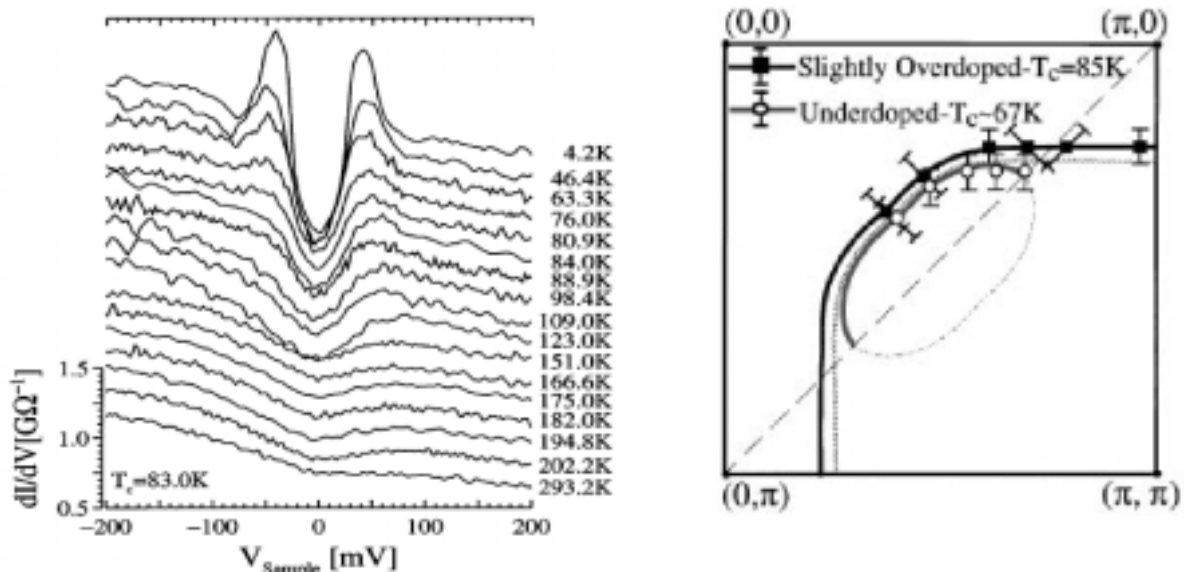


fig.I.15 : à gauche, mesure par effet tunnel du gap supraconducteur et de sa persistance au dessus de T_c mesurée dans un sous-dopé Bi2212 (Renner, 1998). A droite, disparition de portions de la surface de Fermi dans un sous-dopé par rapport au dopé optimum, dans Bi2212 d'après des mesures d'ARPES (Marshall, 1996).

même symétrie et la même amplitude, comme le montre la fig.15 (Harris, 1997)⁸. L'apparition de ce gap dans l'état normal s'accompagne de la disparition de portions de la surface de Fermi le long des verticales et des horizontales (Marshall, 1996). Ce gap disparaît à peu près linéairement avec la température, pour s'éteindre à T^* . Par contre, son amplitude semble peu dépendre de la température, comme le confirment des mesures par effet tunnel (voir fig.15) (Renner, 1998). Cette amplitude suit la même variation que T^* en fonction du dopage, comme le montre la fig.16.

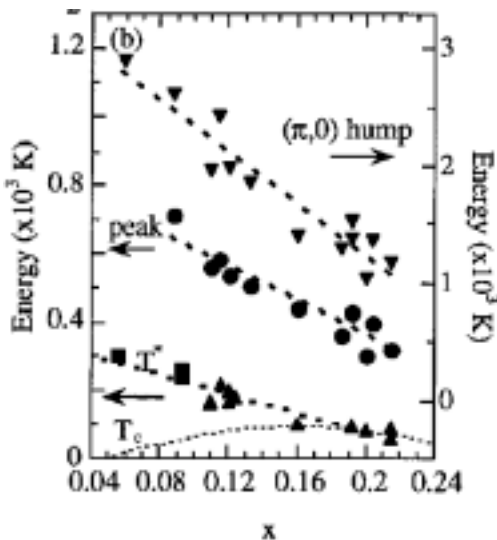


fig.I.16 : mesure par ARPES de la dépendance du gap supraconducteur et donc du pseudogap en fonction du dopage dans Bi2212 (Campuzano, 1999). On observe que l'amplitude du gap décroît avec x comme T^* et non comme T_c .

A l'appui de cette survie du gap supraconducteur dans l'état normal, l'équipe de Ong a mis en évidence récemment un effet Nernst dans cette même zone (Xu, 2000 ; Wang, 2002). L'apparition d'un effet Nernst⁹ suggère l'existence d'excitations de type vortex, de façon analogue à l'état supraconducteur.

Il existe donc dans l'état normal sous-dopé un gap qui semble de même nature que le gap supraconducteur, de même amplitude indépendante de T , qui disparaît à T^* et qui décroît avec le dopage comme T^* . Ce gap affecte toutes les propriétés du système, autant celles de charge que de spin. L'état pseudogap pourrait être une « survivance » de l'état supraconducteur, comme le suggèrent de nombreux modèles que nous décrirons plus loin. Si c'est le cas, la zone sous-dopée du diagramme de phase constitue un lieu privilégié où, paradoxalement, on peut étudier la supraconductivité sans être gêné par cette supraconductivité. Il pourrait aussi s'agir d'un gap signalant l'apparition d'une phase ordonnée qui n'a rien à voir avec la supraconductivité.

F. Le dopage est-il homogène ?

Jusque là, nous avons supposé que le dopage en trous des plans CuO_2 s'effectuait de façon homogène spatialement. Cependant, de nombreux modèles et plusieurs observations expérimentales semblent indiquer l'inverse, à savoir une ségrégation de régions pauvres et de régions riches en trous. Si c'est le cas, il faudrait réinterpréter l'ensemble des propriétés des cuprates à l'aune de cette hétérogénéité spatiale de dopage et non plus dans un modèle à une bande simple.

Les mesures de diffusion de neutrons permettent de détecter la présence éventuelle d'inhomogénéités si celles-ci présentent une organisation régulière dans l'espace, soit par l'effet qu'elles auront sur le réseau, soit car les régions pauvres en trous présentent alors un caractère magnétique prononcé. De telles inhomogénéités ont été clairement détectées dans le composé $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($T_c^{\text{max}} \sim 15$ K) en forme de rubans (« stripes ») (Tranquada, 1995). Dans ce cas, l'ordre est maximal lorsque T_c est minimale. Dans le composé LaSrCuO , aucun ordre statique de

⁸ Cependant, on peut également analyser les datas d'ARPES en supposant l'existence de deux gaps, le gap supra et un autre qui prendrait le dessus à T_c .

⁹ L'effet Nernst : dans un supraconducteur de type II, si on applique un champ magnétique selon et un gradient de température selon x , les vortex induits par le champ magnétique se déplacent vers les régions froides du matériau, ce qui génère par effet Josephson un champ E transverse selon y .

ce type n'a pu être observé, mais des incommensurabilités apparaissent dans les mesures inélastiques, que certains interprètent par analogie comme signalant également la présence de « stripes » (Aeppli, 1997b). Cette incommensurabilité varie linéairement avec T_C (Yamada, 1998) ce qui pourrait suggérer un lien avec la supraconductivité. Elle s'accompagne d'une anisotropie de la résistivité entre les deux directions du plan CuO_2 (Ando, 1998). De telles incommensurabilités ont aussi été observées dans la phase supraconductrice d' YBaCuO sous-dopé, l'état normal étant encore sujet à controverse (Mook, 1998 ; Dai, 1998; Bourges, 2000).

La technique de microscopie à effet tunnel (STM) permet également d'observer ces inhomogénéités si les différentes zones induisent des signatures spectroscopiques différentes et si elles ne se déplacent pas au cours du temps. De telles mesures dans les composés Bi2212 ont révélé dans l'état supraconducteur de grandes variations spatiales du gap (Liu, 1991 ; Chang, 1992 ; Cren, 2000 ; Pan, 2001 ; Howald, 2001 ; Lang 2002). La fig.17 montre la variation locale de ce gap sur des distances de quelques dizaines d'Angstroms. Si on associe ces variations à des variations de dopage, la distribution correspondante aurait une largeur typique de l'ordre de 0.085 trous (Pan, 2001). Une telle largeur traduirait une très forte inhomogénéité de ces matériaux, du moins en surface.

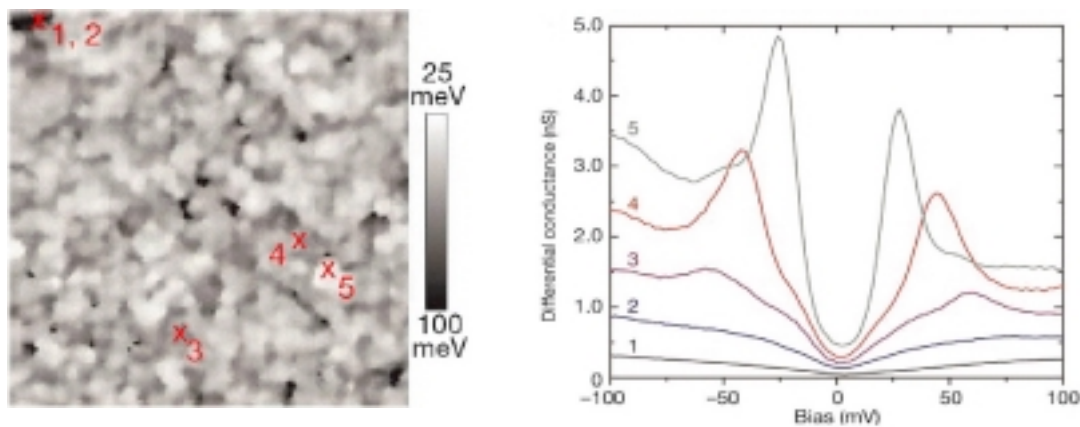


fig.I.17 : à gauche, image STM de la densité d'état à la surface d'un Bi2212 ($T_C=84$ K) sur 600×600 Å et à droite, les spectres de conductance différentielle proportionnelle à la densité d'état en différents points de la carte (Pan, 2001). On voit clairement une forte variation du gap supraconducteur, caractéristique d'un dopage optimum dans la région 5 jusqu'à un sous-dopé dans la région 1.

La RMN est également adaptée pour sonder la présence de telles inhomogénéités car c'est une sonde locale. Les propriétés dynamiques (temps de relaxation longitudinal T_1) et statiques (décalage de raie K) variant fortement avec le dopage, si des régions de l'espace ont des dopages différents, les noyaux qui leur correspondent présenteront des K et des T_1 différents¹⁰. Une fois K converti en dopage, un spectre RMN représente l'histogramme de la distribution de dopage. Ce raisonnement s'applique à priori également aux temps de relaxation, et l'on devrait observer une distribution associée de T_1 ¹¹. Ces mesures s'effectuent sur l'ensemble du matériau et ne sont donc pas sensibles à d'éventuels effets de surface propres aux mesures par STM. Il existe quelques limitations cependant : il ne faut pas que les effets quadrupolaires liés aux gradients de champs électriques soient trop importants par rapport aux effets magnétiques que l'on veut ici observer, ce qui rend difficile toute mesure de distribution de K sur le noyau Cu. Par ailleurs, si les inhomogénéités ne sont pas statiques à l'échelle de temps typique d'une mesure, de l'ordre de

¹⁰ Le couplage hyperfin liant un noyau et son environnement est en effet à très courte distance (une maille au plus), ce qui assure qu'un noyau sonde seulement le plans CuO_2 où il se trouve.

¹¹ il faut pour cela que la diffusion de spin nucléaire soit faible à l'échelle de temps de la mesure, sans quoi l'ensemble du spectre présentera le même temps de relaxation T_1 .

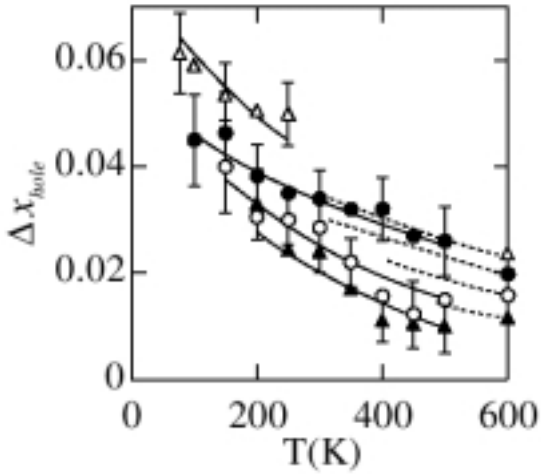


fig.I.18 : dépendance de la mi-largeur typique de la distribution de dopage dans $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ pour $x=0.04$ (triangles noirs), 0.07 (ronds blancs), 0.115 (ronds noirs), 0.16 (triangles blancs)

10 μ sec à 1 msec, la RMN ne pourra pas les détecter, leur effet se moyennant dans le temps (« motional narrowing »).

Suivant cette démarche, des mesures de T_1 ont été menées par Singer et Imai sur les spectres de NQR du ^{63}Cu dans le composé $LaSrCuO$ à différents dopages (Singer, 2002). Une très forte distribution de T_1 est observée, que les auteurs attribuent à une distribution de dopage de largeur à mi-hauteur totale de l'ordre de $\Delta p=0.1$ à dopage optimal. La dépendance de cette distribution avec la température et le dopage nominal représentée sur la fig.18 démontre que la famille $LaSrCuO$ présente de fortes inhomogénéités de dopage.

Nous avons mené dans le même esprit des mesures dans le composé $YBaCuO$ par RMN de l'yttrium¹² et de l'oxygène, pour vérifier si les inhomogénéités mesurées dans $LaSrCuO$ et $Bi2212$ étaient génériques de l'ensemble des cuprates. A la différence de la NQR du Cu, les noyaux Y et O présentent un décalage K très corrélé au dopage, comme le montre la fig.13, et des effets quadrupolaires inexistantes pour l'Y ou très faibles pour l'O sur la transition $-1/2 \leftrightarrow 1/2$. Il est

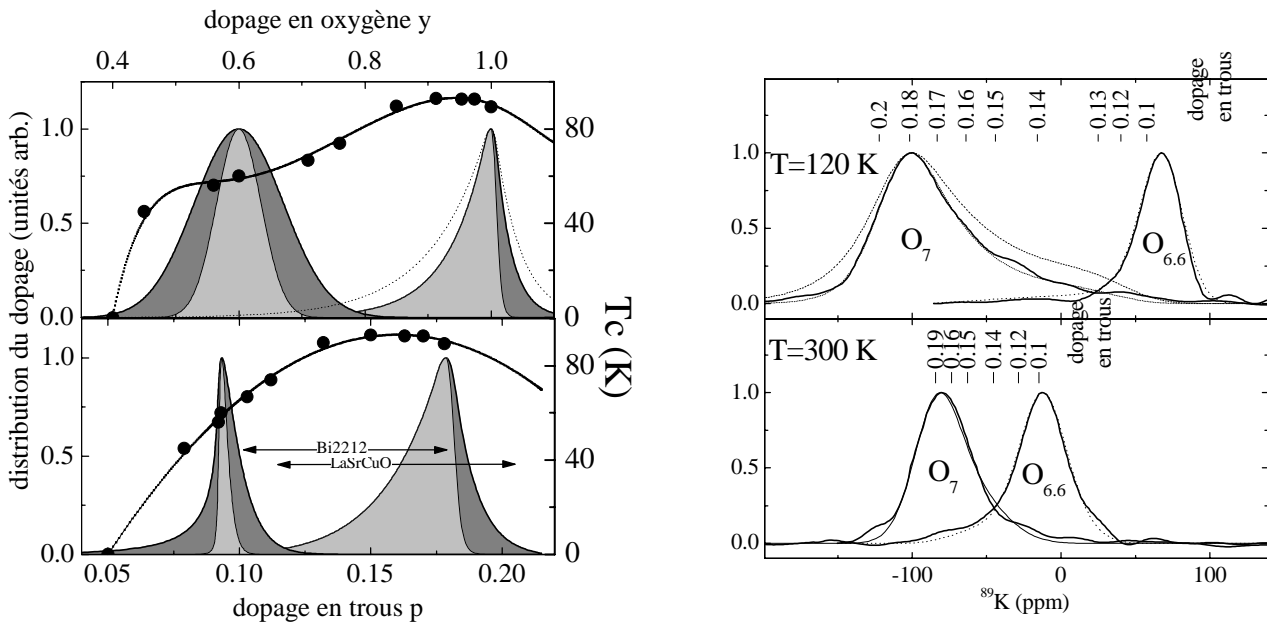


fig.I.19 : à gauche, distribution de dopage extraite de notre analyse des mesures par ^{89}Y RMN dans $YBaCuO_{6+y}$ sous-dopé et dopé optimum, superposé à la courbe de T_c . Dans la représentation en trous, on a représenté les largeurs des distributions mesurées par STM dans $Bi2212$ et par NQR dans $LaSrCuO$. A droite, les spectres RMN ayant permis cette analyse sont représentés à différentes températures et dopages, avec les ajustements correspondants. Pour montrer la sensibilité de la méthode, on a représenté en pointillé une distribution erronée à gauche et le spectre simulé à droite.

¹² Le noyau ^{89}Y se trouve entre deux couches CuO_2 dans $YBaCuO$, et se couple aux huit cuivres des deux plans qui sont à sa verticale. Il constitue donc une sonde équivalente à l' ^{17}O des plans mais présente l'avantage de ne pas avoir d'effets quadrupolaires car c'est un spin $1/2$.

donc possible dans ce cas de déduire la distribution de dopage au sein des plans CuO_2 du spectre RMN au sein de l'échantillon étudié. Une analyse qui tient compte des distributions éventuelles du couplage hyperfin et du décalage chimique a été menée (Bobroff, 2002). On en déduit une unique distribution de dopage qui permet de reproduire tous les spectres expérimentaux à toutes les températures, représentée sur la fig.19, avec des exemples d'ajustements correspondants. La représentation en fonction du nombre de trous permet une comparaison directe avec LaSrCuO et Bi2212 : aux deux dopages étudiés, le composé YBaCuO présente une inhomogénéité en dopage au moins 5 fois plus faible que LaSrCuO et Bi2212 . De plus, cette distribution constitue **une borne supérieure** à la distribution microscopique réelle. En effet, nos mesures sont réalisées sur des poudres de grande masse (1g) de taille de grain variable, et tout effet macroscopique tel qu'une oxydation non homogène entre grains ou au sein d'un grain entre ses bords et son cœur induira des distributions supplémentaires de dopage que nous tenons également en compte dans notre analyse. Ainsi, le contre-exemple d' YBaCuO montre que **l'inhomogénéité statique de dopage n'est pas générique à la physique des plans CuO_2** . Par contre, nous ne pouvons exclure des inhomogénéités dynamiques avec un temps de vie plus faible que la milliseconde.

Les mesures par RMN de ^{17}O dans YBaCuO présentent le même type de spectres et mènent à la même distribution de dopage. Nous avons effectué des mesures semblables de la largeur de raie ^{17}O dans le composé Hg1201 et le composé Tl2201 , dont des valeurs typiques sont reportées sur le tableau 4. Si l'on suppose une proportionnalité entre cette largeur et la distribution de dopage, on peut évaluer la distribution attendue pour ces composés ce que nous proposons sur le même tableau. Cette approximation est très grossière mais le lien relativement linéaire entre T_c et $^{17}\text{K}(300\text{K})$ dans ces différents matériaux rend cette analyse raisonnable. Du fait que certaines mesures ont été faites sur des poudres non alignées, cette estimation donne à nouveau une borne supérieure de la réalité.

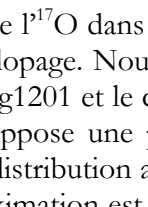
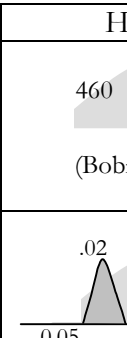
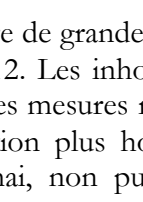
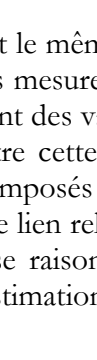
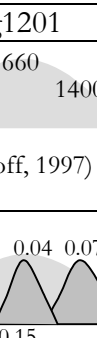
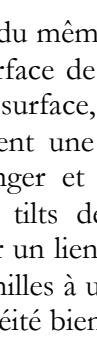
	YBaCuO	Hg1201	Tl2201
largeur de la transition centrale de la raie RMN ^{17}O à 300K en ppm	 (Bobroff, non publié)	 (Bobroff, 1997)	 (Kambe, 1993) (Ouazi, non publié)
borne supérieure approximative de la distribution de dopage associé			

tableau 4 : évaluation des distributions de dopage dans différents composés d'après la RMN

Les distributions mesurées dans Hg1201 et Tl2201 sont du même ordre de grandeur que dans YBaCuO et bien plus faibles que dans LaSrCuO et en surface de Bi2212 . Les inhomogénéités dans Bi2212 pourraient être justement dues à des effets de surface, car des mesures récentes par ^{17}O RMN dans des monocristaux Bi2212 massifs montrent une situation plus homogène et proche d' YBaCuO , en terme de largeurs de raie (P. Singer et T. Imai, non publié). Dans LaSrCuO , ces inhomogénéités pourraient être liées aux tilts des octaèdres d'oxygènes qui modèleraient les propriétés des plans. Il est tentant d'établir un lien entre la forte inhomogénéité observée dans LaSrCuO et sa faible T_c , par rapport aux familles à une couche Hg1201 et Tl2201 qui présentent une T_c deux fois plus élevée et une homogénéité bien meilleure.

L'homogénéité observée dans YBaCuO est liée aux chaînes : lorsqu'elles sont vides ou remplies aux deux tiers ($x=0.66$), l'introduction d'oxygènes supplémentaires n'induit pas de dopage par transfert de charge, car ces oxygènes sont neutralisés par les Cu^+ libres. Il n'y a donc pas de variation des propriétés des plans même pour une certaine distribution de l'oxydation, ce

qui se manifeste par des plateaux de T_c ou de T_N en fonction de x à ces concentrations. A x=1, les chaînes sont pleines, et on ne peut pas introduire d'oxygène supplémentaire. Dans ces trois cas, la présence des chaînes permet donc aux plans des YBaCuO d'être plus homogènes que pour d'autres types de réservoirs. Ces propriétés ont été particulièrement étudiées et mises à profit dans le groupe de W.N. Hardy et R. Liang (UBC).

En résumé, le composé YBaCuO semble donc homogène, à son échelle de temps propre; il n'y apparaît pas de phases ordonnées de type « stripes » à l'échelle de temps de la RMN : ce composé est donc adapté à des études RMN comme celles que nous ferons par la suite.

G. Quelques propositions théoriques

De nombreux modèles tentent de prédire les propriétés anormales des cuprates, mais aucun n'a, à ce jour, pu proposer une explication claire et cohérente de l'ensemble du diagramme de phase. La difficulté essentielle vient du point de départ microscopique, le modèle Hubbard à deux dimensions. A nouveau, c'est donc la présence des corrélations électroniques fortes qui rend le problème difficile. Nous rappellerons dans cette partie brièvement quelques unes des très nombreuses propositions théoriques faites au cours de ces quinze dernières années pour expliquer le comportement des cuprates.

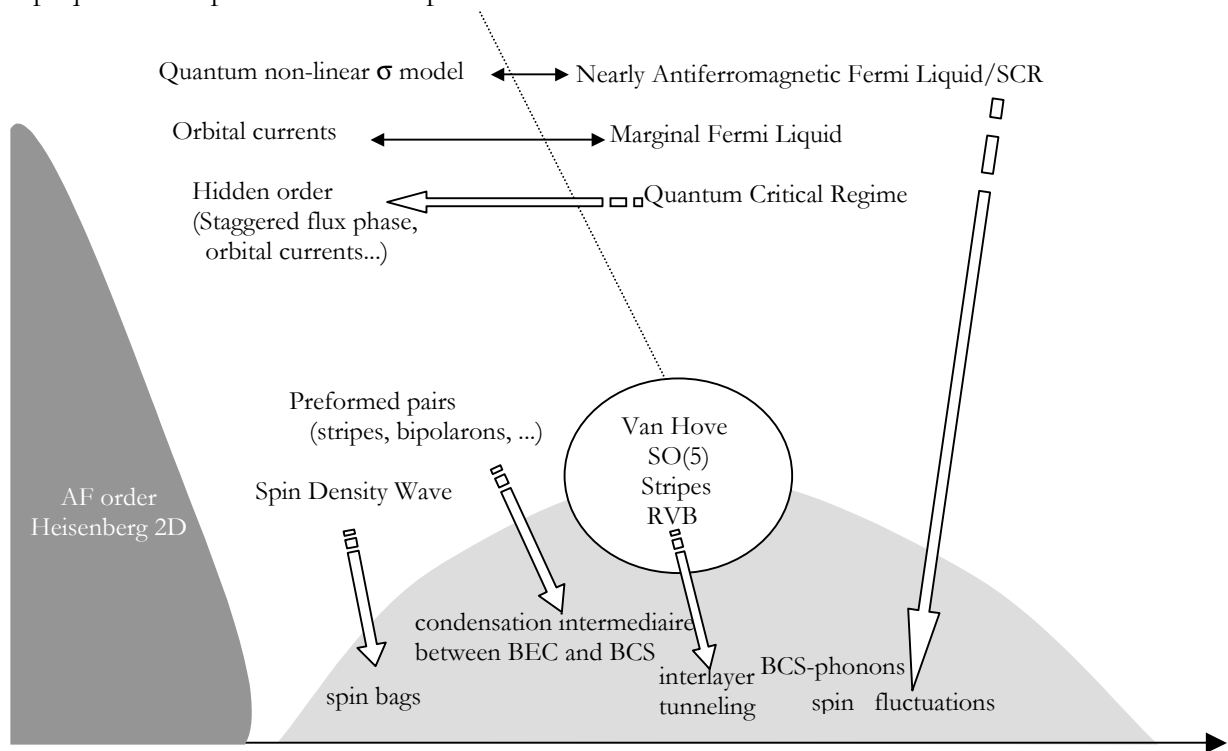


fig.1.20 : quelques modèles théoriques et leur domaine d'application (nommés en anglais pour une comparaison plus facile avec la littérature). Une flèche fine liant deux modèles indique que ce sont les mêmes auteurs qui les proposent. Une flèche blanche épaisse indique qu'un modèle en implique un autre (la réciproque n'est pas nécessaire). Les modèles dans le rond blanc s'appliquent à l'ensemble du diagramme de phase.

Les différents auteurs de ces propositions mettent chacun en avant les expériences que leurs modèles parviennent à prédire. A l'inverse, ils évitent en général d'énumérer les points où ces modèles échouent, et aucune revue exhaustive n'existe, à notre connaissance, qui fasse ce travail

critique. A leur décharge, il faut reconnaître que les cuprates ont été plus étudié que tous les autres matériaux, et donc qu'il existe une incroyable quantité de résultats qui constituent un faisceau de contraintes extrêmement vaste pour tout modèle : valeur élevée de T_C , symétrie d du paramètre d'ordre, fortes corrélations électroniques, pseudogap, transport et magnétisme anormaux, lois d'échelle de type critiques quantiques, etc. Pour démontrer que le domaine est encore très ouvert, nous essayerons juste de proposer pour chaque modèle une « faiblesse », c'est à dire un exemple de résultat expérimental qui manque pour que le modèle soit validé, ou qui contredit le modèle.

Pour clarifier cette discussion, la fig.20 rappelle les différents modèles et leur domaine de validité.

1. Modèle BCS-phonons

Certains auteurs proposent d'expliquer la supraconductivité dans un cadre de type BCS avec un mécanisme d'appariement électrons-phonons, comme dans les supraconducteurs conventionnels. Dans ce cadre, les modes de phonons pourraient présenter des caractères spécifiques : respiration des oxygènes apicaux, modes de type polarons ou bipolarons (c'est à dire une déformation locale autour d'une charge qui piège la charge), liens avec les singularités de Van Hove, etc (Markiewicz, 1996 ; Conférences phonons, 1992, 1996).

Faiblesses : l'effet isotopique qui démontre habituellement ce couplage est inexistant dans les cuprates non seulement pour T_C mais aussi pour la ligne de pseudogap T^* comme le montrent des expériences de RMN. Il est de plus difficile d'expliquer les variations du taux de diffusion τ au passage de T_C mesuré par Bonn dans ce cadre. Il est difficile de comprendre la chute de T_C avec le dopage dans la partie surdopée, et l'aspect générique du diagramme de phase en passant d'une structure cuprate à une autre. Enfin, les phonons mènent habituellement à une supraconductivité de symétries, ce qui n'est pas le cas ici.

2. Modèles en couplage faible

Une catégorie de modèles suppose que pour un dopage suffisant, l'effet de la répulsion coulombienne U peut être traité en couplage faible, dans une limite où U est plus petit que la largeur de bande. Le système a les caractéristiques d'un liquide de Fermi modifié par les corrélations ou d'autres spécificités liées à la surface de Fermi.

Modèles NAFL et SCR

D. Pines et ses collaborateurs ont proposé que les fluctuations antiferromagnétiques de spin pouvaient expliquer les propriétés particulières des cuprates dans un modèle dit « liquide de Fermi presque antiferromagnétique » (noté NAFL) (Millis, 1990). Une description phénoménologique des fluctuations dans l'état normal dopé optimum est postulée via une susceptibilité magnétique de type RPA qui fait apparaître explicitement des corrélations AF entre sites Cu sous la forme :

$$\chi(q, \omega) = \frac{\bar{\chi}_0}{1 - i \frac{\omega}{\Gamma_{FL}}} + \frac{\bar{\chi}_0 \sqrt{\beta} \xi^2}{1 + (\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{AF})^2 \xi^2 - i \frac{\omega}{\omega_{sf}}}$$

Le premier terme décrit un liquide de Fermi sans corrélations, de largeur de bande Γ_{FL} , et permet de décrire notamment la susceptibilité en $q=0$ responsable du T_1 et du décalage K vus par RMN de l'oxygène et de l'yttrium. Le second terme décrit les corrélations AF autour du vecteur d'onde \mathbf{Q}_{AF} , de portée ξ , d'énergie de fluctuation ω_{sf} , qui justifie les mesures par RMN du Cu et

de neutrons¹³. Les propriétés de transport sont aussi interprétées en termes de fluctuations de spin, en supposant que l'interaction effective entre quasiparticules a la même forme que $\chi(q, \omega)$ (Stojkovic, 1997 et ref. dedans). Il existe alors deux portions différentes dans la surface de Fermi responsables des deux temps de vie qu'on détecte en résistivité et en effet Hall : les zones que l'on peut emboîter par une translation de Q_{AF} (« hot spots ») et les autres (« cold spots »). A nouveau, un ajustement des expériences permet de déduire phénoménologiquement les temps de vie correspondant à ces zones.

Ce type de modèles mène à une supraconductivité de type d médiée par les fluctuations AF (Scalapino, 1995). Un modèle proposé par T. Moriya interprète de façon analogue l'état normal en terme de fluctuations AF dans un métal 2D, par extension du modèle SCR de renormalisation self-consistante développée dans les métaux presque ferro ou antiferromagnétiques (Moriya, 1994, 2003). Une correspondance entre les susceptibilités proposées par ce modèle et celui de Pines est d'ailleurs possible (Berthier, 1996).

Une faiblesse : ces modèles presque antiferromagnétiques ne justifient pas l'apparition d'un pseudogap. De plus, les propriétés de transport universelles parmi les cuprates sont alors fortement liées à la forme de la surface de Fermi, qui change pourtant de façon appréciable parmi les cuprates.

Modèles Singularité de Van Hove

Près du dopage optimum, une singularité de Van Hove apparaît près du niveau de Fermi. Cette spécificité a probablement des effets importants sur l'ensemble des théories décrites, au moins en couplage faible (Markiewicz, 1996). La singularité de Van Hove peut permettre d'augmenter la T_c et peut empêcher le système d'aller vers d'autres ordres concurrents à basse température. Plusieurs études vont au delà de ce constat et proposent que la singularité de Van Hove est à l'origine des propriétés anormales des cuprates, leur supraconductivité et le pseudogap.

Une faiblesse : les scénarios se basant uniquement sur la singularité de Van Hove ne prennent pas en compte les fortes corrélations électroniques. De plus, on attendrait un pic marqué dans la susceptibilité magnétique à basse température qui ne semble pas présent. Enfin, ces effets devraient dépendre fortement de la forme de la surface de Fermi qui varie d'un cuprate à l'autre, alors que la plus part des autres propriétés sont les mêmes dans tous les cuprates, en particulier le diagramme de phase.

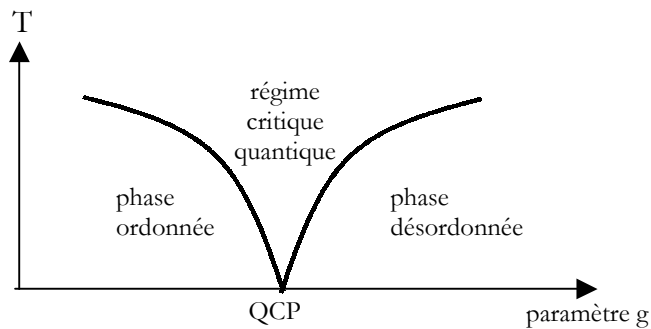
Modèles avec Nesting (dont spin bag)

Une autre spécificité de la surface de Fermi a probablement un rôle important : l'emboîtement possible (nesting) le long des diagonales, à un vecteur proche de (π, π) . Ce même effet pourrait provoquer les chutes observées dans les différentes fonctions de réponse dans la phase de pseudogap (Miyake, 1994). Il pourrait être lié à des fluctuations de spin antiferromagnétiques, car le vecteur d'emboîtement est proche du vecteur d'onde antiferromagnétique (π, π) . Schrieffer a proposé que ce nesting induise une onde de densité de spin commensurable antiferromagnétique dans l'état très sous-dopé (Schrieffer, 1988). Un trou introduit dans cet état créerait autour de lui une distorsion locale de l'onde, une sorte de sac antiferromagnétique, un « spin bag », de façon analogue à une charge et son polaron. Dans cette image, deux trous habillés de leurs « spin bags » ont intérêt à s'apparier, d'où un mécanisme menant à la supraconductivité.

Une faiblesse : là encore, le nesting dépend trop de la forme de la surface de Fermi pour pouvoir expliquer à lui seul l'aspect générique du diagramme de phase parmi des cuprates ayant des surfaces de Fermi différentes.

¹³ De nombreuses notations équivalentes ont pu être utilisées, dont voici quelques unes : $\alpha = \bar{\chi}_0 \sqrt{\beta}$, $\chi_Q = \alpha \xi^2$, $\omega_{sf} = \Gamma_{AF} / \sqrt{\beta} \pi \xi^2$ et dans certains cas, il est implicitement supposé que $\omega_{sf} = \xi^{-z}$ avec $z=1$ ou 2

3. Modèles liés à la présence de points critiques



Une transition critique quantique est l'équivalent d'une transition de phase thermodynamique où la température est remplacée par un autre paramètre. Il peut y avoir dans ce cas transition de phase à température nulle, au passage d'un point critique quantique (« Quantum Critical Point » noté QCP). Si l'on introduit l'effet de la température, il peut apparaître deux ou trois phases

différentes comme le montre le schéma ci-dessus. Un exemple simple est une chaîne de spins Ising sous l'effet d'un champ transverse (Sachdev, 2000). Le régime critique quantique qui peut apparaître présente comme seule échelle d'énergie la température. Ce type de régime a pu être mis en évidence clairement dans des systèmes de fermions lourds (Edelstein, 2003).

L'état dopé optimum des cuprates présente aussi des caractéristiques propres à ce régime : lois d'échelle pour la dynamique de spin, la résistivité, et la self-énergie. La ligne de pseudogap ou bien la ligne de transition AF pourraient être identifiées à la transition de gauche sur le diagramme de phase. Dans ce cadre, ce pseudogap n'est pas le gap supraconducteur et il n'existe pas de paires préformées dans cette phase. Plusieurs auteurs supposent qu'il existe un QCP caché dans la phase supraconductrice, près du dopage optimum. Certains arguments expérimentaux, notamment des mesures de chaleur spécifique, plaident pour l'existence d'un tel point (Tallon, 2001). De plus, la résistivité semble être linéaire jusqu'à de basses températures sous l'application d'un fort champ, ce qui suggère la survie près du dopage optimum du régime critique quantique. Le modèle de liquide de Fermi marginal ci-après relève de cette approche (Varma, 1997). D'autres modèles utilisent également cette description pour comprendre les différentes phases du diagramme de phase (Vojta, 2000, Chakravarty, 2001). Ces modèles impliquent tous une nécessaire brisure de symétrie au passage du QCP, et une symétrie plus basse dans la phase ordonnée de pseudogap, vers par exemple une phase à plaquettes de flux ou à courants orbitaux comme nous les décrivons plus loin.

Une faiblesse : aucun signe clair d'une seconde ligne de transition n'a été observé dans la zone surdopée pour l'instant. Dans la zone sous-dopée, la brisure de symétrie associée à la ligne de pseudogap n'a pas été clairement mise en évidence, bien que de récentes expériences d'ARPES débattues suggèrent cette brisure (Kaminski, 2002). Le pseudogap semble plutôt se manifester comme un crossover que comme une véritable transition de phase. De plus, le lien entre le dopage et le paramètre critique g n'est pas clarifié.

Marginal Fermi Liquids

C. Varma propose dans ce cadre un modèle de « liquide de Fermi marginal » (MFL) pour expliquer les propriétés anormales de diffusion observées dans l'état normal (Varma, 1989, 1995). Dans ce modèle, la température constitue la seule échelle d'énergie pertinente. Pour forcer la résistivité à être linéaire en température, la self énergie est réécrite phénoménologiquement telle que sa partie imaginaire soit proportionnelle au maximum entre ω et T . Dans ce cas, il n'existe pas de vraie quasiparticule au sens de Landau puisqu'il y a divergence du poids de quasiparticule Z avec T ou ω . Mais cette divergence étant seulement logarithmique, le cadre de liquide de Fermi est plus ou moins préservé. Cette approche peut trouver une justification microscopique dans la forte interaction coulombienne à la fois sur Cu et entre ions (Varma, 1995). Elle permet de

rendre compte des différentes lois d'échelle (T_c , ρ , Σ obtenu par ARPES, χ'' obtenue par neutrons).

Une faiblesse : ce modèle ne suppose aucune dépendance en q des fonctions de réponses, donc il ne justifie pas la présence de corrélations magnétiques, et les différences observées entre les temps de relaxation du cuivre et de l'oxygène. Zimanyi et Bedell ont cependant essayé d'intégrer à nouveau phénoménologiquement des fluctuations antiferromagnétiques au cadre original de MFL (Zimanyi, 1993).

Une fois admise l'existence d'un point critique, reste à déterminer la nature de la phase de plus basse symétrie, dite « ordonnée ». Voici quelques unes des propositions microscopiques qui ont été faites pour décrire cette phase.

Modèle Orbital Currents

C.M. Varma propose dans la phase pseudogap un modèle microscopique où apparaîtraient, au sein des plans CuO_2 , des courants orbitaux (Varma, 1997, 1999). Ce modèle ne fait pas appel au caractère fortement corrélé des plans CuO_2 mais plutôt au fait que les énergies d'ionisation des Cu et des O sont proches, qu'il peut ainsi exister des fluctuations ioniques qui mènent à des boucles de courant. De tels courants brisent l'invariance par renversement du temps et la symétrie de rotation des plans CuO_2 et expliquent l'apparition du pseudogap qui constitue alors une forme de transition de phase.

Une faiblesse : ces courants n'ont pas été mis en évidence, car leurs effets s'annulent en général par symétrie quelque soit la sonde utilisée. Certains résultats d'ARPES, encore sujets à débat, semblent cependant prouver l'existence de la brisure de symétrie correspondante (Kaminski, 2002).

Modèle Staggered Flux Phase

A partir d'un traitement en couplage fort, il a été proposé que des courants orbitaux alternés cette fois de plan à plan et non plus au sein d'un plan pourraient expliquer les propriétés de la phase de pseudogap (Affleck, 1988; Wen, 1996). Ce modèle est aussi appelé, de par sa symétrie, onde de densité d .

Une faiblesse : les champs magnétiques induits par ces courants orbitaux devraient être détectés par des sondes locales comme la μSR ce qui n'est pas le cas.

Autres Modèles de type "Hidden order"

Les modèles que nous venons d'évoquer suggèrent l'existence d'un ordre caché dans la phase pseudogap, le pseudogap correspondant à une transition de phase. De nombreux travaux proposent de même que, si il existe un QCP, la phase pseudogap ordonnée pourrait avoir différentes natures, en particulier celle d'une onde de densité de spin, à nouveau pour un couplage fort. La vraie transition de phase ne serait pas détectée à cause de désordre au sein des plans CuO_2 (Chakravarty, 2001).

Une faiblesse : nous montrerons plus loin qu'un grand taux d'impuretés peut être introduit dans ces plans, jusqu'à 6%, menant à un très fort désordre, une réduction de T_c à zéro, et cependant, la ligne de pseudogap n'est pas affectée. Le lien entre le pseudogap et la présence de désordre ne semble donc pas évident.

Modèles quantiques σ -non linéaires

Pour justifier de l'apparition du pseudogap et ses manifestations sur les différentes mesures par RMN de la susceptibilité magnétique, Sokol, Barzykin et Pines proposent que le pseudogap s'explique dans un modèle σ non linéaire quantique (Sokol, 1993 ; Barzykin, 1995). Le modèle σ

non linéaire décrit les différents états obtenus pour un hamiltonien de Heisenberg à deux dimensions (Chakravarty, 1989). Il s'agit donc aussi d'une approche en couplage fort. Si on note ρ_s la rigidité de phase (« spin stiffness¹⁴»), il existe deux régimes possibles qui entourent l'état antiferromagnétique : quand $T_N < T < 2\rho_s$, les corrélations varient selon $\xi \sim \exp(2\pi\rho_s/T)/(1+\pi\rho_s T)$ comme dans un régime classique à l'approche de la transition de phase, mais les fluctuations quantiques renormalisent ρ_s et la vitesse des ondes de spin. A plus haute température, quand $T > 2\rho_s$, un régime critique quantique où la seule échelle pertinente est la température apparaît et $\xi \sim 1/T$. Dans le cadre des cuprates, Pines et al. suggèrent que l'état sous-dopé à proximité de l'état antiferromagnétique puisse être décrit, du moins haute température, par un tel régime critique quantique. Dans ce cas, les fluctuations dynamiques de spin et la longueur de corrélation sont liées par $\omega_{sf} \sim \xi^{-z}$ où $z=1$ (au lieu de $z=2$ dans le régime dopé optimum décrit par NAFL). Ce régime se transformerait en régime quantique désordonné à basse température. Ce modèle mènerait donc à deux phases de pseudogap selon la température. Bien que ce modèle soit également lié à la présence d'un QCP, ce QCP n'est pas cette fois-ci à dopage optimal mais à la frontière avec l'antiferromagnétisme dans la zone sous-dopée.

Une faiblesse: ces modèles sont gouvernés par des analyses poussées d'expériences de dynamique qui montrent certaines faiblesses (Goto, 2002). De plus, les lois d'échelles universelles sont plutôt observée à dopage optimum et non dans la phase de pseudogap pour les autres propriétés du système. Enfin, en dehors des mesures de dynamique de RMN, il n'est pas clair qu'on puisse réellement distinguer deux lignes de pseudogap distinguant le régime critique et désordonné.

Modèle SO(5)

Dans ce modèle, les différentes phases observées et les points critiques correspondants sont interprétés dans un cadre unifié (Zhang, 1997). Dans une approche σ -non linéaire, un seul paramètre d'ordre dit « superspin » décrirait à la fois le magnétisme et la supraconductivité. Des considérations de symétrie permettent de prédire les modes de Goldstone (modes collectifs) correspondants. Ce modèle permettrait de décrire également les échelles de spin.

Une faiblesse: Ce modèle est spécifiquement adapté pour prévoir la résonance des neutrons. Cependant, il mène à une résonance proportionnelle au dopage, alors qu'on observe qu'elle est proportionnelle à T_C .

4. Modèles en couplage fort

Une catégorie de modèles traite le problème des cuprates dans la limite d'un couplage fort. L'Hamiltonien de Hubbard ou sa simplification en modèle t-J sont en général les ingrédients de départ de ces modèles.

Modèle RVB

Anderson a, dès 1987, proposé qu'un isolant de Mott peut mener à un état original, dit Resonating Valence Bond, dans la limite où U et le couplage AF sont très grands (Anderson, 1987). Dans ce cas, une méthode dite de « bosons esclaves » permet de montrer que les fortes fluctuations quantiques liées à la basse dimension et à la valeur $1/2$ des spins en jeu favorisent l'existence d'un liquide de spin formé de paires de

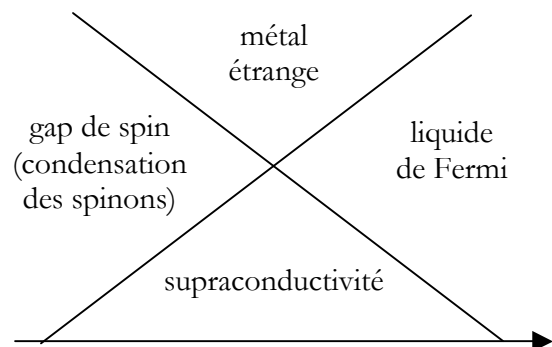


fig.1.21 : diagramme de phase en champ moyen d'un modèle RVB

¹⁴ La « spin stiffness » est liée au changement d'énergie provoqué par un petit twist statique dans la direction des spins réalisé à la frontière d'un système ordonné ou presque.

spin appariées en singulet. Ces paires peuvent se former de très nombreuses façons à cause de la géométrie des plans CuO_2 . L'état RVB est une superposition quantique de ces différentes configurations singulets. Cet état n'existe pas dans le composé isolant, qui est antiferromagnétique, mais pourrait décrire la situation en présence de dopage. Dans ce cas, il y a séparation entre les degrés de liberté de spin et de charge de l'électron (nommés spinons et holons). Cette séparation expliquerait par exemple le fait que deux temps de diffusion semblent nécessaire pour décrire l'effet d'impuretés sur l'effet Hall (Anderson, 1991) : l'un pour les holons, l'autre pour les spinons. Le diagramme de phase des cuprates est alors réinterprété selon la fig.21. Le pseudogap serait donc une signature d'un gap de spin. Des calculs de type Monte Carlo permettent de prédire certains des comportements observés. De plus, l'introduction d'un champ de jauge liant les spinons et les holons permet de justifier par exemple la linéarité de $\rho(T)$, le volume de la surface de Fermi, etc. (N. Nagaosa, 1990).

Une faiblesse: aucune expérience n'a pu mettre en évidence directement une séparation du spin et de la charge, certaines expériences tendant même à prouver l'inverse (Bonn, 2001).

Interlayer Tunneling Pairing

Dans une variante de ce scénario, Anderson propose que la supraconductivité soit reliée à un effet tunnel des électrons perpendiculairement aux plans, qui se reforment alors en tant que vraies quasiparticules avec charge et spin seulement dans l'état supraconducteur (Anderson, 1997).

Une faiblesse: il a été montré que l'énergie fournie par ce mécanisme pour la condensation supraconductrice est dix fois trop faible, dans le cas d'un composé à une couche $\text{Tl}_2\text{201}$ (Tsvetkov, 1998).

Modèle Staggered Flux Phase, σ -non linéaires, courants orbitaux

Ces modèles en couplage fort ont été déjà traité dans la partie concernant les régimes critiques quantiques.

Stripes

Dans un scénario de « stripes », le système devient inhomogène et il y a formation de rubans contenant des trous, séparées par des zones isolantes antiferromagnétiques (pour une revue, Carlson 2002). Dans un processus tunnel d'une charge qui sauterait d'une corde vers une autre corde, la zone isolante par sa nature antiferromagnétique n'autorise que le passage de paires de trous et non de trous individuels (Emery, 1997). Ainsi, l'effet tunnel ne peut être que de type Josephson, comme cela serait le cas entre deux supraconducteurs séparés par un isolant, d'où l'apparition des paires et de la supraconductivité. Les stripes permettraient également d'expliquer la phase de pseudogap, dans une image de paires préformées toujours suivant le même mécanisme Josephson (voir ci-après).

Une faiblesse: il n'est pas prouvé que les stripes existent dans l'ensemble des cuprates, en particulier dans ceux qui présentent les plus hautes T_c . De fait, il n'est pas clair, d'après les mesures effectuées, que, même si elles existent, les stripes oeuvrent pour ou contre la supraconductivité.

5. Modèles de paires préformées

Une famille de pensée suppose que le pseudogap signale un pré-appariement des porteurs en paires de Cooper. La température d'appariement n'est en effet pas nécessairement égale à T_c . Dans les cuprates, la faible valeur de la longueur de cohérence ξ et de la fréquence de Plasma ω_p , suggèrent que ces deux températures peuvent différer. Le pseudogap serait ainsi lié à de fortes fluctuations du paramètre d'ordre supraconducteur, et signifierait seulement l'apparition d'une

amplitude non nulle du paramètre d'ordre. La condensation à T_C est alors intermédiaire entre Bose-Einstein et BCS et signale la cohérence de phase de ce paramètre d'ordre (Uemura, 1989 ; Emery, 1995 ; Geshkenbein, 1997 & ref. therein). Des mesures de μ SR ont permis de montrer que la densité superfluide n_s évolue proportionnellement à T_C dans la zone sous-dopée selon une loi universelle pour l'ensemble des cuprates (Uemura, 1989). Le fait que n_s gouverne T_C plutôt que le gap s'inscrit à nouveau dans cette image de paires préformées. Ce modèle s'appuie sur le fait également que le gap supraconducteur semble survivre dans l'état pseudogap, accompagné d'effet Nernst.

Dans ce contexte, la « pré-formation » des paires de Cooper peut avoir différentes origines microscopiques : des stripes comme nous l'avons déjà évoqué, ou des bipolarons, c'est à dire une déformation locale de la structure qui favorisent l'appariement d'électrons, une forme de couplage electrons-phonons localisée dans l'espace (Alexandrov, 1994). D'autres mécanismes plus standards pourraient aussi mener à la pré-formation de ces paires.

Une faiblesse : dans le cas des bipolarons, il n'apparaît pas de lien évident avec les propriétés magnétiques des cuprates. De plus, les effets sur la conductivité optique attendus dans ce cadre ne sont pas observés dans les cuprates (effets de Franck Condon).

H. Questions ouvertes

Au terme de cet exposé introductif, le nombre de questions ouvertes est presque aussi grand que le nombre de propriétés exposées. Le mécanisme d'appariement n'est pas encore élucidé. La nature des porteurs dans l'état métallique étrange n'est pas établie. L'origine du pseudogap n'est pas claire. Et chaque modèle théorique présente des faiblesses.

Dans notre cas, la question qui mérite d'être posée serait plutôt : existe-t-il des expériences qui n'auraient pas encore été réalisées qui aideraient à clarifier au moins une partie du problème ? Nous proposons ici quelques questions fondamentales et le type d'expériences qui permettrait d'y répondre, sans que cette liste soit évidemment exhaustive.

Le diagramme de phase :

- qu'est-ce qui fait la différence de T_C à dopage optimum entre différents composés ayant un même nombre de plans CuO_2 par maille ?
→ *mesures permettant de sonder la présence de désordre et son influence sur T_C*
- y a-t-il une autre ligne dans la partie surdopée intermédiaire ?
→ *études systématiques en faisant varier finement le dopage dans cette zone mesures permettant de sonder la présence de désordre et son influence sur T_C*
- y a-t-il un point critique quantique « caché » derrière l'état supraconducteur ?
→ *détruire la supraconductivité par ajout d'impuretés, par champ magnétique, ou autre*

L'état supraconducteur :

- quel est le mécanisme d'appariement à l'origine de la formation des paires de Cooper ?
- y a-t-il un mécanisme différent qui opère dans le sous-dopé et le surdopé et qu'est-ce qui fait la forme du dôme ?
→ *mesures locales du gap, des corrélations, des quasiparticules, et des autres caractéristiques de l'état supraconducteur en fonction du dopage, du sous-dopé au très surdopé - effet de paramètres extérieurs sur T_C en fonction du dopage)*

Le régime pseudogap :

- établir microscopiquement si certains des états proposés (courants orbitaux, onde de densité d , séparation spin-charge, stripes...) existent.
→ *sondes locales en particulier, mais aussi neutrons, ARPES, ...*
- mieux comprendre les changements observés au passage de la ligne de pseudogap.
→ *évolution des corrélations électroniques (RMN, neutrons), évolution de la symétrie du système (ARPES,..)*
- existence et rôle des inhomogénéités ou stripes : mesurer si elles existent dans tous les cuprates, et si elles s'opposent ou non à la supraconductivité.
→ *neutrons, sondes locales, mesures de bruit.*

Le régime métal étrange :

- nature des porteurs : a-t-on des quasiparticules bien définies ?
→ *ARPES*
- pourquoi T_c est-elle optimale dans ce régime ?

Le régime surdopé intermédiaire :

- existe-t-il une autre ligne (voir plus haut) ?
- les corrélations subsistent-elles ?
→ *RMN, neutrons*

Quelques progrès techniques qui permettraient de nouvelles investigations :

- synthèse de matériaux : obtention de grands monocristaux pour toutes les familles de composés, contrôle de la valeur et de l'homogénéité du dopage, contrôle du désordre (structural, magnétique, etc.).
- ARPES et STM résolus en spin
- STM pour de larges gammes de températures, et à l'échelle atomique pour d'autres composés que les Bismuths
- sensibilité en neutrons
- accéder à des champs magnétiques encore plus intenses statiques et pas seulement pulsés pour réduire T_c à zéro dans tous les cuprates et observer les propriétés correspondantes
- RMN : développer l'usage des champs intenses, mesures sur de plus petites quantités d'échantillons, ou même en surface.
- théorie : amélioration des techniques de calculs numériques, progrès sur l'introduction des corrélations dans les techniques de calculs de bandes.

Nous essayerons, à la fin de notre exposé, de montrer en quoi nos mesures ont pu éventuellement aider à répondre à certaines de ces questions.

II. Impuretés non magnétiques dans les cuprates

Nous avons analysé dans la première partie de ce mémoire l'effet d'une impureté non magnétique dans un système isolant. L'effet d'une impureté magnétique dans un métal est rappelé dans l'annexe A. Ici, nous présentons les effets principaux des impuretés non magnétiques dans le cas intermédiaire des cuprates.

A. Quelles impuretés non magnétiques ?

Comme dans les systèmes de basse dimension présentés dans la première partie, les impuretés non magnétiques sont ici des atomes d'ions non magnétiques introduits par substitution dans la structure des cuprates. Pour des raisons de rayons ioniques et de valences, le choix est restreint dans les cuprates. En particulier, nous cherchons dans le cadre de cette étude à étudier l'effet d'impuretés dans les plans CuO_2 . Jusqu'à présent, seules les impuretés non magnétiques Zn^{2+} , Al^{3+} et Li^+ ont pu être substituées au moins en partie en site Cu^{2+} des plans CuO_2 (pour le cas du Li : Sauv, 1996 ; Nicolas-Francillon, 1998 ; Maury, 1998).

Ces impuretés ayant des valences différentes, comparer leur effet permettra de décider si nos observations sont induites par un effet de spin et/ou de charge. De plus, le Li présente un avantage technique car il est possible de faire des mesures de RMN du noyau Li lui-même.

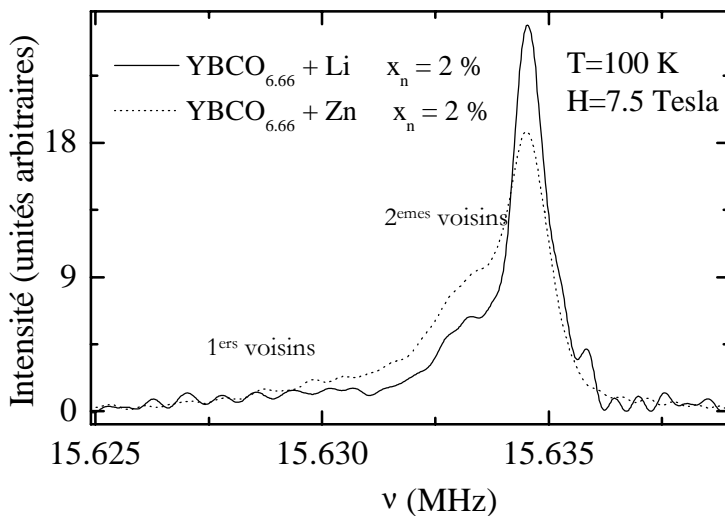


fig.II.1 : comparaison par ^{89}Y RMN de l'effet du Zn et du Li : pour une même concentration nominale x_n , le Zn induit des satellites plus intenses, ce qui prouve qu'il y a plus de Zn dans les plans que de Li.

Pour évaluer la concentration réellement substituée dans les plans au cours de la synthèse, une sonde locale est nécessaire étant données les faibles concentrations en jeu (typiquement de l'ordre du %). Dans notre étude du composé YBaCuO substitué avec des impuretés Zn et Li, la RMN du noyau ^{89}Y dans l'état sous-dopé permet cette évaluation. En effet, comme nous le montrerons plus loin, le spectre fait apparaître des raies caractéristique des ^{89}Y premiers et seconds voisins de l'impureté et des quatre seconds voisins, comme le montre la fig.1.

Une mesure de l'aire de ces satellites permet de dénombrer les impuretés effectivement substituées dans les plans seulement. Le Zn^{2+} se substitue complètement dans les plans (Mahajan, 1994), alors que le Li^+ se substitue partiellement, tel que pour une concentration nominale x_n , la concentration réelle dans les plans x_p est $x_p = 0.58 \pm 0.1 x_{\text{nominale}}$, comme le confirme la fig.1 (Bobroff, 1999). Le reste du Li peut soit avoir été perdu au moment de la synthèse, les quantités d'oxyde de Li utilisées étant très faibles et donc difficiles à quantifier, soit avoir été substitué dans une phase parasite, soit avoir été substitué dans un autre site de la maille, par exemple sur le Cu des chaînes. Puisque nous étudions seulement les effets des substitutions sur les plans CuO_2 , ces

autres Li auront à priori peu d'importance en limite diluée, et c'est bien la concentration x_p qui comptera dans la suite.

Outre ces impuretés atomiques, les lacunes de Cu peuvent également jouer le rôle de défauts non magnétiques. Lorsqu'un cuprate est irradié par des électrons d'énergie typique d'un MeV grâce à un accélérateur Van de Graaf, il apparaît des lacunes et des interstitiels de Cu et d'O en limite diluée de façon aléatoire et homogène dans la masse du composé (Legris, 1993, Rullier-Albenque 2000, 2001, 2003). Cette technique présente l'avantage de permettre de changer la quantité de défauts au sein d'un seul échantillon sans devoir refaire une synthèse. Les études en concentration sont donc plus propres dans ce cas. De plus, on peut introduire une plus grande quantité de défauts que dans le cas d'impuretés obtenues par substitution. Enfin, on peut introduire des défauts dans tous les cuprates sans être limités par la chimie de ces composés.

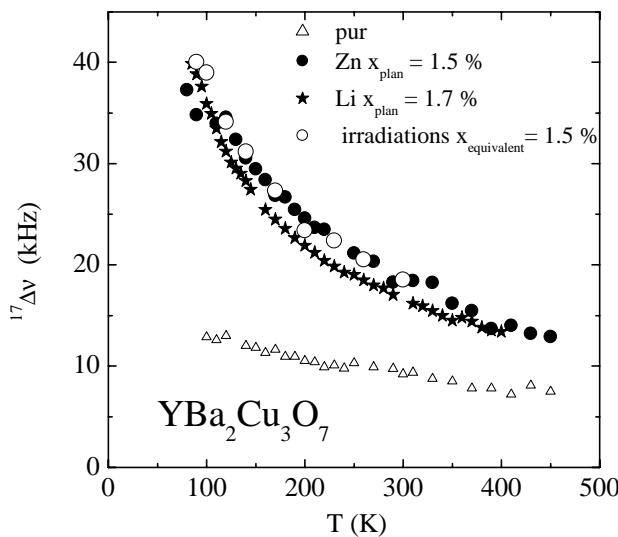


Fig.II.2 : élargissement de la raie RMN de l'oxygène des plans CuO_2 pour différents types de défauts : impuretés non magnétiques Zn^{2+} et Li^+ et lacunes et interstitiels introduits par irradiation d'électrons. Les différents défauts induisent un même élargissement de la raie, qui correspond à l'apparition d'une aimantation alternée similaire près du défaut.

n'est pas un facteur déterminant dans ce problème, et que seul le caractère non magnétique du défaut compte. Ces mesures montrent que *nous pouvons considérer les résultats obtenus pour une substitution par Li, Zn ou irradiation comme génériques du comportement d'une impureté non magnétique*¹⁵.

B. Effets sur les propriétés de transport dans l'état normal

Les mesures de *résistivité* montrent que la loi de Matthiessen est respectée : l'introduction d'impuretés augmente ρ d'un terme indépendant de la température, proportionnel à la concentration d'impureté, appelé *résistivité résiduelle* ρ_{res} . Ce terme est directement lié à la valeur du potentiel de diffusion de l'impureté. On caractérise cette diffusion par un déphasage δ correspondant au déphasage de la fonction d'onde électronique après diffusion par l'impureté. Ce déphasage δ tend vers 0 dans la limite de Born d'une faible diffusion et vers $\pi/2$ dans la limite

¹⁵ Une réserve s'impose : autant l'identité entre Zn et Li est prouvée aux différents dopages comme nous le montrerons plus loin, autant la situation est plus complexe pour les irradiations où une telle identité n'est établie qu'à dopage optimum.

Nous ne sommes pas parvenus à reproduire les mesures par ^{89}Y dans le composé sous-dopé dans ce cas, en particulier pour des problèmes de masse insuffisante pour la RMN. Cependant, nous avons pu mener des mesures par ^{17}O de l'effet des lacunes dans le composé dopé optimum YBCO_7 . Ces mesures montrent l'apparition d'un élargissement signature d'un effet induit sur lequel nous reviendrons plus loin. La fig.2 montre qu'une concentration identique de Zn, de Li ou de lacunes induit un élargissement identique. Cet élargissement est directement proportionnel au nombre de défaut et à leur nature magnétique. Ceci prouve qu'il y a identité de l'effet magnétique local induit par ces trois types d'impuretés à dopage optimal. A ce niveau préliminaire de la discussion, il apparaît déjà clairement que la charge

unitaire où la diffusion est maximale (Friedel, 1958). Il est difficile dans le cas des cuprates d'évaluer δ pour deux raisons. D'une part, l'apparition de la supraconductivité empêche de mesurer ρ_{res} à température nulle et oblige à une extrapolation depuis $T > T_C$. D'autre part, pour obtenir δ , il faut connaître la densité de porteurs métalliques par plan, quantité difficile à évaluer et qui n'a plus nécessairement de sens dans le régime pseudogap. Néanmoins, des estimations approximatives mènent à un déphasage plus proche de la limite unitaire que de la limite de Born : dans les sous-dopés, le déphasage atteint à peu près la limite unitaire dans le cas de défauts Zn ou de lacunes (Fukuzumi, 1996, Rullier-Albenque, 2000). A dopage optimal, ρ_{res} est de l'ordre de 1/3 de cette limite, et dans les surdopés, la valeur reste substantiellement élevée (Chien, 1991, Rullier-Albenque, 2000)¹⁶. Ainsi, les impuretés non magnétiques constituent des centres de diffusion très forts à tout dopage, contrairement à ce qu'on attendrait dans un métal, lorsque le niveau atomique de l'impureté est très différent de celui de la bande¹⁷. D'autre part, la pente de $\rho(T)$ n'est pas affectée par les défauts, ce qui suggère que le dopage des plans ne change pas. Ce résultat est confirmé par les mesures locales de RMN.

Des mesures *d'effet Hall* montrent que l'impureté affecte les valeurs et dépendances en température de $1/R_H$ (Chien, 1991). En particulier, la quantité $\cotg(\theta_{\text{Hall}})$, qui vaut σ_{xy}/σ_{xx} , varie en aT^2+bc où c est la concentration d'impuretés. Cela signifierait qu'il existerait deux temps de diffusion : l'un associé à la diffusion magnétique et l'autre à la diffusion de quasiparticules reflété par la résistivité. Ces deux temps seraient ainsi affectés tous deux par des impuretés influant sur le magnétisme (Anderson, 1991).

Des mesures de *pouvoir thermoélectrique* ont été effectuées par Tallon et al. (Tallon, 1995) dans YBaCuO substitué avec du Zn pour différents dopages. L'effet dû à l'ajout de Zn est assez faible. Ces mesures étant interprétées comme une bonne sonde du dopage en trous des plans, cela suggère à nouveau que les impuretés non magnétiques affectent peu le dopage.

Des mesures de *chaleur spécifique* ont été menées par J.W. Loram et al. (Loram, 1990) pour différentes concentrations en Zn et dopages par une technique différentielle astucieuse. Cependant, les auteurs ne parviennent à déduire l'effet dû au Zn que dans la zone supraconductrice. Au delà de T_C , l'effet des phonons devient dominant. Les phonons sont eux mêmes affectés par l'introduction de Zn. Il est donc difficile de déconvoluer l'effet du Zn sur la chaleur spécifique d'origine électronique de la chaleur spécifique totale.

C. Effets sur le condensat supraconducteur

1. Effets sur la température critique T_C

Dans un supraconducteur classique de type BCS, Abrikosov et Gork'ov ont montré dans l'approximation d'effets de diffusion faibles que l'introduction d'impuretés magnétiques détruit la température critique T_C du supraconducteur (pour une revue : B. Maple, 1973). Il s'agit d'un effet de brisure de la symétrie, lié au fait que la diffusion sur le spin de l'impureté magnétique renverse le spin d'un des deux électrons de la paire de Cooper, auparavant symétriques par renversement du temps. Lorsque la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur n'est pas isotrope, cet effet se produit pour tout type d'impureté, plus généralement tout type de diffusion (Balian, 1963 ; Gork'ov, 1984 ; Millis, 1988 ; Hirschfeld et Borkowski, 1986, 1988, 1992, 1994). L'effet d'une impureté non magnétique sur T_C constitue donc un test de la symétrie du gap supraconducteur, le

¹⁶ Il existe des différences dans la littérature selon qu'on utilise x ou $1-x$ pour le nombre de porteurs, mais Rullier-Albenque et al. démontrent clairement qu'il faut utiliser x , y compris dans les surdopés.

¹⁷ Par exemple le Zn dans le cuivre métallique induit un ρ_{res} 1000 fois plus faible que dans les cuprates .

« smoking gun » selon David Pines. Les fig.3 et 4 montrent en effet que dans les cuprates, une impureté non magnétique (Zn, Li ou lacune) induit une forte chute de T_c , plus importante même qu'une impureté magnétique comme le Ni. Ces résultats semblent donc qualitativement être en accord avec une symétrie anisotrope. Cependant, l'analyse des observations n'est pas aussi directe pour deux raisons.

D'une part, nous montrerons qu'une impureté non magnétique induit un magnétisme localisé dans son voisinage. Dans les années 90, alors que la symétrie du paramètre d'ordre n'était pas encore établie, un long débat a agité la communauté RMN pour décider si le magnétisme induit par le Zn pouvait suffire à expliquer la chute de T_c ou si il fallait justement invoquer une symétrie d (Walstedt, 1993 ; Mahajan, 1994 ; Williams, 1995 ; Ishida, 1996 ; Nachumi, 1996 ; Bernhard, 1996). Maintenant que la symétrie d est établie par de nombreuses autres techniques, ce débat n'est plus d'actualité. De plus, de récents travaux semblent montrer que la chute de T_c ne serait pas due ici seulement à un mécanisme de « pair breaking » traditionnel, du moins dans la partie sous-dopée du diagramme de phase (Rullier-Albenque, 2003). Comme le montre la fig.3 où la chute de T_c est reproduite en fonction de la concentration d'impuretés dans le cas de défauts par irradiation, la décroissance prévue par Abrikosov et Gork'ov est bien reproduite aux faibles concentrations, mais on observe des déviations à plus forte concentration, confirmées par l'analyse des largeurs de transition supraconductrice. Dans une autre approche, Emery et Kivelson s'appuient sur le fait que dans les cuprates, les fluctuations de phase pourraient gouverner T_c car la longueur de cohérence ξ est petite (Emery, 1995). Introduire des impuretés revient alors à augmenter le désordre et par suite, à augmenter ces fluctuations et donc réduire T_c . Les mesures de Rullier-Albenque semblent démontrer la validité de cette image.

Quelque soit le mécanisme à l'origine de la chute de T_c , Rullier-Albenque et al. ont également montré un lien universel entre cette chute et le potentiel diffuseur de l'impureté mesuré par son effet sur la résistivité dans l'état normal (Rullier-Albenque, 2000). Cette loi universelle présentée sur la fig.3 peut servir, à l'inverse, pour évaluer le potentiel diffuseur d'une impureté en mesurant son effet sur T_c .

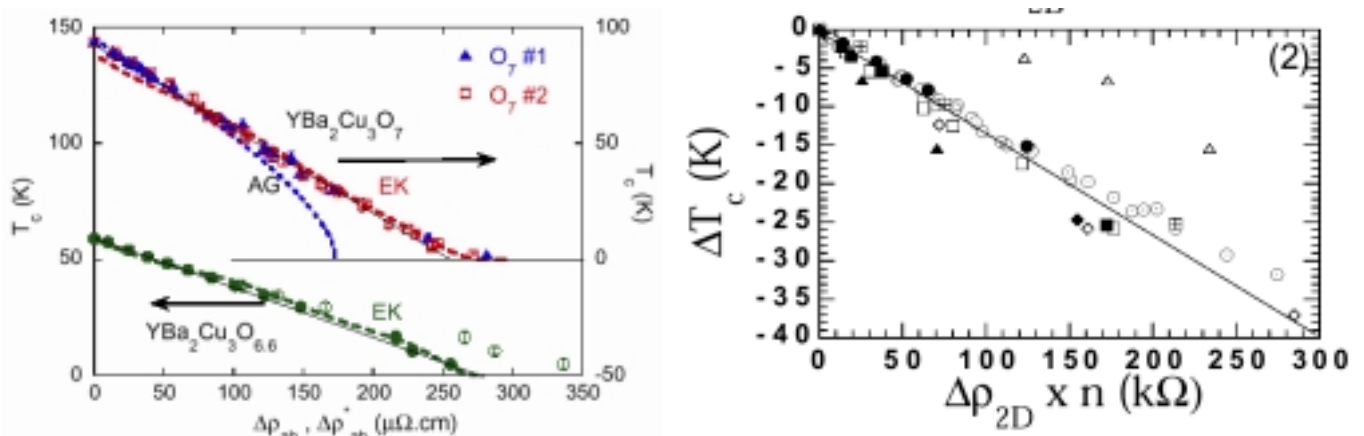


fig.11.3 : chute de T_c induite par irradiation par électrons. La quantité $\Delta\rho$ représente la concentration de défauts. A gauche, on observe une chute linéaire dans le sous-dopé et le dopé optimum, qui contredit un modèle AG (Abrikosov-Gork'ov) mais satisfait un modèle EK (Emery Kivelson). A droite, cette chute de T_c est universelle pour tous les dopages, si on normalise $\Delta\rho$ par le nombre de trous n (rond blanc, rond noir, croix : YBCO7, 6.6, 6.6 ; carré blanc, carré croix, carré noir : Tl2201 dopé opt, surdopé, très surdopé ; losange blanc, noir : Zn dans YBCO7, 6.6 ; triangle blanc, noir : LSCO dopé opt, surdopé (Rullier-Albenque, 2000).

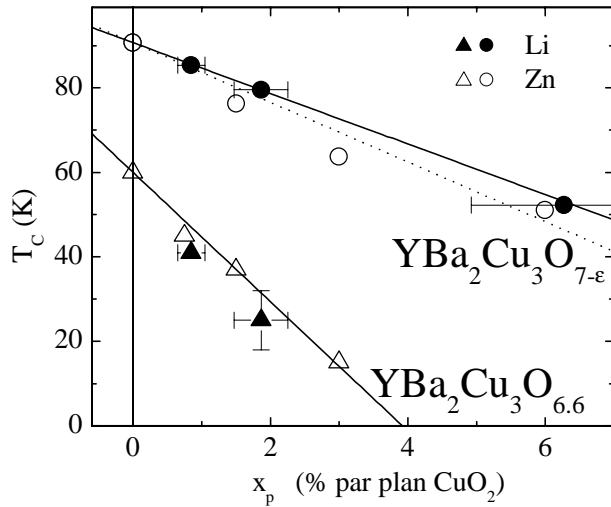


fig.II.4 : effets comparés du Zn et du Li sur T_c dans YBCO7 légèrement surdopé et YBCO6.6 sous-dopé, en fonction de la concentration réelle par plan, mesurée par ^{89}Y RMN. Zn^{2+} et Li^+ réduisent T_c de façon identique, malgré leur différence de valence.

Ceci nous permet d'évaluer ce potentiel dans le cas de la substitution au Li^+ où aucune mesure de transport sur monocristal n'a pu être menée. Pour cela, nous avons mesuré la température critique et la concentration effective dans les plans par RMN de ^{89}Y pour différents composés substitués, comme le présente la fig.4. Le Li^+ et le Zn^{2+} induisent la même chute de T_c quelque soit le dopage. Donc le Li est un centre diffuseur aussi fort que le Zn. La charge de l'impureté ne semble pas jouer de rôle dans le processus de diffusion à l'origine de ces effets. Ceci prouve que *la diffusion due à une impureté non magnétique est seulement liée au fait d'avoir enlevé un spin dans un réseau corrélé*. Cette forte diffusion peut s'expliquer par l'existence de fortes corrélations, par exemple dans des calculs sur quelques sites dans un modèle t-J (Poilblanc, 1994).

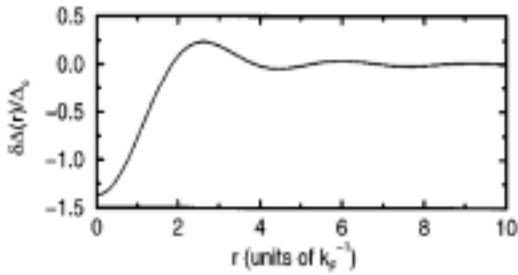


fig.II.5 : oscillations du paramètre d'ordre Δ pour une impureté magnétique en fonction de la distance à l'impureté (Flatté, 1997)

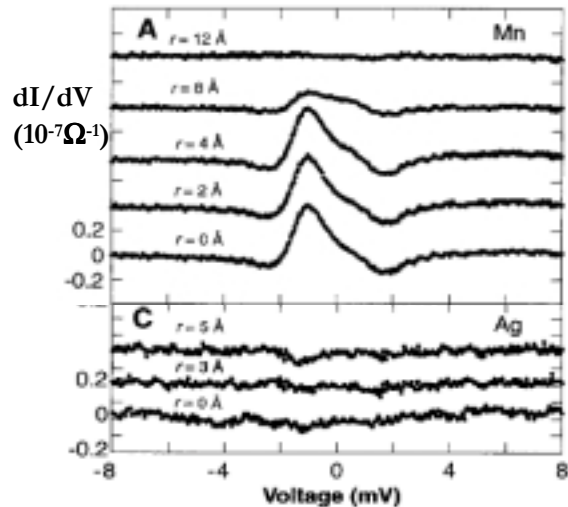


fig.II.6 : mesure par STM de l'effet d'une impureté magnétique (Mn) ou non magnétique (Ag) sur la densité d'états dI/dV d'un supraconducteur classique Nb ($T_c=9.2\text{K}$) à différentes distances de l'impureté à 4.2K. Seule l'impureté magnétique induit des pics dans la densité d'états (Yazdani, 1997).

2. Effets sur la densité d'état

Dans les supraconducteurs classiques, une impureté magnétique a un effet moyen sur T_c . Mais elle peut aussi avoir un effet local, car la probabilité de casser une paire de Cooper dépend de la distance à l'impureté. Il existe de fait une variation locale du paramètre d'ordre sur une distance typique de $1/k_F$, c'est à dire quelques mailles (Yu, 1965 ; Shiba, 1968 ; Rusinov, 1969 ; Sakurai, 1970 ; Byers, 1993 ; Flatté, 1997). Un exemple d'un tel effet est montré sur la fig.5. Ce

changement local a des effets sur la densité d'états, pouvant aller jusqu'à l'apparition d'états liés *localisés* dans cette même zone autour de l'impureté. De tels états ont pu être observés expérimentalement par microscopie par effet tunnel (que nous appellerons ensuite « STM » pour « Scanning Tunneling Microscopy ») comme le montre la fig. 6 (Yazdani, 1997). Au contraire, on observe qu'une impureté non magnétique n'induit pas d'état localisé, comme le prévoit la théorie (Shiba, 1968).

A l'inverse, dans les supraconducteurs anisotropes de symétrie d comme les cuprates, ces effets sont prévus également pour une impureté non magnétique (Balatski, 1995, 1996 ; Salkola, 1996, 1997 ; Flatté, 1998)¹⁸. Un ou deux pic de densité d'états locale doivent apparaître sur les sites premiers voisins de l'impureté, et décroître ensuite assez vite avec la distance. Yazdani a pu mener des mesures mettant en évidence ces effets près de défauts structuraux de surface dans le composé bicouche Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} (Yazdani, 1999). Des mesures analogues en introduisant des défauts Zn de façon contrôlée ont été menées par le groupe de J.C. Davis dans le même composé (Pan, 2000). Ces mesures à T=4.2 K mettent en évidence l'existence de pics situés à 1.5 meV en dessous du niveau de Fermi, sur des distances typiques de 20 Å (voir fig.7). La distribution géométrique de ces pics de densité d'états est détectée maximale sur le site Zn et sur les sites diagonaux en (±1 ; ±1). Cependant, des effets de facteur de forme dus au fait qu'on observe les plans à travers la couche BiO mènent à réinterpréter la distribution géométrique des pics (Zhu, 2000 ; Martin, 2002). Ces mesures sont confirmées par l'interprétation de mesures par résonance électronique de spin du Gd³⁺ (Janossy, 1994).

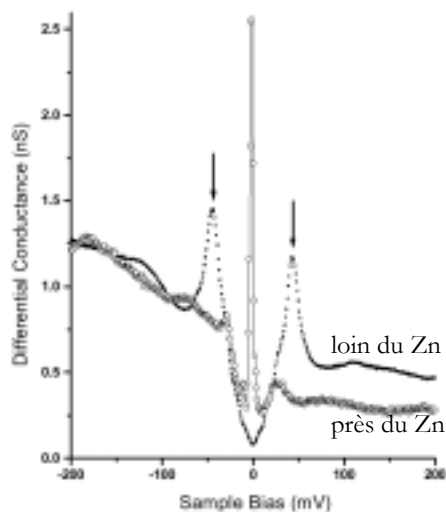


Fig.II.7 : mesure par STM de la densité d'états dans l'état supraconducteur de Bi2212 substitué avec du Zn, prise près et loin du Zn. Loin du Zn, on reconnaît un gap supraconducteur. Le Zn induit un pic dans ce gap, situé à 1.5 meV du niveau de Fermi (ici en 0 sur l'échelle horizontale) (Pan, 2000).

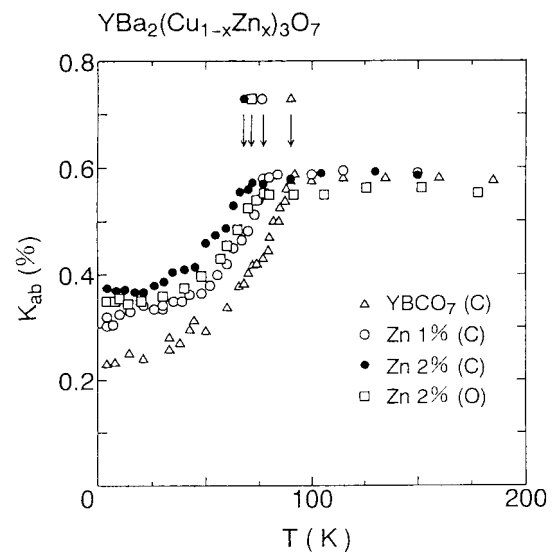


fig.II.8 : mesure par RMN du ⁶³Cu de l'effet du Zn sur la densité d'états dans l'état supraconducteur à dopage optimal (ne retenir que les échantillons marqués C) (Ishida, 1993)

Les mesures que nous avons jusque là présentées sondent l'effet *local* de l'impureté sur la densité d'états. Des mesures *macroscopiques* montrent également un effet des impuretés sur la densité d'états de l'ensemble du matériau. Par exemple, une impureté non magnétique contribue à

¹⁸ Les mêmes auteurs prédisent que ce pic dans la densité d'états doit exister également dans l'état sous-dopé au dessus de T_c du fait de la présence du pseudogap (Kruis, 2001). C'est, comme nous l'avions déjà évoqué, ce pic hypothétique auquel Tallon et al. attribuent le magnétisme induit (Tallon, 2003).

basse température au décalage ^{63}K du Cu , comme le montre la figure II.8. Cet effet, proportionnel au nombre d'impuretés, peut s'expliquer par une augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi sondée par ^{63}K de façon analogue à une susceptibilité de Pauli dans un métal (Ishida, 1993). Cet effet mesuré par ^{63}K n'est pas une moyenne des effets proches et lointains de l'impureté, mais essentiellement une mesure des effets lointains (au delà de deux ou trois mailles au moins). Il ne faut donc pas les relier aux mesures par STM près de l'impureté. Des mesures de T_1 ont également été menées et interprétées cette fois comme reflétant des comportements près et loin du Zn (Ishida, 1993). Cependant, des récentes mesures par NQR ont montré que cette analyse du T_1 était erronée : le T_1 est réduit près de l'impureté ce qui coïncide avec les mesures que nous présenterons plus loin (Itoh, 2003 ; Alloul, 1997; MacFarlane, 2000)

La longueur de pénétration λ est également affectée par l'introduction d'impuretés non magnétiques, sa dépendance en température évoluant d'un comportement en T vers T^2 (Bonn, 1994). De façon concomitante, la densité superfluide est réduite par l'introduction d'impureté, puisqu'elle est liée à λ , comme le montrent des mesures par résonance de spin de muons (Nachumi, 1996 ; Bernhard, 1996). Nous avons mené des mesures dans le cas du Li^+ pour pouvoir comparer ces effets avec ceux obtenus dans le cas du Zn. L'effet, présenté sur la fig.9, est identique quantitativement. Là encore, il y a identité entre deux impuretés non magnétiques, ce qui montre l'effet universel d'une telle impureté y compris sur les propriétés moyennes du condensat.

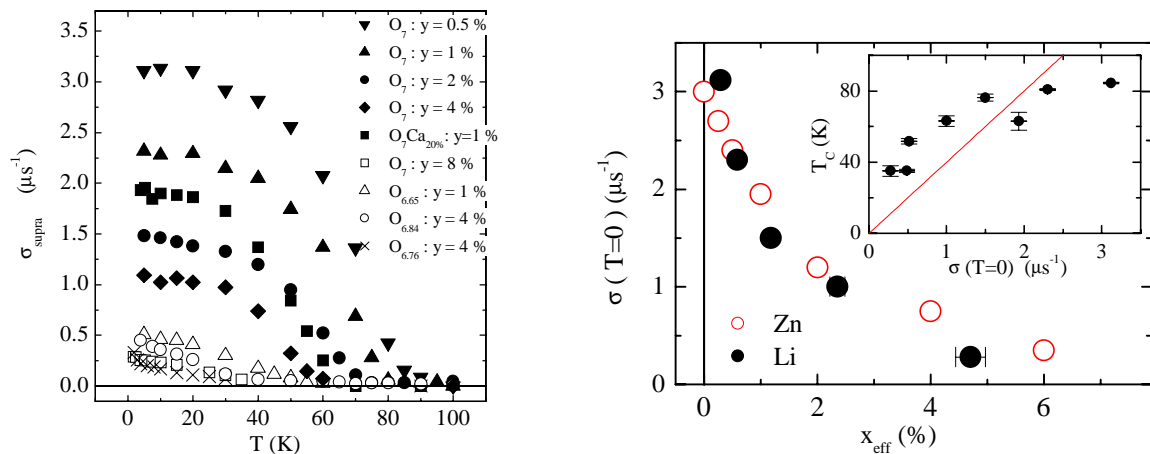


fig.II.9 : mesure par μSR^+ de l'effet du Li dans la phase supraconductrice d'YBaCuO. A gauche, contribution σ_{supra} à la largeur de la distribution de champ directement proportionnelle à la densité superfluide n_s . L'introduction de Li réduit σ . Cette réduction est représentée en fonction de T_c et de la concentration d'impuretés par plan à droite, et comparée au Zn dans YBCO₇. Les effets du Zn et du Li sont les mêmes sur n_s . En insert, on observe dans la représentation de Uemura que T_c ne suit pas linéairement $n_s(T=0)$.

On observe de plus sur cette figure que la loi linéaire entre T_c et n_s mise en avant par Uemura dans les sous-dopés pour souligner l'aspect non conventionnel de T_c n'est pas parfaitement respectée en présence d'impuretés. Ceci souligne que le lien entre rigidité de phase (*phase stiffness*) et T_c n'est pas universel, notamment ici en présence de désordre local, et qu'il faut avoir recours à une autre interprétation.

Ces effets sur $n(E_F)$, sur n_s et sur λ peuvent par contre tous s'expliquer relativement bien dans un cadre unique : une impureté dans un supraconducteur anisotrope crée des états liés dans son voisinage immédiat, comme le montre le STM, et ces états décroissent lentement spatialement

(typiquement en $1/r$ le long de nœuds) (Hirschfeld, 1988 ; Schmitt-Rink, 1986). La superposition de ces « queues » peut alors mener à l'apparition d'une bande supplémentaire dans l'ensemble de l'échantillon pour une concentration de défauts suffisante. Cette bande supplémentaire induit naturellement une densité d'états au niveau de Fermi d'où les effets correspondants sur n_s , λ et ^{63}K (Borkowski, 1994 ; Hotta, 1993 ; Atkinson, 2003). Cet effet de densité d'états supplémentaire est également observé par des mesures de chaleur spécifique (Loram, 1990) et Mossbauer (Hodges, 1995). Il correspond également à l'apparition d'un poids spectral à basse énergie dans $\chi''(\mathbf{Q}_{\text{AF}}, \omega)$ sondé par neutrons (Sidis, 1996).

Contrairement à cette explication, Nachumi et Uemura ont proposé d'expliquer la chute de n_s par un modèle de « swiss cheese » où chaque impureté détruirait localement la supraconductivité sur une distance typique ξ (où ξ est la longueur de cohérence). Ce modèle est séduisant dans une limite où ξ est de l'ordre de quelques mailles comme c'est le cas ici. Cependant, au moins à dopage optimum, la réduction de n_s découle naturellement de la description précédente et il n'est pas nécessaire de supposer une telle inhomogénéité de type gruyère. De plus, les mesures par STM montrent que la forme du gap supraconducteur semble survivre y compris près d'une impureté, même si les pics de cohérence sont partiellement réduits (voir fig.7).

Dans la zone sous-dopée par contre, le cadre BCS utilisé par Borkowski et Hirschfeld ne convient probablement plus et une approche de type Emery-Kivelson pourrait être plus appropriée.

D. Effets sur le magnétisme dans la phase pseudogap

Dans les chaînes de spin de Haldane, et plus généralement dans les isolants antiferromagnétiques de basse dimension, nous avons vu qu'une impureté non magnétique induit une polarisation alternée dans son voisinage. Les cuprates sous-dopés présentent de nombreuses analogies avec ces systèmes : ils sont de basse dimension également, formés de spins $1/2$ fortement corrélés antiferromagnétiquement, et leurs propriétés révèlent la présence d'un pseudogap dont l'effet est semblable à un gap de spin à de nombreux égards. Ce pseudogap se manifeste par exemple sur la susceptibilité uniforme de façon quasi-identique au gap de Haldane dans la chaîne YBaNiO de spins 1. Mesurer l'effet d'une impureté non magnétique dans les cuprates permet donc de tester la pertinence de telles analogies. Il s'agit finalement d'une façon détournée de répondre à la question : l'état sous-dopé des cuprates s'apparente-t-il réellement à un liquide de spin, ou du moins à un système fortement corrélé de basse dimension ?

Nous présentons l'étude des effets induits par des impuretés non magnétiques, le Zn^{2+} et le Li^+ , dans un cuprate sous-dopé, le composé $\text{YBaCuO}_{6.6}$. Nous montrerons, grâce à des mesures par RMN, que ces impuretés induisent une polarisation alternée, comme dans les liquides de spin quantiques. Ces résultats nous permettront d'effectuer une comparaison *quantitative* de la forme et de l'extension de cette polarisation par rapport aux isolants corrélés. Nous discuterons quelles classes de modèles théoriques peuvent rendre compte de ces résultats, parmi les différentes descriptions proposées pour les cuprates.

1. Mesure du magnétisme induit

Il fut établi dès le début des années 90 que les impuretés non magnétiques induisaient un magnétisme alterné dans leur voisinage (Alloul, 1991 ; Walstedt, 1993 ; Mahajan, 1994). Cependant, ces mesures ne donnaient qu'un point de vue essentiellement qualitatif sur les effets observés. Nous présentons ici des résultats qui permettent de déterminer précisément les caractéristiques de ce magnétisme alterné, sa dépendance en température et en dopage. Pour

cela, nous distinguerons le voisinage immédiat de l'impureté, sondé par la RMN du Li et de l'Y, et la partie de la polarisation plus éloignée de l'impureté, sondée notamment grâce à la RMN de l'O.

Détermination du magnétisme induit sur les cuivres premiers voisins de l'impureté

L'insert de la figure 10 présente un spectre obtenu par RMN de l' ^{89}Y dans un composé sous-dopé $\text{YBa}_2\text{CuO}_{6.66}$ substitué avec du Li^+ . La structure observée est semblable à celle d'une substitution au Zn^{2+} (Mahajan, 1994) : l'introduction d'impuretés provoque l'apparition de deux raies additionnelles.

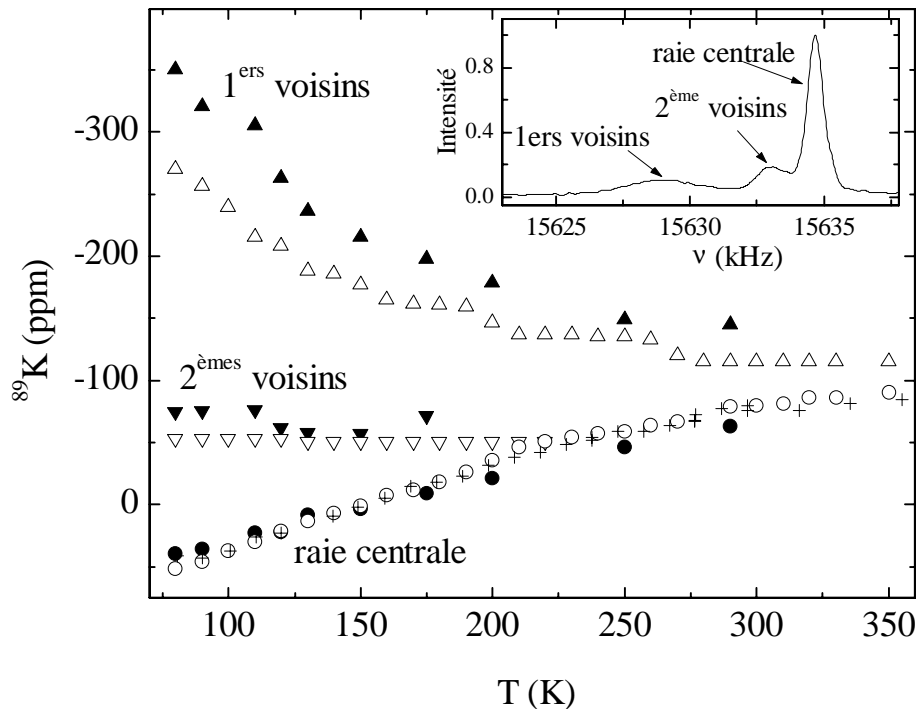


Figure II.10 : décalage K par ^{89}Y RMN dans un composé sous-dopé $\text{YBaCuO}_{6.66}$ pour les différentes raies du spectre représenté en insert, dans le composé pur (croix), substitué avec $x_n=1.5\%$ de Zn par plan (symboles vides) ou avec $x_n=0.85\%$ de Li par plan (symboles pleins). Le Zn et le Li induisent deux satellites dont les déplacements sont sensiblement identiques.

Comme nous le montrerons plus loin grâce à des simulations numériques, ces deux raies correspondent respectivement aux Y premiers et seconds voisins de l'impureté. Elles démontrent l'existence d'une aimantation induite dans le voisinage de l'impureté non magnétique. Des mesures d'aire et de T_1 de ces raies confirment ces suppositions. La similitude de la position de ces raies satellites entre Li et Zn et de leur dépendance en température sur la fig.10 est remarquable. La différence observée, au plus de 20%, peut s'expliquer uniquement par une modification locale du couplage hyperfin ou une petite variation de dopage entre les composés. Les mêmes environnements magnétiques locaux observés pour le Zn^{2+} et le Li^+ montrent que *seul le fait que l'impureté soit non magnétique détermine son environnement magnétique*.

Ce comportement est inattendu car la charge des deux impuretés est différente. Le Li^+ doit conduire à l'apparition d'un trou supplémentaire quand il est substitué à un Cu^{2+} , pour préserver la neutralité du système. L'ion Li^+ constitue alors un potentiel coulombien attracteur pour ce trou, qui pourrait se localiser dans son voisinage (Laeughli, 2002). Nos résultats montrent que ce n'est pas le cas, sans quoi le trou aurait un effet important sur la position de la raie Y premier voisin par rapport au cas du Zn. Cette *absence de trou localisé* est confirmée par les mesures par RMN du ^7Li . Il est probable que le trou additionnel se délocalise dans les plans, et modifie le dopage. Cette

modification est trop faible pour être mesurée car nous étudions ici des concentrations de Li de l'ordre de 1%, à comparer au nombre de porteurs dans les plans, de l'ordre de 15%. A l'opposé, des effets de localisation sont à l'œuvre dans les composés isolants antiferromagnétiques 2D parents (Sarrao, 1996 ; Le, 1996). Des travaux théoriques confirment cette tendance à la localisation dans d'autres systèmes analogues comme les échelles de spin (Rice, 2002 ; Laeuchli, 2002). Le comportement métallique des cuprates sous-dopés et dopés optimum semble au contraire faciliter la délocalisation du trou. Aucun modèle théorique n'a pour l'instant pu justifier ce comportement.

Autre observation : le décalage de la raie centrale n'est pas affecté par la substitution. Ce décalage est proportionnel à la susceptibilité statique uniforme des plans CuO_2 , et présente une chute caractéristique liée à l'apparition du pseudogap (Alloul, 1989). Ce pseudogap n'est donc pas affecté par les impuretés. Par contre, une contribution de type Curie apparaît sur les sites premiers voisins. Un ajustement du décalage $^{89}\text{K}_{\text{premiers voisins}}$ en C/T est possible, mais sa précision est limitée par la dispersion expérimentale des mesures et par les différentes contributions qu'elle mesure (Mahajan, 1999).

Il faut retenir de ces mesures par RMN de l'yttrium dans le sous-dopé :

- Qu'elles permettent de dénombrer le nombre d'impuretés effectivement substituées dans le plan.
- Qu'elles mettent en évidence l'apparition d'une aimantation de type Curie sur les sites proches voisin de l'impureté, et la persistance du pseudogap plus loin des impuretés.
- Qu'elles démontrent une grande similitude de cette aimantation induite autour du Zn^{2+} et du Li^+ , en particulier l'absence de trou localisé dans le voisinage du Li.

Puisqu'il est difficile de séparer les différentes contributions au décalage de l'yttrium, (Mahajan, 1999), il faut avoir recours à la RMN du noyau de l'impureté elle-même pour isoler la dépendance en température de l'aimantation sur le site (1,0) uniquement. En effet, l'impureté étant non magnétique et de niveau atomique très éloigné du niveau $\text{Cu}3d_{x^2-y^2} - 2p_{\sigma}$, son décalage de raie K sonde seulement le magnétisme de spin de ses cuivre voisins, et doit donc suivre :

$$K = K_0 + \frac{A_{hf} g}{H_{ext}} 4 \langle S_z(1,0) \rangle$$

où K_0 est un terme d'origine orbitale indépendant de la température. La RMN du noyau Zn est techniquement inaccessible. Par contre, elle est possible pour le noyau ^7Li , comme l'ont montré les premières mesures à l'ESPCI du groupe de M. Nicolas-Francillon (Sauv, 1996).

Une analyse détaillée des spectres RMN du Li en fonction du dopage, de la concentration en impuretés, et de la température permet de déduire les paramètres magnétiques et quadropolaires (correspondant aux valeurs des gradients de champ électrique) du noyau Li observé. Cette analyse, que nous ne développerons pas ici, permet de confirmer que la raie ^7Li mesurée correspond bien au Li en site Cu des plans CuO_2 . Nous présentons le décalage ^7K de la raie mesuré à différents dopages, différentes concentrations en Li et différentes températures sur la fig.11.

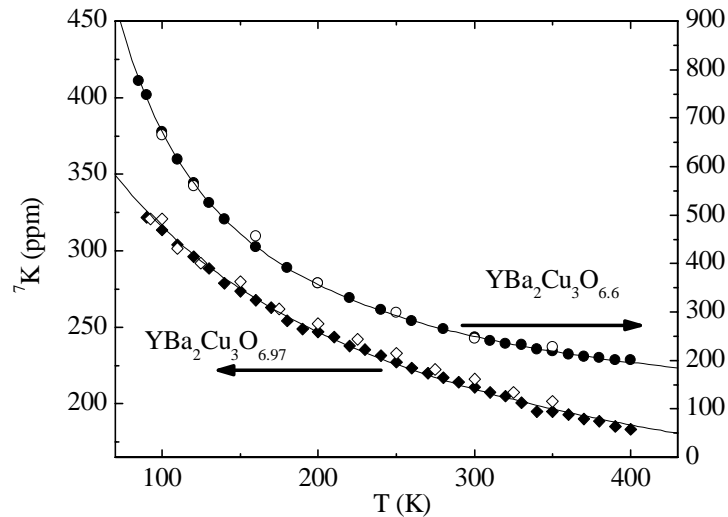


Fig.II.11 : décalage ${}^7\text{K}$ pour un sous-dopé ($\text{O}_{6.6}$) et un dopé optimum (O_7) substitués avec $x_{\text{plan}}=0.85\%$ (symboles pleins) et 1.8% (symboles vides) en fonction de la température. Le décalage représente ici la susceptibilité sur les cuivres premiers voisins du Li qui diminue quand on augmente le dopage. En trait plein, un ajustement en $1/T$ ($\text{O}_{6.6}$) et $1/(T+135)$ (O_7).

Ce décalage ${}^7\text{K}$ ne dépend pas de la concentration de Li. Il sonde la susceptibilité locale caractéristique d'une impureté unique dans le voisinage d'un Li, et les interactions entre différents Li ont un effet négligeable sur cette susceptibilité. Ce décalage dépend fortement du dopage, ce qui confirme que la raie observée correspond au site Li dans les plans. Le comportement dans le composé $\text{YBaCuO}_{6.6}$ est de type Curie, similaire au comportement des satellites ${}^{89}\text{Y}$ premiers voisins de l'impureté dans le même matériau (fig.10), ce qui confirme à nouveau la cohérence de notre analyse. Enfin, avec un calcul *ab-initio* grossier du couplage hyperfin, on peut reproduire la mesure expérimentale de ce couplage, ce qui prouve que le ${}^7\text{Li}$ sonde essentiellement ses cuivres voisins. Si un trou était localisé dans son voisinage, par exemple sur les orbitales O_{2p} , on attendrait un couplage hyperfin un ordre de grandeur plus élevé.

L'intérêt de ces mesures par RMN du Li est double : non seulement l'interprétation et la sensibilité de la mesure par RMN du Li est meilleure que pour l'Y, mais de plus, la RMN du Li est possible pour tout dopage et toute concentration, ce qui n'est pas le cas pour la RMN de ${}^{89}\text{Y}$ où le satellite premier voisin n'est pas toujours détectable. Nous réutiliserons ces mesures dans la suite quand nous étudierons la dépendance des effets d'impuretés avec le dopage des plans CuO_2 .

Détermination de l'ensemble de la polarisation induite par l'impureté : méthode « multi-noyaux »

Cette partie fait l'objet d'une partie de la thèse de Safia Ouazi que je co-encadre avec H. Alloul (Ouazi, 2003).

Contrairement aux chaînes unidimensionnelles de Haldane, il n'est pas possible dans les cuprates de déterminer l'ensemble de la polarisation induite par l'impureté à partir des mesures RMN sur un seul noyau. La difficulté vient entre autres de la bidimensionnalité du problème et de la grande largeur intrinsèque des raies RMN : nous ne pouvons ainsi plus résoudre site à site la forme de la polarisation induite. De fait, les différentes études à ce jour n'ont pas permis de déterminer de façon univoque cette polarisation (Alloul, 1991 ; Walstedt, 1993 ; Mahajan, 1994 ; Bobroff, 1997 ; Bobroff, 1999 ; Julien 2000).

De plus, les comportements révélés par les différents noyaux dans ces études semblent qualitativement très différents. La RMN du Li révèle un magnétisme en $1/T$, que confirme l'apparition d'un satellite dans le spectre Y variant aussi en $1/T$. La RMN de l'O et du Cu révèlent également un effet magnétique induit par les impuretés, mais seulement à travers un élargissement, et non via l'apparition de satellites. De plus, cet élargissement dans le cas de l'O

varie en $1/T^2$ comme présenté sur la fig.14. La RMN du ^{63}Cu montre également un élargissement, plutôt en $1/T$ (Julien, 2000). Pourquoi observe-t-on une telle différence entre noyaux tant dans la dépendances en température que dans la forme des spectres, alors qu'ils sondent à priori une seule polarisation magnétique ?

Pour comprendre ces différents résultats dans un cadre unique et parvenir à déterminer la polarisation induite dans son ensemble, il faut en fait tenir compte de ce que *les différents noyaux sont sensibles à la polarisation différemment*. En effet, chaque noyau a un couplage hyperfin aux plans CuO_2 spécifique, qui va agir comme un filtre géométrique sur la polarisation qu'il sonde. L'O est sensible à ses deux cuivres voisins, l'Y à ses 8 cuivres voisins, le Li à ses 4 cuivres voisins, etc. Pour illustrer cet effet, considérons une polarisation alternée décroissante exponentiellement autour de l'impureté, dont l'amplitude est représentée en niveaux de gris sur la fig.12 (a). L'enveloppe du champ local correspondant vu par les différents noyaux RMN à travers leurs couplages hyperfins respectifs est représenté sur la fig.12 (b), (c), (d). Les histogrammes correspondants dépendent fortement du noyau considéré. Le noyau Y ne sonde que le voisinage immédiat de l'impureté, la polarisation étant fortement filtrée par son facteur de forme hyperfin au delà de 2 mailles. Cela justifie l'apparition de deux satellites bien résolus dans ce cas. Au contraire, l'O sonde une région plus étendue, sur un rayon de l'ordre de 7 mailles, d'où l'absence de satellites et l'existence d'un élargissement progressif lorentzien. Le ^{63}Cu sonde la polarisation à plus grandes distances encore. On peut donc tirer profit de ces différents filtres, et utiliser les différents noyaux pour remonter à la forme de la polarisation, son amplitude, son extension, et sa dépendance en température.

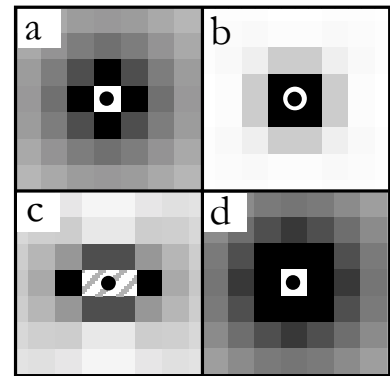


fig.II.12 : damiers représentant l'enveloppe de la polarisation induite par une impureté non magnétique (cercle noir) en niveaux de gris. (a) représente l'amplitude de la polarisation aux sites Cu qui décroît depuis l'impureté. (b,c,d) représentent l'amplitude du shift RMN $|K(m,n)|$ correspondant sur les noyaux ^{89}Y , ^{17}O et ^{63}Cu (la région hachurée correspond aux ^{17}O premiers voisins non considérés).

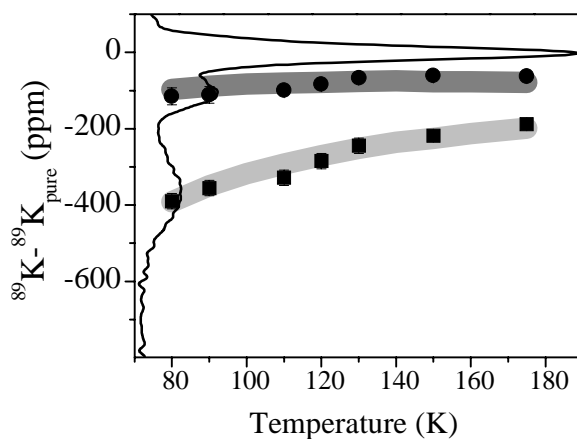


fig.13 : position des satellites ^{89}Y en fonction de la température (ronds et carrés noirs) dans le sous-dopé $\text{O}_{6.6}$ et un exemple de spectre pris à 100K. En gris, sont représentées les simulations détaillées dans le texte.

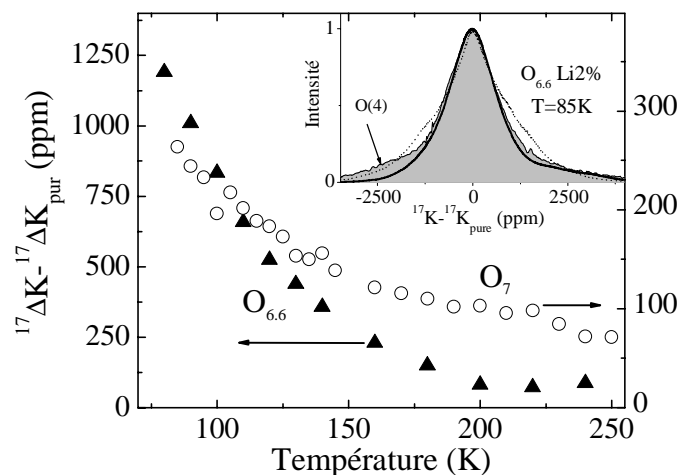


fig.14 : élargissement de la raie ^{17}O induit par les impuretés pour $x_{\text{plans}}=1.8\%$. Un exemple de spectre (grisé) est représenté en insert avec deux simulations : en trait plein (pointillé), celle correspondant à la décroissance représentée sur l'insert de la fig.16 en traits pleins (pointillés).

Nous avons mesuré sur des *mêmes* échantillons substitués au Li la RMN des noyaux ${}^7\text{Li}$, ${}^{89}\text{Y}$, ${}^{17}\text{O}$ et ${}^{63}\text{Cu}$. Les résultats sont présentés sur les fig.10,11,13, et 14. Un travail poussé d'analyse numérique des différentes mesures nous a permis de déterminer pour la première fois la polarisation jusqu'à des distances de l'ordre de $r=8$ (Ouazi, 2003). Notons la polarisation :

$$\langle S_z(m,n) \rangle = \langle S_z(1,0) \rangle (-1)^{m+n} f_T(r)$$

Nous avons pu montrer que la fonction f est exponentielle jusqu'à $r=8$. Pour permettre une comparaison quantitative avec d'autres analyses, nous choisissons de définir f par une fonction de Bessel d'ordre 0, qui est superposable à une exponentielle dans cette gamme $r=1-8$:

$$f_T(r) = K_0(r/\xi_{\text{imp}}) / K_0(1/\xi_{\text{imp}})$$

Un exemple de spectre expérimental et simulé est reproduit sur l'insert de la fig.14. Une polarisation non exponentielle, par exemple celle en pointillé sur l'insert de la fig.16, conduit à une raie triangulaire avec des épaulements, qui ne correspond pas à la forme expérimentale. Ces arguments conduisant à une forme exponentielle restent valable de 80 K à 200K dans nos mesures. La comparaison entre les noyaux permet enfin de déterminer l'amplitude de l'aimantation induite. La valeur sur premier voisin $\langle S_z(1,0) \rangle$ est déterminé par la RMN du ${}^7\text{Li}$ via $\langle S_z(1,0)(T) \rangle = H_{\text{ext}} {}^7K(T) / 4 {}^7A_{\text{hf}} g$ où ${}^7A_{\text{hf}} = 0.85$ à 1.05 kOe ce qui impose l'amplitude de l'ensemble de la polarisation. Les valeurs extraites pour l'extension $\xi_{\text{imp}}(T)$ sont représentées sur la fig.15. Les positions qu'on en déduit pour les satellites ${}^{89}\text{Y}$ représentées sur la fig.13 reproduisent bien les mesures expérimentales. La même démarche sur noyau ${}^{63}\text{Cu}$ est rendue difficile pour des raisons de relaxation accélérée près de l'impureté qui peut empêcher de visualiser les cuivres correspondant (« wipeout ») (Itoh, 2003), et parce que toute incommensurabilité de la polarisation peut également fortement affecter la raie ${}^{63}\text{Cu}$ (Julien, 2000).

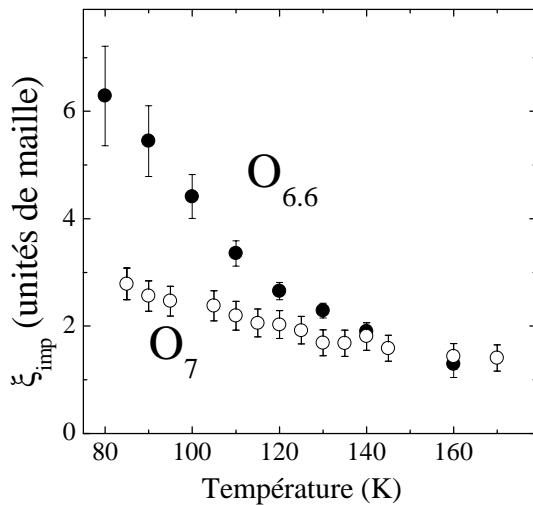


fig.15 : extension de la polarisation induite pour le sous-dopé YBaCuO_{6.6} et le dopé optimum YBaCuO₇.

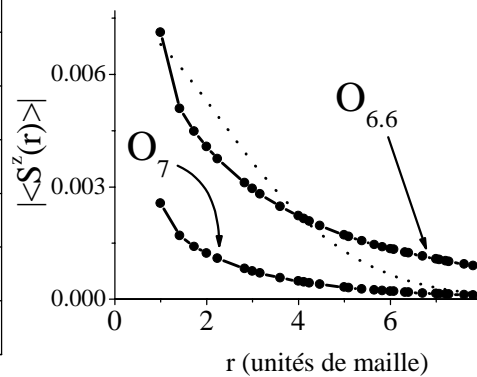


fig.16 : valeur absolue de la polarisation induite à $T=100$ K pour les deux dopages (trait plein) qui mène à l'ajustement en trait plein de l'insert de la fig.14. La polarisation en pointillé mènerait au spectre pointillé du même insert.

L'analyse initiale des effets induits par des impuretés non magnétiques consistait à distinguer le site premier voisin, supposé porter un moment induit, et les autres sites qui seraient le siège d'une oscillation de spin de type RKKY dû à ce moment (Alloul, 1991 ; Walstedt, 1993 ; Mahajan, 1994). Cette distinction entre premier site et sites suivants semble artificielle ici, puisque la polarisation ne subit pas d'accident marqué sur ce site. L'aimantation induite doit donc plutôt être

considérée comme une seule entité comme dans les isolants de basse dimension, suivant la proposition de M.H. Julien *et al.* (Julien, 2000).

L'existence de cette polarisation magnétique alternée s'accompagne d'effets dynamiques qui ont pu être mesurés par de nombreuses études. Des mesures de temps de relaxation en RMN mettent en évidence l'augmentation du taux de relaxation dans le voisinage de l'impureté, qui correspond au renforcement de fluctuations antiferromagnétiques lié à la présence de la polarisation alternée (Mahajan, 1994 ; Julien, 2000 ; Itoh, 2003). Des mesures par diffusion inélastique de neutrons montrent de même une augmentation de la partie imaginaire de la susceptibilité $\chi''(\omega)$ au vecteur d'onde AF dans l'état supraconducteur comme dans l'état normal, probablement liée à l'apparition de magnétisme induit proche des impuretés (Sidis, 1996, 2000 ; Kakurai 1993, 1995). Enfin, cette polarisation se reflète sur les mesures macroscopiques de susceptibilité qui montrent l'existence d'un terme de Curie correspondant à un moment de l'ordre de $0.9 \mu_B$ par impureté (Mendels, 1994 ; Zagoulaiev, 1995; Mendels, 1999). Cette valeur est cohérente avec nos résultats.

2. Les origines possibles du magnétisme observé

L'analogie avec les systèmes isolants de basse dimension est évidente. A la fois la dépendance en $1/T$ de l'aimantation du site premier voisin de l'impureté, l'apparition d'une polarisation étendue, et la décroissance de l'extension de cette polarisation avec la température ont été observés dans les chaînes de Haldane, comme dans les échelles de spin à 2 montants. Cette polarisation s'interprète donc comme la conséquence de la présence de fortes corrélations AF et de la basse dimension du système. De plus, nous avons montré dans la première partie que la forme exponentielle de la polarisation semble être un trait commun aux chaînes de Haldane et aux échelles à deux montants, qui tous deux présentent un gap de spin. Dans le cas présent des cuprates sous-dopés, la forme exponentielle pourrait par analogie être liée à l'existence du pseudogap. A deux dimensions, dans le cas des cuprates, des calculs dans une approche RVB semblent confirmer ce lien entre gap et apparition du moment (Nagaosa, 1996). Par analogie avec les chaînes, il est alors tentant de supposer que l'extension de la polarisation ξ_{imp} mesure directement la longueur de corrélation du système sans impuretés, et que nos mesures ne font que révéler les fonctions de corrélations entre spin intrinsèques. Nous détaillerons les conséquences d'une telle hypothèse dans la partie II.E après avoir montré ce que devient ξ_{imp} dans le reste du diagramme de phase.

Soulignons cependant que cette analogie entre systèmes unidimensionnels et bidimensionnels a ses limites. L'état fondamental dans les deux cas est radicalement différent. Il faut donc asseoir ces conclusions sur un vrai modèle microscopique dans le cas spécifique des cuprates supraconducteurs sous-dopés. Dans ce cadre, un certain nombre de calculs théoriques ont été menés.

Des calculs dans *un modèle Heisenberg à deux dimensions* montrent que l'impureté non magnétique doit induire dans son voisinage une aimantation alternée qui révèle les corrélations AF du système (Bulut, 1989 ; Sandvik, 1997). Dans *le modèle t-J* plus réaliste et proche de la réalité, l'effet d'une impureté non magnétique a été calculé par des techniques de diagonalisation exacte sur de petits amas. Poilblanc *et al.* ont montré qu'un état lié pouvait se former autour de l'impureté (Poilblanc et al., 1994). Ce état joue alors le rôle d'un fort centre diffuseur. De plus, il apparaît une faible aimantation alternée près de l'impureté due au changement local du nombre de trous lié à l'apparition de cet état lié. Le modèle t-J rend donc également compte qualitativement de l'effet observé à faible dopage mais ces calculs ne permettent pas de prédire le comportement thermodynamique associé à cette aimantation.

De nombreux modèles décrivent l'état pseudogap comme *un liquide de spin de type RVB* de façon analogue aux échelles à deux montants. Dans cette hypothèse, l'argument de Martins et al. développé dans la première partie est à nouveau valable : dès qu'il y a à courtes distances formation possible de singulets et état RVB, l'introduction d'une impureté non magnétique provoquera l'augmentation de corrélations antiferromagnétiques près de l'impureté, d'où l'apparition locale d'une aimantation alternée. Au delà de cet argument commun à tous les systèmes localement RVB, le cas des cuprates a été spécifiquement traité dans une approche de couplage fort en utilisant une théorie de jauge : l'impureté induit un moment local car elle confine dans son voisinage un degré de liberté de spin, le spinon (Finkelstein, 1990; Nagaosa, 1995 ; Gabay, 1996 ; Nagaosa, 1997 ; Pepin, 1998). D'autres études également dans un modèle liquide de spin valable dans la zone pseudogapée confirment ces résultats, et prévoient l'apparition d'un moment induit, et d'une aimantation alternée (Khaliullin, 1997 ; Kilian, 1999). Dans le détail de ces approches, aucun modèle n'a pu rendre compte quantitativement de la dépendance spatiale et en température que nous observons expérimentalement, mais les prédictions sont qualitativement correctes.

D'autres modèles ont été proposés qui n'expliquent pas l'apparition du magnétisme induit par l'existence de corrélations AF. Un modèle phénoménologique a été proposé par Tallon et Loram (Tallon, 2002) où l'impureté induit un pic de densité d'état près de E_F dans la zone sous-dopée du diagramme de phase. Cette proposition s'appuie sur le fait qu'une impureté ayant un fort potentiel diffuseur peut induire un pic de densité d'états dans l'état pseudogap de façon analogue à l'état supraconducteur (Kruis, 2001). Le comportement de type Curie est alors interprété comme un simple effet du changement de ce pic en fonction de la température. La susceptibilité de l'impureté sonde cette modification de densité d'état, comme elle sonderait la densité au niveau de Fermi dans un métal. Une conséquence pratique devrait être l'existence d'oscillations de Friedel en plus des oscillations magnétiques de type RKKY déjà observées. Cependant, ce modèle ne justifie pas microscopiquement pourquoi le Zn est ici un fort potentiel diffuseur, et c'est bien là toute la difficulté dans un modèle sans corrélations électroniques. De plus, il n'explique pas, comme nous le verrons plus loin, le fait que l'aimantation alternée subsiste lorsque le pseudogap disparaît (Tallon, 2002).

En résumé, les effets observés dans l'état sous-dopé sont fortement semblables à ceux observés et calculés dans les systèmes de basse dimension fortement corrélés antiferromagnétiquement. Ils révèlent l'importance des corrélations magnétiques dans les supraconducteurs à haute T_C , réminiscence logique de l'état antiferromagnétique voisin.

E. Effets sur le magnétisme dans la phase « métal étrange »

Dans les cuprates sous-dopés, une impureté non magnétique induit un magnétisme alterné, typique des systèmes fortement corrélés de basse dimension faiblement ou non dopés. Prévoir l'évolution de cette aimantation alternée lorsqu'on augmente le dopage en porteurs de charge des plans CuO_2 est un problème complexe. La situation est différente de celle d'un métal dont on augmenterait simplement la densité au niveau de Fermi. Lorsque le dopage augmente ici, les propriétés thermodynamiques du composé pur changent de comportement *qualitatif*, notamment du fait du passage à travers la ligne de pseudogap. Ces comportements sont, de plus, très exotiques par rapport à ceux d'un liquide de Fermi usuel (voir I.D).

Puisque la nature de cet état normal est mal comprise, nous pouvons inverser la problématique et utiliser le magnétisme induit par l'impureté comme sonde de la nature de ce

métal étrange. L'effet du dopage sur le magnétisme induit par l'impureté devraient en particulier nous renseigner sur la présence de corrélations et la nature des porteurs de charge.

1. Evolution de l'aimantation induite avec le dopage

Dans cette partie, nous adopterons la même démarche que précédemment : nous partirons de l'étude de l'effet de l'impureté sur les cuivres premiers voisins par RMN du ⁷Li en fonction du dopage, autant statique que dynamique, pour étudier ensuite la forme globale de la polarisation via la méthode « multi-noyaux ».

Evolution du magnétisme induit sur les cuivres premiers voisins de l'impureté

La dépendance en température du décalage ⁷K mesurant l'aimantation locale sur premier voisin de l'impureté est représentée en fonction de l'inverse de la température pour différents dopages sur la fig.17. En dehors du composé substitué au Ca, toutes les mesures sont effectuées sur un même échantillon qu'on a progressivement désoxydé. Les dopages indiqués ont été mesurés grâce à la RMN de l'Yttrium de la raie centrale, qui s'avère une mesure extrêmement sensible au nombre de porteurs par plan (Bobroff, 2002). Il ne s'agit donc pas de dopages nominaux, mais bien de dopages réels de porteurs par plan dans ces composés.

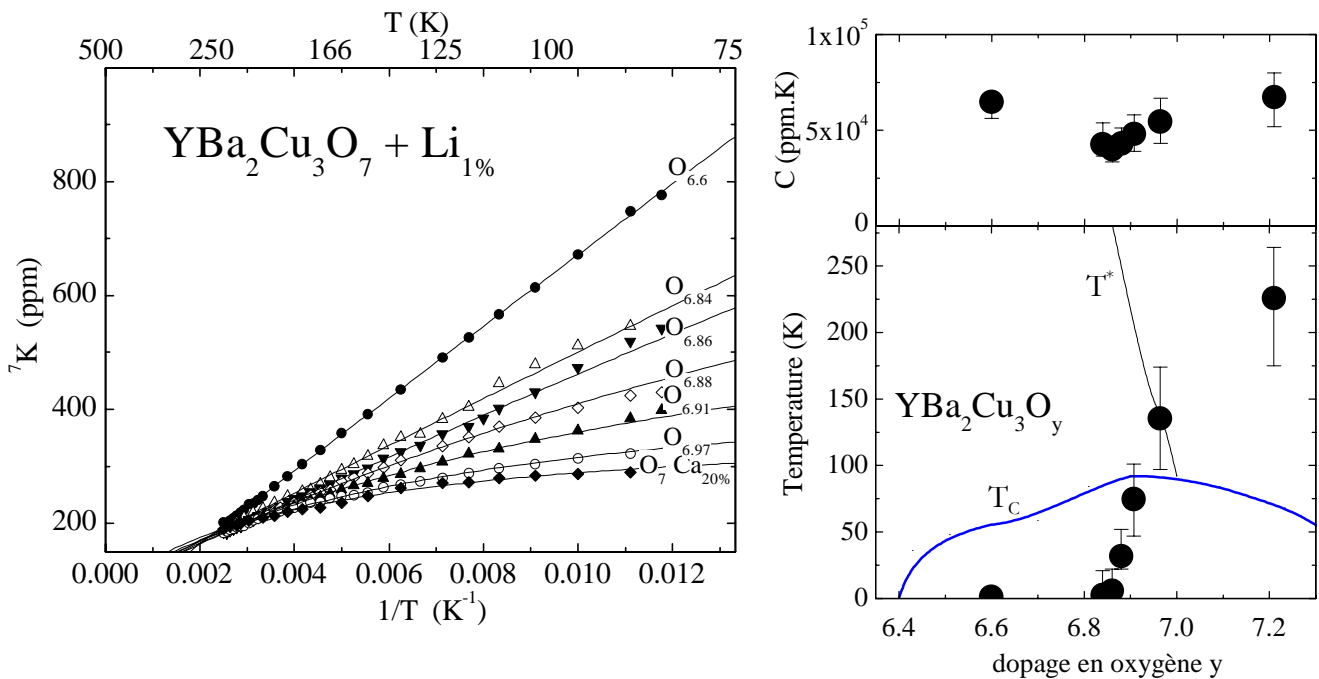


Figure 17 : à gauche, décalages ⁷K obtenus par RMN du ⁷Li en fonction de 1/T pour différents dopages dans YBCO; en traits pleins, ajustements en C/(T+Θ). Il apparaît clairement une déviation de la loi de Curie en 1/T quand le dopage augmente. Les valeurs de C (ronds noirs en haut) et Θ (ronds noirs en bas) correspondantes sont représentées à droite sur le diagramme de phase habituel.

Le magnétisme induit diminue fortement quand le dopage augmente. Le comportement de ⁷K évolue d'une loi de Curie en C/T (linéaire dans cette représentation) vers une loi de type Curie-Weiss en C/(T+Θ) lorsque le dopage augmente (courbée dans cette représentation). Un

comportement analogue a été mesuré dans le composé dopé optimum $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ substitué avec 3% d' Al^{3+} (voir fig.18) (Ishida, 1996 ; Alloul, 1997).

Comme le montre la fig. 11, ce comportement ne dépend pas de la concentration en Li, et caractérise la susceptibilité induite par une impureté isolée. La température Θ ne décrit donc pas

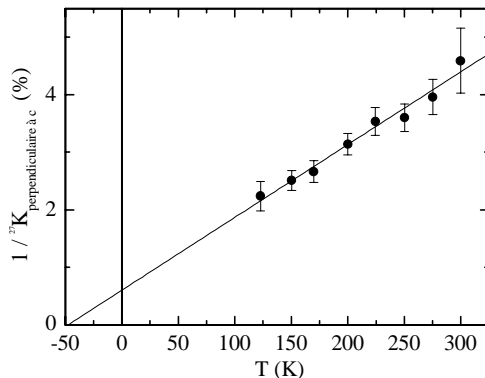


fig.18 : inverse du décalage ${}^{27}\text{K}$ obtenu par RMN de l'Al dans LSCO dopé optimum substitué avec 3% d'Al : il apparaît aussi une loi de Curie Weiss avec $\Theta=47\text{K}$ (Ishida, 1996).

qualitativement l'amplitude de l'effet induit, et trouve vraisemblablement son origine dans les fortes corrélations entre sites Cuivres, comme souligné dans le paragraphe précédent. Sa relative constance avec le dopage indique que les corrélations électroniques semblent subsister dans les cuprates jusqu'à une région légèrement surdopée au moins. En particulier, le pseudogap n'a pas une influence marquée sur C.

Au contraire, la température Θ augmente de façon abrupte au delà d'un dopage critique de l'ordre de $y=6.85$. Cette variation est seule responsable de la chute apparente du magnétisme induit quand le dopage augmente. Cette chute de l'aimantation induite avait déjà été observée par des mesures macroscopique (Mendels, 1994 ; Zagoulaiev, 1995; Mendels, 1999) et des mesures d'élargissement RMN (Alloul, 1991 ; Mahajan, 1994). Cependant, le manque de sensibilité de ces mesures dans les composés dopés optimum en limite diluée limitait la finesse de l'analyse de la dépendance en température associée aux effets induits. Voilà pourquoi certains résultats ont pu être interprétés dans le passé en terme de réduction du moment effectif induit quand le dopage augmente, et n'ont pas fait apparaître un terme Θ . Les mesures présentées ici sont plus fiables parce qu'elles sondent directement l'effet induit sans que d'autres contributions s'y ajoutent.

Tallon *et al.* ont argué qu'à dopage optimum, la faible variation de ${}^{7}\text{K}$ en fonction de T pouvait s'expliquer simplement par l'effet de la susceptibilité du composé pur (Tallon, 2002). Dans cette hypothèse, il n'y aurait plus de moments induits, et le ${}^{7}\text{Li}$ sonderait le magnétisme de la bande au même titre que les autres noyaux. Une analyse quantitative montre que la variation en température observée est trop grande d'un facteur 5 par rapport à ce que l'on attendrait dans cette hypothèse qui est donc à exclure (Bobroff, 2002). Cette même analyse permet de plus de prouver que le magnétisme induit existe à tous les dopages étudiés, et que le magnétisme de la bande ne contribue pas aux sites Cuivres voisins du Li.

La mesure du temps de relaxation longitudinal T_1 du ${}^{7}\text{Li}$ permet, en mesurant les fluctuations électroniques sur les cuivres voisins, de sonder la dynamique de spin électronique du magnétisme induit. La fig.19 présente les mesures du taux de relaxation $1/T_1$ correspondant aux différents dopages dont nous avons déjà présenté les propriétés statiques. Comme dans le cas statique, il n'y a pas de variation de T_1 avec la concentration en impureté à un dopage donné. De plus, les résultats montrent des comportements analogues à ceux mesurés par RMN de l' ${}^{89}\text{Y}$ sur les sites premiers voisins. Enfin, la variation observée en température et en dopage n'a rien à voir avec

une interaction antiferromagnétique entre différentes impuretés. On pourrait alors supposer que Θ décrit une interaction locale entre quatre moments induits sur les quatre cuivres voisins du Li. Cependant, dans cette hypothèse, on ne s'attend pas à ce que Θ présente la variation observée avec le dopage, mais plutôt l'inverse. Il faut avoir recours à une autre interprétation du terme Θ , en faisant appel à des modèles locaux à une seule impureté.

La constante de Curie C reportée sur la fig.17 change peu avec le dopage, au plus de 30%. Cette constante représente

celle observée dans le composé pur (pour une revue : Rigamonti, 1998 ; Berthier, 1996). Le 7T_1 mesuré révèle donc bien les propriétés dynamiques de la polarisation alternée induite par l'impureté.

Un temps τ de fluctuation électronique typique de ce moment peut alors être extrait du T_1 à partir d'un modèle simple (MacFarlane, 2000).

Le taux de fluctuation électronique $1/\tau$ ainsi calculé et représenté sur la fig.20 diminue quand le dopage diminue et quand la température diminue, ce qui correspond chaque fois à un renforcement des corrélations antiferromagnétiques. La tendance démontrée par ces mesures est confirmée par des mesures récentes par NQR du ${}^{63}\text{Cu}$ dans YBCO (Itoh, 2003)

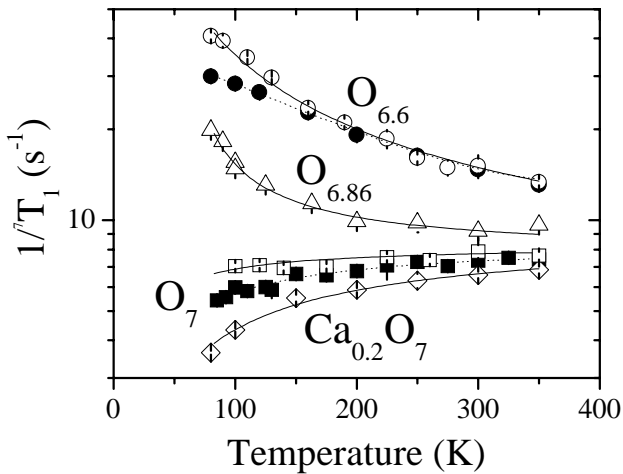


Figure 19 : taux de relaxation mesuré par RMN du ${}^7\text{Li}$ dans YBCO substitué avec $x_{\text{plan}}=0.85\%$ (symboles vides) ou $x_{\text{plan}}=1.8\%$ (symboles pleins) pour H//c. L'étoile représente le cas H perpendiculaire à c et montre l'isotropie de T_1 . Il apparaît que ce taux réduit avec le dopage.

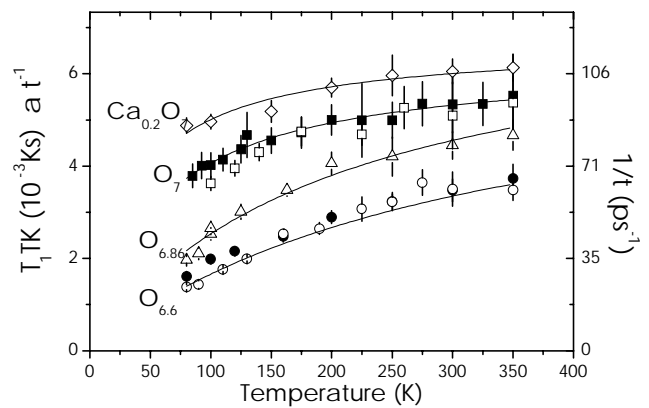


Fig.20 : taux de relaxation électronique $1/\tau$ mesuré par RMN du Li via T_1TK pour différents dopages dans YBCO (mêmes symboles que la fig. précédente).

Evolution avec le dopage de l'ensemble de la polarisation induite par l'impureté avec le dopage.

Comme dans le composé sous-dopé, une analyse multi-nucléaire permet de déterminer quantitativement la polarisation induite par l'impureté (Ouazi, 2003). La RMN du ${}^7\text{Li}$ à O_7 permet de déterminer directement la polarisation sur les premiers voisins. La RMN de ${}^{17}\text{O}$ permet ensuite de déterminer la forme et l'extension de la polarisation. Les raies expérimentales de forme lorentzienne ne peuvent être ajustées que par une polarisation exponentielle, comme dans le sous-dopé. L'extension ξ_{imp} déduite est réduite par rapport au sous-dopé, comme représentée dans la partie précédente sur la fig.15. La simulation de la raie ${}^{89}\text{Y}$ avec ces paramètres prévoit une position pour les deux satellites bien plus proche de la raie centrale, de sorte qu'on ne peut plus les distinguer, comme le montre l'expérience. Une fois convoluée avec une largeur raisonnable, la raie simulée reproduit bien l'élargissement expérimental observé sur ${}^{89}\text{Y}$, reporté par exemple dans le cas du Zn dans (Alloul, 1991).

Les deux changements appréciables entre le sous-dopé $\text{O}_{6.6}$ et le légèrement surdopé O_7 , sont d'une part le changement de dépendance en température sur premier voisin vu par Li, d'autre part la diminution de ξ de l'ordre d'un facteur 2. Par contre, la forme de la polarisation et la variation de ξ en $1/T$ ne semblent pas changer lorsqu'on passe la ligne de pseudogap. **Les corrélations AF révélées par ces mesures persistent donc y compris à dopage optimum et doivent être prises en compte dans toute description réaliste de ces composés.**

Là encore, l'existence de cette polarisation alternée s'accompagne d'effets dynamiques mesurés par RMN (MacFarlane, 2000 ; Itoh, 2003), par neutrons (Sidis, 1996, 2000), et par un terme de Curie macroscopique très amoindri par rapport au sous-dopé (Mendels, 1994 ; Zagoulaiev, 1995; Mendels, 1999).

2. La polarisation et son extension comme mesure des corrélations antiferromagnétiques

Ces mesures et leur analyse nous ont permis de déduire ξ_{imp} , l'extension de la polarisation induite à $O_{6.6}$ et à O_7 . Comme nous l'avons déjà souligné pour les sous-dopés, par analogie avec les chaînes de spin de Haldane, nous pouvons supposer que ξ_{imp} révèle la longueur de corrélation intrinsèque ξ des plans CuO_2 . En effet, on imagine mal que l'échelle sur laquelle s'étend cette perturbation soit très différente de l'échelle pertinente ici, à savoir ξ . Dans cette hypothèse où $\xi_{\text{imp}} = \xi$, nos résultats font apparaître une longueur de corrélation qui décroît avec le dopage, ce qui correspond bien avec la tendance observée dans les mesures dynamiques de RMN et de neutrons. Par contre, la dépendance en température de ξ_{imp} – une loi de Curie – n'est pas en accord avec les résultats par diffusion de neutrons qui suggèrent que ξ est indépendante de la température (pour une revue : Bourges, 1998). Ces mesures de neutrons supposent que la largeur en q du pic antiferromagnétique est proportionnelle à l'inverse de ξ , ce qui mène à $\xi = 2.5$ mailles à $O_{6.6}$ et 1 mailles à $O_{6.97}$. Cependant, toute incommensurabilité peut fausser l'interprétation de cette largeur et mener en fait à des ξ plus grands. De plus, toute structure non lorentzienne de la susceptibilité en q (par exemple un plateau) mènerait là encore à une mauvaise interprétation de la largeur neutrons (Markiewicz, 2003). Il faut donc plutôt considérer cette évaluation de ξ comme une borne inférieure à la réalité. Dans ce cas, nos résultats sont bien compatibles avec les neutrons.

Des analyses du T_1 et du T_2 obtenus par RMN du ^{63}Cu permettent également de déduire ξ (Hammel, 1989 ; Millis, 1990 ; Barzykin, 1995). En utilisant un modèle phénoménologique de susceptibilité magnétique (renvoi MMP), on relie T_1 et T_2 aux paramètres définissant cette susceptibilité, dont ξ . Au dopage $O_{6.6}$, cette longueur est à peu près identique à nos mesures à 80 K, mais apparaît 5 fois plus grande à haute température (voir figure ci-dessous). Cependant, des analyses (Millis, 1996) et des mesures récentes (Goto, 2002) montrent que ces analyses « MMP » ne tiennent pas compte du couplage entre plans adjacents CuO_2 dans YBaCuO ce qui fausse l'utilisation du T_2 et mène à une surestimation de ξ lorsque la susceptibilité est grande comme à $O_{6.6}$. Nos résultats seraient donc plus proches de la réalité que ceux de MMP, et ξ plus dépendant de la température que prévu par MMP. A dopage optimal O_7 , l'effet du couplage entre plans devient faible et l'analyse MMP plus fiable, qui prévoit alors une longueur de corrélation typique de 2 ± 0.5 mailles. Ce résultat est parfaitement compatible avec nos mesures (voir figure 20.b). Ce bon accord suggère donc que nous mesurons bien la longueur de corrélation du pur. Dans ce cas, notre méthode est bien plus sensible que celle proposée par MMP ou que les neutrons, et permet pour la première fois de montrer que ξ dépend également de la température à O_7 , typiquement en $1/T$. Cette dépendance rappelle le comportement critique attendu pour ξ dans un

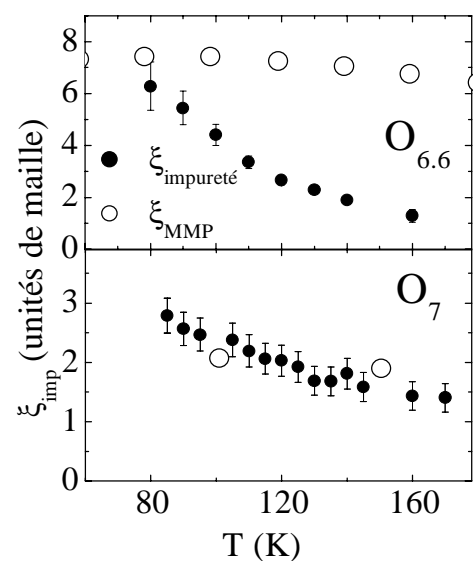


Figure 20.b : comparaison entre l'extension de la polarisation induite ξ_{imp} et la longueur de corrélation obtenue par analyse MMP du T_1 et T_2 extraite de (Barzykin, 1995), dans le sous-dopé (en haut) et dopé optimum (en bas).

modèle σ -non linéaire en s'éloignant du régime AF (Chakravarty, 1989, Chubukov, 1993). Mais de nombreux autres modèles pourraient mener à une telle décroissance également, par exemple les modèles type NAFL ou SCR, qui prévoient une dépendance en $1/(T+\Theta)$, Θ étant ici borné par nos mesures au plus à une centaine de Kelvins à O_7 .

A nouveau, comme dans les sous-dopés, notre analyse a jusque là été essentiellement phénoménologique et aucun modèle microscopique ne nous a permis de justifier que $\xi=\xi_{imp}$. Même si ce lien n'existait pas, *nos résultats sur la forme et l'extension de la polarisation constituent une contrainte simple pour tout modèle microscopique des cuprates puisqu'ils définissent l'environnement local d'une lacune de spin en site Cu en fonction du dopage et de la température.*

Nous décrivons maintenant les tentatives de justifications théoriques de cette polarisation.

3. Quels modèles justifient la survie de la polarisation avec le dopage ?

Dans les composés sous-dopés, les modèles de couplage fort expliquent naturellement l'apparition d'un moment induit de type Curie, lié aux corrélations et la dimensionnalité. Ces modèles s'inscrivent dans la lignée du type d'états décrits pour les chaînes et échelles de spin. Mais ces modèles ne sont plus nécessairement valables hors de la phase de pseudogap, à O_7 .

Au contraire, des modèles en couplage faible permettent à dopage optimum d'expliquer le magnétisme observé sans faire appel à un moment induit. Dans *l'approche NAFL* ou de façon équivalente SCR, N. Bulut et Y. Ohashi ont chacun proposé une explication du magnétisme induit dans le voisinage de l'impureté (Ohashi, 2001 ; Bulut, 2001). Ces auteurs supposent l'existence d'un potentiel diffuseur associé à l'impureté étendu sur ses sites voisins. Dans ce cas, ils prévoient une augmentation de la susceptibilité locale uniforme à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ et antiferromagnétique à $\mathbf{q}=(\pi,\pi)$ près de l'impureté. Cette augmentation peut reproduire l'aimantation apparente sur sites premiers voisins à dopage optimum en choisissant convenablement la valeur du potentiel diffuseur. Ici, ce sont les corrélations magnétiques du métal qui provoquent une augmentation locale de la susceptibilité, sans apparition d'un moment magnétique en tant que tel. La polarisation déduite à 100K est compatible en extension avec nos mesures expérimentales à O_7 , ce qui justifierait notre comparaison avec les analyses MMP qui utilisent aussi le modèle NAFL. Cependant, il n'existe pas de preuve expérimentale que le potentiel de diffusion soit effectivement étendu spatialement.

Des approches plus conventionnelles de type *liaison forte* ont été développées pour essayer de caractériser l'effet d'impureté, avec (Kaplan, 2002) ou sans corrélations (Gupta, 1999). Ces modèles permettent de décrire l'effet de charge de l'impureté sur ses voisins, et l'effet associé sur T_C , mais échouent à décrire un effet magnétique.

Quoiqu'il en soit, les modèles évoqués ne prévoient pas le pseudogap lui-même, et ne sont donc plus valables dans la partie sous-dopée. Nous sommes là au cœur du problème propre aux cuprates : décrire le passage *progressif* d'un état sous-dopé fortement corrélé qui fait souvent appel à des descriptions non conventionnelles vers un état surdopé aux anomalies moins prononcées. Nos mesures confirment cette évolution « douce », puisque nous n'observons pas de changement brutal de l'aimantation induite au passage du pseudogap, comme le montre la fig.17. Une explication théorique du moment induit à la fois dans le sous-dopé et le surdopé relève donc du pari presque impossible. Et c'est pourtant bien là l'enjeu essentiel de ce mémoire, à savoir : établir un lien entre les systèmes isolants corrélés, et les liquides de Fermi « anormaux ».

4. L'effet Kondo pour expliquer la dépendance en $1/(T+\Theta)$

Il peut sembler artificiel d'avoir recours à deux mécanismes de nature différente dans l'état sous-dopé et dans l'état surdopé puisque la polarisation induite semble finalement de même nature, seule son extension ayant diminué. L'apparition du terme Θ dans la susceptibilité sur premier voisin en $C/(T+\Theta)$ constitue le seul changement qualitatif par rapport aux composés isolants et sous-dopés. Voilà pourquoi nous proposons une explication phénoménologique en terme d'effet Kondo, c'est à dire **un effet qui s'ajoute aux effets des corrélations sans avoir recours à un nouveau mécanisme pour justifier l'existence même de la polarisation**. Dans cette hypothèse Kondo, on peut comprendre qualitativement l'évolution de Θ avec le dopage, ainsi qu'une partie des mesures dynamiques. Mais une justification microscopique manque encore.

Un rappel de ce qu'est l'effet Kondo dans le cas usuel d'une impureté magnétique de transition dans un métal non magnétique est effectué dans l'annexe 1. Dans notre cas, il est difficile de parler d'effet Kondo, puisque l'impureté de départ n'est pas magnétique. Cependant, la polarisation alternée induite se comporte suivant une loi de Curie dans le cas sous-dopé et son extension est bien plus faible que la distance typique d'écrantage Kondo $\xi_K \sim aE_F/T_K \sim 10$ à 100 mailles. De plus, la formation du moment induit est liée à un phénomène de haute énergie, alors que l'effet Kondo vient de l'interaction avec les basses énergies. Il est donc envisageable que l'effet du dopage sur cette entité magnétique puisse conduire à un écrantage de type Kondo. Dans ce cas, on attend bien un comportement de Curie-Weiss en $1/(T+\Theta)$ quand $T \geq \Theta$, la température Θ représentant la température de Kondo T_K . L'étendue des valeurs de Θ observées n'est alors pas surprenante, car dans les métaux, T_K varie également sur plusieurs décades lorsqu'on change l'impureté de substitution ou la matrice, du fait de la dépendance exponentielle de T_K avec $J\rho(E_F)$ (par exemple $T_K(\text{CuTi}) \sim 10^4$ K et $T_K(\text{CuMn}) \sim 10^{-3}$ K). Ici, nous ne faisons pas varier la nature de l'impureté pour une matrice donnée, comme le représentent en général les revues sur l'effet Kondo, mais plutôt l'inverse. La quantité $\rho(E_F)$ est difficilement caractérisable dans les cuprates, et n'a peut-être plus de sens dans la phase du pseudogap, une analyse quantitative de T_K semble donc impossible à ce niveau.

Notons une autre similitude avec l'effet Kondo usuel : la polarisation induite est de la forme $\langle S_z((0,1),T) \rangle f_T(r) \propto \frac{C}{T+\Theta} f_T(r)$. Le terme de Curie-Weiss caractéristique de l'écrantage Kondo multiplie l'ensemble de la polarisation $f(r)$, c'est à dire qu'il affecte les sites près et loin de l'impureté de la même façon, comme dans l'effet Kondo classique dans les alliages (Boyce, 1974).

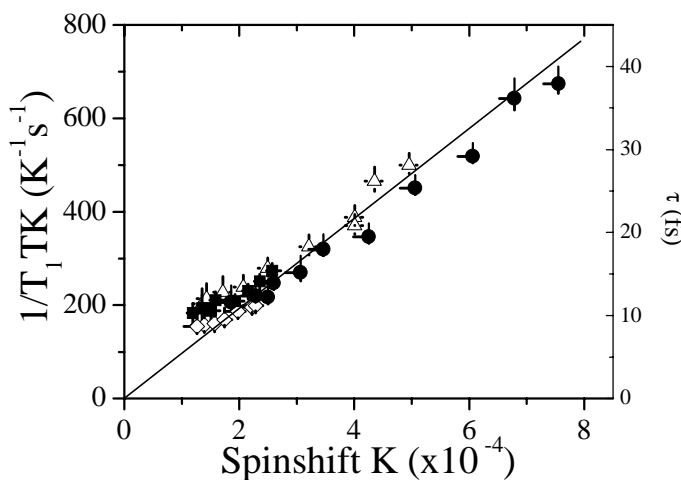


Figure 21 : relation universelle entre le taux de fluctuation électronique τ et la susceptibilité statique locale mesurée par K pour les différents dopages et concentrations de Li présentés dans les figures précédentes.

Les mesures dynamiques du temps de fluctuation τ dans le régime où $T < \Theta$ sont également en accord avec l'hypothèse d'un écrantage de type Kondo. Dans l'état Kondo, on attend en effet que $k_B T_K$ soit la seule échelle d'énergie pertinente. Le temps de fluctuation électronique τ doit alors être proportionnel à la susceptibilité statique locale puisque ces deux quantités sont gouvernées par T_K (Alloul, 1975). La fig.21 démontre cette proportionnalité, pour toute la gamme de T_K mesurée. Il est cependant curieux que cette proportionnalité persiste quand

$T \gg T_K$. Dans ce cas, on attendrait plutôt un régime de type Korringa où $1/\tau$ devrait être proportionnel au $1/T_1$ du composé pur.

Si effet Kondo il y a, il devrait également se manifester sur les autres propriétés macroscopiques du système (annexe A). Le régime Kondo ($T \ll T_K$) où ces propriétés exhibent les effets les plus marqués n'est malheureusement pas facilement accessible car la phase supraconductrice la masque. La signature de l'effet Kondo dans le régime $T \sim T_K$ est plus difficile à identifier. En effet, non seulement l'effet Kondo lui-même induit une dépendance en température assez « molle » de type logarithmique, mais de plus, d'autres effets vont contribuer majoritairement aux propriétés macroscopiques qu'il sera difficile de déconvoluer, par exemple les phonons qui dépendent aussi de l'effet d'impuretés (Renker, 1989). Discutons plus en détail les mesures pertinentes.

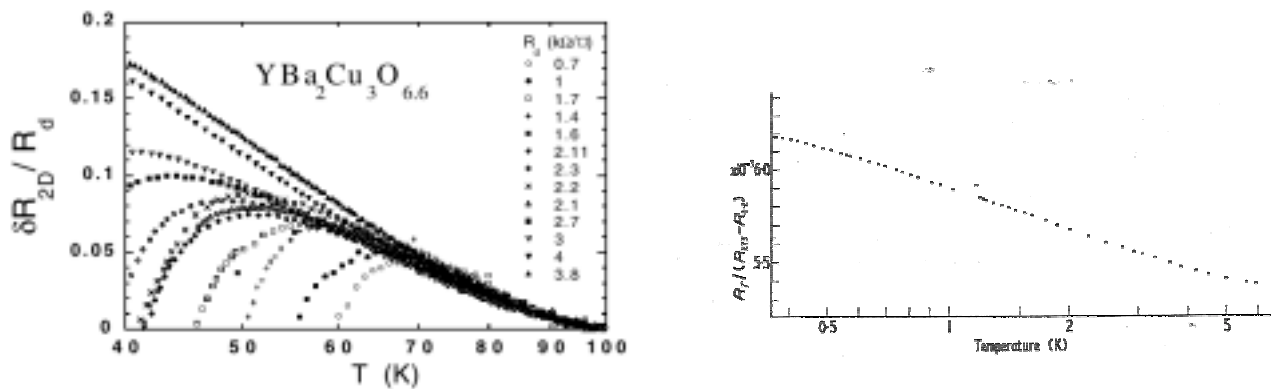


fig.22 : à gauche, contribution logarithmique à la résistivité de défauts par irradiation tant que $T > T_C$, normalisée au nombre de défauts proportionnel à R_d (Rullier, 2001) ; à droite, même type de comportement dans un alliage présentant un effet Kondo conventionnel, le ZnCr avec 15 ppm de Cr, où $T_K \sim 1$ K (Rizzuto, 1974)

Les mesures de **résistivité** : F. Rullier-Albenque et al. ont mesuré l'effet sur la résistivité de défauts provoqués par irradiation des électrons (Rullier-Albenque, 2001). Ces défauts créent des lacunes dans les plans CuO_2 qui ont des effets semblables aux défauts non magnétiques (Rullier-Albenque, 2000). Pour déduire l'effet dû spécifiquement aux impuretés, il est important d'avoir recours à ce type de défauts, car on est alors sûr que le composé de départ ne varie pas d'une concentration à l'autre. Les auteurs mesurent alors une contribution logarithmique δR_{2D} due aux défauts implantés, et représentée sur la fig.22. Le nombre de défauts est mesuré par la résistivité résiduelle R_d . Nous comparons cette mesure au cas d'un alliage classique. On voit que, tant que la supraconductivité n'apparaît pas et que $T > T_K$, la quantité $\delta R_{2D}/R_d$ présente une loi universelle logarithmique quelque soit le nombre de défauts. Dans l'hypothèse d'une localisation faible, on attendrait que δR_{2D} suive une dépendance en R_d^2 . Cette loi universelle est donc interprétée comme la signature de l'effet Kondo, dans le régime $T > T_K$.

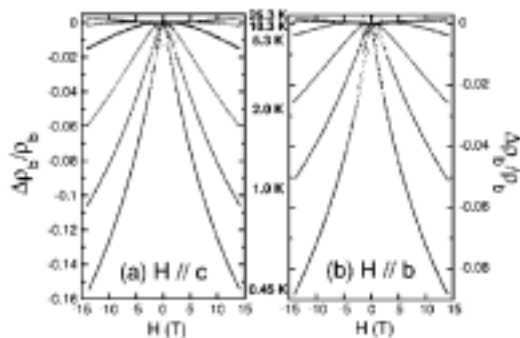


Fig.23 : magnétorésistance dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-0.66}\text{La}_{0.66}\text{Cu}_{97.8\%}\text{Zn}_{2.2\%}\text{O}_{6+\delta}$ sous-dopé pour $I//b$ à différentes températures. Elle est négative et isotrope comme dans l'effet Kondo classique (Hanaki, 2001).

Des mesures de **magnétorésistance** menée par le groupe de Y. Ando (Hanaki, 2001) ont montré l'existence d'une magnétorésistance négative isotrope liée à l'ajout d'impuretés Zn dans un composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ sous-dopé. Cette magnétorésistance présentée sur la fig.23 varie proportionnellement au champ H , comme dans un effet Kondo.

Dans les mesures de *pouvoir thermoélectrique* effectuées par Tallon et al. (Tallon, 1995) dans YBaCuO substitué avec du Zn, l'effet dû à l'ajout de Zn est expérimentalement assez faible. Outre les limitations déjà mentionnées (ch. biblio), rappelons que le pouvoir thermoélectrique devrait à priori sonder dans l'effet Kondo standard la dérivée en ϵ_F de la densité électronique, quantité difficilement évaluable ici. On ne peut donc rien conclure de ces mesures. Rappelons également qu'il est difficile d'extraire les effets électroniques dus au Zn dans les mesures de *chaleur spécifique* menées par J.W. Loram et al. (Loram, 1990).

Ainsi, les mesures de susceptibilité locale statique et dynamique, parce que n'étant pas affectées par d'autres effets que ceux de l'impureté elle-même, semblent pour l'instant les plus convaincantes pour soutenir cette phénoménologie Kondo. Nous verrons plus loin que l'évolution dans l'état supraconducteur de cette susceptibilité semble là encore en accord avec le modèle Kondo (II.F).

Quelques études théoriques ont tenté d'introduire l'effet Kondo dans les modèles existants. Nagaosa et Lee ont par exemple montré que l'effet Kondo dans un modèle de type RVB permettait d'expliquer l'évolution de la résistivité résiduelle en fonction du dopage (Nagaosa, 1997). Ce travail traite en fait de l'origine de la résistivité résiduelle en terme de déphasages à la Friedel, mais ne prédit pas les comportements magnétiques de type Curie-Weiss que nous observons par RMN du ^7Li . Cette étude vise seulement à justifier grossièrement la diminution du magnétisme induit avec le dopage, sans essayer d'en prédire le comportement précis.

Dans un modèle type liquide de spin analogue, Khaliullin et al. essaient d'évaluer quantitativement comment le dopage pourrait induire un écrantage Kondo (Khaliullin, 1997). La température de Kondo est alors estimée suivre une loi de type $k_B T_K \sim \pi/2 x^2 t$ où x serait le dopage. Cette forte variation en x^2 pourrait justifier en partie nos observations. Mais, à nouveau, ces résultats ne devraient être applicables que dans le régime pseudogap ce qui n'est pas notre cas.

Dans les modèles de couplage faible à fluctuations AF, l'effet Kondo n'est pas invoqué car les fluctuations suffisent pour justifier le comportement Curie-Weiss de l'aimantation induite.

Paradoxalement, l'effet Kondo traditionnel s'applique à priori plutôt mieux non pas dans l'état normal, mais dans l'état supraconducteur. Dans ce cas, ce sont les quasiparticules de Bogoliubov qui sont responsables de l'écrantage Kondo, en présence d'un gap de type d. Comme nous l'avons rappelé dans la présentation des cuprates, ces quasiparticules présentent un comportement plus proche d'un liquide de Fermi que les porteurs de charge de l'état normal. Cela justifie donc que l'effet Kondo soit alors traitable de façon analogue avec le cas des métaux et supraconducteurs classiques. Nous présenterons ces modèles dans la partie suivante. Cependant, l'origine du moment induit n'est absolument pas justifiée dans ce type de traitement. Expérimentalement, on peut également espérer mieux observer l'effet Kondo dans l'état supraconducteur, puisqu'on atteint des températures plus basses. C'est ce type de mesures que nous proposons d'effectuer dans la partie suivante.

F. Effets sur le magnétisme dans la phase supraconductrice

Nous avons successivement étudié l'effet d'une impureté non magnétique sur un système fortement corrélé isolant (chaîne YBaNiO), puis toujours fortement corrélé en présence d'un faible dopage (cuprate sous-dopé), puis fortement dopé sans pseudo-gap (cuprate à dopage optimum). Dernière partie de cette étape : étudier cet effet dans l'état supraconducteur, à nouveau pour espérer mieux comprendre la nature de cet état.

La situation est cependant plus complexe que précédemment. Dans l'état normal, nous partions du pré-supposé qu'une impureté non magnétique type Zn ou Li ne devant pas avoir d'effet important sur un métal, tous les effets observés étaient des signatures directes des aspects non conventionnels de cet état. Dans l'état supraconducteur, nous ne pouvons malheureusement plus raisonner ainsi et comparer nos mesures à un supraconducteur classique de type BCS. En effet, parce que l'état supraconducteur dans les cuprates a une symétrie anisotrope, une impureté non magnétique aura des effets sur le condensat, qui n'ont rien à voir avec les corrélations électroniques (voir II.C). Il faut donc pouvoir distinguer les effets découlant juste de la symétrie anisotrope du supraconducteur et ceux spécifiques des corrélations.

De plus, nous ne pouvons pas comparer nos mesures au cas plus usuel des supraconducteurs classiques, car le magnétisme d'une impureté n'y a jamais été mesuré localement également, du moins lorsque l'impureté est suffisamment couplée à la bande responsable de la supraconductivité. En effet, si l'impureté est magnétique, les mesures sur son noyau sont rendues impossibles par un temps de relaxation trop court et/ou un effet magnétique statique trop important. De plus, l'introduction d'impuretés magnétiques en nombre suffisant pour en observer l'effet conduit de façon conjointe à une rapide suppression de la supraconductivité. Pour éviter ces problèmes, il faut une sonde locale faiblement couplée à une impureté magnétique, et une T_c suffisamment élevée pour que la supraconductivité survive à l'ajout d'impuretés. Ces deux conditions sont réunies dans le cas du Li dans les cuprates, car la T_c reste élevée en présence de quelques pourcents d'impuretés, et car le noyau ⁷Li est faiblement couplé au magnétisme induit puisque les moments sont sur les sites voisins. C'est donc paradoxalement dans le cas d'une impureté non magnétique dans un supraconducteur non conventionnel que nous pouvons, pour la première fois, mesurer localement l'effet de la supraconductivité sur un moment magnétique.

1. Effet de la supraconductivité sur le magnétisme induit

Une difficulté inhérente aux mesures de RMN dans l'état supraconducteur vient de la présence de vortex, les mesures RMN étant nécessairement effectuées sous champ magnétique H_{ext} > H_{C1}. Ces vortex conduisent à une distribution du champ magnétique au cœur de l'échantillon, le champ extérieur pénétrant au cœur des vortex et décroissant entre les vortex selon exp(-r/λ) où λ est la longueur de London. Cette distribution de champ s'accompagne d'une distribution de la fréquence de résonance RMN, quelque soit le noyau observé, qui élargit le spectre RMN (Brom, 1991 ; Carretta, 1992 ; Reyes, 1997 ; Curro, 2000 ; Mitrovic, 2001 ; Kakuyanagi, 2002). Deconvoluer cette distribution de l'effet propre aux impuretés est une tâche d'autant plus délicate que cet effet peut être important, et surtout qu'ils dépend aussi de la présence d'impuretés. Les mesures par RMN de l'¹⁷O ou de l'⁸⁹Y sont donc difficiles à réaliser et à analyser. Dans le cas du ⁷Li, la situation est plus simple, car il s'agit de mesurer la position et non l'élargissement de la raie correspondante. Cependant, cette position sera également affectée par les vortex. Autre souci, les vortex peuvent s'ancrer sur des défauts de piégeage. Si l'impureté substituée joue le rôle d'un tel centre de piégeage, alors chaque impureté se trouvera nécessairement au cœur du vortex, et non plus dans le cœur supraconducteur qui nous intéresse ici.

Nous proposons une méthode simple qui permet non seulement de montrer que les vortex ne sont pas ancrés sur les impuretés dans notre cas, mais aussi de déconvoluer les effets de polarisation de ceux associés aux vortex. La résonance RMN associée à un noyau placé dans un champ local B_{ext} + δB de déplacement de spin K est donnée par :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} (B_{ext} + \delta B)(1 + K)$$

où γ est le facteur gyromagnétique du noyau. Le terme δB traduit les effets d'écrantage liés aux vortex, c'est à dire la distribution de B entre les vortex. Cette quantité δB est à peu près constante lorsque le champ appliqué varie de 2 à 12 Teslas comme le montrent des mesures d'aimantation dans des poudres céramiques (Senoussi, 1996). Un exemple est donné sur la fig.24 sur notre échantillon où l'on observe bien que l'aimantation qui représente directement δB est effectivement presque constante entre 2 et 5 Teslas. De ce fait, une mesure de la fréquence de résonance ν à deux champs B_{ext} différents permet de déduire δB et K .

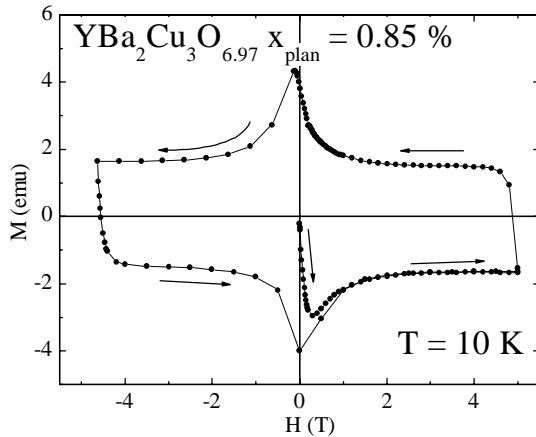


fig.24 : cycle d'hystérésis décrit par l'aimantation M quand on fait varier le champ de 0 à 5 Tesla, depuis un refroidissement en champ nul : on observe un plateau au delà de 2 Tesla.

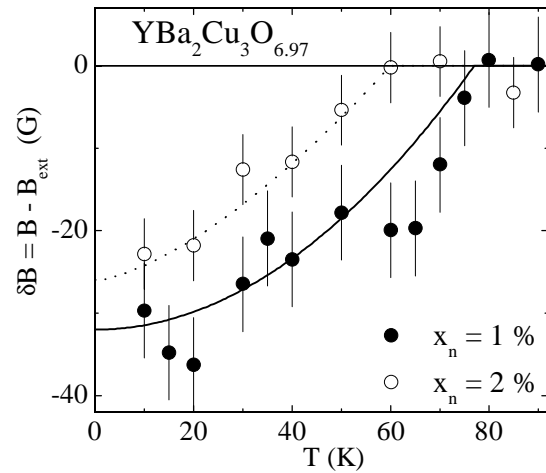


fig.25 : différence entre le champ appliqué et le champ interne pour la majorité des Li, à dopage optimum obtenu par comparaison de mesures RMN du ^7Li entre 3 et 7 Tesla. En traits pleins (pointillés), ajustement en $-32(1-(T/77)^2)$ et $-26(1-(T/60)^{1.5})$.

Nous appliquons cette méthode à la position du maximum de la raie RMN du ^7Li dans la phase supraconductrice d' YBaCuO_7 pour des champs variant de 3 à 7 Teslas. Les valeurs de δB et de 7K correspondantes sont représentées sur les fig.25 et 26. Le champ δB est négatif ce qui indique que les sites Li correspondant au maximum de la raie sont entre les vortex et n'ont donc pas piégé des vortex. Les valeurs observées sont de l'ordre de grandeur de celles mesurées par μSR et RMN dans les composés purs (Riseman, 1995 ; Barret, 1990).

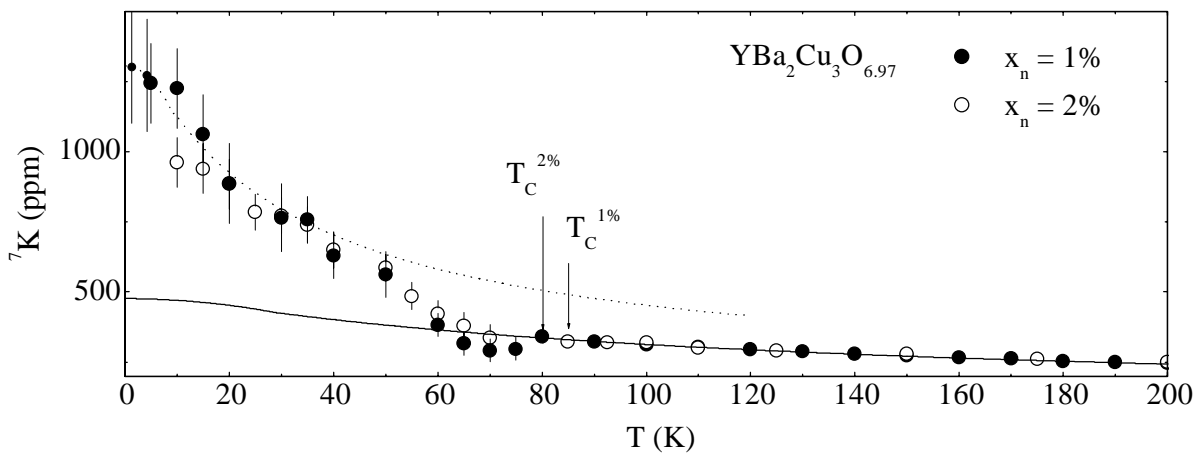


fig.26 : décalage du ^7Li à dopage optimum, représentant la susceptibilité locale près du Li. La courbe en traits pleins représente la susceptibilité de type Kondo déduite de mesures sur CuFe , avec ici $T_K=135\text{K}$, qui reproduit les mesures ici pour $T > T_C$. En pointillé, la même courbe pour $T_K=41\text{K}$ ajuste la partie $T < T_C$. Les flèches indiquent les T_C sous 30 G.

La variation avec la concentration s'explique par l'augmentation correspondante de λ quand la concentration en impureté augmente. Nous avons pu montrer cette augmentation par la chute de n_s mesurée par μSR^+ (voir II.C). Les valeurs de ${}^7\text{K}$ pointées sur le maximum de la raie RMN sondent donc ici la susceptibilité locale sur les cuivres voisins d'impuretés Li situées *entre* les vortex. Il apparaît sur la fig.26 que non seulement la susceptibilité locale continue d'augmenter en dessous de T_c , mais que sa croissance y est encore plus rapide que dans l'état normal. Des mesures analogues effectuées dans un composé sous-dopé et surdopé sont présentées sur la fig.27 à nouveau avec les mesures sur le composé O_7 cette fois ci dans une représentation $1/\text{K}$ vs T dans une large gamme de température.

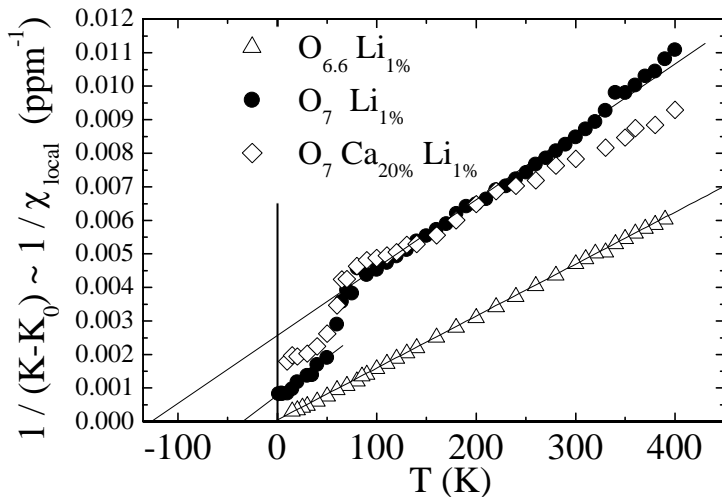


fig.27 : inverse de la susceptibilité locale près du Li : au passage de T_c , la pente est relativement peu affectée mais l'intercept, donc $-\Theta$, décroît fortement à dopage optimum et dans le surdopé.

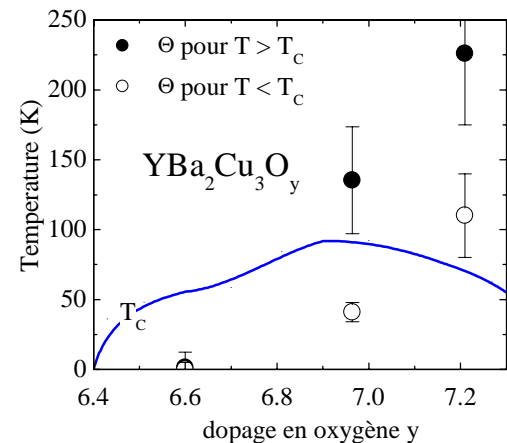


fig.28 : température Θ extraite d'un ajustement en $C/(T+\Theta)$ de la susceptibilité locale mesurée par RMN du ${}^7\text{Li}$. On observe une réduction de Θ en dessous de T_c

On observe la même augmentation brutale en dessous de T_c dans le composé surdopé. Dans le sous-dopé, la susceptibilité continue de croître en $1/T$. Cette représentation montre que le magnétisme induit continue de suivre des lois de type Curie-Weiss en $C/(T+\Theta)$ avec cependant une saturation à basse température pour les dopages élevés. Les pentes qui représentent $1/C$ sont sensiblement identiques dans toute la gamme de température et de dopage, l'essentiel des changements observés étant lié à des changements de Θ (ici l'intercept avec l'axe des températures représente $-\Theta$). Les valeurs correspondantes sont représentées sur la fig.28.

Le voisinage d'une impureté non magnétique dans l'état supraconducteur présente donc les caractéristiques suivantes :

- un pic de densité d'état locale près du niveau de Fermi, qui s'étend sur quelques mailles, et dont la distribution spatiale est selon les interprétations essentiellement soit sur l'impureté et en $(\pm 1; \pm 1)$ soit en $(0; \pm 1)$ et $(\pm 1; 0)$.
- un magnétisme induit au moins sur les cuivres premiers voisins suivant une loi en $C/(T+\Theta)$ comme dans l'état normal, avec des valeurs de Θ réduites.

2. Quels modèles pour comprendre le magnétisme et la densité d'états ?

De nombreux modèles permettent d'expliquer l'un ou l'autre de ces effets, certains essayant, et c'est bien là l'objectif final, d'expliquer conjointement les effets de charge et de spin.

Modèles BCS anisotropes

Les travaux de Balatsky déjà mentionnés permettent de justifier de l'existence de pics dans la densité d'états liés à la présence d'une impureté non magnétique dans un supraconducteur de type d. Il faut que l'impureté soit un fort potentiel diffuseur, ce qui est le cas ici d'après les mesures de résistivité au dessus de T_c et d'après le fort effet sur T_c . Ces travaux montrent que le pic de densité est attendu sur les sites premiers voisins de l'impureté et non sur l'impureté elle-même. En effet, le site de l'impureté ne peut pas a priori autoriser d'occupation électronique du fait que c'est un niveau atomique très profond par rapport au niveau de la bande. Les mesures STM semblent montrer l'inverse, c'est à dire un pic de densité d'état maximum sur le site de l'impureté. Martin et al. d'une part et Zhu et al. d'autre part proposent que l'image géométrique vue par STM est en fait biaisée car les plans CuO_2 sont vus à travers les plans BiO, où s'effectue le clivage de l'échantillon (Zhu, 2000 ; Martin, 2002). Du fait des chemins d'hybridation empreintés, la véritable localisation des pics de densité est bien sur les sites $(\pm 1, 0)$ et $(0, \pm 1)$. D'autres travaux confirment ces résultats théoriques, à nouveau dans un cadre BCS avec symétrie d sans avoir recours à un état électronique corrélé exotique (Salkola, 1996 ; Flatté, 2000 ; Haas, 2000).

Modèles RPA

Dans l'état normal, Ohashi et Bulut avaient proposé une explication du magnétisme induit lié en fait aux corrélations antiferromagnétiques dans le voisinage de la lacune de spin, dans un traitement RPA. Ces travaux, prolongés dans l'état supraconducteur, rendent compte également du magnétisme induit apparent (Ohashi, 2002). Cependant, les dépendances en température calculées sont en désaccord avec la saturation du moment observée à basse température dans nos mesures.

Modèles t-J

Dans les approches déjà évoquées dans l'état normal de type t-J, les différents travaux montrent en général que les fortes corrélations peuvent mener à l'apparition d'états liés dans le voisinage d'une impureté non magnétique (par exemple, Poilblanc, 1994). Lorsque la supraconductivité est explicitement introduite, certains travaux prévoient cependant que le moment induit disparaisse (Tsuchiura, 1999, 2000, 2001). Cependant, Z. Wang et P. Lee ont récemment montré que ces travaux étaient incorrects (Wang, 2002). Se basant à nouveau sur un modèle t-J avec une approche de type RVB, Z. Wang et P. Lee montrent que dans l'état supraconducteur, une impureté non magnétique mène à la formation d'un moment induit $S=1/2$, à une polarisation alternée comme dans l'état normal, et aux pics de densité d'états observés. Ces travaux ont été confirmés indépendamment par S. Liang et T.K. Lee (Liang, 2002).

Modèles Kondo

Nous pouvons également analyser ces résultats à nouveau dans une phénoménologie de type Kondo. Cette phénoménologie est renforcée par des expériences de chaleur spécifique. Sisson et al. ne détectent pas d'anomalie Schottky associée à la présence de défauts paramagnétiques dans l'état supraconducteur en présence de Zn. Ils interprètent ces résultats comme une signature indirecte de l'écrantage de type Kondo (Sisson, 2000).

On peut objecter qu'un traitement Kondo usuel est inapplicable ici, car il est proposé pour une impureté magnétique usuelle dans un liquide de Fermi usuel auquel on ajoute un gap, ce qui n'est pas notre cas. Cependant, on sait par des mesures de photoémission et de transport que les quasiparticules de l'état supraconducteur semblent constituer un meilleur liquide de Fermi que celles de l'état normal. De plus, quand bien même l'impureté est non magnétique, le magnétisme

induit se développe sur quelques mailles, alors que l'échelle typique d'un effet Kondo est de quelques dizaines de mailles. Enfin, les échelles d'énergie à l'origine de l'écrantage Kondo sont très inférieures à celles en jeu dans la formation du moment. *Du point de vue de l'écrantage Kondo, il n'est donc pas déraisonnable de considérer l'impureté non magnétique et sa polarisation comme un objet magnétique usuel.*

Ce traitement conventionnel de l'effet Kondo en présence de supraconductivité a été développé théoriquement de façon extensive depuis de nombreuses années (Withoff et Fradkin, 1990 ; Borkowski et Hirschfeld, 1992, 1994 ; Cassalleno et Fradkin, 1997 ; Gonzalez-Buxton et Ingersent, 1998 ; Simon et Varma, 1999). Le devenir du moment magnétique en dessous de T_C dans un supraconducteur de type BCS dépend de la forme du gap supraconducteur, du couplage J entre l'impureté et la bande, de la symétrie particule-trou, et de la valeur de la température de Kondo T_K de l'état normal. Qualitativement, la supraconductivité introduit un gap au niveau de Fermi et réduit donc la capacité des électrons d'écranter le moment. Dans le cas d'une supraconductivité de type d, si $T_K \ll T_C$ et que le couplage J est suffisant, l'effet Kondo doit disparaître : le moment magnétique n'est plus écranter et suit une loi de Curie. Si $T_K \geq T_C$ et que le couplage n'est plus aussi grand, l'effet Kondo peut subsister mais T_K est alors réduite. La symétrie particule-trou est également déterminante.

Ces prédictions sont en bon accord avec nos mesures expérimentales. Dans le régime sous-dopé où $T_K \ll T_C$, on observe bien une simple loi de Curie. Dans le régime dopé optimum et surdopé où $T_K \geq T_C$, on observe que l'effet Kondo subsiste mais que T_K est réduite. De plus, nos observations montrent clairement la saturation de la susceptibilité à basse température (voir fig.26) : c'est bien le comportement quadratique en $1-(T/T_K)^2$ attendu quand $T \ll T_K$. Pour vérifier si, sur l'ensemble de la gamme en température explorée, la susceptibilité a le comportement générique d'un effet Kondo, nos mesures peuvent être comparées au cas

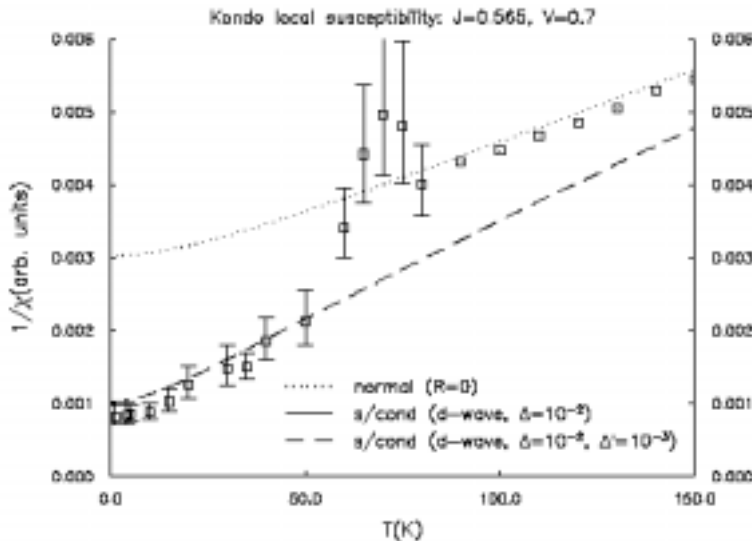


fig.29 : calcul de $1/\chi$ par groupe de renormalisation de l'effet Kondo en présence d'un état supraconducteur de type d avec densité d'état finie au niveau de Fermi et comparaison aux mesures expérimentales obtenues par RMN du Li dans YBCO₇ (K. Ingersent, communication privée)

une densité d'états linéaire en énergie. Nous avons ajouté à ce gap une valeur finie au niveau de Fermi pour reproduire l'effet des impuretés (représentée par le cutoff Δ')¹⁹. Le calcul à $T > T_C$ est

¹⁹ Nous avons constaté que de ne pas introduire cette densité finie conduit à une divergence de $1/\chi$ à basse température, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

archétype du **CuFe** ($T_K=27.6$ K) en normalisant juste l'échelle des températures par T_K . La comparaison représentée sur la fig.26 montre un bon accord. De plus, la réduction observée de T_K peut être justifiée avec des paramètres raisonnables dans ce type d'approche. K. Ingersent a calculé la susceptibilité locale pour un effet Kondo dans l'état normal, puis le devenir de cette susceptibilité dans l'état supraconducteur. Un exemple de calcul est présenté sur la fig.29. Ce calcul étant fait dans un cadre de type liquide de Fermi avec une impureté magnétique usuelle, les paramètres sont le couplage J entre impureté et bande, le potentiel V de diffusion de l'impureté, tous deux exprimés en unité D où D est la largeur de bande. Un gap Δ supraconducteur de type d est introduit correspondant à

ajusté arbitrairement sur les points expérimentaux mais aucun paramètre supplémentaire en dehors du gap n'est introduit à $T < T_C$. Le calcul reproduit bien la tendance observée. Il faut cependant noter que, pour parvenir à ces résultats, le choix de J semble extrêmement sensible ce qui est relativement curieux.

Ainsi, non seulement le modèle Kondo permet de rendre compte du magnétisme observé, mais il permet également de comprendre l'apparition d'un pic dans la densité d'états, puisque c'est là l'effet escompté et observé dans un métal quand $T < T_K$ (voir Annexe 1). Le pic vu par STM ne serait donc pas nécessairement un simple effet de potentiel de diffusion, mais peut-être un pic Kondo de largeur T_K .

Dans une approche moins conventionnelle, Povkolnikov, Sachdev et Vojta montrent qu'un effet Kondo peut expliquer la présence décalée du pic dans la densité d'états (Povkolnikov, 2001 ; 2002 ; Vojta, 2002). Sachdev *et al.* décrivent l'effet de l'impureté à la fois par le terme diffusif habituel et par un terme magnétique additionnel. Se basant sur nos mesures, les auteurs définissent phénoménologiquement ce terme comme non nul sur les quatre cuivres voisins de l'impureté²⁰. Le calcul montre alors l'apparition d'un effet Kondo, et du pic correspondant dans la densité d'états décalé de T_K du niveau de Fermi. Cependant, ce calcul prévoit une densité d'états sur les sites observés par STM sans l'effet de filtre additionnel proposé par ailleurs (Zhu, 2000 ; Martin, 2002). Si cet effet de filtre existe, ce modèle ne peut convenir dans sa formulation actuelle.

A travers cet exposé, il apparaît que la situation est encore très débattue dans l'état supraconducteur. Un grand nombre de modèles permet de comprendre une partie des mesures. Mais cette fois-ci, ce sont les expériences qui manquent, notamment la dépendance en température des densités d'état observées en STM, et une mesure de la cartographie complète de l'effet magnétique induit par l'impureté. Ces mesures devraient permettre de distinguer les effets magnétiques alternés des effets de densité d'état. Par ailleurs, la comparaison avec des impuretés magnétiques comme le Ni pourrait aider à distinguer entre les modèles proposés. Des mesures par STM (Hudson, 2001) révèlent une densité d'état différente entre Ni et Zn. L'ensemble des autres mesures révèlent de plus des effets associés au Ni moins forts que pour le Zn (effet sur T_C , sur λ , sur ρ_{res} , sur $\chi''(\omega)$). Comprendre ce qui différencie l'impureté de spin 1 de l'impureté non magnétique devrait permettre une meilleure compréhension de la nature de l'état supraconducteur.

²⁰ Les travaux de P.Lee mentionnés précédemment justifient l'existence d'un tel terme sur des bases microscopiques (Wang, 2002).

Conclusions & perspectives

Nous rappelons ici les principaux résultats expérimentaux présentés dans ce mémoire, ce que l'on peut en conclure sur la nature des états électroniques des systèmes étudiés, et quelles voies s'offrent à nous pour progresser dans l'avenir.

Rappelons le résultat essentiel : qu'il s'agisse d'isolants unidimensionnels avec ou sans gap ou de supraconducteurs à haute température critique avec ou sans pseudogap, une impureté non magnétique induit systématiquement une aimantation alternée dans son voisinage. L'amplitude, la forme et l'extension de cette polarisation révèlent certaines des caractéristiques magnétiques du matériau étudié.

Dans les systèmes de basse dimension isolants, cette aimantation provient de la nature fortement corrélée de l'état fondamental. Son étude permet de remonter au type d'état en jeu, liquide de spin, RVB, VBS, Spin-Peierls, ou autre. Par exemple, dans les chaînes de Haldane, la polarisation est exponentiellement décroissante, ce qui vient directement de la forme exponentielle des fonctions de corrélation. De plus, l'extension de la polarisation est égale à la longueur de corrélation du composé sans impureté. Ces observations restent les mêmes pour différents types de défauts non magnétiques, et même magnétiques. Elles reproduisent les prédictions théoriques exactement. Dans les autres isolants évoqués (chaînes de spin $1/2$, composés spin-peierls, échelles), c'est la présence ou non d'un gap qui semble influencer sur la forme et l'extension de la polarisation induite. En l'absence de gap, pour des fonctions de corrélation en lois de puissance comme dans les chaînes de spin $1/2$, la polarisation a une forme non exponentielle, son extension diverge à basse température, et les dépendances en température sont différentes de la chaîne de spin entier. Les calculs théoriques sont en excellent accord avec les observations expérimentales dans les cas où la comparaison est possible.

Il demeure cependant de nombreux points d'interrogation. Le cas le plus élémentaire de l'impureté non magnétique dans la **chaîne de spin $1/2$** reste mal décrit expérimentalement, les seules mesures locales ayant été obtenues sur des défauts dont on ne connaît pas la nature exacte (Takigawa, 1997). De plus, les études ont été menées dans le cuprate Sr_2CuO_3 où seule la région où $T \ll J$ est accessible. Une étude où l'on introduirait des substitutions de façon mieux contrôlée dans des chaînes de spin $1/2$, si possible de couplage J plus faible, permettrait d'asseoir définitivement les prédictions de théorie de champs quantique.

Dans les chaînes de spin 1, les mesures locales n'ont été réalisées que dans le régime haute température, par rapport au gap de Haldane. Dans cette gamme, à la fois des calculs quantiques (Alet, 2000) et classiques (Botti, 2001) permettent de justifier les effets observés. Il faudrait étendre ces mesures aux basses températures pour vérifier les prédictions spécifiquement quantiques liées à l'état VBS. Expérimentalement, des élargissements et des effets de relaxation nous empêchent pour l'instant de résoudre les différents satellites à basse température. L'obtention de monocristaux de qualité pourrait permettre de contourner ces difficultés. En particulier, dans le cas d'une impureté magnétique, il pourrait être intéressant d'observer ce que devient la polarisation induite par le Cu lorsque la température est plus faible que le couplage J que nous avons estimé entre le Cu et les Ni voisins.

Dans les composés Spin-Peierls, il reste, entre autres, à déterminer la forme exacte de la polarisation : est-elle de type soliton ou de type antiferromagnétique alternée près des défauts ?

Dans les échelles de spin, les effets d'impureté observés ne concernent que les composés isolants à nombre de montants pairs. Il serait intéressant de mesurer l'évolution de ces effets dans les composés dopés en trous, notamment ceux qui mènent à la supraconductivité. Ce type d'études

permettrait de mieux comprendre la nature de la supraconductivité dans ces matériaux, et de mieux cerner à quel point les échelles sont analogues ou non aux supraconducteurs à haute T_C .

Au delà, on peut espérer étendre l'étude des impuretés à une large gamme de systèmes magnétiques isolants présentant un état fondamental anormal : d'abord à l'ensemble des chaînes et échelles présentant des propriétés originales (chaînes à couplage alterné, échelles à nombre de montants impairs, ...), mais aussi à d'autres liquides de spin. Citons comme exemple les réseaux en étoiles de David, dit « kagomé », où la frustration géométrique mène à l'absence de mise en ordre et à un état liquide de spin RVB. Dans ces composés, Mendels et collaborateurs ont pu montrer l'apparition d'une aimantation alternée de façon analogue à nos résultats, en présence de défauts dans le réseau (Limot, 2002). Evoquons aussi les composés où la dilution du réseau magnétique peut jouer un rôle, par exemple le matériau $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ à gap de spin, qui présente des plateaux d'aimantation originaux correspondant à des mises en ordre particulières à deux dimension. Dans chacune de ces réalisations d'isolants corrélés, l'introduction d'un dopage en porteurs itinérants peut mener à de nouveaux états – par exemple la supraconductivité dans les échelles – et là encore, l'introduction conjointe d'impuretés permettrait de sonder l'évolution des fonctions de corrélation locales en présence de dopage.

§ § §

Dans les supraconducteurs à haute T_C où la nature même des états électroniques reste sujette à débat, notre démarche a consisté à inverser le problème en utilisant l'impureté comme un outil d'investigation local.

Dans l'état *normal sous-dopé*, l'impureté non magnétique induit une aimantation alternée exponentiellement décroissante, qui suit un comportement de Curie. Ces comportements sont qualitativement identiques à ceux observés dans les chaînes à gap de Haldane, bien que l'état fondamental des systèmes respectifs soit clairement différent. Par analogie, il est alors tentant de relier l'extension de la polarisation à la longueur de corrélation du composé pur. Cette extension décroît quand la température croît et révèle la présence de fortes corrélations, typiques d'un régime proche d'une transition antiferromagnétique. Ces effets se comprennent assez naturellement dans le cadre de modèles à couplage fort, les corrélations antiferromagnétiques produisant naturellement la réponse alternée observée dans le voisinage d'une lacune de spin comme dans les isolants. Mais un accord quantitatif avec les modèles proposés continue de manquer. Expérimentalement, si la sensibilité et la qualité des matériaux sont améliorées, des mesures à haute température permettraient de déterminer si la ligne de pseudogap à dopage donné affecte la polarisation ou non.

De fait, si on fait varier le dopage à température fixée, notre étude montre que la polarisation subsiste y compris *hors de la zone de pseudogap*. Il y a donc persistance des corrélations électroniques, bien que leur extension soit réduite. Cette évolution relativement « douce » de la forme de la polarisation s'oppose à de nombreux modèles qui considèrent que le régime pseudogap et le régime « métal étrange » sont profondément différents. Outre la diminution de la polarisation, sa dépendance en température change également, évoluant d'un comportement de Curie vers un comportement de Curie-Weiss. Ce changement pourrait être lié au développement d'un effet Kondo, où les porteurs écranteraient l'aimantation induite. Des mesures de transport semblent confirmer cette hypothèse. Reste à prolonger ces mesures dans l'état très surdopé. Cela permettrait de déterminer si les corrélations subsistent et quelle est leur portée. En particulier, on peut espérer sonder l'éventuelle existence d'une deuxième ligne de transition dans le diagramme de phase, ce que nos mesures jusqu'à surdopage intermédiaire n'ont pas révélé pour l'instant. La difficulté vient de l'obtention de composés surdopés substitués suffisamment homogènes pour

permettre ces mesures où les effets à mesurer sont faibles. Il semble en effet difficile d'introduire chimiquement des défauts non magnétiques dans les cuprates à base de tallium, ou de mercure, tout en contrôlant finement le dopage dans la zone très surdopée. Les progrès sont à nouveau à espérer du côté de la chimie. Un autre objectif est d'obtenir des informations également quantitatives pour les substitutions magnétiques (Ni en site Cu). La comparaison entre substitution Ni et Zn ou Li devrait une fois encore aider à mieux comprendre le magnétisme dans ces cuprates. Jusqu'à là, les mesures ont toutes révélé un affaiblissement des effets du Ni comparé aux impuretés non magnétiques, mais les dépendances en température semblent identiques. On note ici encore une grande analogie avec les chaînes de Haldane où une impureté magnétique induit des effets qualitatifs identiques à une impureté non magnétique.

Nos résultats permettent de répondre à certaines des questions ouvertes que nous avons listées au I.H. Concernant la nature microscopique des plans CuO_2 , nos mesures en l'absence d'impureté montrent qu'il n'existe pas de fortes inhomogénéités de charges statiques dans les cuprates. Ceci contredirait un scénario mettant en avant le rôle de « stripes » ou agrégats de charges statiques. Au contraire, lorsqu'on introduit des impuretés, l'apparition du magnétisme induit favorise les scénarios mettant en avant le rôle essentiel des corrélations électroniques dans la physique de ces composés, autant les traitements en couplage fort que faible. Les corrélations semblent ainsi dominer les propriétés magnétiques de ces systèmes, y compris jusqu'à un dopage assez élevé. De plus, le fort effet diffusif de ces impuretés révélé à la fois par les mesures de transport et par leur capacité à réduire T_C semble indépendant de leur charge. Cela suggère que les corrélations électroniques sont essentielles également pour expliquer le transport de charge dans ces systèmes.

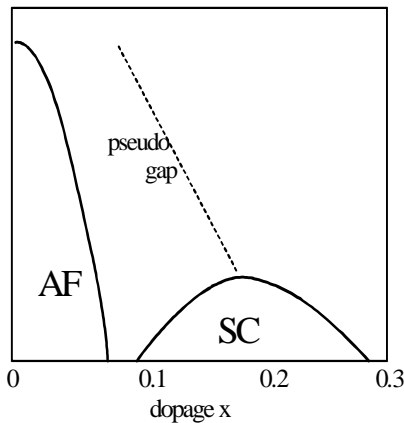
Au delà de ces interprétations, la mesure quantitative que nous avons effectuée de l'environnement magnétique d'une lacune de spin constitue une contrainte simple et forte pour tout modèle. Nous parvenons enfin au stade où l'on peut directement comparer ces mesures et des calculs, ce qui devrait aider à discriminer entre les différentes propositions théoriques qui sont actuellement débattues.

Dans l'état supraconducteur, nous avons montré que l'aimantation alternée survit, du moins dans le voisinage immédiat de l'impureté. Les corrélations sont donc toujours présentes. Le comportement en température pourrait à nouveau être compatible avec un écrantage de type Kondo. Cet écrantage apparaît réduit par rapport à l'état normal, ce qu'on attend bien lorsqu'un gap se développe dans le spectre des excitations (ici le gap supraconducteur). Il est tentant de relier l'origine de la supraconductivité à ces corrélations, puisqu'on continue de les observer via les impuretés y compris quand T_C est maximale à dopage optimum. Dans cette hypothèse, le régime sous-dopé et dopé optimum menant à des effets relativement semblables, on peut supposer qu'un même mécanisme provoque la supraconductivité dans ces deux zones du diagramme de phase. Cependant, notre analyse présente une faiblesse. La supraconductivité est elle-même localement fortement affectée par l'impureté comme le montrent les mesures par STM. Le magnétisme mesuré ici sur les cuivres premiers voisins de l'impureté n'est donc peut-être pas directement pertinent pour apprécier les propriétés du condensat supraconducteur, car ce condensat est modifié dans cette zone. Autrement dit, ne mesure-t-on pas près de l'impureté une zone non supraconductrice, de façon un peu analogue à ce qu'on mesurerait dans un vortex ? Plusieurs travaux théoriques tentent de décrire cette situation intriquée, et de comprendre l'origine microscopique des effets observés sur la densité d'état et le magnétisme. Le débat est encore ouvert. L'étude du cas d'une impureté magnétique comme le Ni pourrait ici aussi permettre de discriminer entre les modèles existants. Une autre piste pour dépasser cette difficulté de principe serait de mesurer le magnétisme induit par une impureté au-delà des cuivres premiers voisins. Cela permettrait de décider si l'aimantation alternée peut se prolonger au delà de la zone où le condensat est affecté par le « pair-breaking », et si cette aimantation peut

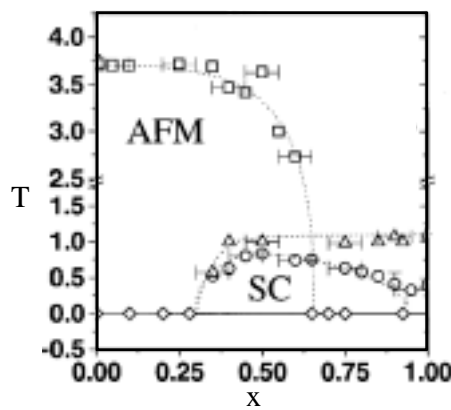
véritablement coexister avec la supraconductivité. En particulier, ces études permettraient de statuer sur l'évolution de ξ dans l'état supraconducteur.

§ § §

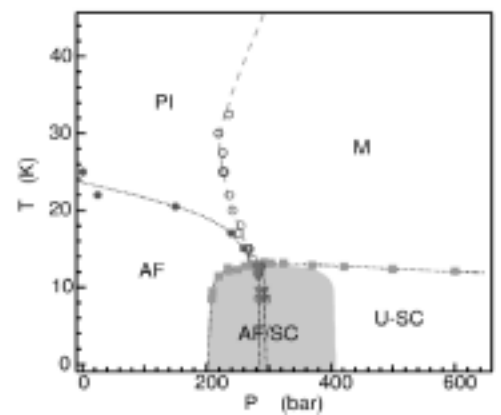
La coexistence éventuelle entre magnétisme et supraconductivité est au cœur des études récentes de nombreux autres systèmes, bien au delà des cuprates. Plusieurs diagrammes de phase en fonction du dopage ou d'un autre paramètre comme la pression font apparaître des phases antiferromagnétiques au voisinage de phases supraconductrices, comme dans certains fermions lourds (Geibel, 1991 ; Mathur, 1998 ; Pagliuso, 2001) ou dans des supraconducteurs organiques (Lefebvre, 2000) (voir les exemples ci-dessus). Dans certains cas, on va jusqu'à évoquer une coexistence locale entre magnétisme et supraconductivité (Saxena, 2000 ; Mito, 2003). Le lien entre magnétisme et supraconductivité semble donc être la question centrale à résoudre pour comprendre ces composés, probablement de même que dans les nouveaux supraconducteurs à base de cobalt récemment découverts (Takada, 2003). Etendre ces études d'impureté à ces autres familles semble une voie prometteuse. L'impureté pourrait alors permettre de tester si il est possible d'induire ou de stabiliser des zones localement magnétiques au coeur du condensat supraconducteur.



supraconducteurs à haute T_C en fonction du dopage en trous des plans



Fermions lourds en fonction de la substitution Rh-Ir dans $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$ (Pagliuso, 2001)



Organiques fonction de la pression dans $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ (Lefebvre, 2000)

Diagrammes de phase de différents matériaux qui font tous apparaître des phases magnétiques au voisinage de phases supraconductrice, avec éventuelle coexistence (SC : supraconductivité, AF : antiferromagnétisme, PI : para isolant, M : métal)

On le voit, l'impureté non magnétique est un outil de choix là où les mesures traditionnelles échouent. Elle constitue la perturbation la plus élémentaire qu'on puisse imaginer dans un système corrélé. Des prédictions théoriques de son effet peuvent alors être confrontées aux mesures expérimentales de façon directe. Les différentes microscopies locales en plein essor actuellement sont particulièrement bien adaptées pour traiter ce problème, puisqu'elles permettent de visualiser et mesurer l'impureté et son environnement à l'échelle atomique. On pense aux microscopies tunnel ou à force magnétique, mais aussi, comme on l'a montré dans cet exposé, aux spectroscopies locales, RMN, RPE, μ SR, Mossbauer, dont les évolutions techniques récentes en font des outils pertinents et indispensables pour l'avenir.

Nous n'en sommes qu'au tout début, mais gageons que les progrès technologiques autant que fondamentaux permettent dans un avenir proche de faire de l'impureté une sonde idéale des nouveaux états électroniques de la matière.

Annexe

une impureté magnétique de transition dans un métal non magnétique

Considérons une impureté de transition de niveau atomique ϵ_d introduite dans un métal non magnétique de niveau de Fermi ϵ_F , par exemple du Fer dans du Cu. Pour décrire cette situation, Anderson a proposé l'Hamiltonien suivant :

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_d a_{d\sigma}^+ a_{d\sigma} + \sum_{k,\sigma} (V_{kd} a_{k\sigma}^+ a_{d\sigma} + cc) + U n_{d\sigma} n_{d-\sigma}$$

Le premier terme décrit les électrons de conduction du métal. Le second terme décrit l'impureté d, ϵ_d étant son énergie. Le troisième terme décrit l'hybridation entre l'impureté et la bande métallique, qui autorise donc un passage des électrons du métal sur le site de l'impureté et réciproquement. Ce terme impose une durée de vie finie aux électrons sur le site de l'impureté, ou encore une largeur Δ au niveau d de l'impureté. Cette largeur est obtenue par la règle d'or $\Delta = \pi V^2 \rho_0(\epsilon_d)$ où ρ_0 est la densité d'électrons à ϵ_d et V^2 une moyenne de $|V_{kd}|^2$. Le dernier terme de l'Hamiltonien décrit la répulsion coulombienne U à payer si deux spins occupent en même temps le site de l'impureté (Anderson, 1961). D'autres descriptions microscopiques de l'impureté ont également été proposées qui aboutissent à peu près aux mêmes résultats (pour une revue : Grüner, 1974). L'effet diffusif de l'impureté sera d'autant plus grand que la densité d'électron ρ_d de l'impureté est importante au niveau de Fermi du métal. Cet effet sur la résistivité est constant en température et proportionnel au nombre d'impuretés (loi de Matthiessen). Selon les valeurs respectives de Δ , U et ϵ_d , l'impureté sera ou non magnétique. Par exemple, si U est suffisamment grand devant Δ , et que $\epsilon_d < \epsilon_F$, l'impureté sera magnétique.

Dans le cas d'une impureté magnétique, le modèle s-d permet de décrire l'interaction entre cette impureté et le métal. Le terme d'échange dans l'Hamiltonien d'Anderson se réécrit (transformation de Schrieffer-Wolff):

$$H = -J \sum_i \delta(\vec{r}_i) \vec{s}_i \cdot \vec{S} \quad \text{avec} \quad J = -2 |V_{kd}|^2 \frac{U}{|\epsilon_d| |\epsilon_d + U|}$$

où un couplage J est introduit entre le spin \vec{S} de l'impureté et les spins \vec{s}_i des électrons du bain de conduction à des positions \vec{r}_i .

En réalité, les impuretés de transition magnétiques présentent deux types de comportement selon qu'on les mesure à haute température ou à basse température. Ces comportements sont résumés dans le tableau 1. A haute température, l'impureté se comporte comme un moment paramagnétique usuel, la seule modification notable par rapport à un moment isolé étant la présence du terme θ_χ dans sa susceptibilité. Au contraire, à basse température, l'impureté devient progressivement non magnétique. Il s'agit de *l'effet Kondo* (Kondo, 1964 ; Wilson, 1975 ; Grüner, 1974 ; Rizzuto, 1974 ; Alloul, 1973 ; Kouwenhoven, 2001). Cet effet est inexplicable dans une simple approche de type Hartree Fock comme celles évoquées plus haut . En effet, à basse température, des effets à N corps changent la nature même du problème. Kondo montra le premier que le calcul au 3^{ème} ordre en perturbation de la diffusion d'un électron de conduction par l'impureté mène à des divergences logarithmiques au niveau de Fermi en dessous d'une température T_K dite de Kondo. Toutes les propriétés associées à l'impureté suivent alors des lois de puissance gouvernées par une seule échelle d'énergie $k_B T_K$ (voir tableau 1).

	à basse température	régime intermédiaire	à haute température
Résistivité ρ	$\rho_{\text{impureté}}(T) \sim \rho(0) [1 - (T/\theta_p)^2]$	minimum de ρ_{total} vers θ_p , lorsque ρ_{pur} reprend le dessus sur $\rho_{\text{impureté}}$	$\rho_{\text{impureté}}(T) \sim -\log(T)$
Chaleur spécifique C_V	$C_V(T) \sim (T/\theta_c) [1 - (T/\theta_c)^2]$	maximum de C_V vers θ_c , lorsque C_{pur} reprend le dessus sur $C_{\text{impureté}}$	$C_{\text{impureté}}$ décroît mollement
Susceptibilité χ	$\chi_{\text{impureté}}(T) \sim \chi(0) [1 - (T/\theta_\chi)^2]$		$\chi_{\text{impureté}}(T) = C / (T + \theta_\chi)$
pouvoir thermoélectrique	pente linéaire de signe variable $\sim c$	maximum vers θ_s	décroit mollement
polarisation RKKY	$\sim \chi_{\text{impureté}}(T) \cos(2k_F r) / r^D$ (asymptotiquement)		

Tableau 1 : propriétés associées à une impureté de transition magnétique, en limite diluée en concentration c dans un métal non magnétique (pour une revue : Rizzuto, 1974 ; Alloul, 1973). Les températures qui pointent le changement d'un état vers l'autre sont toutes du même ordre de grandeur et représentent une échelle d'énergie commune. La polarisation « RKKY » caractérise l'effet local d'une telle impureté sur la densité électronique de spin du bain de conduction métallique, à une distance r de l'impureté (D est la dimension de l'espace).

Le passage du régime paramagnétique usuel à haute température vers ce régime Kondo n'est pas une transition de phase, mais plutôt une transformation progressive vers un état original non magnétique singulet formé par les électrons de conduction et l'impureté. Ces propriétés ont pu être démontrées théoriquement grâce à l'utilisation du groupe de renormalisation par Wilson (Wilson, 1975). Dans le modèle s-d, la température T_K est liée aux paramètres microscopiques par:

$$k_B T_K = \epsilon_d \exp \left[\frac{1}{J \rho_{\text{metal}}(\epsilon_F)} \right]$$

Cette dépendance exponentielle justifie que les valeurs mesurées pour T_K s'étendent sur une très large gamme de températures, de 10^{-3} K dans **CuMn** jusqu'à 10^4 K dans **CuTi**.

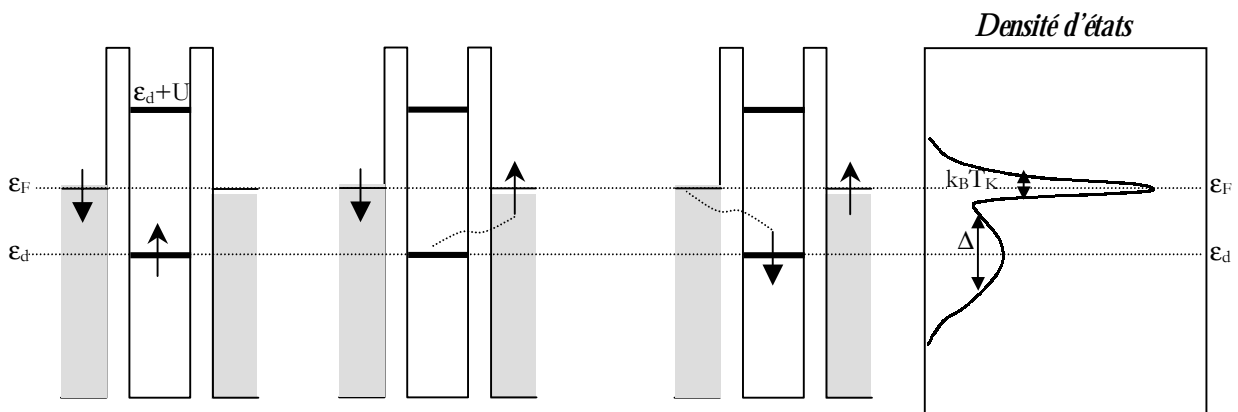


Fig.1 : dans une vision à la Anderson, une impureté magnétique de niveau ϵ_d et de répulsion coulombienne U est placée dans un métal de niveau de Fermi ϵ_F . Il lui correspond un état lié de largeur Δ . L'effet Kondo correspondrait à des processus de spin-flip entre électron de conduction au niveau de Fermi \downarrow et électron de l'impureté \uparrow comme schématisé ici, qui se réaliseraient au niveau de Fermi ϵ_F et font ainsi apparaître un pic de densité d'états à ϵ_F qui n'a rien à voir avec l'état lié de l'impureté de largeur Δ .

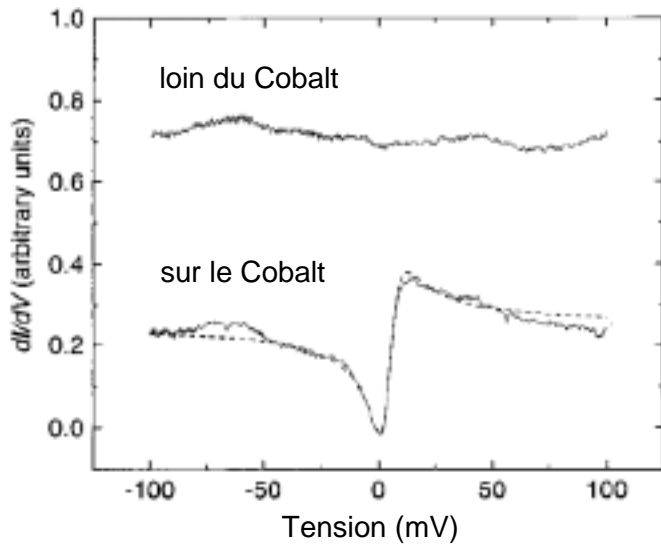


fig.2 : observation par STM du pic de résonance Kondo dans la densité d'état au niveau de Fermi pour une impureté magnétique unique de Co sur Au, pour $T=4.2\text{K} \ll T_K$ (fig.2 de Madhavan, 1998). La forme non symétrique du pic est due à l'effet Fano.

L'état Kondo se caractérise par l'apparition d'un pic dans la densité d'états au niveau de Fermi du métal, de largeur $k_B T_K$. Une image simple présentée sur la fig.1 permet de comprendre intuitivement l'origine de cette résonance (Kouwenhoven, 2001). Ce pic n'a rien à voir avec l'état lié virtuel en ϵ_d associé à l'impureté. Cependant, plus cet état lié en ϵ_d est proche du niveau de Fermi, plus la température de Kondo sera élevée. Du fait que la résonance Kondo est au niveau de Fermi, les processus de diffusion qui lui sont associés dominent les propriétés de transport, d'où les effets anormaux observés sur la résistivité. La fig.2 montre une observation expérimentale de cette résonance par microscopie à effet tunnel.

Références Bibliographiques

Les références indiquées cond-mat/xxx se trouvent sur le site <http://xxx.lanl.gov/archive/cond-mat>

- A** Aepli G., T.E. Mason, S.M. Hayden, H.A. Mook, J. Kulda, Science **278**, 1432 (1997)
Affleck I., Phys. Rev. Lett. **55**, 1355 (1985)
Affleck I., T. Kennedy, E.H. Lieb, H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. **59**, 799 (1987)
Affleck I., J.B. Marston, Phys. Rev. B **37**, 3774 (1988)
Affleck I., J. Phys. Cond. Mat. **1** 3047 (1989)
Alet F., E. S. Sorensen, Phys. Rev. B **62**, 14116-14121 (2000) et communication privée
Alexandrov A. and N. F. Mott, Rep. Prog. Phys. **57**, 1197 (1994)
Alloul H., Bernier P., Ann. Phys., **8**, 169 (1973)
Alloul H., Physica (Amsterdam) **86B-88B**, 449 (1977).
Alloul H., Ohno T., Mendels P., Phys. Rev. Lett. **63**, 1700 (1989)
Alloul H., Mendels P., Casalta H. Marucco J.-F., Arabski J., Phys. Rev. Lett. **67**, 3140 (1991)
Alloul H., Bobroff J., Mendels P., Comment, Phys. Rev. Lett. **78**, 2494 (1997)
Ami T. et al., Phys. Rev. B **51**, 5994 (1995)
Anderson P.W., J. Phys. Chem. **11**, 26 (1959)
Anderson P.W., Phys. Rev. **164**, 352 (1961)
Anderson P.W., Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973)
Anderson P.W., Science **235**, 1196 (1987)
Anderson P.W., Phys. Rev. Lett. **67**, 2092-2094 (1991)
Anderson P.W., The Theory of Superconductivity in the High-T_c Cuprates (Princeton Univ. Press, 1997).
Ando Y., K. Segawa, S. Komiya, and A. N. Lavrov, Phys. Rev. Lett., **88**, 137005 (2002).
Arai M. et al., J. Phys. Soc. Jpn **63**, 1661 (1994)
Atkinson W. A., P. J. Hirschfeld, Lingyin Zhu, cond-mat/0301630 (2003)
Azuma M., Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, Y. Kitaoka, Phys. Rev. Lett. **73**, 3463 (1994)
- B** Balatsky A. V., M. I. Salkola, A. Rosengren, Phys. Rev. B **51**, 15547-15551 (1995)
Balatsky A.V., M. I. Salkola, Phys. Rev. Lett. **76**, 2386-2389 (1996)
Balian R., Werthamer N.R., Phys. Rev. **131**, 1553 (1963)
Barrett S.E. et al., Phys. Rev. B **41**, 6283 (1990)
Barzykin V., Pines D., Phys. Rev. B **52**, 13585 (1995)
Basov D. N., R. Liang, B. Dabrowski, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and T. Timusk, Phys. Rev. Lett. **77**, 4090 (1996)
Batista C.D., K. Halberg, A.A. Aligia, Phys. Rev. B **58**, 9248 (1998)
Battlog B., H. Takagi, H.L. Kao, J. Kwo, in *electronic properties of high T_c superconductors*, edited by Kuzmany *et al.*, (Springer Verlag) (1992)
Batlogg B., S- W. Cheong and L. W. Rupp Jr, Physica B **194-196**, 173 (1994)
Bellot P.V., A. Trokiner, Y. Zhdanov, A. Yakubovskii, L. Shustov, S. Verkhovskii, S. Zagoulaev, P. Monod, Physica C **282-287**, 1357 et *ibid*, 1359 (1997)
Bernhard C., J. L. Tallon, C. Bucci, R. De Renzi, G. Guidi, G. V. M. Williams, Ch. Niedermayer, Phys. Rev. Lett. **77**, 2304 (1996)
Berthier C., Julien M.H., Horvatic M., Berthier Y., J. Phys. I France **6**, 2205 (1996)
Bethe H.A., Z. Phys. **71**, 205 (1931)
Bobroff J., Alloul H., Mendels P., Viallet V., Marucco J.-F., Colson D., Phys. Rev. Lett. **78**, 3757 (1997)
Bobroff J., Alloul H., Yoshinari Y., Keren A., Mendels P., Blanchard N., Collin G., Marucco J.-F., Phys. Rev. Lett. **79**, 2117 (1997)
Bobroff J., W.A. MacFarlane, H.Alloul, P. Mendels, N. Blanchard, G. Collin, J.F.Marucco, Phys.Rev.Lett. **83**, 4381 (1999)
Bobroff J., H.Alloul, W.A. MacFarlane, P. Mendels, N. Blanchard, G. Collin, J.F.Marucco, Phys.Rev.Lett. **86**, 4116 (2001)
Bobroff J., H.Alloul, S. Ouazi, P. Mendels, A. Mahajan, N. Blanchard, G. Collin, J.F.Marucco, Phys.Rev.Lett. **89**, 157002 (2002)
Bonn D. A., Ruixing Liang, T. M. Riseman, D. J. Baar, D. C. Morgan, Kuan Zhang, P. Dosanjh, Duty T. L., A. MacFarlane, G. D. Morris, J. H. Brewer, W. N. Hardy, Phys. Rev. B **47**, 11314 (1993)

- Bonn D. A., S. Kamal, K. Zhang, R. Liang, D. J. Baar, E. Klein, W. N. Hardy, Phys. Rev. B **50**, 4051 (1994)
 Bonn D.A., J. Wynn, B. Gardner, L. Yu-Ju, R. Liang, W.N. Hardy, J.R. Kirtley, K. A. Moler, Nature, **414**, 887 (2001)
- Borkowski L.S., Hirschfeld P.J., Phys. Rev. B **46**, 9274 (1992)
 Borkowski L. S., P. J. Hirschfeld, Phys. Rev. B **49**, 15404–15407 (1994)
 Borkowski L. S., P. J. Hirschfeld, J. Low. Temp. Phys. **96**, 185 (1994)
 Botti S., A. Rosso, R. Santachiara, F. Tedoldi, Phys. Rev. B **63**, 012409 (2001)
 Boucher J. P. and M. Takigawa, Phys. Rev. B **62**, 367 (2000)
 Bourges P., cond-mat/9901333, Proceedings of NATO ASI summer school held September 1-13, 1997 in Cargèse, "The gap Symmetry and Fluctuations in High Temperature Superconductors", Edited by J. Bok, G. deutscher, D. Pavuna and S.A. Wolf. (Plenum Press, 1998).
 Bourges P. *et al.*, Science **288** 1234 (2000)
 Bourges P. B. Keimer, S. Pailhès, L. P. Regnault, Y. Sidis, C. Ulrich., Cond-Mat/0211227, Proceedings of the LT23 conference (2002)
 Boyce J.B., C.P. Slichter, Phys. Rev. Lett. **32**, 61 (1974)
 Bray, PRL **35** 744 (1975) A LIRE pour verifier si c'est le premier pour spin peiels
 Brom H.B., H. Alloul, Physica C **177**, 297 (1991)
 Brookes N.B., G. Ghiringhelli, O. Tjernberg, L. H. Tjeng, T. Mizokawa, T. W. Li, A. A. Menovsky, Phys.Rev.Lett. **87** 237003 (2001)
 Büchner B., T. Lorenz, R. Walter, H. Kierspel, A. Revcolevschi, and G. Dhalenne Phys. Rev. B **59**, 6886 (1999)
 Büchner B., U. Ammerahl, T. Lorenz, W. Brenig, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **77**, 1624 (1996)
 Bulut N., Hone D., Scalapino D.J., Loh E.Y., Phys. Rev. Lett. **62**, 2192 (1989)
 Bulut N., Physica C **363** 260 (2001)
 Buttrey D. J., J. D. Sullivan, and A. L. Reingold, J. Solid State Chem. **88**, 291 (1990)
 Buyers W.J.L. et al., Phys. Rev. Lett. **56**, 371 (1986)
 Byers J.M., M. E. Flatté, D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. **71**, 3363 (1993)
- C** Campuzano J.C., H. Ding, M. R. Norman, H. M. Fretwell, M. Randeria, A. Kaminski, J. Mesot, Takeuchi T., T. Sato, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, P. Guptasarma, D. G. Hinks, Z. Konstantinovic, Z. Li, and H. Raffy, **83**, 3709 (1999)
 Campuzano J.C., M.R. Norman, M. Randeria, Cond-Mat/0209476 (2002)
 Carlson E.W., V. J. Emery, S. A. Kivelson, D. Orgad, cond-mat/0206217, Review chapter to appear in 'The Physics of Conventional and Unconventional Superconductors' ed. by K. H. Bennemann and J. B. Ketterson (Springer-Verlag) (2002)
 Carretta P., M. Corti, Phys. Rev. Lett. **68**, 1236 (1992)
 Cassanello C. R., E. Fradkin, Phys. Rev. B **56**, 11 246 (1997)
 Cava R., J. Am. Ceram. Soc., 83 [1] 5–28 (2000) www.superconductors.org/bob_cava.zip
 Chakhalian J.A. , R. F. Kiefl, R. Miller, J. Brewer, S. R. Dunsiger, G. Morris, W. A. MacFarlane, J. E. Sonier, S. Eggert, I. Affleck, A. Keren, and M. Verdagner, Phys. Rev. Lett. **91**, 027202 (2003)
 Chakravarty S., B. Halperin, D. R. Nelson , Phys. Rev. B **39**, 2344 (1989)
 Chakravarty S., R. B. Laughlin, D.K. Morr, C.Nayak, Phys. Rev. B **63**, 094503 (2001)
 Chiao M., R. W. Hill, C. Lupien, L. Taillefer, P. Lambert, R. Gagnon, and P. Fournier Phys. Rev. B **62**, 3554-3558 (2000)
 Chien T.R., Wang Z.Z., Ong N.P., Phys. Rev. Lett. **67**, 2088 (1991)
 Chubukov A.V. , S. Sachdev, Physical Review Letters **71**, 169 (1993)
 Chubukov A.V., Pines D., Schmalian J., Cond-Mat/0201140 (2002)
 Conférences Phonons : anharmonic properties of high T_c cuprates, edited by E. Kaldis, D. Mihailovic, K.A. Muller, G. Ruani, World Scientific (Singapore) (1996); Lattice effects in high- T_c superconductors, edited by Y. Bar Yam, T. Egami, J. Mustre-de-Leon, A.R. Bishop, World Scientific (Singapore) (1992)
 Cooper J.R., Loram J.W., J. Phys. I France **6**, 2237 (1996)
 Cren T., D. Roditchev, W. Sacks, and J. Klein , J.-B. Moussy, C. Deville-Cavellin, and M. Laguès, Phys. Rev. Lett. **84**, 147 (2000)
 Curro N.J., C. Milling, J. Haase, C.P. Slichter, Phys. Rev. B **62**, 3473 (2000)
- D** Dagotto E., Rev. Mod. Phys., **66**, 763 (1994)
 Dagotto E., T.M. Rice, Science **271**, 618 (1996)
 Dagotto E., Rep. Prog. Phys. **62**, 1525 (1999)
 Dai P. , H. A. Mook, and F. Dogan, Phys. Rev. Lett. **80**, 1738-1741 (1998)
 Damascelli A., Z. Hussain, Z.X. Shen, Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003)
 Darriet J., L. P. Regnault, Solid State Comm. **86**, 409 (1993)
 Das J., A.V. Mahajan, J. Bobroff, H. Alloul, F. Alet, E. Sorensen, cond-mat/0310645,

à paraître dans Phys.Rev.B (2003)

DĩTusa J.F., S-W. Cheong, J. -H. Park, G. Aepli, C. Broholm, C. T. Chen, Phys. Rev. Lett. **73**, 1857 (1994)

Dobry A., P. Hansen, J. Riera, D. Augier, D. Poilblanc, Phys. Rev. B **60**, 4065 (1999)

E Edelstein A. S., J.Mag.Mag.Mat. **256**, 430 (2003)
 Eggert S., I. Affleck, M. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **73**, 332 (1994)
 Eggert S., I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **75**, 934 (1995)
 Emery V.J., S.A. Kivelson, Phys. Rev. Lett. **74**, 3253 (1995); Nature **374**, 434 (1995)
 Emery V.J., S.A. Kivelson, O. Zachar, Phys. Rev. B **56**, 6120 (1997)
 Esteve D., Europhys. Lett. **3** 1237 (1987)

F Finkelstein A.M., V. E. Kataev, E. F. Kukovitskii, G. B. Teitelbaum, Physica C **168**, 370 (1990)
 Flatté M.E., J. M. Byers, Phys. Rev. B **56**, 11213-11231 (1997)
 Flatté M., Phys. Rev. B **61**, R14 920 (2000)
 Friedel J., Nuovo Cimento, Suppl. **52**, 287 (1958)
 Fukuyama H., T. Tanimoto, and M. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1182 (1996)
 Fukuyama H., N. Nagaoa, M. Saito, and T. Tanimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2377 (1996)
 Fukuyama H., T. Tanimoto, and M. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3259 (1997)
 Fukuzimi Y., Mizuhashi K., Takenaka K., Uchida S., Phys. Rev. Lett. **76**, 684 (1996)

G Gabay M., Physica C **235-240**, 1337 (1996)
 Gallais Y., A. Sacuto, P. Bourges, Y. Sidis, A. Forget, D. Colson, , Phys. Rev. Lett. **88**, 177401 (2002)
 Geibel C., C. Schank, S. Thies, H. Kitazawa, C. D. Bredl, A. Bohm, M. Rau, A. Grauel, R. Caspary, R. Helfrich, U. Ahlheim, G. Weber, and F. Steglich, Z. Phys. B: Condens. Matter **84**, 1 (1991)
 Geshkenbein V.B., L. B. Ioffe, A. I. Larkin, Phys. Rev. B **55**, 3173 (1997)
 Gonzalez-Buxton C., K. Ingersent, Phys. Rev. B **57**, 14 254 (1998)
 Gork'ov, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **40**, 351 (1984) [JETP Lett., **40**, 1155 (1985)]
 Goto A., W. G. Clark, Patrik Vonlanthen, Kenji B. Tanaka, Tadashi Shimizu, Kenjiro Hashi, P. V. P. S. S. Sastry, Justin Schwartz., Phys. Rev. Lett. **89**, 127002 (2002)
 Gough, Nature **326** 855 (1987)
 Grenier B., J.-P. Renard, P. Veillet, C. Paulsen, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **58**, 8202-8205 (1998)
 Grenier B., P. Monod, M. Hagiwara, M. Matsuda, K. Katsumata, S. Clément, J.-P. Renard, A. L. Barra, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **65**, 094425 (2002)
 Grüner G., A. Zawadowski, Rep. Prog. Phys. **37** 1497 (1974)
 Gupta R.P., M. Gupta, Phys. Rev. B **59**, 3381-3384 (1999)

H Haas S., K. Maki, Phys. Rev. Lett. **85**, 2172 (2000)
 Hagiwara M., K. Katsumata, I. Affleck, B.I. Halperin, J.P. Renard, Phys. Rev. Lett. **65**, 3181 (1990)
 Haldane F.D.M., Phys. Lett. **93A**, 464 (1983) ; Phys. Rev. Lett. **50** 1153 (1983)
 Hammel P.C. , M. Takigawa, R. H. Heffner, Z. Fisk, K. C. Ott, Phys. Rev. Lett. **63**, 1992 (1989)
 Hanaki Y., Y. Ando, S. Ono, J. Takeya, Phys. Rev. B **64**, 172514 (2001)
 Harisson W.A., *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Dover Publications, New York (1989)
 Harris J. M., P. J. White, Z.-X. Shen, H. Ikeda, R. Yoshizaki, H. Eisaki, S. Uchida, W. D. Si, J. W. Xiong, Z.-X. Zhao, and D. S. Dessau, Phys. Rev. Lett. **79** 143 (1997)
 Hase M., I. Terasaki, and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993)
 He H., Y. Sidis, P. Bourges, G. D. Gu, A. Ivanov, N. Koshizuka, B. Liang, C. T. Lin, L. P. Regnault, E. Schoenherr, B. Keimer, Phys. Rev. Lett. **86**, 1610 (2001)
 Hiroi Z., M. Azuma, M. Takano, Y. Bando, J. Sol. State Chem. **95**, 230 (1991)
 Hirschfeld P.J., Vollhardt D., Wolfle P., Solid State Com., **59**, 111 (1986)
 Hirschfeld P.J., Wolfle P., Einzel D., Phys. Rev. B **37**, 83 (1988)
 Hirschfeld P.J., Goldenfeld N., Phys. Rev. B **48**, 4219 (1993)
 Hodges J.A., P. Bonville, P. Imbert, and A. Pinatel-Philippot, Physica C **246**, 323 (1995)
 Horvatic M., Y. Fagot-Revurat, C. Berthier, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **83**, 420 (1999)
 Hosseini A., R. Harris, S. Kamal, P. Dosanjh, J. Preston, R. Liang, W.N. Hardy, D.A. Bonn, Phys. Rev. Lett. **60** 1349 (1999)
 Hotta T., J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 274 (1993)
 Howald C., P. Fournier, and A. Kapitulnik, Phys. Rev. B **64**, 100504 (2001)
 Hudson E.W., K.M. Lang, V. Madhavan, S.H. Pan, H. Eisaki, S. Uchida, J.C. Davis, Nature **411**, 920 (2001)

- I** Ino Y., M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3728 (1996)
 Imada M., Y. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 568 (1997)
 Imada M., A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998)
 Imai T., C. P. Slichter, K. Yoshimura, K. Kosuge, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1002 (1993).
 Inagaki S. and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 2504 (1983); *ibid.* **52**, 3620 (1983); **53**, 4386 (1984)
 Ishida K., Y. Kitaoka, N. Ogata, T. Kamino, K. Asayama, J.R. Cooper, N. Athanassopoulou, *J. Phys. Soc. Jpn* **62**
 2803 (1993)
 Ishida K., Y. Kitaoka, Y. Tokunaga, S. Mastumoto, K. Asayama, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn*
63, 3222 (1994)
 Ishida K., Y. Kitaoka, Y. Tokunaga, S. Mastumoto, K. Asayama, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, *Phys. Rev. B* **53**,
 2827 (1996)
 Ito T., H. Yamaguchi, K. Oka, K. M. Kojima, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **64**, 060401 (2001)
 Itoh Y., T. Machi, N. Koshizuka, T. Masuda, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **65** (2002) R100406; voir aussi Itoh M.,
 Ryoichi Tanaka, Touru Yamauchi and Yutaka Ueda, *Physica B* **281-282**, 671 (2000)
 Itoh Y., T. Machi, C. Kasai, S. Adachi, N. Watanabe, N. Koshizuka, and M. Murakami
Phys. Rev. B **67**, 064516 (2003)
- J** Jánossy A., J. R. Cooper, L.-C. Brunel, and A. Carrington, *Phys. Rev. B* **50**, 3442 (1994)
 Johnston D.C., R.K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klümper, S.L. Budko, A.F. Panchula, P.C. Canfield, *Phys.*
Rev. B **61**, 9558 (2000)
 Julien M.-H., T. Fehér, M. Horvatic, C. Berthier, O. N. Bakharev, P. Ségransan, G. Collin, J.-F. Marucco, *Phys.*
Rev. Lett. **84**, 3422-3425 (2000)
- K** Kadono R., *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 505 (1997).
 Kakurai K., S. Shamoto, T. Kiyokura, M. Sato, J. M. Tranquada, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **48**, 3485 (1993)
 Kakurai K., Harashina H., Shamoto S., Sato M., Tranquada J.M., Shirane G., *Physica B* **213-214**, 57 (1995)
 Kakuyanagi K., K.I. Kumagai, Y. Matsuda, *Phys. Rev. B* **65**, 060503 (2002) ; K. Kakuyanagi, K.I. Kumagai, and Y.
 Matsuda, M. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 197003 (2003)
 Kambe S., H. Yasuoka, A. Hayashi, and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **47**, 2825 (1993)
 Kaminski A., J. Mesot, H. Fretwell, J. C. Campuzano, M. R. Norman, M. Randeria, H. Ding, T. Sato, T. Takahashi,
 T. Mochiku, K. Kadowaki, and H. Hoehst, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1788 (2000)
 Kaminski A., S. Rosenkranz, H. M. Fretwell, J. C. Campuzano, Z.Z. Li, H. Raffy, W. G. Cullen, H. You, C. G.
 Olson, C. M. Varma, H. Hoehst, *Nature* **416**, 610-613 (2002) ; N. P. Armitage and J. Hu, *cond-mat/0303186*
 (2003); A. Kaminski et al., *cond-mat/0306140* (2003) J.L. Tallon, Loram J.W., *Physica C* **349** 53 (2001)
 Kampf A.P., *Physics Reports*, **249** 219 (1994)
 Kaplan I.G., J. Soullard, and J. Hernández-Cobos, *Phys. Rev. B* **65**, 214509 (2002)
 Kennedy T., *J. Phys. Condens. Matter.* **2**, 5737 (1990)
 Keren A. et al., *Phys. Rev. B* **48**, 12926 (1993)
 Khaliullin G., R. Kilian, S. Krivenko, P. Fulde, *Phys. Rev. B* **56**, 11882-11888 (1997)
 Khomskii D., W. Geertsma, and M. Mostovoy, *Czech. J. Phys.* **46**, Suppl. S6, 3240 (1996) et *cond-mat/9609244* ;
 voir aussi Mostovoy M., Khomskii D., *cond-mat/9703104*
 Kikuchi J., T. Matsuoka, K. Motoya, T. Yamauchi, Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 037603 (2002)
 Kilian R., S. Krivenko, G. Khaliullin, P. Fulde, *Phys. Rev. B* **59**, 14432-14439 (1999)
 Kim Y.J., M. Greven, U.-J. Wiese, R.J. Birgeneau *Eur. Phys. J. B* **4**, 291 (1998)
 Kitaoka, Y., K. Fujiwara, K. Ishida, K. Asayama, Y. Shimakawa, R. Manako, Y. Kubo, *Physica C* **179**, 107 (1991)
 Kohn et al., *Phys. Rev* **96**, 590 (1954)
 Kojima K., A. Keren, G. M. Luke, B. Nachumi, W. D. Wu, Y. J. Uemura, M. Azuma, and M. Takano, *Phys. Rev.*
Lett. **74**, 2812 (1995)
 Kojima K., A. Keren, L. P. Le, G. M. Luke, B. Nachumi, W. D. Wu, Y. J. Uemura, K. Kiyono, S. Miyasaka, H.
 Takagi, and S. Uchida *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3471 (1995)
 Kojima K., Y. Fudamoto, M. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, M. Hase, Y. Sasago, K.
 Uchinokura, Y. Ajiro, A. Revcolevschi, J.-P. Renard, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 503 (1997)
 Kondo J., *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964)
 Kouwenhoven L., L. Glazman, *Physics World*, p.38 january 2001
 Kruis H.V., I. Martin, A. Balatsky *Phys. Rev. B* **64** 054501 (2001)
 Kubo Y., Shimakawa Y., Manako T., Igarashi H., *Phys. Rev. B* **43**, 7875 (1991)
- L** Lanzara A. et al., *Nature*, **412**, 510 (2001)
 Laeuchli A., D. Poilblanc, T.M. Rice, S.R. White, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 257201 (2002)
 K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida & J. C. Davis, *Nature* **415**, 412
 (2002)

- Lanzara A., P. Bogdanov, X.J. Zhou, S.A. Kellar, D.L. Feng, E.D. Lu; T. Yoshida; H. Eisaki; A. Fujimori; K. Kishio; J. Shimoyama, T. Noda, S. Uchida, Z. Hussain, Z.X. Nature, **412** (6846) (2001)
- Laukamp M., G. B. Martins, C. Gazza, A. L. Malvezzi, E. Dagotto, P. M. Hansen, A. C. López, J. Riera, Phys. Rev. B **57**, 10755-10769 (1998)
- Le Bras G., Z. Konstantinovic, D. Colson, A. Forget, J.-P. Carton, C. Ayache, F. Jean, G. Collin, and Y. Dumont, Phys. Rev. B **66**, 174517 (2002)
- Le L.P., R.H. Heffer, D.E. MacLaughlin, K. Kojina, G.M. Luke, B. Nachumi, Y.J. Uemura, J.L. Sarrao, Z. Fisk, Phys. Rev. B **54**, 9538 (1996)
- Lechermann P., review chapter to appear in the book "Frustrated spin systems", edited by H. T. Diep, World-Scientific (2003) cond-mat/0306520
- Lefebvre S., P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jérôme, C. Mézière, M. Fourmigué, P. Batail, Phys. Rev. Lett. **85**, 5420 (2000)
- Legris A., F. Rullier-Albenque, E. Radeva, P. Lejay, J. Phys. I France **3**, 1605 (1993)
- Liang S., T.K. Lee, Phys. Rev. B **65**, 214529 (2002)
- Lieb E., T.D. Schultz, D.C. Mattis, Ann. Phys. **16**, 407 (1961)
- Limot L., P. Mendels, G. Collin, C. Mondelli, B. Ouladdiaf, H. Mutka, N. Blanchard, M. Mekata, Phys. Rev. B **65**, 144447 (2002)
- Loeser A. G. *et al.*, Science **273**, 325 (1996)
- Loram K.W., K. A. Mirza, P. F. Freeman Physica C **171**, 243 (1990)

- M** MacFarlane W.A., J. Bobroff, H.Alloul, P. Mendels, N. Blanchard, G. Collin, J.F.Marucco, Phys.Rev.Lett. **85**, 1108 (2000)
- Madhavan V., W. Chen, T. Jamneala, M.F. Crommie, N.S. Wingreen, Science **280** 567 (1998); voir aussi Madhavan et al., Phys. Rev. B **64** 1654112 (2001)
- Maekawa S., T. Tohyama, Rep. Prog. Phys. **64**, 383 (2001)
- Mahajan A.V., Alloul H., Collin G., Marucco J.F., Phys. Rev. Lett. **72**, 3100 (1994)
- Mahajan A.V., H. Alloul, G.Collin, J.F.Marucco, Eur. Phys. J. B **13** 457 (2000)
- Mahajan A.V., N. Venkataramani, Phys. Rev. B **64**, 092410 (2001)
- Manabe K., H. Ishimoto, N. Koide, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B **58**, R575-R578 (1998)
- Maple M.B., dans Magnetism, H. Suhl, Ed. (Academic Press, New York), vol. V, 289 (1973)
- Markiewicz R.S., J. Phys. Chem. Sol. **58**, 1179 (1997) cond-mat/9611238
- Markiewicz R.S., cond-mat/0312595 (2003)
- Marshall D. S., D. S. Dessau, A. G. Loeser, C-H. Park, A. Y. Matsuura, J. N. Eckstein, I. Bozovic, P. Fournier, A. Kapitulnik, W. E. Spicer, and Z.-X. Shen, Phys. Rev. Lett **76** 4841 (1996)
- Martin I., A. V. Balatsky, and J. Zaanen, Phys. Rev. Lett. **88**, 097003 (2002)
- Martins G.B., M. Laukamp, J. Riera, E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **78**, 3563-3566 (1997)
- Mathur N.D., F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, G. G. Lonzarich, Nature **394**, 39 (1998).
- Maury F., M. Nicolas-Francillon M., R. Ollitrault-Fichet, M. Nanot, J. App. Phys. **85**, 1002 (1998)
- Mendels P., H. Alloul, J. H. Brewer, G. D. Morris, T. L. Duty, S. Johnston, E. J. Ansaldo, G. Collin, J. F. Marucco, C. Niedermayer, D. R. Noakes, and C. E. Stronach Phys. Rev. B **49**, 10035-10038 (1994)
- Mendels P., J.Bobroff, G.Collin, H.Alloul, M.Gabay, J.F.Marucco, N.Blanchard, B.Grenier, Europhys. Lett, **46**, 678 (1999)
- Mermin N. D., H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17** , 1307 (1968).
- Misguich G., C. Lhuillier, review chapter to appear in the book "Frustrated spin systems", edited by H. T. Diep, World-Scientific (2003), cond-mat/0310405
- Mesot J., M. R. Norman, H. Ding, M. Randeria, J. C. Campuzano, A. Paramekanti, H. M. Fretwell, A. Kaminski, T. Takeuchi, T. Yokoya, T. Sato, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki, Phys. Rev. Lett. **83**, 840 (1999).
- Mikeska H.-J., U. Neugebauer, and U. Schollwöck, Phys. Rev. B **55**, 2955 (1997)
- Mila F., Rice T.M., Physica C **157**, 561 (1989)
- Mila F., Eur. J. Phys. **21**, 499 (2000)
- Millis A.J., Sachdev S., Varma C.M., Phys. Rev. B **37**, 4975 (1988)
- Millis A.J., H. Monien, D. Pines, Phys. Rev. B **42**, 167 (1990)
- Millis A.J., Monien H., Phys. Rev. Lett. **70**, 2810 (1993)
- Millis A.J., H. Monien, Phys. Rev. B **54**, 16172 (1996)
- Mito T., S. Kawasaki, Y. Kawasaki, G. -q. Zheng, Y. Kitaoka, D. Aoki, Y. Haga, and Y. Onuki, Phys. Rev. Lett. **90**, 077004 (2003)
- Mitrovic V.F., E.E. Sigmund, H.N. Bachman, M. Eschrig, W.P., Halperin, A.P. Reyes, P. Kuhns, W.G. Moulton, Nature **413**, 505 (2001)
- Miyake, K., and O. Narikiyo, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3821 (1994)
- Miyashita S., S. Yamamoto, Phys. Rev. B **48**, 913 (1993) ; S. Yamamoto, S. Miyashita, *ibid* **48**, 9528 (1993)
- Mook H.A. et al., Nature **395**, 580 (1998).

- Moriya et al., J.Phys.Soc.Jpn **19**, 681 (1964)
 Moriya T., K. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn **63**, 1871 (1994)
 Moriya T., K. Ueda, Rep. Prog. Phys. **66** 1299 (2003)
 Motome Y., N. Katoh, N. Furukawa, M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1949 (1996)
 Motoyoma N., H. Eisaki, S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **76**, 3212 (1996)

- N** Nachumi B., A. Keren, K. Kojima, M. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, O. Tchernyshöv, Y. J. Uemura, N. Ichikawa, M. Goto, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **77**, 5421-5424 (1996)
 Nagaosa N. and P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **64**, 2450-2453 (1990)
 Nagaosa N., T. Ng, Phys. Rev. B **51**, 15588 (1995)
 Nagaosa N., A. Furusaki, M. Sigrist, H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3724 (1996)
 Nagaosa N., P. Lee, Phys. Lett. **79**, 3755 (1997)
 Nishi M., O. Fujita, J. Akimitsu, Phys. Rev. B **50**, 6508 (1994)
 Nicolas-Francillon M., F. Maury, R. Ollitrault-Fichet, M. Nanot, P. Legeay, J. App. Phys. **84**, 925 (1998)
 Norman M.R., C. Pepin, Rep. Prog. Phys. **66** 1547-1610 (2003)

- O** Ohashi Y., J. Phys. Soc. Jpn **70** 2054 (2001)
 Ohashi Y., Phys. Rev. B **66**, 054522 (2002)
 Ohsugi S., Y. Tokunaga, K. Ishida, Y. Kitaoka, M. Azuma, Y. Fujishiro, and M. Takano, Phys. Rev. B **60**, 4181 (1999)
 Onishi H., Seiji Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn **69**, 2634 (2000)
 Orenstein J., A.J. Millis, Science **288**, 468 (2000)
 Oseroff S.B., S. W. Cheong, B. Aktas, M. F. Hundley, Z. Fisk, L. W. Rupp, Phys. Rev. Lett. **74**, 1450 (1995)
 Ouazi S., J. Bobroff, H.Alloul, W.A. MacFarlane, submitted to Phys. Rev. Lett. (cond-mat/0307728) (2003)
 Ouazi S., thèse, Université Paris XI, Orsay (soutenance prévue en 2004)

- P** Pagliuso P.G., C. Petrovic, R. Movshovich, D. Hall, M.F. Hundley, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, Z. Fisk, Phys. Rev. B **64**, 100503(R) (2001).
 Pan S.H., E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida, J.C. Davis, Nature **403**, 746 (2000)
 Pan S.H., P. O'Neal, R. L. Badzey, C. Chamon, H. Ding, J. R. Engelbrecht, Z. Wang, H. Eisaki, S. Uchida, A. K. Gupta, K.-W. Ng, E. W. Hudson, K. M. Lang, J. C. Davis, Nature **413**, 282 (2001)
 Pennington C.H., C.P. Slichter, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors* Vol. II, p.269 ed. D.M. Ginsberg, World Scientific (1990); voir aussi Applied Mag. Res. **3**, 383 (1992)
 Pépin C., P.A. Lee, Phys. Rev. Lett. **81**, 2779 (1998)
 Pines D., Physica C **282-287** 273 (1997)
 Poilblanc D., Scalapino D.J., Hanke W., Phys. Rev. B **50**, 13020 (1994)
 Poilblanc D., Scalapino D.J., Hanke W., Phys. Rev. Lett. **72**, 884 (1994)
 Polizzi E., F. Mila, E.S. Sorensen, Phys. Rev. B **58**, 2407 (1998)
 Polkovnikov A., S. Sachdev, and M. Vojta, Phys. Rev. Lett. **86**, 296 (2001)
 Polkovnikov A., Phys. Rev. B **65**, 064503 (2002)
 Proust C., E. Boaknin, R. W. Hill, L. Taillefer, A. P. Mackenzie Phys. Rev. Lett. **89**, 147003 (2002)
 Puchkov A.V., P. Fournier, D. N. Basov, T. Timusk, A. Kapitulnik, and N. N. Kolesnikov, Phys. Rev. Lett. **77**, 3212-3215 (1996)

- R** Regnault L.P. et al., Europhys. Lett. **32**, 579 (1995)
 Renard J.P., Europhys. Lett. **3**, 945 (1987)
 Renard J.-P., K. Le Dang, P. Veillet, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, L.-P. Regnault, Europhys. Lett. **30**, 475 (1995)
 Renker B., F. Gompf, E. Gering, D. Ewert, Physica C **162-164** 462 (1989)
 Renner C., B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki, Ø. Fischer, Phys. Rev.Lett. **80**, 149 (1998)
 Reyes A. P., X. P. Tang, H. N. Bachman, W. P. Halperin, J. A. Martindale, P. C. Hammel, Phys. Rev. B **55**, R14737-R14740 (1997)
 Rice T.M., J.Phys.Chem. Solids **63**, 1319 (2002)
 Rigamonti A., F. Borsa, and P. Carretta, Rep. Prog. Phys. **61**, 1376 (1998).
 Riseman T. M. et al., Phys. Rev. B **52**, 10 569 (1995)
 Rizzuto C., Rep. Prog. Phys. **37**, 147 (1974)
 Roos P., S. Miyashita, Phys. Rev. B **59**, 13782 (1999)
 Rossat-Mignot J. *et al.*, Physica B **163**, 4 (1990) et **169**, 58 (1991)
 Rossat-Mignot J. *et al.*, Physica B **185-189**, 86 (1991)
 Rullier-Albenque F., Vieillefond P.A., H.Alloul, A.W.Tyler, P.Lejay, J.F.Marucco, Europhys. Lett. **50**, 81 (2000)
 Rullier-Albenque H. Alloul, R. Tourbot, Phys. Rev. Lett. **87**, 157001 (2001)
 Rullier-Albenque F., H. Alloul, R. Tourbot, Phys. Rev. Lett. **91**, 047001 (2003)
 Rusinov A. I., Sov. Phys. JETP Lett. **9**, 85 (1969)

- S** Sachdev S., Science **288**, 475 (2000)
 Sachdev S., T. Senthil, R. Shankar, Sachdev Phys. Rev. B **50**, 258 (1994)
 Sakaguchi T., K. Kakurai, T. Yokoo, and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3025 (1996);
 Sakurai A., Prog. Theor. Phys. **44**, 1472 (1970)
 Salkola M. I., A. V. Balatsky, and D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. **77**, 1841 (1996)
 Salkola M. I., A. V. Balatsky, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. B **55**, 12648-12661 (1997)
 Sandvik A. W., E. Dagotto, D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **56**, 11701 (1997)
 Santander-Syro A. F., R. P. S. M. Lobo, N. Bontemps, Z. Konstantinovic, Z. Li, H. Raffy Phys. Rev. Lett. **88**, 097005 (2002)
 Sarrao J.L., D.P. Young, Z. Fisk, E.G. Moshopoulou, J.D. Thompson, B.C. Chakoumakos, S.E. Nagler, Phys. Rev. B **54**, 12014 (1996)
 Sauv K., J. Conard, M. Nicolas-Francillon, F. Bouree, Physica C **273**, 49 (1996)
 Saxena, S., P. Agarwal, K. Ahilan, F.M. Grosche, R. Haselwimmer, M. Steiner, R. Pugh, I. Walker, S. Julian, P. Monthoux, G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet, Nature **406**, 587 (2000)
 Scalapino D.J., Phys. Rep. **250**, 329 (1995)
 Schmitt-Rink S., K. Miyake, C.M. Varma, Phys. Rev. Lett. **57** 2575 (1986)
 Schrieffer J.R., X.G. Wen, S.C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **60**, 944 (1988)
 Schultz H.J. Phys. Rev. B **34** 6372 (1986)
 Senoussi S., F. Mosbah, K. Frikach and S. Hammond, P. Manuel, Phys. Rev. B **53**, 12 321 (1996)
 Shegolev I.F., N.N. Kolesnikov, V.N. Kopylov, T.G. Togonidze, O.M. Vyaselev, J. Phys. I France, **6** 2265 (1996)
 Shen Z.X., D. S. Dessau, Phys. Rep. **253**, 1 (1995).
 Shiba H., Prog. Theor. Phys. **40**, 435 (1968)
 Shimizu T., D. E. MacLaughlin, P. C. Hammel, J. D. Thompson and S-W. Cheong, Phys. Rev. B **52**, R9835 (1995)
 Sidis Y., Bourges P., Hennion B., Regnault L.P., Villeneuve R., Collin G., Marucco J.F., Phys. Rev. B **53**, 6811 (1996)
 Sidis Y., Bourges, H. F. Fong, B. Keimer, L. P. Regnault, J. Bossy, A. Ivanov, B. Hennion, P. Gautier-Picard, G. Collin, D. L. Millius, and I. A. Aksay, Phys. Rev. Lett. **84**, 5900 (2000)
 Simon M.E., C.M. Varma, Phys. Rev. Lett. **89** 247003 (2002)
 Singer P.M., A. W. Hunt, and T. Imai, Phys. Rev. Lett. **88**, 047602 (2002).
 Sisson D. L., S. G. Doettinger, A. Kapitulnik, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, Phys. Rev. B **61**, 3604 (2000)
 Sokol A., D. Pines, Phys. Rev. Lett. **71**, 2813–2816 (1993)
 Sørensen E.S., I. Affleck, Phys. Rev. B **49**, 15771 (1994)
 Sørensen E.S., I. Affleck, Phys. Rev. B **51**, 16115 (1995)
 Sørensen E., I. Affleck, D. Augier, D. Poilblanc Phys. Rev. B **60**, 4065 (1999)
 Stojkovic B.P., D. Pines, Phys. Rev. B **55**, 8576–8595 (1997)
- T** Takada K. *et al.* Nature **422**, 53 (2003).
 Takigawa M., A. P. Reyes, P. C. Hammel, J. D. Thompson, R. H. Heffner, Z. Fisk, and K. C. Ott Phys. Rev. B **43**, 247 (1991)
 Takigawa M., Naoki Motoyama, Hiroshi Eisaki, and Shinichi Uchida, Phys. Rev. B **55** 14129 (1997)
 Tallon J.L., J. R. Cooper, P. de Silva, G. V. M. Williams, J. W. Loram Phys. Rev. Lett. **75**, 4114-4117 (1995)
 Tallon J.L., J. W. Loram, Physica C **349**, 53 (2001)
 Tallon J.L., J.W. Loram, G.V.M. Williams, comment in Phys. Rev. Lett **88** 059701 (2002) ; see also J. Bobroff et al., reply to the comment in Phys. Rev. Lett **88** 059702 (2002)
 Tedoldi F., R. Santachiara, M. Horvatic, Phys. Rev. Lett. **83**, 412 (1999)
 Thurber K.R., A. W. Hunt, T. Imai, F. C. Chou, Phys. Rev. Lett. **87**, 247202 (2001)
 Timusk T., B. Statt, Rep. Prog. Phys. **62**, 61 (1999).
 Tranquada J.M. *et al.*, Nature **375**, 561 (1995)
 Tsuchiura H., Y. Tanaka, M. Ogata, S. Kashiwaya, J. Phys. Soc. Jpn **68**, 2510 (1999); Phys. Rev. Lett. **84**, 3165 (2000) ; Phys. Rev. B **64**, 140501 (2001)
 Tsuei C.C., J.R. Kirtley, Rev. Mod. Phys. **72**, 969 (2000)
 Tsuei C.C., Phys. Rev. Lett. **73**, 593 (1994)
 Tsvetkov A.A. *et al.*, Nature **395**, 360 (1998)
- U** Uchiyama Y., Y. Sasago, I. Tsukada, K. Uchinokura, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura, P. Böni, Phys. Rev. Lett. **83**, 632 (1999)
 Uehara M., T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn **65**, 2764 (1996)
 Uemura Y. J. *et al.*, Phys. Rev. Lett. **62**, 2317–2320 (1989)

- V** Valla T., A. V. Fedorov, P. D. Johnson, B. O. Wells, S. L. Hulbert, Q. Li, G. D. Gu, N. Koshizuka, *Science* **285**, 2110 (1999)
Van Harlingen D.J., *Rev. Mod. Phys.* **67** 515 (1995)
Varma C.M., P.B. Littlewood., S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, A. E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989)
Varma C.M., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 898–901 (1995)
Varma C.M., *Phys. Rev. B* **55**, 14554 (1997)
Varma C.M., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3538 (1999)
Vojta M., R. Bulla, *Phys. Rev. B* **65** 014511 (2002)
Vojta M., Y. Zhang, S. Sachdev, *Phys. Rev. B* **62**, 6721 (2000)
- W** Walstedt R.E., Bell R., Schneemeyer L.F., Waszczak J., Warren W., Dupree R., *Phys. Rev. B* **48**, 10646 (1993)
Wang Y., N. P. Ong, Z. A. Xu, T. Kakeshita, S. Uchida, D. A. Bonn, R. Liang, and W. N. Hardy
Phys. Rev. Lett. **88**, 257003 (2002)
Wang Z., P.A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 217002 (2002)
Watanabe T., T. Fujii et A. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2113 (1997)
Wen X., P. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **76** 503 (1996).
White S.R., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2863 (1992)
White S.R., R.M. Noack, D.J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 886 (1994)
Williams G. V. M., J. L. Tallon, and R. Meinhold, *Phys. Rev. B* **52**, R7034 (1995)
Williams G. V. M., J. L. Tallon, R. Michalak, R. Dupree, *Phys. Rev. B* **57** 8696 (1998)
Wilson K. G., *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773 (1975)
Withoff D., E. Fradkin, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1835 (1990)
Wollman, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2134 (1993)
- X** Xu G., J. F. DiTusa, T. Ito, K. Oka, H. Takagi, C. Broholm, and G. Aeppli, *Phys. Rev. B* **54**, R6827 (1996)
Xu Z.A., N. P. Ong, Y. Wang, T. Kageshita, and S. Uchida, *Nature* **406**, 486 (2000)
- Y** Yamada K., C. H. Lee, K. Kurahashi, J. Wada, S. Wakimoto, S. Ueki, H. Kimura, Y. Endoh, S. Hosoya, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. Greven, M. A. Kastner, and Y. J. Kim, *Phys. Rev. B* **57**, 6165 (1998)
Yasuoka H., T. Imai, T. Shimizu, in *Strong correlations and Superconductivity*, Ed. Fukuyama Springer Verlag, Berlin p.254 (1989)
Yazdani A., B. A. Jones, C. P. Lutz, M. F. Crommie, D.M. Eigler, *Science* **275**, 1767 (1997)
Yazdani A., C. M. Howald, C. P. Lutz, A. Kapitulnik, D. M. Eigler, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 176 (1999)
Yeh N.C., cond-mat/0210656 *Bulletin of Associations of Asia Pacific Physical Societies (AAPPS)*, Vol. 12, No. 2, page 2 -- 20 (2002).
Yoshida T., X. J. Zhou, M. Nakamura, S. A. Kellar, P. V. Bogdanov, E. D. Lu, A. Lanzara, Z. Hussain, A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Eisaki, C. Kim, Z.-X. Shen, S. Uchida, *Phys. Rev. B* **63**, 220501 (2001).
Yu L., *Acta Phys. Sin.* **21**, 75 (1965)
- Z** Zagoulaev S., Monod P., Jégoudez J., *Phys. Rev. B* **52**, 10474 (1995)
Zhang S.C., *Science* **275**, 1089 (1997)
Zhu J.-X., C. S. Ting, *Phys. Rev. B* **62**, 6027 (2000)
Zimanyi G.T., K.S. Bedell, *Phys. Rev. B* **48**, 6575 (1993)