



HAL
open science

Diffusion Raman électronique dans les cuprates supraconducteurs

Yann Gallais

► **To cite this version:**

Yann Gallais. Diffusion Raman électronique dans les cuprates supraconducteurs. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT: . tel-00011331

HAL Id: tel-00011331

<https://theses.hal.science/tel-00011331>

Submitted on 9 Jan 2006

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.



*ECOLE SUPERIEURE DE PHYSIQUE
ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES
DE LA VILLE DE PARIS*

THÈSE DE DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité : Science des Matériaux

présentée par

Yann GALLAIS

pour obtenir le titre de docteur de l'Université Paris 6.

Sujet :

**DIFFUSION RAMAN ELECTRONIQUE DANS LES
CUPRATES SUPRACONDUCTEURS**

Soutenue le 21 novembre 2003 devant la commission d'examen composée
de :

Nicole BONTEMPS	Présidente
Philippe BOURGES	Rapporteur
Dorothee COLSON	
Leticia CUGLIANDOLO	
Aron PINCZUK	Rapporteur
Alain SACUTO	Directeur de Thèse

Remerciements

Cette thèse est le fruit de trois années de travail passées au Laboratoire de Physique du Solide de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris. Je tiens, en premier lieu, à remercier Nicole Bontemps de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Pour ses qualités humaines et scientifiques, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette thèse, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Alain Sacuto, mon directeur de thèse.

Aron Pinczuk et Philippe Bourges ont eu la lourde tâche d'être les rapporteurs de cette thèse et je les en remercie. Je tiens plus particulièrement à remercier Aron Pinczuk d'avoir accepté de juger un travail dans une langue qui lui est étrangère. Je remercie également Leticia Cugliandolo et Dorothée Colson d'avoir accepté de faire partie de mon jury. En particulier j'aimerais exprimer ici ma profonde gratitude à Dorothée Colson à qui cette thèse doit beaucoup. Ce sont la qualité de ses échantillons et sa très grande disponibilité qui ont rendu ce travail possible.

Tout au long de cette thèse, j'ai eu la chance de bénéficier de l'encadrement bienveillant de Philippe Monod. Tant d'un point de vue scientifique que d'un point de vue technique, son aide, toujours pédagogique, a été très précieuse pour l'accomplissement de mon travail. Pour cela, je tiens à le remercier ici.

Cette thèse a eu lieu dans le cadre stimulant du pôle supraconducteur de l'ESPCI. J'en remercie tous les membres et notamment Hervé Aubin, Kamran Behnia, Jérôme Lesueur, Ricardo Lobo, Arlette Trokiner et Yannick de Wilde.

Je remercie également Jean Claude Paindorge et Jack Olejnik de l'atelier central et du bureau d'étude de l'Ecole Normale Supérieure pour leur aide précieuse à la conception et la fabrication d'un nouveau cryostat.

Cette thèse doit beaucoup également aux nombreuses discussions et collaborations scientifiques que j'ai eues avec de nombreuses personnes. Parmi celles-ci, j'aimerais tout particulièrement remercier Catherine Pépin, Mike Norman, Andy Millis, Julien Bok, Jacqueline Bouvier, Yvan Sidis, Eugene Demler, Guy Deutscher, Drazen Zanchi et Florence Rullier-Albenque. Je pense, également, à la communauté des « Ramanistes » dans les cuprates : Miles Klein pour son accueil à Urbana, pour sa grande gentillesse et pour les nombreuses discussions scientifiques dont il m'a fait bénéficier, Tom Devereaux et Eugene Sherman qui m'ont aidé à comprendre les subtilités théoriques de la diffusion Raman et ont beaucoup contribué à ce travail et, enfin, Rudi Hackl pour les discussions « entre expérimentateurs ». Je remercie également Bernard Jusserand pour la semaine que nous avons passée ensemble sur son spectromètre. J'ai beaucoup apprécié son enthousiasme et

sa disponibilité.

Tout au long de ces trois ans j'ai eu le plaisir de partager mes journées avec les autres thésards, passés et présents, du LPS : Alexandre, Andrès, Dalil, Gianrico, Sébastien qui ont tous contribué à leur manière à égayer le « thésarium ». J'ai également une pensée pour les autres thésards du pôle supra, Manuel, Claire, Nicolas et Romain notamment, et aux joyeux drilles du laboratoire d'Optique, trop nombreux pour être tous cités ici.

Je profite également de ces remerciements pour saluer mes camarades parisiens pour un grand nombre de choses, mais surtout pour leur amitié : Audrey, Cédric (ou Drix'm, c'est selon), Clare, Fif (merci pour la relecture attentive et passionnée...), Ingrid, Jean, Jip, Raf, Tom et Niamh (les exilés qui nous manquent), et Vincent. Je m'en voudrais d'oublier les autres, les « non-parisiens », qui ont aussi beaucoup compté pendant ces années : je pense notamment à Anita, Léna et Inès, Matthieu, le Ga et à un collectif subversif, parfois connu sous le nom de Radical Capitaine Bateau, opérant essentiellement sur Lyon.

Enfin j'aimerais finir en remerciant mes parents et mon frère pour leur constant soutien et leur compréhension tout au long de ces années.

Table des matières

Introduction	5
1 Les Cuprates	9
1.1 La famille des cuprates : généralités	9
1.1.1 Structure cristalline	9
1.1.2 Le diagramme de phase des cuprates : stochiométrie et dopage . . .	11
1.1.3 Structure électronique des plans CuO_2 : doper un isolant de Mott .	13
1.2 La physique des cuprates quinze ans après	20
1.2.1 L'état supraconducteur	21
1.2.2 L'état normal	30
2 La diffusion Raman électronique	51
2.1 Traitement quantique de la diffusion Raman électronique	51
2.1.1 Hamiltonien d'interaction	52
2.1.2 Théorie de perturbation. Vertex Raman	54
2.1.3 Vertex Raman dans les cuprates	57
2.1.4 Section efficace et susceptibilité	62
2.1.5 Fonction réponse, fonctions de Green et diagrammes de Feynman .	63
2.2 Diffusion Raman électronique dans les métaux normaux	65
2.2.1 Gaz d'électrons sans interaction	66
2.2.2 Taux de diffusion. Modèle de Drude	66
2.2.3 Ecrantage coulombien	69
2.3 Diffusion Raman électronique dans un supraconducteur BCS	70
2.3.1 Réponse nue	71
2.3.2 Invariance de jauge	73
2.4 Diffusion Raman électronique dans les cuprates	75
2.4.1 L'état normal	75
2.4.2 L'état supraconducteur	78
2.5 Conclusion et enjeux	85
3 Aspects expérimentaux	87
3.1 Echantillons	87
3.1.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123)	87
3.1.2 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Hg-1201)	91

3.2	Montages expérimentaux	94
3.2.1	Sources laser et chemin optique	95
3.2.2	Spectromètres et détecteurs	97
3.2.3	Géométrie de diffusion	99
3.2.4	Cryogénie	100
3.2.5	Echauffement laser	101
3.2.6	Corrections des spectres	101
3.2.7	Conditions expérimentales	104
4	Résultats et discussion	107
4.1	Le régime optimalement dopé : étude du pic A_{1g}	107
4.1.1	Y-123	108
4.1.2	Hg-1201	122
4.1.3	Discussion : origine du pic A_{1g}	130
4.1.4	Au delà du dopage optimal	134
4.2	Le régime sousdopé	137
4.2.1	Y-123	137
4.2.2	Hg-1201	140
4.2.3	Discussion : pseudogap et interactions fortes dans le régime sousdopé	151
	Conclusion	159

Introduction

Les supraconducteurs à haute température critique sont le sujet de cette thèse. La supraconductivité est sans conteste une des plus fascinantes manifestations macroscopiques de la mécanique quantique. Elle est associée à un des monuments de la physique théorique du vingtième siècle : la théorie BCS de J. Bardeen, L. Cooper et J. R. Schrieffer qui date de 1957. Indirectement, le succès de la théorie BCS a consacré également la théorie du liquide de Fermi due à L. D. Landau. La théorie de Landau nous dit que malgré les interactions électroniques, les électrons dans un métal se comportent essentiellement comme des particules libres et indépendantes : des quasiparticules. Ce sont ces quasiparticules qui se condensent en une fonction d'onde macroscopique composée de paires d'électrons (les paires de Cooper). Dans ce cadre désormais classique, le mécanisme de la formation des paires de Cooper repose sur une interaction attractive médiée par l'échange de phonon entre deux électrons. Le condensat supraconducteur possède deux remarquables propriétés : la résistance nulle et l'expulsion du flux magnétique ou effet Meissner. Jusqu'à la découverte des cuprates, un excellent degré de compréhension de la supraconductivité avait été atteint. Les pierres angulaires en étaient la théorie BCS, le couplage électron-phonon et le concept du liquide de Fermi. Cette compréhension s'accompagnait d'un certain consensus sur le fait que la température critique maximum qui pouvait être atteinte dans ce cadre n'excédait pas 30-35 K. Cette limite semblait de plus correspondre à la réalité expérimentale. La découverte de la supraconductivité à plus de 100 K a eu un retentissement d'autant plus important qu'elle n'était plus attendue. Passée l'excitation originelle sur les applications potentielles d'une supraconductivité au dessus de la température de l'azote liquide, l'attention s'est peu à peu focalisée sur les conséquences fondamentales qu'impliquait cette découverte. En fait les cuprates sont sans doute loin d'avoir tenu leurs promesses en terme d'application. En revanche, leur impact sur la physique fondamentale a, lui, tenu toutes ces promesses et aujourd'hui encore, les cuprates continuent de susciter de nouvelles théories et d'intenses polémiques. Le débat sur la symétrie de la fonction d'onde supraconductrice est à cet égard un exemple épique de controverse scientifique. Plus de quinze ans après leur découverte, la compréhension des cuprates a considérablement progressé. Pourtant les questions fondamentales demeurent. Quel est le mécanisme d'appariement dans l'état supraconducteur ? Dès 1987 Anderson avait souligné qu'une température critique aussi haute ne pouvait être expliquée avec un simple couplage électron-phonon et indiquait plutôt un appariement d'origine purement électronique. L'établissement de la symétrie d du gap supraconducteur a été jusqu'ici l'argument le plus fort en faveur de ce mécanisme. Pourtant sa nature exacte demeure controversée et le couplage électron-phonon a fait récemment son retour en grâce. A cette ques-

tion du mécanisme d'appariement s'est ajouté le fait que l'état métallique des cuprates s'écarte sensiblement du bon liquide de Fermi. Loin de se cantonner à l'état supraconducteur la problématique existe aussi dans l'état normal et c'est tout un diagramme de phase qu'il faut appréhender. Si on croit Anderson encore, il s'agit essentiellement du diagramme de phase d'un isolant de Mott dopé. Une question se pose alors : la théorie du liquide de Fermi de Landau est-elle un bon point de départ ? Rien n'illustre mieux la problématique du diagramme de phase que l'énigmatique phénomène dit du pseudogap. S'il y a désormais accord pour dire que le pseudogap est le résultat de fortes corrélations électroniques, la question de leur nature exacte reste posée. S'agit-il d'une phase précurseur de la supraconductivité ou de l'antiferromagnétisme ? N'est-elle pas plutôt associée à un changement de dimensionnalité ou à un ordre caché exotique ?

Dans cette thèse expérimentale, nous tentons de répondre à certaines de ces questions. Notre outil sera la diffusion inélastique de la lumière ou diffusion Raman par les excitations électroniques. La diffusion Raman électronique est une technique très récente dans l'étude des métaux et des supraconducteurs. En 1961, quatre ans seulement après BCS, Abrikosov et Falkovskii étaient les premiers à étudier théoriquement la diffusion Raman dans un supraconducteur. Pour des raisons essentiellement techniques dues à la faiblesse des signaux, il a fallu attendre 20 ans pour que le premier spectre Raman des excitations électroniques d'un supraconducteur soit observé expérimentalement par M. V. Klein et ses collaborateurs. Avec l'avènement des cuprates, la diffusion Raman électronique s'est considérablement développée et est devenue un outil de choix pour étudier les supraconducteurs et plus généralement les métaux fortement corrélés. Une des originalités de la diffusion Raman pour l'étude de ces systèmes est qu'elle obéit à des règles de sélections spécifiques suivant la géométrie de diffusion. Cette particularité peut être mise à profit pour étudier la symétrie du gap supraconducteur par exemple.

Deux problématiques sont au centre de cette thèse. D'une part la nature des excitations électroniques dans l'état supraconducteur est explorée en détail. Une attention particulière est apportée aux différentes échelles d'énergie associées à la supraconductivité : les spectres Raman peuvent-ils être expliqués avec une simple théorie BCS avec un gap de symétrie d ou recellent-ils une physique plus complexe ? D'autre part, nous nous attaquons à la physique des cuprates à faible dopage, les cuprates dits sousdopés, où le phénomène de pseudogap se manifeste. L'influence du pseudogap sur la réponse Raman est analysée et nous tentons d'en déduire des informations sur sa nature ainsi que son lien avec la supraconductivité.

Les expériences ont été menées sur des monocristaux de deux cuprates : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Le premier est certainement un des cuprates sur lequel la littérature est la plus abondante. Le deuxième en revanche a été jusqu'ici relativement peu étudié. Leur comparaison nous sera utile pour déterminer les caractéristiques qui sont génériques aux cuprates de celles qui sont plus spécifiques à un composé.

La thèse s'organise en quatre chapitres. Le premier chapitre comporte deux parties distinctes. Il commence par une introduction aux notions de base concernant les cuprates, leur structure cristalline et quelques éléments sur leur chimie et leur structure électronique. Ensuite une tentative de synthèse sur l'état de la recherche théorique et expérimentale sur la supraconductivité à haute température critique est présentée. Bien qu'incomplète elle est nécessaire pour appréhender au mieux les nombreuses questions qui se posent encore

sur les cuprates et qui ont motivé cette thèse. Le deuxième chapitre présente le principe et le cadre théorique de la diffusion Raman électronique dans les métaux et les supraconducteurs. La plupart des résultats que nous utiliserons ensuite pour l'interprétation des données y sont dérivés. Le chapitre se termine sur la présentation des caractéristiques de la diffusion Raman dans les cupates et les motivations de ce travail. Le troisième chapitre donne quelques indications sur l'élaboration et les caractéristiques des monocristaux qui ont été étudiés dans cette thèse. Les montages expérimentaux de diffusion Raman et tout le processus expérimental sont également présentés dans ce chapitre. Le quatrième chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse ainsi que les analyses et les discussions qui s'y rapportent.

Chapitre 1

Les Cuprates

Le monde de la supraconductivité s'était singulièrement endormi lorsqu'en 1986 deux physiciens suisses, K. A. Müller et J. G. Bednorz, firent une découverte qui allait relancer le domaine et même bouleverser la Physique du Solide contemporaine. Jusque là la supraconductivité était cantonnée à des températures inférieures à 23 K (Nb_3Ge) et la publication d'un article intitulé prudemment « Possible high Tc superconductivity in the Barium-Lanthanum-Copper-Oxygen system » dans le *Zeitschrift für Physik B* [33] au mois de septembre 1986 allait marquer le début d'un singulier réchauffement de la supraconductivité : de 30 K pour le composé $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ de Bednorz et Müller à 135 K dans le composé $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ [230](160 K sous pression [110]). Une propriété remarquable de ces composés (les cuprates) est que nous avons affaire à des oxydes alors que jusqu'alors la supraconductivité restait principalement le fait des métaux simples et des alliages comme le suggère le titre du célèbre ouvrage de P.G. de Gennes sur le sujet [74]. Ainsi ils dérivent tous d'une phase isolante (accessible ou pas expérimentalement) à dopage nul et sont des isolants de Mott dopés pour reprendre l'expression popularisée par Anderson [19]. Dans ce chapitre nous allons revoir dans un premier temps les propriétés générales de base des cuprates : structure cristalline, chimie et structure électronique principalement. Dans un deuxième temps nous effectuerons un tour d'horizon de l'état actuel des recherches sur les cuprates qui nous aidera ensuite à mieux appréhender les résultats présentés dans cette thèse.

1.1 La famille des cuprates : généralités

1.1.1 Structure cristalline

L'élément de base commun à tous les cuprates est la présence de plans cuivre oxygène CuO_2 avec, de part et d'autre, des plans dits réservoirs contenant des cations dont la nature varie d'un cuprate à l'autre : Y^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} etc ... D'un point de vue cristallin la maille élémentaire des cuprates est un empilement de blocs pérovskites dans lesquels les plans cuivre oxygène et les oxygène apicaux de part et d'autre forment des octaèdres CuO_6 (ou des pyramides CuO_5)(figure 1.1). Le réseau cristallin résultant est de symétrie tétragonale bien que beaucoup de cuprates possèdent en fait une légère dis-

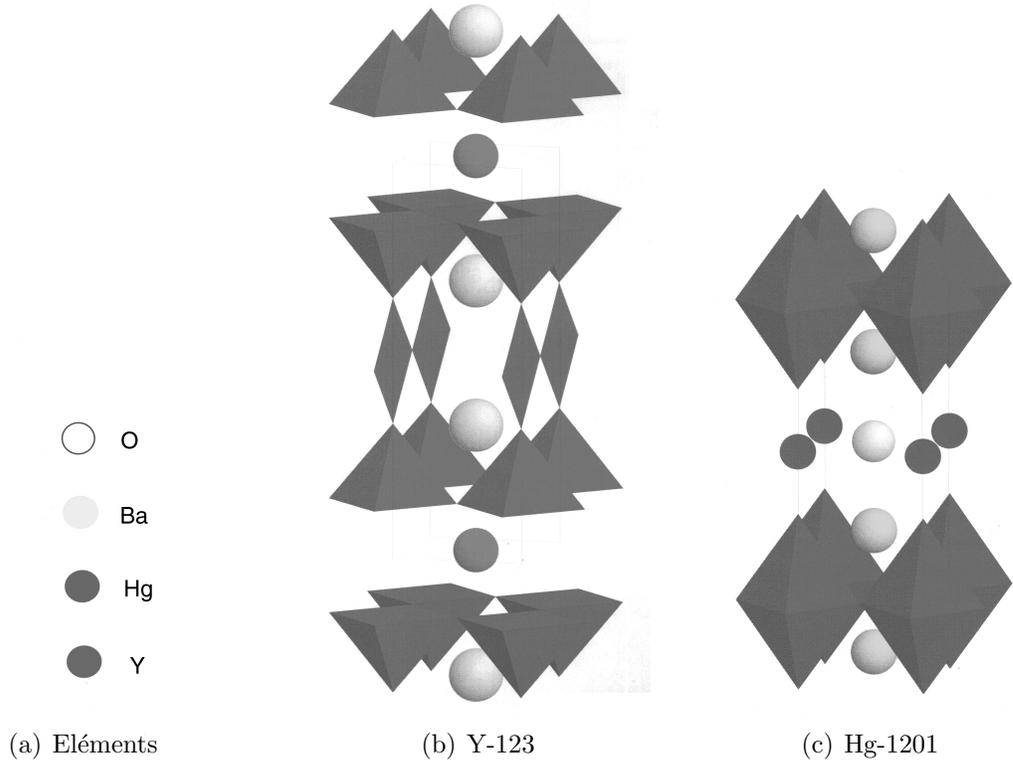


FIG. 1.1 – Structures cristallographiques de $YBa_2Cu_3O_7$ (b) et $HgBa_2CuO_4$ (c). La présence de pyramides CuO_5 pour Y-123 et d’octaèdres CuO_6 pour Hg-1201 est mise en valeur. Noter également la présence des chaînes CuO situées entre deux plans BaO dans Y-123. Les plans BaO , HgO sont appelés plans réservoirs

	a	b	c
$YBa_2Cu_3O_7$	3,8227	3,8872	11,6802
$HgBa_2CuO_4$	3,875	-	9,5132

TAB.1.1 – paramètres cristallins de Y-123 et de Hg-1201

torsion orthorhombique. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à deux composés : $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123) et $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (Hg-1201). Y-123 présente la particularité d’avoir un plan constitué de chaînes unidimensionnelles CuO en plus de ses deux plans CuO_2 . Dans le domaine de δ que nous avons étudié Y-123 est de symétrie orthorhombique. Hg-1201 ne possède quant à lui qu’un seul plan CuO_2 et cristallise dans la symétrie tétragonale.

Bien que l’essentiel de la physique se passe dans les plans CuO_2 , des paramètres comme la nature des cations des plans réservoirs ainsi que le nombre de plans CuO_2 par maille ont une influence sur la température critique. L’exemple le plus frappant est sans doute l’évolution de la T_c au sein d’une famille de cuprates au fur et à mesure que l’on augmente le nombre de plans CuO_2 par maille élémentaire (tableau 1.2). Cette évolution est encore

	n=1	n=2	n=3	n=4
$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n-4+\delta}$ [83]	90 K	110 K	125 K	110 K
$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ [24]	97 K	127 K	135 K	126 K

TAB. 1.2 – Evolution de la température critique avec le nombre de plans CuO_2 par maille élémentaire pour deux familles de composés : Tl et Hg.

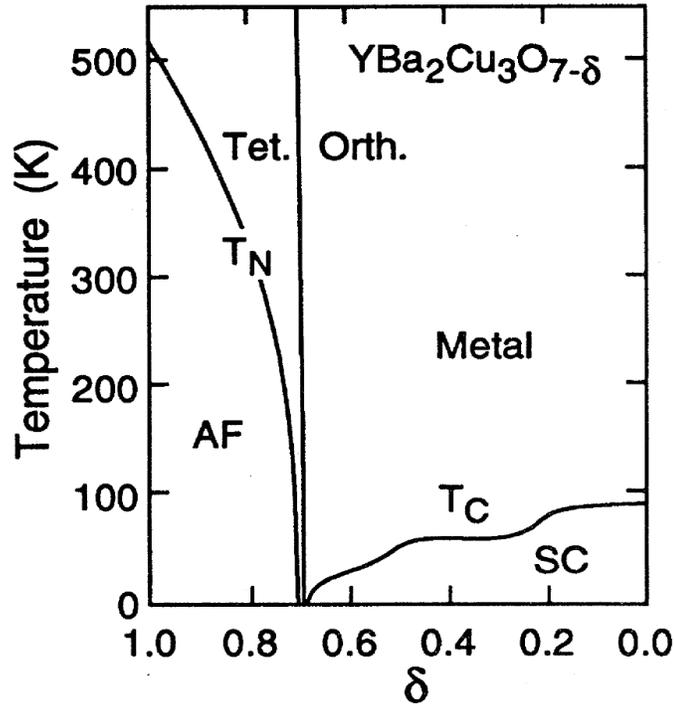


FIG. 1.2 – Diagramme de phase de Y-123 en fonction de la teneur en oxygène d'après [147]. AF : antiferromagnétique ; SC : supraconducteur.

largement incomprise.

1.1.2 Le diagramme de phase des cuprates : stochiométrie et dopage

Comme de nombreux oxydes la vaste majorité des cuprates n'est pas purement stochiométrique et on peut le plus souvent varier leur composition en changeant leur teneur en oxygène. On peut également substituer des cations de valences différentes dans les plans dits réservoirs. L'influence de la composition exacte d'un composé sur ses propriétés physique est très grande. Si nous prenons l'exemple de Y-123 en faisant varier sa teneur en oxygène on passe du composé tétragonal isolant antiferromagnétique $YBa_2Cu_3O_6$ au composé orthorhombique métallique et supraconducteur $YBa_2Cu_3O_7$ (figure 1.2). Dans le cas de Y-123 ce changement de composition se fait en ajoutant des oxygènes dans les chaînes CuO : elles sont vides pour le composé tétragonal $YBa_2Cu_3O_6$ et remplies pour $YBa_2Cu_3O_7$. Dans le cas de Hg-1201 on insère des oxygènes excédentaires dans les plans

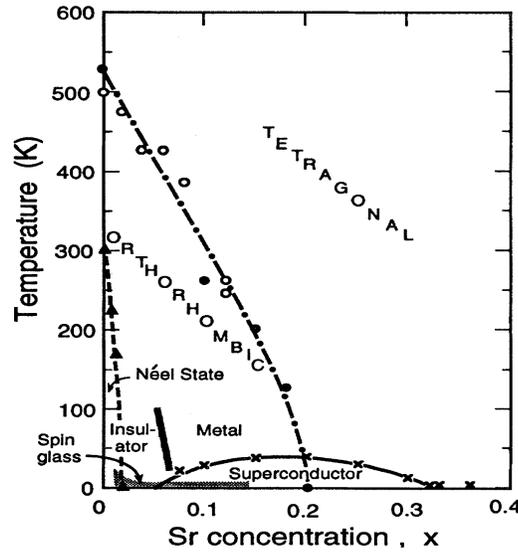


FIG. 1.3 – Diagramme de phase de La-214 d'après [141]

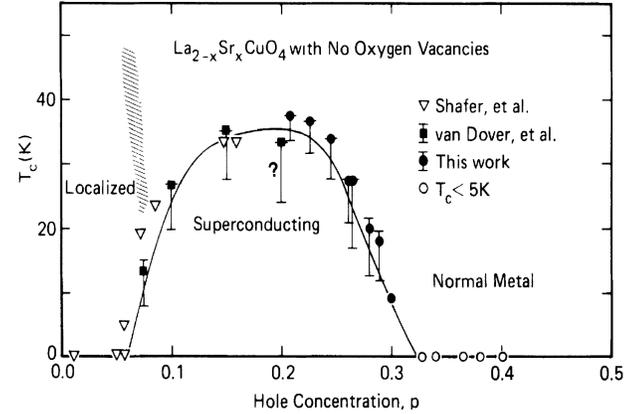


FIG. 1.4 – Dôme supraconducteur de La-214 d'après [258]

HgO. Ce qui se passe exactement quand on change la teneur en oxygène dans le cas de Y-123, mais aussi quand on change la valence des cations des plans réservoirs, est le plus facilement illustré par le cas du composé La_2CuO_4 (La-214). Dans ce cas, la substitution de cations La^{3+} par des cations Sr^{2+} de valence inférieure induit la création de trous en excès dans les plans CuO_2 . Pour La-214, la concentration en trous dans chaque plan CuO_2 est exactement égale à la teneur en cations Sr^{2+} . Cette concentration est également appelée le dopage et détermine de manière cruciale les propriétés électroniques des plans CuO_2 . Le dopage s'exprime le plus souvent en trous ou électrons par atomes de Cu des plans CuO_2 . Pour la plupart des cuprates le dopage se fait par trous : c'est le cas de Y-123 et Hg-1201. Il est important de noter que la détermination du dopage exact des plans CuO_2 est généralement assez délicate et contrairement à La-214 il ne peut généralement pas être déduit simplement à partir de la formule chimique.

Sur la figure 1.3 est représenté le diagramme de phase de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ en fonction du dopage x . Ce diagramme de phase est qualitativement similaire à celui de Y-123 dans lequel c'est la teneur en oxygène des chaînes qui permet de moduler le dopage dans les plans CuO_2 . Dans les deux cas, on part d'un composé isolant antiferromagnétique qui, avec le dopage, devient métallique supraconducteur. Le domaine d'existence de la supraconductivité est généralement séparé en trois régimes (figure 1.4) : la région sousdopée dans laquelle la T_c augmente avec le dopage (teneur en Sr pour La-214, stochiométrie en oxygène pour Y-123 et Hg-1201), le régime optimalement dopé pour le domaine de T_c proche de la valeur maximale que peut atteindre le composé et enfin le régime surdopé pour lequel la T_c décroît avec le dopage.

Dans le cas de La-214 la T_c est maximale quand le nombre de trous par Cu (dénote p) vaut 0.16 et on a la relation empirique décrivant le dôme supraconducteur par une loi parabolique :

$$\frac{T_c}{T_c(max)} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \quad (1.1)$$

Cette relation décrit assez bien le dôme supraconducteur d'un grand nombre de cuprates pour peu que l'on fixe arbitrairement leur dopage optimal à 0.16 [207]. Ce diagramme de phase est générique à tous les cuprates supraconducteurs bien que peu de familles de composés permettent effectivement de l'explorer dans son intégralité. De fait, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ est un des rares composés à permettre une exploration totale du diagramme de phase de la phase isolante à la phase métallique au delà du dôme supraconducteur. Pour les composés étudiés dans cette thèse, cette exploration n'est pas possible complètement. Dans Y-123, la région surdopée est largement inaccessible car la composition en oxygène ne peut dépasser O_7 (les chaînes CuO sont totalement remplies). Pour Hg-1201, l'état isolant n'est pas accessible et on a uniquement accès à une région centrée autour du régime optimalement dopé. Cette région s'étend approximativement jusqu'à $\frac{T_{c,max}}{2}$ de chaque côté (surdopé et surdopé).

1.1.3 Structure électronique des plans CuO_2 : doper un isolant de Mott

Comme nous l'avons déjà vu, l'élément commun à tous les cuprates est le plan CuO_2 . On peut donc raisonnablement penser qu'il est l'élément central des propriétés physiques des cuprates et notamment de la supraconductivité à haute température critique. Dans cette partie, nous allons introduire quelques notions théoriques de base décrivant la structure électronique des cuprates et son évolution avec le dopage en nous focalisant principalement sur le plan CuO_2 . Dans un premier temps, nous évoquerons la phase isolante antiferromagnétique puis nous passerons à la phase métallique.

L'isolant de Mott

Dans les plans CuO_2 , les ions Cu^{2+} sont dans la configuration d^9 : 4 des 5 orbitales d sont remplies et la dernière est occupée par un seul électron. Dans leur environnement cristallin (octaédrique pour Hg-1201 et pyramidal pour Y-123), la dégénérescence des orbitales d de Cu^{2+} est levée. Les orbitales ne pointant pas vers les oxygènes (orbitales t_{2g}) sont stabilisées et sont donc complètes. Parmi les orbitales restantes, l'orbitale d_{z^2} est stabilisée par une légère déformation de l'octaèdre (ou la pyramide) selon l'axe z (distance Cu-oxygène apical) et on se retrouve donc avec le dernier électron sur l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Dans la pratique, cette orbitale s'hybride avec les orbitales p_y et p_x des oxygènes mais elle garde essentiellement un caractère $d_{x^2-y^2}$ (figure 1.5).

Les ions O^{2+} , en revanche, sont dans la configuration p^6 et ont toutes leur orbitales p complètement remplies. Ainsi en l'absence de dopage on a une bande à moitié remplie provenant essentiellement de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ et la théorie des bandes prédit donc que les plans CuO_2 sont métalliques. Or, expérimentalement, on a bien un isolant antiferromagnétique. Cet échec de la théorie de bandes est classique pour des oxydes de métaux de transition. En effet les orbitales d et f sont plus localisées que les s et p et il faut prendre en compte la répulsion coulombienne U entre deux électrons sur la même orbitale. La

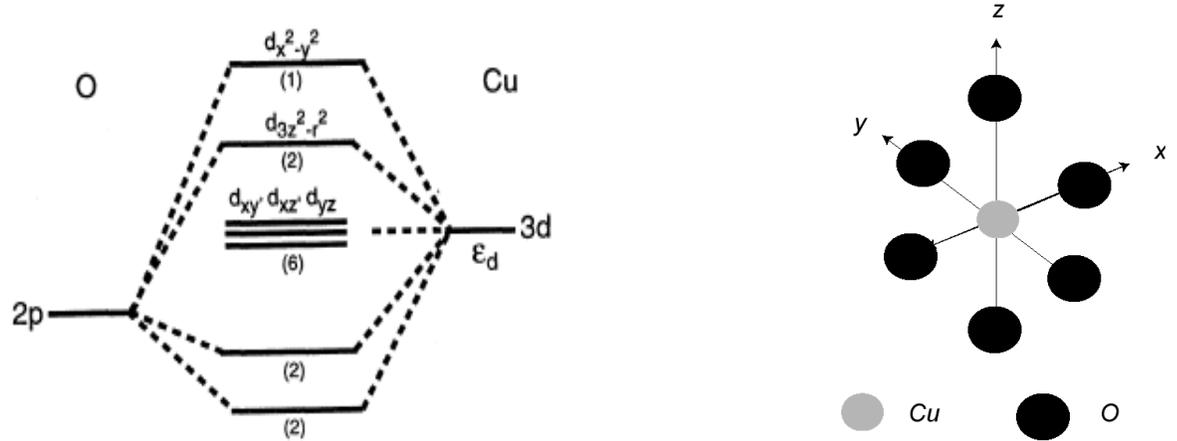


FIG. 1.5 – Levée de dégénérescence des orbitales d de Cu^{2+} dans l'environnement octaédrique CuO_6 .

conséquence directe de cette répulsion est la formation de deux bandes de Hubbard et l'apparition d'un gap au niveau de Fermi.

De fait, au lieu d'avoir un métal on a alors un isolant de transfert de charge [291] et un réseau carré de spins $\frac{1}{2}$ centrés sur les ions Cu^{2+} . Seules les excitations de spins sont autorisées à basse énergie et le système à demi remplissage est alors décrit par l'Hamiltonien de Heisenberg :

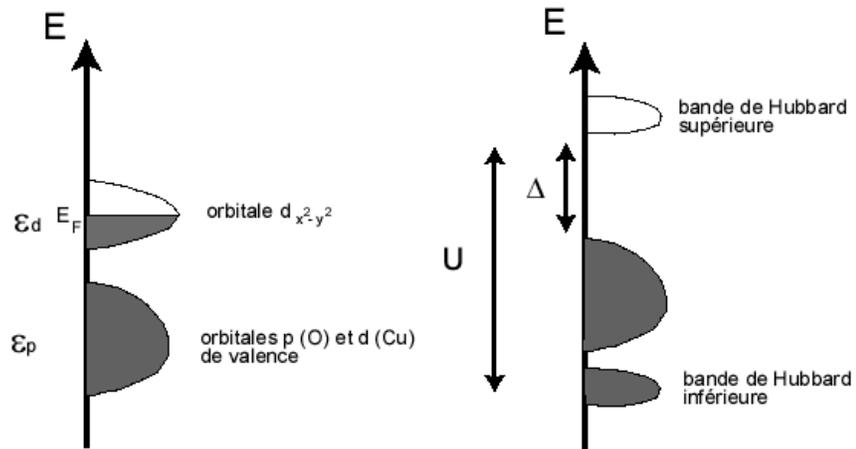


FIG. 1.6 – Bandes d'énergie à demi remplissage. A gauche, l'interaction coulombienne entre 2 électrons sur l'orbitale d du cuivre n'est pas prise en compte et on s'attend à un comportement métallique. Si on prend en compte l'interaction coulombienne U (à droite), la bande provenant de l'orbitale d du cuivre se divise en une bande de Hubbard supérieure et une bande de Hubbard inférieure. On a alors un isolant de transfert de charge avec un gap Δ si $U > \Delta$ (cas des cuprates).

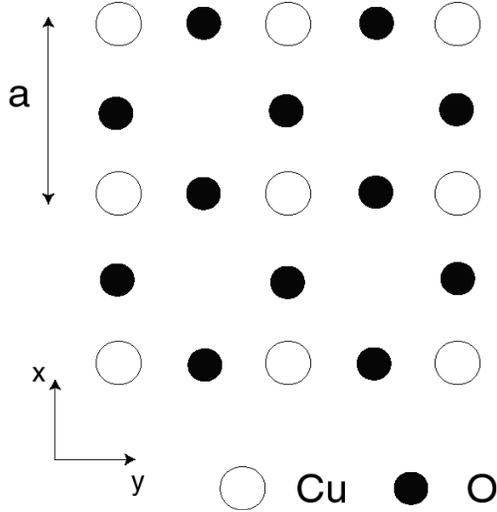


FIG. 1.7 – L'élément de base des cuprates : le plan carré CuO_2 .

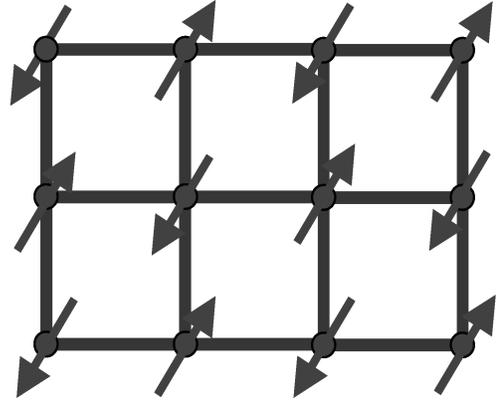


FIG. 1.8 – Ordre de Néel sur le réseau carré des spins $\frac{1}{2}$ des ions Cu^{2+}

$$H = \frac{J}{2} \sum_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{n_i n_j}{4}) \quad (1.2)$$

où J est l'énergie de superéchange entre deux Cu^{2+} à travers les oxygènes ligands, \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j sont les spins de deux sites Cu proches voisins. n_i et n_j sont les taux d'occupation des sites i et j ; à demi-remplissage $n_i = n_j = 1$. Le signe de J étant positif, il tend à favoriser un alignement antiferromagnétique des spins Cu^{2+} [14]. Contrairement au cas des chaînes de spins $\frac{1}{2}$ où des résultats exacts existent [35, 160, 76], le cas en deux dimensions qui nous intéresse ici, s'avère beaucoup plus ardu à traiter malgré son apparente simplicité, et ceci notamment parce que nous sommes dans la limite quantique extrême $S = \frac{1}{2}$. En particulier son état fondamental n'est pas connu¹. Cependant, expérimentalement, l'état classique de Néel semble être une bonne approximation dans le cas des cuprates à demi remplissage (figure 1.8).

Modèle $t - J$: isolant de Mott dopé

Quand on commence à doper l'isolant de transfert de charge décrit par l'Hamiltonien de Heisenberg, les charges deviennent mobiles et on passe d'un modèle purement de spin à un modèle dans lequel il faut traiter à la fois les degrés de liberté de spin et de charge (figure 1.9). Tel est le but ambitieux du redoutable modèle $t - J$: tenter une description de la phase métallique en partant de la phase isolante. Le point de départ du modèle $t - J$ est le modèle de Hubbard à trois bandes dans lequel on traite à la fois les orbitales p de l'oxygène et d du cuivre [89].

¹Pour une introduction aux approches modernes du modèle d'Heisenberg et plus généralement du magnétisme quantique, voir [27].

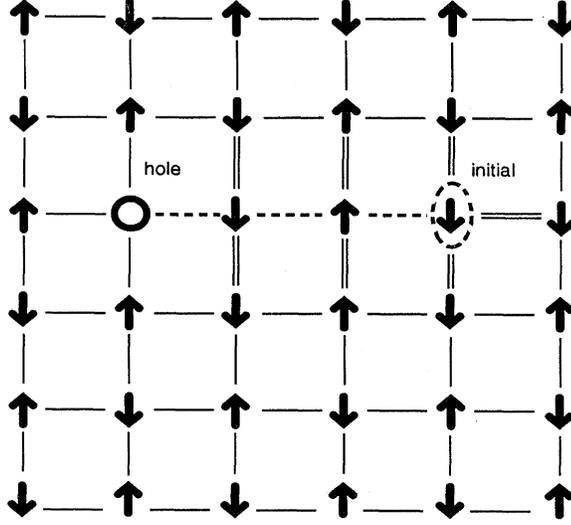


FIG. 1.9 – Trajet possible d'un trou (en pointillés) dans un environnement ordonné anti-ferromagnétiquement [70]. L'alignement ferromagnétique induit par le trou mobile perturbe très fortement l'ordre de Néel. La dynamique du trou est une compétition entre l'énergie de délocalisation t et l'énergie de superéchange J .

$$\begin{aligned}
 H = & -t_{pd} \sum_{\langle ij \rangle} p_j^\dagger (d_i + h.c.) - t_{pp} \sum_{\langle jj' \rangle} p_j^\dagger (p_{j'} + h.c.) \\
 & + \epsilon_d \sum_i n_i^d + \epsilon_p \sum_j n_j^p + U_d \sum_i n_{i\downarrow}^d n_{i\uparrow}^d \\
 & + U_p \sum_j n_{j\downarrow}^p n_{j\uparrow}^p + U_{dp} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^d n_j^p \quad (1.3)
 \end{aligned}$$

Le symbole $\langle \rangle$ restreint la somme aux premiers voisins. p_j et d_i sont les opérateurs fermioniques qui détruisent des trous sur les orbitales p de l'oxygène j et d du cuivre i respectivement. $U_{p,d,pd}$ sont les répulsions coulombiennes intra et inter-orbitales et $t_{pp,pd}$ les intégrales de saut entre oxygènes et entre cuivre et oxygène.

Zhang et Rice [296] ont montré que l'on peut simplifier le problème en considérant un modèle effectif à une seule bande. En effet comme nous l'avons vu précédemment, à demi remplissage nous avons un isolant de transfert de charge et doper en trous un tel isolant revient dans notre cas à placer une charge mobile essentiellement localisée sur l'orbitale p de l'oxygène. On peut combiner ce trou mobile avec celui situé sur le cuivre pour former une configuration singulet ou triplet. A priori, c'est la configuration singulet qui a la plus basse énergie et on peut se débarrasser des orbitales oxygène pour ne garder que celle du cuivre pour peu que l'on décrive notre trou additionnel comme une trou de spin nul sur le site Cu (le singulet de Zhang et Rice)². D'un modèle à trois bandes, on passe ainsi à un modèle effectif à une bande qui dans la limite des U très grands ($U \rightarrow \infty$) donne le fameux modèle $t - J$:

$$H = P_s \left(-t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + h.c.) \right) + \frac{J}{2} \sum_{\langle ij \rangle} (S_i S_j - \frac{n_i n_j}{4}) P_s \quad (1.4)$$

²La validité de l'approche de Zhang et Rice a été récemment confirmée par des mesures de photoémission résolue en spin [53].

L'opérateur P_s projette dans le sous-espace des états ne présentant pas de double occupation sur un site. t est l'intégrale de saut entre sites premiers voisins (voir figure 1.9). A demi remplissage, aucun saut n'est autorisé et on retrouve l'Hamiltonien de Heisenberg. Le modèle $t - J$ est sans conteste un des modèles théoriques les plus étudiés de la physique du solide contemporaine. Dans le cas des cuprates, on peut raisonnablement penser qu'il contient les ingrédients nécessaires pour décrire la physique de basse énergie des cuprates au moins dans la partie du diagramme de phase autour de la transition métal isolant [19].

Malheureusement bien qu'effectif cet Hamiltonien cache une extraordinaire complexité et ses propriétés exactes ainsi que sa validité loin de la transition métal-isolant restent encore extrêmement controversées.

Structure de bande et surface de Fermi

Une autre approche, plus modeste, consiste dans un premier temps à considérer que nous sommes loin de la transition métal-isolant et que l'interaction coulombienne est suffisamment écrantée. Dans ce cas, on retrouve les concepts habituels d'un liquide de Fermi classique avec des quasiparticules de durées de vie suffisamment longues pour que les notions de structure de bande et de surface de Fermi aient un sens. De la même manière que l'état de Néel peut être considéré comme un point de départ du côté isolant, le liquide de Fermi peut servir de point départ du côté métallique. Nous verrons par la suite que l'état métallique des cuprates est, par bien des aspects, anormal comparé à un liquide de Fermi conventionnel.

Une manière simple de calculer la structure électronique dans cette approche est de considérer un modèle de liaisons fortes du plan CuO_2 . Plusieurs approches sont possibles mais la plus simple est de prendre en compte uniquement l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ des cuivres et les orbitales p_x et p_y des oxygènes des plans CuO_2 (μ est le potentiel chimique et t , t' des intégrales de saut et a la distance Cu-Cu, voir figure 1.10). On a alors la relation de dispersion suivante :

$$\epsilon(k) = -2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) + 4t' \cos(k_x a) \cos(k_y a) - \mu \quad (1.5)$$

On peut déduire une surface de Fermi de cette relation de dispersion dont la forme dépend du potentiel chimique (donc du dopage) et du choix des paramètres t et t' (voir figure 1.11). Pour les cuprates que nous étudierons dans ce travail, la surface de Fermi est à priori de type trous.

Pour les cuprates possédant plusieurs plans CuO_2 par maille ou, comme dans le cas de Y-123 des chaînes CuO conductrices, il faut prendre en compte le couplage entre les plans CuO_2 et on a alors plusieurs bandes qui croisent le niveau de Fermi (bandes liantes et anti-liantes dans le cas du bicouche par exemple). Un exemple de structure de bande complète calculée à l'aide de la fonctionnelle de la densité (DFT-LDA) dans le cas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est montré figure 1.12. Le cas, plus simple, du monocouche $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ est montré sur la figure 1.13. Pour ce dernier, il est intéressant de noter qu'une seule bande croise le niveau de Fermi, ce qui est assez unique parmi tous les cuprates (La-214 possède également cette propriété).

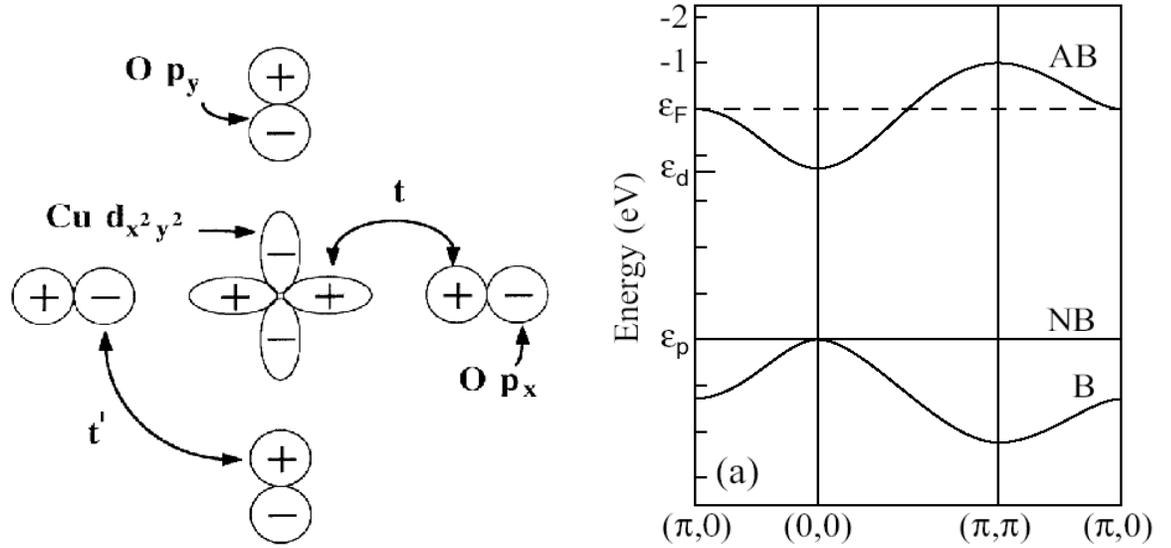


FIG. 1.10 – Signification des intégrales de saut utilisées dans l’approche de liaisons fortes des plans CuO_2 et allure schématique de la structure de bande résultante [105]. Seule la bande anti-liante (de caractère Cu 3d) croise le niveau de Fermi près du demi-remplissage. C’est sa relation de dispersion qui est donnée equation 1.5. Noter la présence d’une singularité de Van Hove aux points $(\pi,0)$ et équivalents de la zone de Brillouin.

Il est clair que cette approche (de même que les structures de bandes déduites de la DFT-LDA) n’est fondamentalement justifiée que si nous avons des quasiparticules bien définies. Nous verrons plus loin que suivant dans quelle partie du diagramme de phase on se trouve, le paradigme du liquide de Fermi est plus ou moins justifié. Comme nous l’avons déjà souligné, plus le dopage augmente, plus les fortes interactions électroniques sont écrantées et plus on a de chance de passer d’un métal fortement corrélé à un liquide de Fermi classique. Le passage d’une physique d’électrons fortement corrélés ou physique de Mott à une description en terme d’électrons presque libres est l’un des problèmes centraux de la compréhension de la supraconductivité à haute température critique.

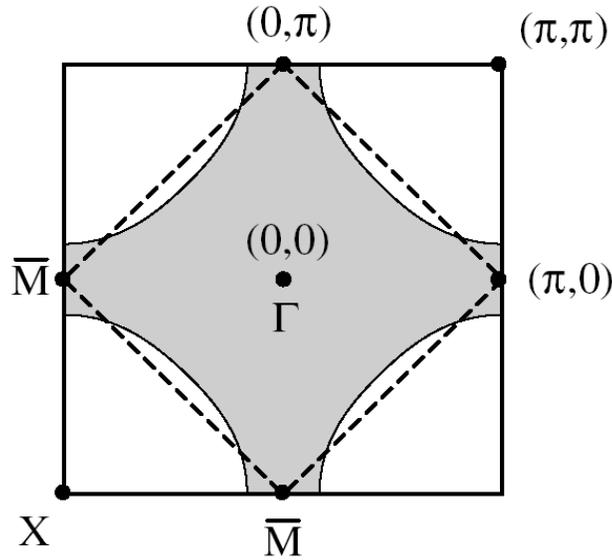


FIG. 1.11 – Surfaces de Fermi déduites de la relation de dispersion à demi-remplissage : en trait pointillé pour $t' = 0$ (nesting parfait) en trait plein pour $t' \neq 0$ (surface de Fermi de type trous).

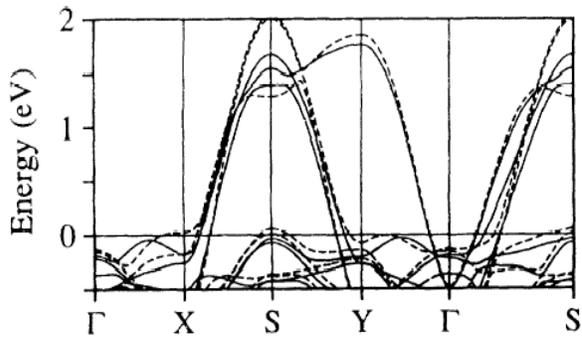


FIG. 1.12 – Structure de bande de $YBa_2Cu_3O_7$ (DFT-LDA, [202]). De par la présence de 2 plans CuO_2 et de chaînes CuO , plusieurs bandes croisent le niveau de Fermi.

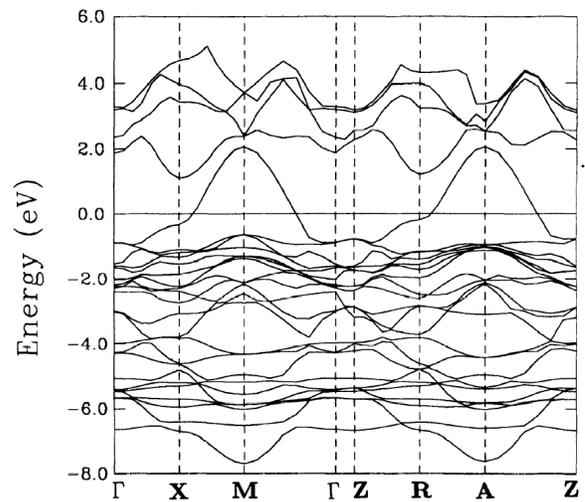


FIG. 1.13 – Structure de bande de $HgBa_2CuO_4$ (DFT-LDA, [28]). Une seule bande croise le niveau de Fermi.

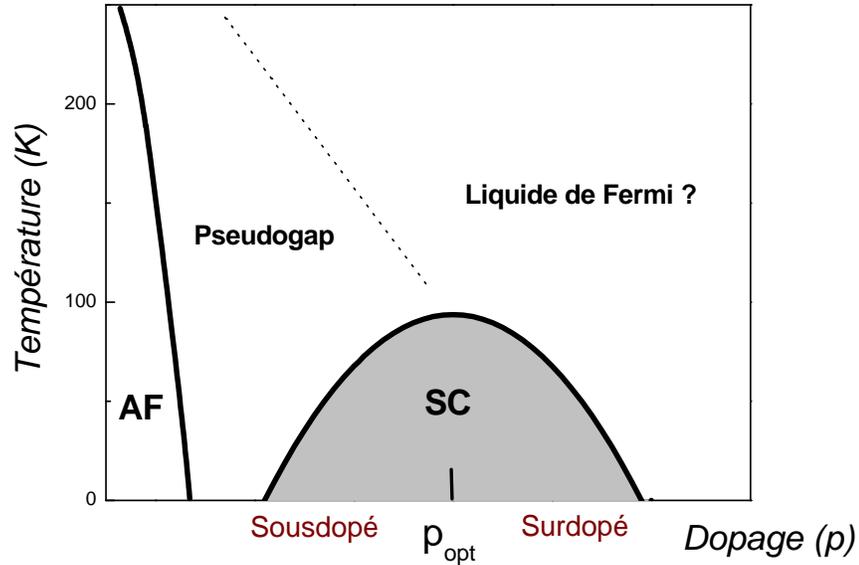


FIG. 1.14 – Diagramme de phase générique des cuprates avec les phases antiferromagnétiques, supraconductrices et celle dite de pseudogap.

1.2 La physique des cuprates quinze ans après

L'objet de cette section est d'explorer le diagramme de phase en se basant sur les différents résultats expérimentaux qui ont été accumulés sur les cuprates ces quinze dernières années. Nous privilégierons autant que possible les données concernant les composés Y-123 et Hg-1201 que nous avons étudiés. Malheureusement des techniques sont limitées à certains composés. Ainsi, les mesures sensibles à la surface, comme la photoémission et la spectroscopie tunnel, sont majoritairement restreintes à Bi-2212 car ce composé se clive aisément (ce qui n'est ni le cas de Y-123 ni de Hg-1201). De plus, s'agissant de Hg-1201 et malgré son grand attrait (il est tétragonal et possède un seul plan CuO_2), les monocristaux étant difficiles à élaborer, il reste assez peu étudié en comparaison de Y-123 ou de La-214. Nous soulignerons également les nombreuses questions qui se posent encore et pour conclure nous présenterons quelques approches théoriques possibles de la physique des cuprates. Avant de commencer cette revue, il est utile de revenir sur le diagramme de phase générique des cuprates figure 1.14. Seul le composé La-214 permet de l'explorer dans son intégralité. Néanmoins, les autres cuprates s'inscrivent bien dans ce diagramme de phase et on peut le considérer, à quelques nuances près, comme qualitativement universel. La phase antiferromagnétique à dopage nul ou faible ne sera pas étudiée dans cette thèse. Expérimentalement elle est caractérisée par un ordre de Néel pour $T < T_N = 500$ K et une constante de superéchange $J = 120$ meV dans le cas d' YBaCu_3O_6 [260, 168]. La faiblesse de T_N par rapport à J (> 1200 K) reflète l'importance des fluctuations quantiques dues au fort caractère bidimensionnel des cuprates et la limite quantique extrême $S = \frac{1}{2}$. A plus fort dopage, le système devient métallique et c'est ce régime de dopage pour lequel apparaît la supraconductivité qui va nous intéresser. On peut diviser ce régime en deux grandes phases, l'état supraconducteur et l'état normal

métallique.

1.2.1 L'état supraconducteur

Le principe à la base de la supraconductivité, telle qu'elle est décrite dans la théorie BCS, est le concept de fonction d'onde macroscopique dans laquelle les porteurs de charge sont appariés en paires de Cooper. La validité de ce concept pour les cuprates a été établie par deux types d'expérience dès 1987 : les mesures de quantification du flux magnétique dans un anneau de Y-123 montrant un quantum de flux $\Phi_0 = (0.97 \pm 0.04) \frac{hc}{2e}$ [114] et l'observation de marches de Shapiro dans les caractéristiques I-V de jonctions Josephson à base de La-214 [93]. Les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont également montré que les porteurs de charge s'appariaient dans un état singulet [252, 29]. La présence d'une fonction d'onde macroscopique de paires dans l'état singulet confirmée, un débat considérable s'est engagé afin de déterminer la symétrie de la fonction d'onde supraconductrice (le paramètre d'ordre dans le formalisme de Ginzburg-Landau).

La symétrie du paramètre d'ordre

Une remarquable prédiction de la théorie BCS est l'existence d'un gap Δ_k dans le spectre des excitations élémentaires de l'état supraconducteur. Il est relié à la fonction d'onde BCS Ψ_k par l'expression :

$$\Psi_k = \frac{\Delta_k}{E_k} \quad (1.6)$$

où $E_k = \sqrt{\epsilon_k + \Delta_k}$ et ϵ_k la relation de dispersion dans l'état normal [231]. Ainsi, la symétrie de la fonction d'onde est directement reliée à celle du gap³. En principe, la connaissance de la symétrie du gap supraconducteur permet de discriminer entre différents types de mécanismes microscopiques de la supraconductivité. Dans les supraconducteurs conventionnels, l'interaction responsable de l'appariement est due au couplage électron-phonon et le gap est dans la plupart des cas isotrope $\Delta_k = \Delta$ (certains composés présentent cependant une anisotropie du gap dans l'espace des k). Dans ces composés, le gap possède la pleine symétrie du cristal (une symétrie de type s). Cependant, d'une manière générale, rien n'exclut que cette symétrie puisse être plus basse que celle du cristal. Néanmoins le fait que la paire soit dans l'état singulet de spin exige que la partie orbitale de Ψ_k soit paire.

Sur la figure 1.15 est présenté l'ensemble des symétries compatibles avec le groupe d'espace D_{4h} (cas des cuprates). Il faut noter que le gap réel peut être une combinaison linéaire de plusieurs représentations irréductibles : $s + d_{x^2-y^2}$ dans le cas d'une déformation orthorhombique comme pour Y-123, $s + id_{x^2-y^2}$ pour un état supraconducteur dans lequel l'invariance par renversement du temps est brisée en sont deux exemples parmi d'autres. L'identification de la symétrie du gap supraconducteur a été l'objet d'un débat considérable et à l'heure actuelle, un consensus s'est établi autour d'un gap de type $d_{x^2-y^2}$:

$$\Delta_k = \Delta_0(\cos k_x a - \cos k_y a) \quad (1.7)$$

³Pour une discussion sur la relation entre la symétrie de la fonction d'onde BCS et celle du gap voir la référence [23]. Les auteurs y montrent que le gap et la fonction d'onde BCS se transforment selon les mêmes représentations irréductibles.

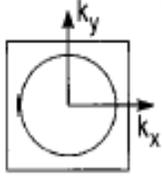
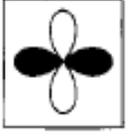
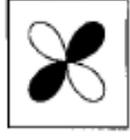
Group-theoretic notation	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}
Order parameter basis function	constant	$xy(x^2-y^2)$	x^2-y^2	xy
Wave function name	s-wave	g	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
Schematic representation of $\Delta(k)$ in B.Z.				

FIG. 1.15 – Symétries possibles du gap supraconducteur pour le groupe d'espace D_{4h} . Seul un gap de symétrie s ne change pas de signe. Dans le cadre des cuprates, une classification des symétries possibles du paramètre d'ordre pour différents groupes d'espace et incluant les états triplets est donnée dans la référence [243].

Une particularité de cette symétrie est de posséder des noeuds à 45° des axes cristallographiques pour lesquels le gap s'annule $\Delta_k=0$. Une des conséquences expérimentales des noeuds est la présence de quasiparticules d'arbitrairement basse énergie dans l'état supraconducteur. Historiquement, ce sont les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [127] et de profondeur de pénétration $\lambda(T)$ [117] en fonction de la température sur Y-123 qui ont montré la première fois la présence d'excitations de basses énergies dans l'état supraconducteur suggérant la présence de noeuds dans le gap.

Ces expériences ont été confirmées ensuite par des mesures de conductivité thermique [287, 26] (sur Y-123), de photoémission résolue angulairement (ARPES) [236, 86] (sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ou Bi-2212) et de diffusion Raman [80] (sur Bi-2212, nous y reviendrons au chapitre suivant) qui ont de plus montré que les noeuds se situaient à 45° des axes cristallographiques conformément à la symétrie $d_{x^2-y^2}$ (Figure 1.17). Cependant toutes ces expériences ne sont sensibles qu'à l'amplitude du gap et pas à sa phase. Une des conséquences de cette restriction est qu'elles ne permettent pas de prouver sans ambiguïté la présence de vrais noeuds dans le gap. L'amplitude du gap à 45° (Δ_{min}) pourrait très bien être très faible mais non nulle. Dans ce cas de figure, on aurait un gap de symétrie s très anisotrope. Pour discriminer entre une symétrie s très anisotrope et une symétrie d , des expériences sondant la phase du gap supraconducteur sont nécessaires. A cet égard, les expériences de « corner SQUID » [284] (Figure 1.18) et de tricristal [263] (Figure 1.19) ont tranché en faveur d'un gap de la symétrie d dans les composés Y-123, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_4$ (Tl-2201) et Bi-2212⁴⁵.

D'un point de vue théorique une symétrie d du paramètre d'ordre est compatible avec un appariement dans lequel l'interaction coulombienne est prépondérante (voir les travaux

⁴Aucune étude de la symétrie du gap n'a été pour l'instant effectuée sur Hg-1201.

⁵La situation dans les cuprates dopés aux électrons n'est pas encore totalement clarifiée entre un gap s et d même si la balance semble pencher vers une symétrie d également [25, 37, 262], voir cependant [269, 6, 245].

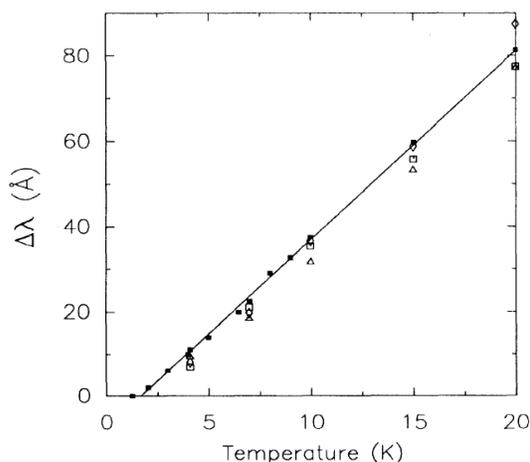


FIG. 1.16 – Evolution de la profondeur de pénétration selon l'axe c en fonction de la température, $\Delta\lambda_c(T)$, sur Y-123. Le comportement linéaire jusqu'à la plus basse température mesurée (1.3 K) est conforme avec un gap possédant des noeuds [117].

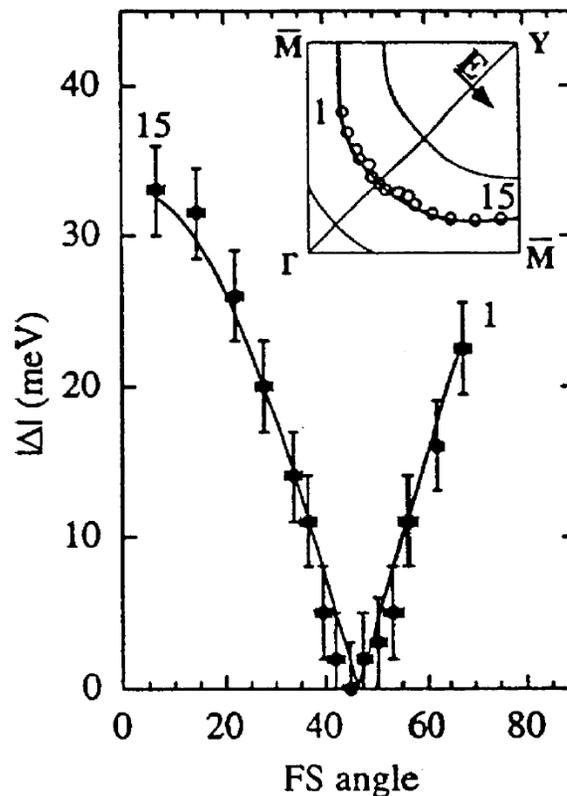


FIG. 1.17 – Dépendance angulaire de l'amplitude du gap mesurée par ARPES sur Bi-2212 [86].

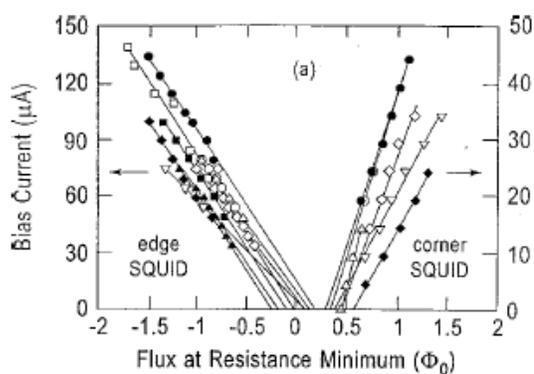
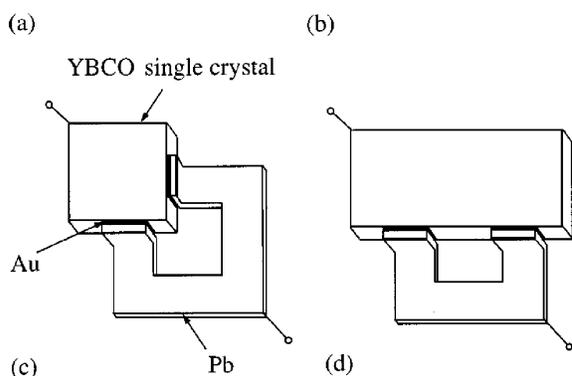


FIG. 1.18 – Expérience de Wollman et al. sur Y-123 [284]. La présence d'environ un demi quantum de flux dans la géométrie de « corner SQUID » (les deux jonctions Josephson sont sur des faces faisant un angle droit (a)) quand on extrapole les courbes à courant nul, indique la réalisation d'une jonction π (la phase du paramètre d'ordre change d'un angle π entre les deux jonctions). A contrario, en géométrie de « edge SQUID » (les deux jonctions sont sur la même face (b)), les extrapolations sont centrées autour de 0. Cette expérience est la première montrant un changement de signe de la phase du gap supraconducteur quand on effectue une rotation de 90° comme dans la symétrie d .

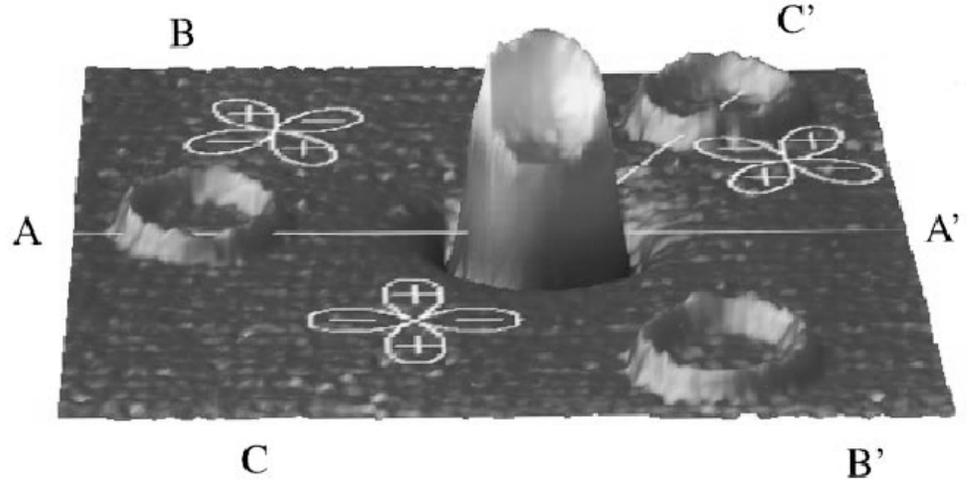


FIG. 1.19 – *Expérience du tricristal de Tsuei et al. [263]. Dans cette expérience les jonctions Josephson se font aux joints de grains de cristaux désorientés. L'orientation des trois cristaux les uns par rapport aux autres détermine si on a ou non un anneau π à l'interesection des trois cristaux pour une symétrie d du gap. La figure montre le cas où une jonction π est réalisée à cette intersection et la mesure magnétométrique montre effectivement la présence d'un demi quantum de flux en ce point conformément à une symétrie d .*

pionniers basés sur le modèle de Hubbard [123, 228, 151]). Les simulations numériques Monte Carlo du modèle $t - J$ en 2D ainsi que les approches par le groupe de renormalisation du modèle de Hubbard en 2D montrent elles-aussi que l'instabilité supraconductrice est majoritairement de symétrie d [227, 70, 293]. Le fait que l'interaction coulombienne répulsive mène naturellement à un appariement de symétrie d se comprend si on considère l'équation du gap BCS :

$$\Delta_k = - \sum_{k'} V_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} \quad (1.8)$$

où on rappelle que $E_p = \sqrt{\epsilon_p + \Delta_p}$. Pour une interaction attractive comme l'interaction électron-phonon [231], le potentiel $V_{kk'}$ est négatif et le gap ne change pas de signe (symétrie s). Pour une interaction répulsive comme l'interaction coulombienne, en revanche, le gap doit changer de signe pour compenser le signe moins devant le second membre. Dans le cas des cuprates, l'interaction coulombienne est maximum au vecteur d'onde (π, π) qui correspond à l'instabilité antiferromagnétique. On montre aisément que le gap doit alors changer de signe pour une translation de $q = k - k' = (\pi, \pi)$ ce qui correspond à un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$. Le fait que le gap soit de symétrie $d_{x^2-y^2}$ souligne donc l'importance de l'interaction coulombienne dans le mécanisme de la supraconductivité des cuprates. Néanmoins il est important de noter qu'un paramètre d'ordre de symétrie d n'implique pas nécessairement que les phonons ne jouent aucun rôle dans la supraconductivité des cuprates [237, 9].

Expérimentalement, il reste encore des questions relatives à la symétrie du paramètre d'ordre. La plus importante est certainement celle de son universalité dans les cuprates.

Sur les cuprates dopés aux trous la vaste majorité des mesures porte sur le régime optimalement dopé. Les parties sous et surdopés ont été peu explorées notamment par les mesures sensibles à la phase. A cet égard des théories récentes prévoient un changement de symétrie du gap autour du régime optimal dû à la présence d'un point critique quantique [275]. Dans ces théories le gap serait de symétrie d dans le régime sousdopé et de symétrie $d + id$ ou $d + is$ dans le régime surdopé. La conséquence expérimentale des composantes complexes is ou id est que le gap ne possède alors plus de noeuds. Des mesures récentes de spectroscopie tunnel sous champ magnétique semblent en effet montrer la présence d'une composante complexe dans Y-123 légèrement surdopé [69]. Cependant les mesures de conductivité thermique dans Tl-2201 et La-214 surdopés sont, elles, compatibles avec la présence de noeuds [208, 249]. La question de l'universalité du gap d du régime sousdopé au régime surdopé reste donc ouverte.

Couplage fort/faible. Champ moyen et fluctuations

Un aspect très important de la théorie BCS est le rapport entre le gap supraconducteur et la température critique : $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c}$. Pour un traitement BCS en couplage faible, ce rapport vaut exactement 3.52 [231]. Expérimentalement la plupart des métaux se situent dans la limite du couplage faible, à l'exception notable du plomb et du mercure notamment. Au dopage optimal, les cuprates se situent bien au delà du couplage faible avec des valeurs typiques $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 7 - 9$ (avec Δ_0 l'amplitude maximum du gap d) qui suggèrent qu'une théorie de couplage fort est nécessaire [66]⁶. Un aspect intéressant de ce rapport est son évolution avec le dopage. Les mesure d'ARPES, de tunnel et de diffusion Raman montrent en effet qu'il dépend du dopage [142, 179, 55]. Sur les figures 1.20 et 1.21, des données d'ARPES et de spectroscopie tunnel sont présentées à différents dopages dans Bi-2212. Dans les deux cas le maximum du gap Δ_0 ne suit pas T_c . Dans le régime surdopé le rapport se rapproche de celui de BCS (couplage faible) : $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 4$ pour des échantillons de Tl-2201 très surdopés (37 K) [142]. Le rapport $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c}$ augmente continuellement quand on passe du régime surdopé au régime sousdopé pour atteindre des valeurs de l'ordre 15-20 dans le régime sousdopé [179]. Ce fait expérimental est difficile à concilier avec la théorie BCS. Dans la théorie BCS (à couplage fort et faible) la température critique est directement calculée à partir de la dépendance en température du gap et les deux grandeurs sont donc reliées par un coefficient de proportionnalité [231]. De même les ratios déterminés dans le régime sousdopé sont très grands et vont sans doute au delà de la théorie BCS à couplage fort [226]. Ces constatations suggèrent que la transition supraconductrice dans le régime sousdopé est fondamentalement différente de celle décrite par la théorie BCS.

Un certain nombre de grandeurs expérimentales montrent également des différences notables avec les supraconducteurs conventionnels ; elle soulignent notamment l'importance possible des fluctuations. La longueur de cohérence ξ qui mesure l'extension spatiale moyenne d'une paire de Cooper est très anisotrope. Dans Y-123, à basse température ($T \sim 10$ K), on trouve $\xi_{ab} = 20 \text{ \AA}$ (dans les plans CuO_2) et $\xi_c = 4 \text{ \AA}$ [217, 21]. La longueur de cohérence selon l'axe c est inférieure à la distance interplans CuO_2 et implique

⁶Pour une revue sur la théorie BCS en couplage fort du à Eliashberg voir le chapitre écrit par D. J. Scalapino dans [226].

une forte bidimensionalité de la supraconductivité (le couplage interplan se faisant par effet Josephson). De plus ξ_{ab} est plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle des supraconducteurs conventionnels (elle est typiquement de plusieurs milliers d'Angstroms pour ces derniers)⁷. Additionné au fait que les cuprates ont une faible densité de porteur (typiquement 10^{14} électrons cm^{-2}) on a donc un état supraconducteur avec peu de paires par volume cohérent⁸. En d'autres termes, l'interpénétration des fonctions d'onde à deux particules (paires de Cooper) est faible et la justification d'une théorie de champ moyen comme BCS est plus délicate. Un autre paramètre qui distingue les cuprates des supraconducteurs conventionnels est la densité superfluide. Due à leur faible densité de

⁷Dans les cuprates la longueur de cohérence $\xi_{ab,c}$ est bien inférieure à la longueur de London λ (plusieurs milliers d'Angstroms). De fait ils sont des supraconducteurs de type II avec des champs critiques inférieurs Hc_1 très faibles (quelques dizaines de Gauss).

⁸Le nombre de paires par volume cohérent est donné par l'expression $N_P = \frac{x\pi\xi_{ab}^2}{2a^2}$ où a est le paramètre cristallin et x le nombre de trous dopés par site Cu. Si on prend $x=0.16$ (dopage optimal pour La-214) on trouve quelques unités seulement. Il faut noter néanmoins qu'il n'est pas forcément justifié de prendre en compte uniquement les trous dopés. De fait les mesures d'ARPES [56, 149] montrent que le nombre de trous déduit de l'intégrale de la surface de Fermi serait plutôt $1+x$ et dans ce cas N_P vaut quelques dizaines. Dans le deux cas N_P est au moins plusieurs ordres de grandeurs plus faible que dans les supraconducteurs conventionnels.

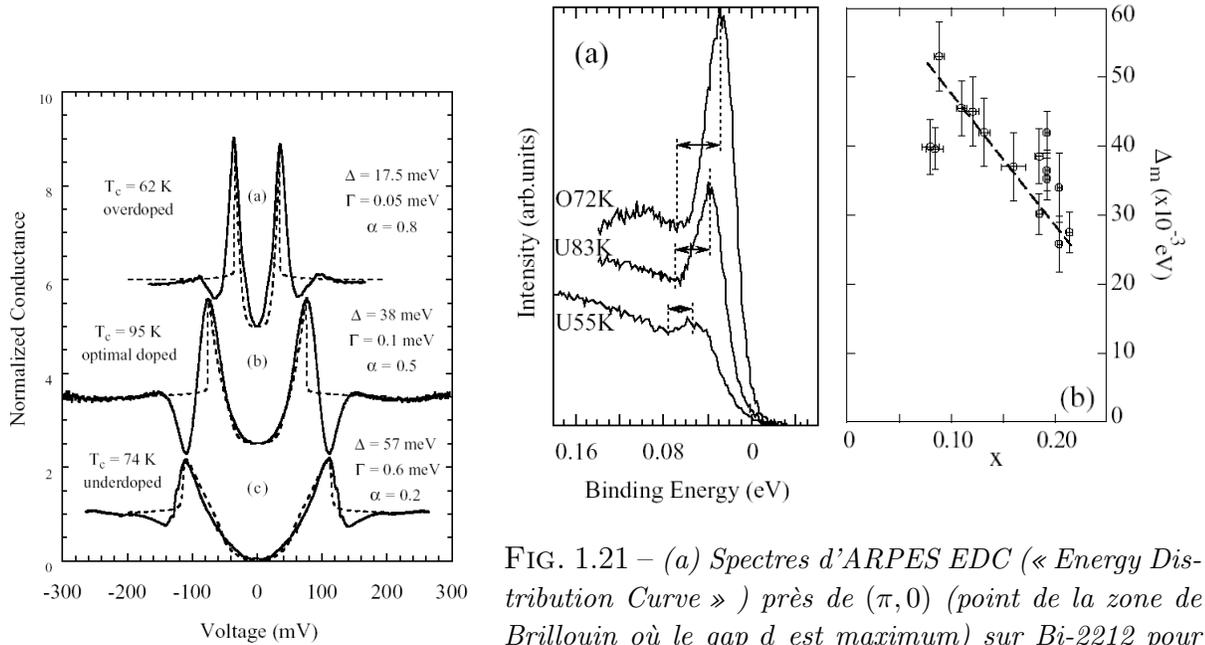


FIG. 1.20 – Spectres de tunnel de trois échantillons de Bi-2212 de dopages différents. Les valeurs du gap sont extraites à partir d'ajustement avec un gap de symétrie d [294].

FIG. 1.21 – (a) Spectres d'ARPES EDC (« Energy Distribution Curve ») près de $(\pi, 0)$ (point de la zone de Brillouin où le gap d est maximum) sur Bi-2212 pour trois dopages différents. « U55K » et « O72K » indiquent des échantillons sousdopé ($T_c = 55$ K) et surdopé ($T_c = 72$ K) respectivement [55]. Le pic de cohérence se déplace vers les hautes énergies quand on passe d'un échantillon surdopé à un échantillon sousdopé. (b) Evolution de l'amplitude du gap (noté Δ_m ici) en fonction du dopage x dans Bi-2212. La T_c optimale est fixée à $x=0.16$.

porteurs, les cuprates ont une densité superfluide très faible⁹ et sont susceptibles d'être influencés par des fluctuations classiques de la phase du paramètre d'ordre¹⁰ [90]. Nous voyons donc que de nombreuses caractéristiques des cuprates (bidimensionalité, faible interpénétration des paires et faible densité superfluide) indique donc que les effets de fluctuations y sont possiblement importants, notamment dans le régime sousdopé.

Magnétisme et supraconductivité

Du fait de la proximité d'une phase antiferromagnétique, le rôle du magnétisme dans la supraconductivité est un thème central de la physique des cuprates. Le point de vue traditionnel veut que le magnétisme et la supraconductivité soient antinomiques. Dans son célèbre article de 1987 [19] P. W. Anderson soutenait cependant que dans le cas des cuprates ils peuvent être les deux facettes d'une même pièce. Expérimentalement il y a de nombreuses indications que les fluctuations antiferromagnétiques persistent dans l'état métallique (RMN, neutrons, Raman . . . voir la section suivante sur l'état normal). Dans l'état supraconducteur une des plus intrigantes manifestations du magnétisme est la présence d'une excitation triplet détectée dans le spectre des excitations de spin par diffusion inélastique de neutrons (INS). Elle est située en dessous de l'énergie du gap supraconducteur $2\Delta_0$ et au vecteur d'onde antiferromagnétique $q=(\pi, \pi)$. Cette excitation dénommée pic de résonance (ou résonance neutron) a pour la première fois été détectée dans l'état supraconducteur d'un échantillon de Y-123 optimalement dopé en 1991 [220](voir la figure 1.22).

Depuis il a été également observé dans Bi-2212 [100] et dans Tl-2201 [119] et semble donc être universel dans les cuprates¹¹ ¹². Les études sur Y-123 et Bi-2212 ont de plus montré que l'énergie du pic de résonance suit approximativement la T_c , $\frac{E_{\text{résonance}}}{k_B T_c} = 5$ [99, 72, 242], soulevant de nombreuses interrogations quant à son rôle dans le mécanisme de la supraconductivité des cuprates. L'interprétation exacte du pic de résonance reste controversée. Ce pic est très étroit en énergie dans le régime optimalement dopé et ressemble fortement à un mode collectif magnétique. Dans le régime sousdopé la situation est plus compliquée car le pic est beaucoup plus large en énergie et disparaît bien au dessus de T_c [72, 99]. Une vue traditionnelle de ce pic est qu'il est une conséquence directe du gap de symétrie d et de la présence de corrélations antiferromagnétiques dans l'état supraconducteur [48]. Dans cette approche le pic de résonance est un pôle dans la susceptibilité de spin BCS traitée dans l'approximation RPA et peut être vu comme un exciton de spin. Dans les théories où la supraconductivité est médiée par les fluctuations magnétiques, le pic de résonance neutron est interprété par certains comme le boson qui

⁹Expérimentalement, il a été montré qu'il existe une relation de proportionnalité entre la densité superfluide n_s et la température critique dans le régime sousdopé de cuprates [265]. Ceci a été interprété comme le signe que la transition supraconductrice dans le régime sousdopé n'est pas de type BCS mais plutôt une condensation de Bose-Einstein de paires locales [264] (voir plus loin la partie sur le pseudogap).

¹⁰Dans la théorie BCS la densité superfluide est directement reliée à la raideur de la fonction d'onde BCS face aux fluctuations classiques de la phase du paramètre d'ordre (on parle de « raideur de phase »).

¹¹A l'exception notable du composé La-214 où la structure observée est incommensurable et semble avoir une nature différente de la résonance observée dans les autres cuprates.

¹²Les mesures de diffusion inélastique de neutrons nécessitent de gros monocristaux. Pour cette raison aucune mesure n'a été effectuée jusqu'à présent sur Hg-1201.

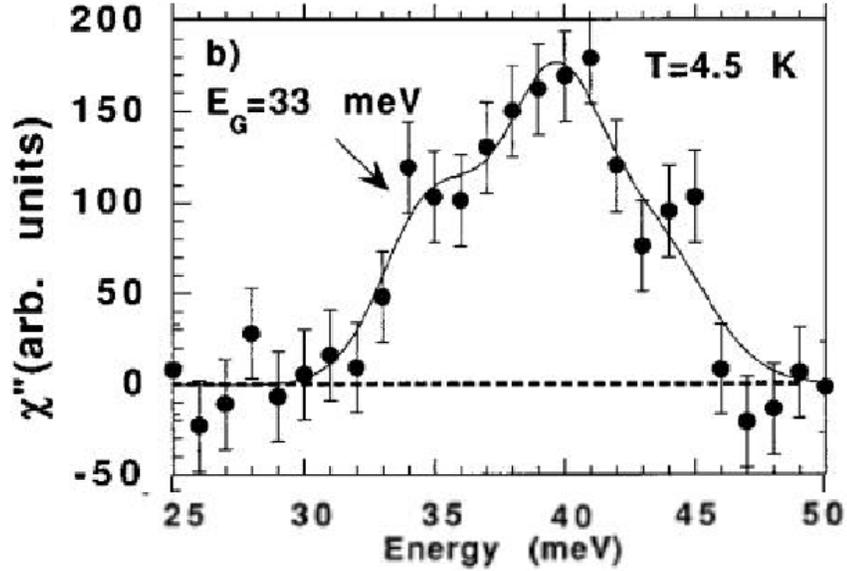


FIG. 1.22 – Pic de résonance neutron observé dans l'état supraconducteur de Y-123 optimalement dopé ($T_c = 92$ K) au vecteur antiferromagnétique $q = (\pi, \pi)$ [51]. Il est situé à $E = 41$ meV, une énergie inférieure à $2\Delta_0$ (65-70 meV dans Y-123 optimalement dopé [108]). On remarque aussi la présence d'un gap de spin, $E_G = 33$ meV, situé immédiatement en dessous de l'énergie de la résonance.

remplace les phonons dans les supraconducteurs conventionnels [64]. Ce point de vue est renforcé par les analyses des spectres de photoémission et de spectroscopie tunnel qui montrent un couplage entre les quasiparticules et un mode bosonique qui a été identifié comme étant le pic de résonance¹³ [238, 55, 135, 144] (voir la figure 1.23). Cependant cette approche est contestée par ceux qui lui préfèrent une interprétation en terme de couplage électron-phonon [154]. D'une manière générale l'interprétation des spectres d'ARPES est l'objet, actuellement, d'une intense controverse.

Une approche plus audacieuse du pic de résonance a été proposée par S. C. Zhang dans le cadre de sa théorie $SO(5)$ des cuprates. Cette théorie propose un cadre qui unifie l'antiferromagnétisme et la supraconductivité par l'introduction d'opérateurs π qui permettent de passer d'un paramètre d'ordre antiferromagnétique à un paramètre d'ordre supraconducteur de symétrie d [297]. Dans cette théorie le pic de résonance est le mode collectif (ou mode de Goldstone) associé à ces opérateurs π ¹⁴ et son poids spectral est relié à l'énergie de condensation supraconductrice [71, 229, 75].

¹³Des structures similaires ont déjà été observées dans les spectres tunnels de certains supraconducteurs conventionnels comme le Pb. Dans ce cas elles résultent du couplage électron phonon [175].

¹⁴Dans le cas précis de la théorie $SO(5)$ la pic de résonance est un mode collectif dans le canal particule-particule alors que l'exciton de spin est un mode collectif dans le canal particule-trou.

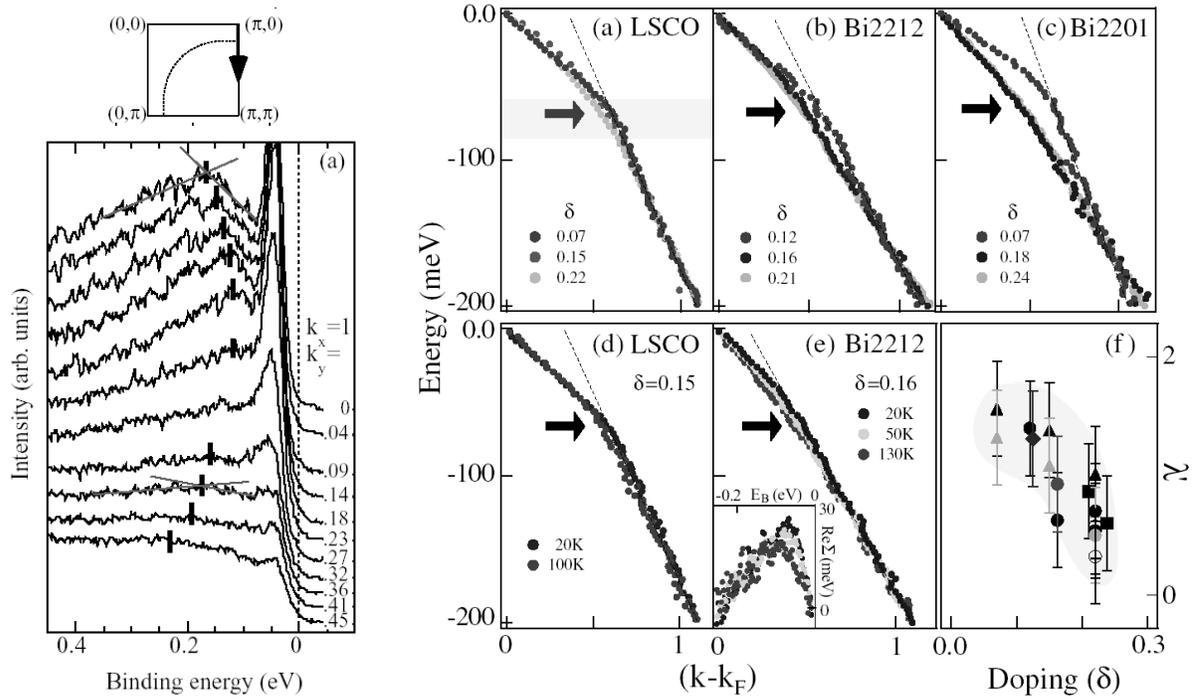


FIG. 1.23 – Deux manifestations du couplage entre les électrons et un mode collectif bosonique. A gauche, les spectres EDC (Energy Distribution Curve) ARPES dans l'état supraconducteur de Bi-2212 (légèrement surdopé, $T_c = 87K$) près du point $(\pi, 0)$ montrent une structure avec un pic de cohérence à basse énergie puis un creux et une bosse à plus haute énergie (marquée par un trait) [55]. Les spectres tunnels montrent une structure similaire [179] (voir figure 1.20). Cette structure pic-creux-bosse pourrait être la manifestation d'un couplage entre les électrons et un mode collectif. A droite, les relations de dispersion le long de la direction nodale $((0, 0) - (\pi, \pi))$ déduite des spectres d'ARPES MDC (Momentum Distribution Curve) pour plusieurs cuprates [154]. On observe une déviation (« kink ») par rapport à la relation de dispersion déduite des calculs de structure de bande. Cette déviation est, elle-aussi, associée au couplage entre les électrons et un mode collectif dont la nature exacte reste controversée. Une constante de couplage λ peut être extraite des relations de dispersion à partir d'un modèle de couplage électron-boson. En bas, à droite, l'évolution de λ avec le dopage montre qu'il diminue à mesure que le dopage augmente.

Résumé

Nous venons de voir que l'état supraconducteur des cuprates a des points communs important avec la phénoménologie BCS : existence de paires de Cooper, formation d'un condensat superfluide, gap dans le spectre des excitations... Pourtant cette supraconductivité a bien des aspects non conventionnels. Le paramètre d'ordre est de symétrie d , ils possèdent de faibles longueurs de cohérence et densités superfluide. Il faut souligner enfin que le mécanisme exact d'appariement n'a toujours pas été clarifié même si la symétrie d du paramètre d'ordre est une contrainte importante. Beaucoup des anomalies observées sont dues à la proximité d'un état isolant de Mott et donc à la présence de fortes corrélations électroniques. L'effet de ces corrélations est peut être encore plus spectaculaire dans l'état normal métallique des cuprates qui recelle une extraordinaire complexité. Nous nous plongeons donc maintenant dans le domaine $T > T_c$ si incorrectement nommé état « normal ».

1.2.2 L'état normal

Dans la théorie BCS l'instabilité supraconductrice est décrite dans le cadre de la théorie du liquide de Fermi de Landau. Cette théorie stipule que malgré la présence de l'interaction coulombienne entre les électrons dans les métaux ceux-ci peuvent être essentiellement décrits comme des particules quasi-libres, des quasiparticules. Ce sont ces quasiparticules qui condensent pour former l'état supraconducteur en dessous de T_c . Le cas des cuprates est bien différent de celui des métaux conventionnels. Il s'agit d'isolant de Mott dopés. Ce sont de mauvais métaux¹⁵ et on s'attend à ce que les fortes interactions responsables de l'état isolant à demi-remplissage persistent à dopage fini. Ainsi les mesures de $\chi''_{spin}(q)$ par RMN et diffusion inélastique de neutrons¹⁶ ont montrés la persistance des fluctuations antiferromagnétiques en $q=(\pi, \pi)$ jusque dans le régime surdopé [34, 219]. Dans ce cas il est possible que l'état de liquide de Fermi avec des quasiparticules bien définies ne soit pas le bon point de départ pour décrire la supraconductivité à haute température critique. Le programme (ambitieux) est alors de proposer un cadre expliquant l'intégralité du diagramme de phase, simplifié, de la figure 1.14 allant de l'isolant de Mott antiferromagnétique à dopage nul au liquide de Fermi plus ou moins classique à fort dopage avec, en chemin, un dôme supraconducteur. Un tel cadre n'existe pas encore, ou plutôt, il en existe des dizaines mais aucun ne fait l'objet d'un consensus. Certainement la question la plus débattue concerne la nature exacte de la phase dite de pseudogap (voir la figure 1.14) et son lien avec la supraconductivité à haute température critique.

¹⁵La résistivité à 300 K des meilleurs cristaux de Y-123 optimalement dopé est de 100-150 $\mu\Omega\text{cm}$ alors qu'elle est de 1.5 $\mu\Omega\text{cm}$ pour le cuivre par exemple.

¹⁶Ces deux références sont des revues des études RMN et neutrons respectivement dans l'état normal des cuprates.

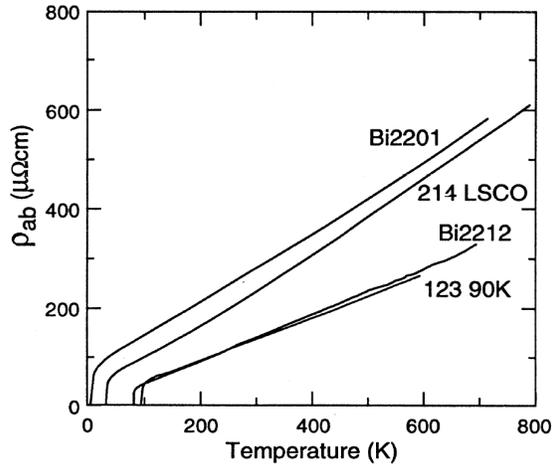


FIG. 1.24 – Résistivité en fonction de la température dans plusieurs cuprates proches du régime optimal. Dans tous les cas la loi est linéaire jusqu’aux plus hautes températures mesurées [31].

Liquide de Fermi ?

Mais une fois que Zarathoustra fut seul, il se dit en son coeur : « Serait-ce possible ! Ce vieux saint dans sa forêt n’a pas encore entendu dire que Dieu est mort ! »

Friedrich Nietzsche, Ainsi parlait Zarathoustra.

La validité de la théorie du liquide de Fermi pour décrire l’état normal (métallique) des cuprates est sérieusement mise en question par un certain nombre d’expériences. De part la proximité d’une phase isolante antiferromagnétique, on s’attend en effet à ce que les interactions électrons-électrons restent fortes à dopage fini et qu’elles renormalisent fortement les propriétés métalliques. Pour autant la validité de la théorie du liquide de Fermi n’est pas nécessairement remise en cause par les fortes corrélations électroniques. Ainsi dans le composé CeAl_3 , les mesures de chaleur spécifique montrent une masse effective 1000 fois plus grande que celle de l’électron libre et pourtant, sa résistivité à basse température suit une loi en T^2 conforme à un liquide de Fermi [22].

Historiquement, la propriété anormale la plus citée de l’état métallique des cuprates est sans conteste la célèbre loi linéaire en T de la résistivité ρ_{ab} des plans CuO_2 qui est observée dans l’état normal des cuprates autour du dopage optimal. Dans des composés comme $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi-2201), cette loi linéaire s’étend de 10 K à 700 K sans aucun signe de saturation (voir figure 1.2.2). Dans le cas de La-214 la loi linéaire s’étend jusqu’à 1000 K [115]. La compatibilité ou non de cette loi avec la théorie classique du liquide de Fermi a été très débattue au début des années 90 et son origine microscopique reste assez mystérieuse [98, 8]¹⁷. Il faut souligner cependant que cette loi linéaire n’est le plus souvent observée qu’au voisinage immédiat du dopage optimal. Du côté surdopé, par exemple, elle se rapproche plus d’une loi en T^2 compatible avec un liquide de Fermi [148].

¹⁷La dépendance en température de la résistivité dépend des mécanismes microscopiques de relaxation. A très basse température on s’attend à ce qu’elle soit dominée par les interactions électron-électron (loi en T^2 pour un liquide de Fermi). La résistivité due aux phonons dans les métaux est décrite, elle, par la loi de Bloch-Grüneisen qui prédit un comportement linéaire à haute température ($T > T_D$, température de Debye, autour de 300 K dans les cuprates) puis une saturation. Elle est à priori en T^5 à basse température mais son allure exacte peut dépendre sensiblement du spectre exact des phonons. Pour une discussion approfondie sur cette mystérieuse dépendance linéaire en T de la résistivité dans les cuprates, voir la référence [8].

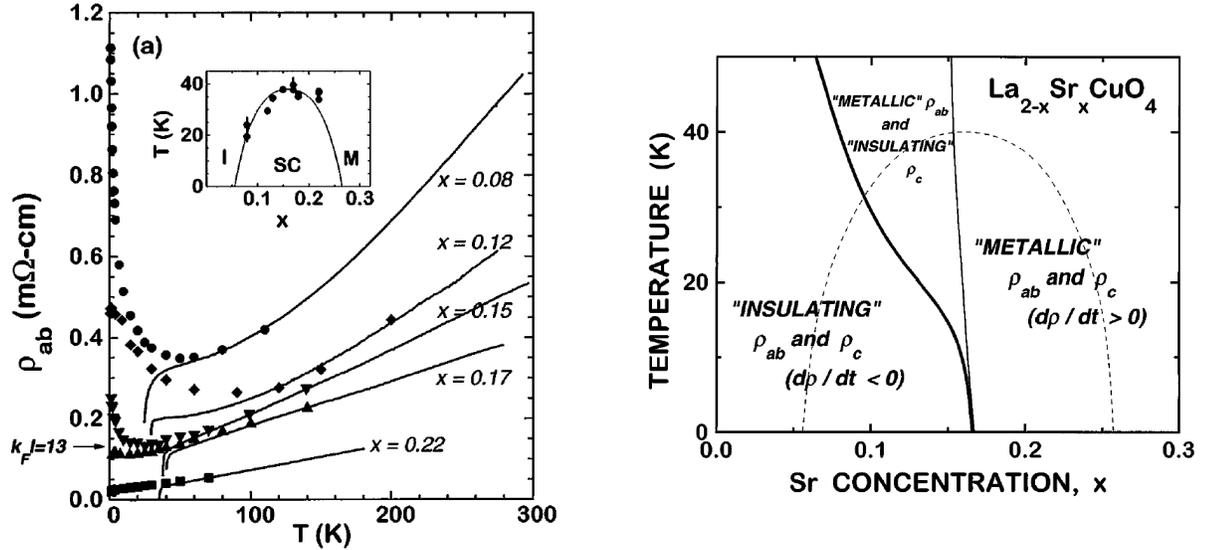


FIG. 1.25 – Expérience de Y. Ando, G. Boebinger et collaborateurs. En appliquant un champ magnétique pulsé de 61 Teslas, ils parviennent à supprimer complètement la supraconductivité de La-214 ($T_{cmax} = 40$ K). A basse température, ρ_{ab} montre un comportement isolant à partir de $x=0.15$ (échantillon optimalement dopé). Un diagramme de phase déduit des comportements de ρ_{ab} et ρ_c (de type métallique ou isolant) est proposé sur la figure de droite.

Le comportement anormal de la résistivité en température trouve sa contre-partie dans le comportement anormal en fréquence de la conductivité infrarouge $\sigma(\omega)$. Dans un métal conventionnel la conductivité à basse fréquence décroît en $\frac{1}{\omega^2}$: c'est le pic de Drude. Dans les cuprates en revanche, ce pic décroît beaucoup plus lentement : en $\frac{1}{\omega}$ pour les cuprates proches du dopage optimum. Phénoménologiquement cette décroissance en $\frac{1}{\omega}$ peut être décrite avec un modèle de Drude généralisé dans lequel le taux de relaxation dépend linéairement de la fréquence [88]¹⁸.

On retrouve également le même comportement anormal dans le continuum Raman électronique (nous y reviendrons) et la forte dépendance en température du nombre de Hall [193].

Certainement un des résultats les plus spectaculaires concernant l'état normal des cuprates a été obtenu par Y. Ando, G. Boebinger et collaborateurs sur La-214 [20, 42]. En appliquant un champ magnétique pulsé de 61 Teslas pour supprimer la supraconductivité, ils ont pu mesurer la résistivité ρ_{ab} jusqu'à très basse température. Les données montrent une transition métal-isolant à basse température de la résistivité dans les plans CuO_2 proche du régime optimalement dopé (figure 1.25). Ce résultat suggère que l'état fondamental à $T=0$ K des cuprates est isolant jusqu'au dopage optimal : la supraconductivité se produit sur état isolant sous-jacent¹⁹. Malheureusement les champs magnétiques accessibles à l'heure actuelle ne permettent d'atteindre le champ critique supérieur H_{c2}

¹⁸La linéarité en T de la résistivité et en ω du taux de diffusion est souvent associée à la phénoménologie du liquide de Fermi marginal introduit par Varma [267].

¹⁹On peut néanmoins s'interroger sur l'effet exact du champ magnétique sur l'état du système : les propriétés à basses températures sous fort champ magnétique sont-elles réellement équivalentes à celles à champ nul sans supraconductivité ? (magnétorésistance etc ...)

que pour les cuprates possédant de basses températures critiques. Le doute subsiste donc quant à l'universalité de ce résultat dans les cuprates²⁰.

La présence ou non de quasiparticules dans l'état normal peut être directement sondée par photoémission (ARPES). Dans les matériaux bidimensionnels l'ARPES donne accès à la fonction spectrale $A(k, \omega)$. Dans un liquide de Fermi cette fonction est une lorentzienne étroite centrée autour de $\omega \simeq \epsilon(k)$ et de largeur $Im\Sigma(k, \omega)$ (taux de relaxation ou inverse du temps de vie de la quasiparticule). L'existence de quasiparticules suppose que le taux de relaxation des quasiparticules est bien inférieur à leur énergie ω ²¹. Les spectres ARPES dans les cuprates optimalement dopés et sousdopés montrent une structure très large et incohérente qui est incompatible avec l'existence de quasiparticules bien définies dans l'état normal. Ceci est illustré sur la figure 1.26 où une comparaison entre $Im\Sigma(\omega)$ extrait des spectres ARPES du Molybdène (Mo) et de Bi-2212 optimalement dopé est effectuée. Contrairement au Mo le taux de relaxation des quasiparticules dans Bi-2212 est supérieur à leur énergie ω .

Un aspect remarquable des résultats d'ARPES dans les cuprates optimalement dopés et sousdopés est le contraste entre les fonctions spectrales mesurées dans l'état normal et celles mesurées dans l'état supraconducteur. Alors qu'elles semblent incompatibles avec un liquide de Fermi conventionnel dans l'état normal, l'apparition d'un pic de quasiparticule limité par la résolution dans l'état supraconducteur indique un comportement compatible avec la présence de quasiparticules bien définies dans l'état supraconducteur (voir la figure 1.27). Tous ces comportements qui s'écartent de la phénoménologie du liquide de Fermi dans l'état normal ont alimenté les spéculations théoriques en directions d'états plus exotiques : séparation spin-charge, liquide de Fermi marginal, fluctuations critiques, stripes... (nous y reviendrons).

Il faut également noter que, de même que la résistivité, les spectres ARPES montrent un comportement plus conforme à un liquide de Fermi dans les cuprates très surdopés [289]. La même remarque semble valable pour la diffusion Raman [268] et les propriétés de transport [208, 249]. Ainsi, plus on s'éloigne de l'état isolant plus les propriétés électroniques des cuprates semblent retrouver des propriétés plus conformes à un métal conventionnel.

Malgré les sérieux doutes que l'on peut avoir sur le concept de quasiparticules dans les cuprates (en tout cas dans l'état normal), il est néanmoins possible de déterminer empiriquement, par ARPES, la topologie de la surface de Fermi des cuprates. Dans ce cas le terme surface de Fermi est à prendre au sens large comme étant « le lieu des excitations sans gap »²². Définie ainsi, la surface de Fermi des cuprates est remarquablement proche de celle issue du simple modèle de liaisons fortes introduit dans la partie précédente (voir le cas de $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ (Bi-2201) sur la figure 1.28).

²⁰Une transition similaire a été également observée dans $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$ [101] (PCCO, cuprate dopé aux électrons) et $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ [194].

²¹Pour une discussion plus approfondie sur le concept de quasiparticule et ses conditions de validité, voir par exemple ref. [18].

²²En Anglais, « locus of gapless excitations ».

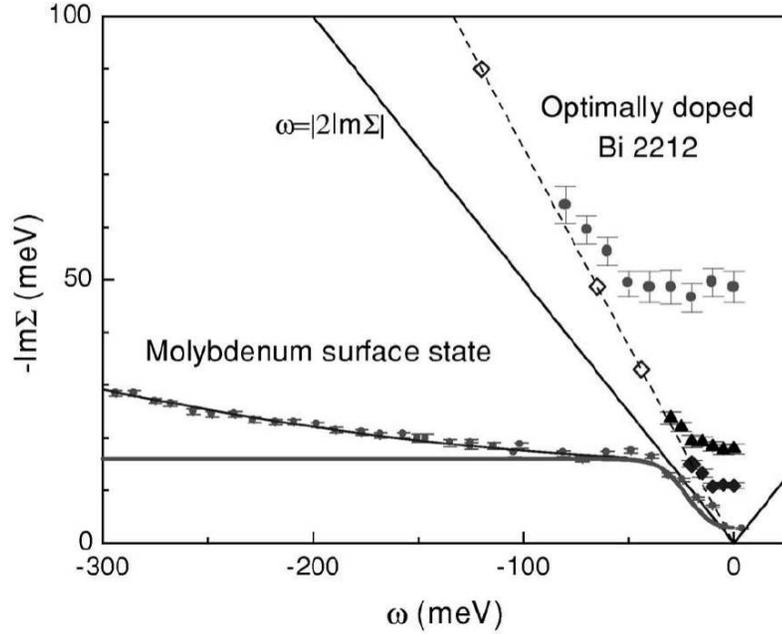


FIG. 1.26 – $Im\Sigma(\omega)$ extrait des spectres d'ARPES dans Bi-2212 (le long de la direction $(0,0)$ - (π,π)) et dans le molybdène (Mo) [134]. La ligne $\omega = 2Im\Sigma$ a été tracée pour comparaison. L'allure du taux de relaxation dans Mo présente une cassure à basse énergie qui est interprétée comme résultant du couplage électron-phonon. Le taux de relaxation de Bi-2212 à différentes températures montre, lui, un comportement monotone linéaire en ω similaire à celui extrait des données de conductivité avec un modèle de Drude.

Pseudogap(s)

D'un point de vue expérimental la ligne de pseudogap dans le diagramme de phase des cuprates correspond à l'apparition d'anomalies vues par différentes techniques expérimentales dans le régime sousdopé. Cette ligne est très mal définie et il est le plus souvent difficile de déterminer expérimentalement de façon précise la température à laquelle le phénomène se produit. A cet égard, il est révélateur qu'on se soit toujours pas fixé sur la présence de plusieurs lignes ou d'une seule (sur notre diagramme schématique « minimaliste » une seule est représentée). Ainsi dessiner un diagramme de phase des cuprates est déjà de l'ordre de l'interprétation. Bien que nous ayons conscience du caractère vague de cette dénomination, nous adopterons, dans cette thèse comme dans la littérature, la terminologie pseudogap pour parler d'une suppression des excitations de spin ou de charge près du niveau de Fermi quelle qu'en soit l'origine²³. Quels sont les faits expérimentaux ?

1. **RMN et neutrons** : dès 1989 [277], l'analyse des courbes de $(T_1T)^{-1}$ du ^{63}Cu (quantité proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité de spin $\chi''(Q_{AF}=(\pi,\pi))$, en fonction de la température dans Y-123 sousdopé montrait un maximum à une température T^* bien au dessus de T_c . Ce comportement était déjà interprété comme la signature d'un gap de spin en $q = (\pi,\pi)$ (ou pseudogap) dans le spectres des excitations magnétiques. Cette interprétation était d'ailleurs confirmée par les me-

²³En anglais, on parle parfois de « normal state gap » par opposition au gap supraconducteur.

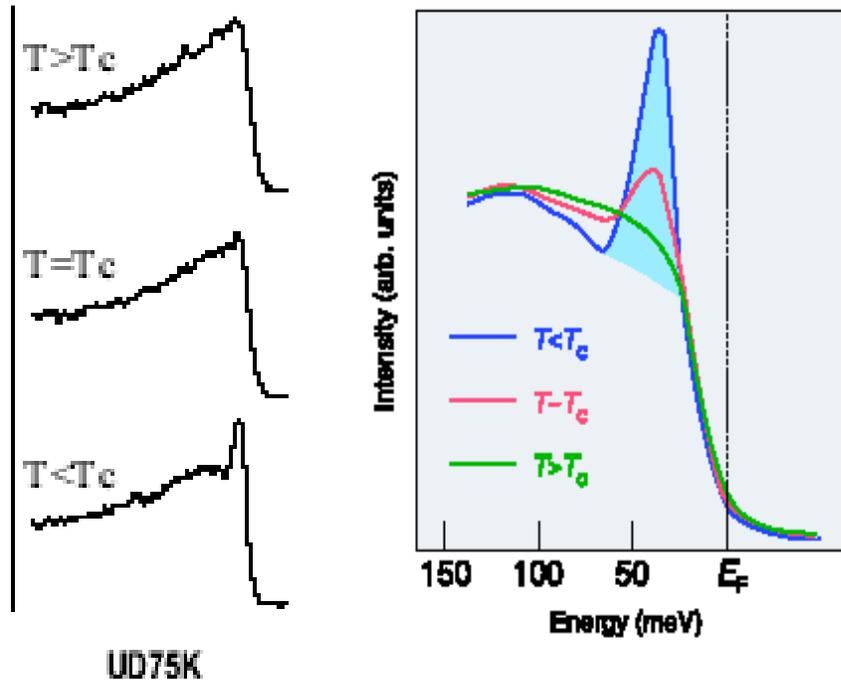


FIG. 1.27 – Evolution des spectres ARPES (EDC) en fonction de la température dans un échantillon de Bi-2212 sousdopé ($T_c=75$ K) près du point $(\pi,0)$ de la zone de Brillouin [47]. Dans l'état normal, les spectres montrent une structure très large. Dans l'état supraconducteur, il montre la présence d'un pic indiquant la présence de quasiparticules bien définies. A droite, allures typiques des spectres EDC dans les cuprates sousdopés dans l'état normal et dans l'état supraconducteur issues de la référence [199].

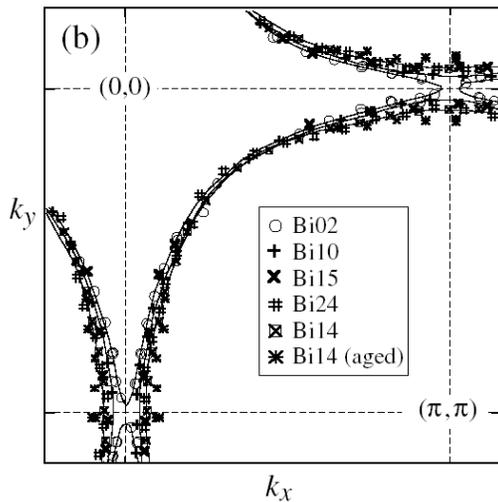


FIG. 1.28 – Surface de Fermi de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi-2201) pour différents dopages (du sousdopé $T_c = 14$ K, au surdopé $T_c = 2$ K) [251]. La surface de Fermi est très similaire à celle prédite par un simple modèle de liaison forte des plan CuO_2 . Elle est de type trous (centré en (π, π)) pour tous les dopages sauf pour l'échantillon le plus surdopé où elle devient de type électron (centrée en $(0,0)$). Des surfaces de Fermi qualitativement similaires ont été observées pour Bi-2212 [149] et La-214 [128].

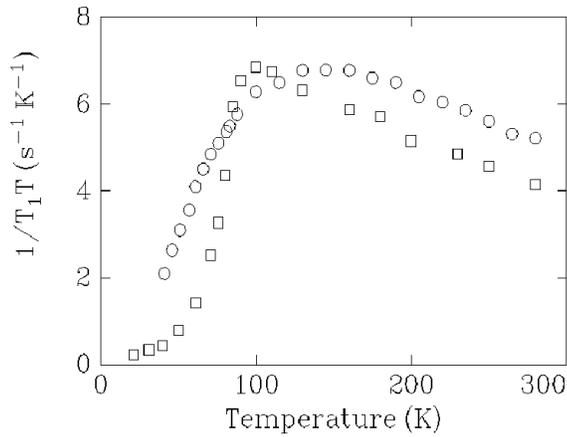


FIG. 1.29 – Mesures RMN de $(^{63}\text{T}_1T)^{-1}$ en fonction de la température. Les symboles carrés (ronds) sont les données pour Y-123 optimalement dopé ($T_c = 92$ K) (Y-123 sousdopé ($T_c = 60$ K)). Pour Y-123 sousdopé, $(^{63}\text{T}_1T)^{-1}$ possède un maximum bien au dessus de T_c ($T^* = 130$ K). Pour Y-123 optimalement dopé, le maximum de $(^{63}\text{T}_1T)^{-1}$ se produit à T_c (conséquence de l'appariement des spins dans l'état supraconducteur). On note aussi l'absence de pic de Habel et Slichter à T_c dans les deux cas.

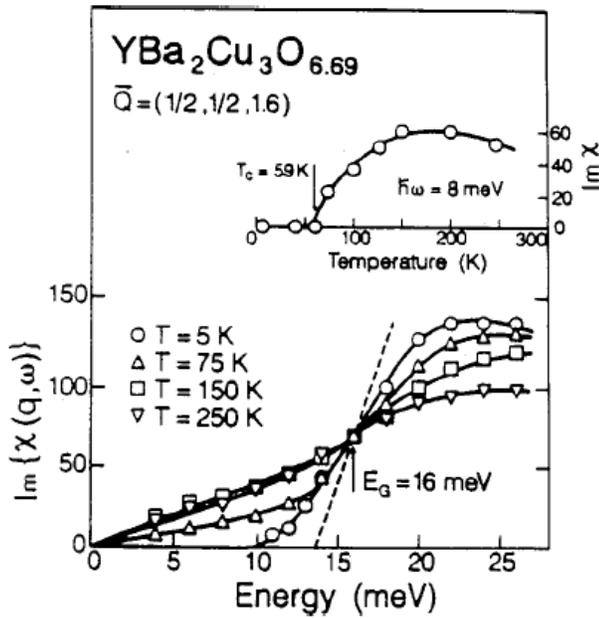


FIG. 1.30 – Le gap de spin en $q = (\pi, \pi)$ sur Y-123 sousdopé vu par diffusion inélastique de neutron [219]. Le gap commence à s'ouvrir bien au dessus de T_c (59 K).

sures de diffusion inélastique des neutrons sur Y-123 [219] (voir figure 1.30). Des mesures ultérieures ont de plus montré que cet effet est surtout visible dans le régime sousdopé (voir figure 1.29). Il faut cependant ajouter que, bien qu'observé dans de nombreux cuprates, (pour des données sur Hg-1201 montrant T^* , voir réf. [132]) le gap de spin en $q = (\pi, \pi)$ et sa température associée T^* n'ont pas été détectés dans La-214 [192] et dans $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [244], ce qui pose la question de l'universalité de T^* dans les cuprates.

Simultanément, les mesures de Knight shift sur l'yttrium, le cuivre et l'oxygène dans le régime sousdopé de nombreux cuprates montrent une décroissance en fonction de la température. Le Knight shift est directement proportionnel à la susceptibilité de spin uniforme $\chi'(q = 0, \omega)$ (susceptibilité de Pauli pour un liquide de Fermi) des plans CuO_2 . Dans le cas d'un liquide de Fermi, cette quantité dépend très peu de la température et la décroissance observée a donc été associée à l'ouverture d'un pseudogap, en $q = 0$ cette fois-ci. Contrairement au pseudogap observé en

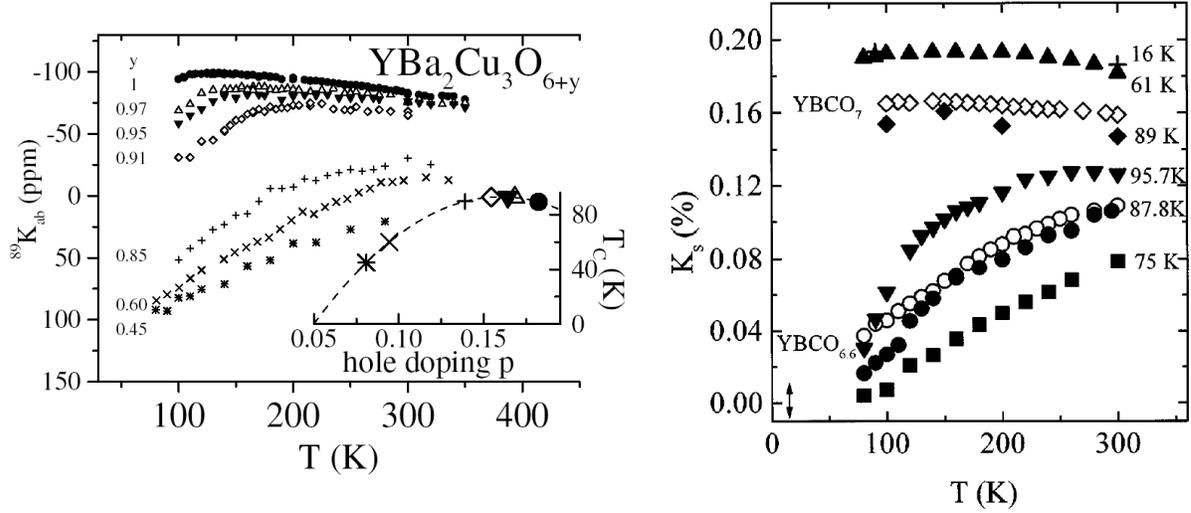


FIG. 1.31 – Evolution du Knight shift avec la température pour différents dopages dans Y-123 [40] (à gauche, ^{89}Y) et Hg-1201 [41] (à droite, ^{17}O). Pour Y-123 la composition en oxygène est indiquée pour chaque courbe. Pour Hg-1201 seules les T_c respectives sont indiquées et les données de Y-123 pour deux dopages ont été superposées pour comparaison. Dans les deux cas la valeur du Knight shift à 300 K peut être considérée comme une évaluation relative du dopage : il augmente avec la concentration en porteurs (analogie avec la susceptibilité de Pauli qui est proportionnelle à la densité d'état au niveau de Fermi). Le passage dans le régime sousdopé pour les deux composés s'accompagne d'une forte décroissance de la susceptibilité uniforme quand on baisse la température. Il est cependant délicat d'associer une température caractéristique T° au phénomène. Si elle existe, elle est supérieure à 300 K pour la plupart des courbes.

$q = (\pi, \pi)$ ($(T_1 T)^{-1}$), il est délicat d'associer une température (souvent appelée T°) à l'apparition du pseudogap en $q = 0$. Celle-ci est de toute façon bien supérieure à T^* . Sur la figure 1.31 est présentée une étude systématique du Knight shift en fonction du dopage sur Y-123 et Hg-1201. Au dopage optimal, la susceptibilité uniforme est quasiment constante en température conformément à un liquide de Fermi. Elle décroît dès que l'on passe dans le régime sousdopé pour les deux composés. Cette décroissance est de plus en plus accentuée à mesure qu'on sousdope le système [10, 40, 41] et suggère que la température caractéristique T° augmente à mesure que la concentration en porteur diminue²⁴.

A l'heure actuelle, aucun consensus n'existe sur le lien exact entre le pseudogap en $q = (\pi, \pi)$ dans χ'' et en $q = 0$ dans χ' . Une des conséquences fâcheuses de ce manque de consensus est que le terme pseudogap en RMN peut évoquer tour à tour un des deux phénomènes voire les deux.

2. **Chaleur spécifique** : l'analyse de la contribution électronique à la chaleur spécifique par Loram et al. [166] dans Y-123 a permis d'extraire le coefficient de chaleur spécifique $\gamma(T)$ ($\gamma = \frac{C_p}{T}$) et des grandeurs thermodynamiques fondamentales comme l'entropie et l'énergie de condensation supraconductrice. Sur la figure 1.32 est représentée

²⁴Certains auteurs jugent que les mesures de Knight shift sont mieux décrites par une énergie caractéristique E_g plutôt que par une hypothétique température T° [253].

l'évolution avec le dopage de $\gamma(T)$ dans Y-123. Dans l'état normal $\gamma(T)$ montre une suppression pour $T < 250 K$ de plus en plus accentuée à mesure que l'on se rapproche de l'état antiferromagnétique. Par contraste la valeur $\gamma(T = 280 K)$ dépend plus faiblement du dopage. Cette suppression du coefficient de chaleur spécifique a été interprétée comme la signature d'un pseudogap dans le spectres des excitation du système. Alternativement, si on intègre γ pour obtenir l'entropie électronique celle-ci montre également une suppression au dessus de T_c dans le régime sousdopé. La chaleur spécifique étant sensible à la fois aux degrés de libertés de spin et de charge, il n'est pas possible avec ces seules données de conclure si le pseudogap affecte l'un ou/et l'autre des degrés de liberté. Pour cela Loram et al. ont comparé les données de chaleur spécifique avec celles de susceptibilité de spin statique macroscopique χ' (sensible aux degrés de liberté de spin uniquement) afin de calculer le rapport de Wilson : $\frac{S}{\chi'T}$ (où S est l'entropie déduite du coefficient $\gamma(T)$). Ils en ont conclu que le pseudogap affecte *également* les degrés de liberté de spin et de charge et l'ont associé à un gap E_g dans la densité d'état électronique $n(E)$ [67].

Tout comme les données de Knight shift, il est délicat d'associer une température T^* à laquelle le pseudogap s'ouvrirait²⁵. Parallèlement à l'évolution du coefficient de chaleur spécifique au dessus de T_c , le saut de chaleur spécifique à T_c montre une remarquable suppression dans le régime sousdopé. L'énergie de condensation déduite montre également une telle suppression. Un comportement qualitativement similaire est observé dans $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ et Bi-2212 [167, 165].

3. **Transport** : en raison de la forte bidimensionnalité des cuprates, les mesures de

²⁵Loram et al. proposent plutôt une énergie caractéristique E_g (amplitude du pseudogap dans la densité d'état) qui expliquerait également les données de Knight shift. Dans ce cas E_g augmente à mesure que le dopage diminue.

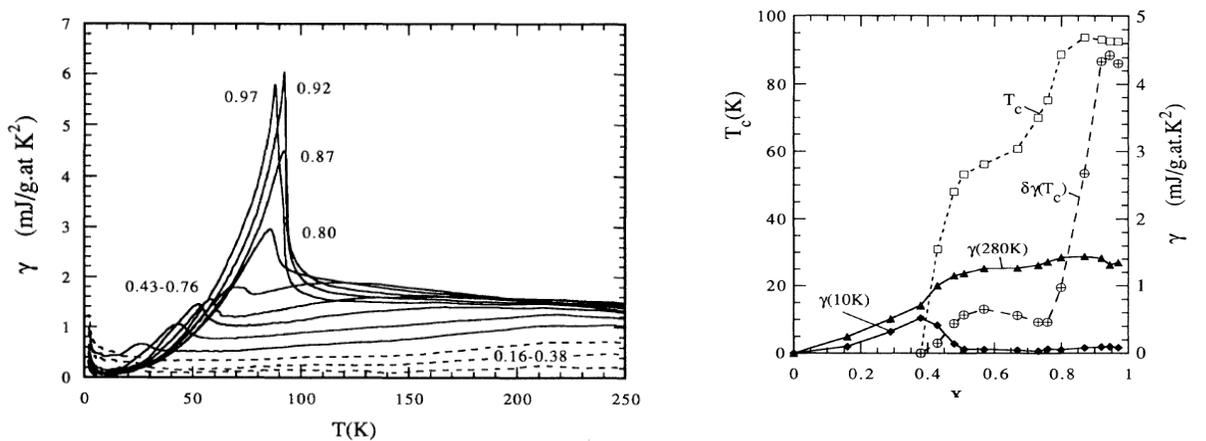


FIG. 1.32 – Mesures de chaleur spécifique par Loram et al. [166] sur Y-123. La contribution électronique a été extraite par une procédure assez complexe. A gauche, le coefficient $\gamma(T) = \frac{C_{el}}{T}$ est montré en fonction de la température. A droite, le saut de chaleur spécifique à T_c , $\delta\gamma(T_c)$, la T_c , ainsi que $\gamma(10 K)$ et $\gamma(280 K)$ sont reportés en fonction de la stoechiométrie en oxygène (0.92 : dopage optimal).

transport sont très différentes suivant qu'on sonde les plans CuO_2 (ρ_{ab}) ou perpendiculairement (ρ_c). L'effet le plus spectaculaire du pseudogap est observé dans les courbes de résistivité perpendiculairement aux plans CuO_2 dans Y-123²⁶ (voir la figure 1.33). Alors que ρ_c est métallique au dopage optimal, elle montre un comportement isolant de plus en plus prononcé à mesure que la concentration en porteurs diminue²⁷.

La réponse dans les plans en revanche reste métallique mais montre une déviation à la linéarité autour d'une température caractéristique T^* (proche de celle à laquelle ρ_c change de pente et montre un comportement de type isolant) qui augmente à mesure que le dopage diminue²⁸.

4. **Conductivité infrarouge** : l'analyse de la conductivité dans les plans CuO_2 , σ_{ab} , en terme de modèle de Drude généralisé permet d'extraire un taux de diffusion $\Gamma(\omega)$. Dans le régime sousdopé de nombreux cuprates, il y a une suppression du taux de diffusion à basses fréquences à des températures bien au dessus de T_c [209] (voir la figure 1.34). Cette suppression a été interprétée comme étant la conséquence de l'ouverture d'un pseudogap dans le spectre des excitations de charge des plans CuO_2 [209, 256]. Il faut ajouter néanmoins que l'effet du pseudogap sur la conductivité σ_{ab} elle-même est moins clair car il ne semble pas qu'il y ait une perte de poids spectral à basse énergie comme on s'y attendrait s'il y avait un vrai gap qui s'ouvrirait dans le spectre des excitations de charge [225]²⁹.

Comme pour la résistivité, l'effet le plus clair du pseudogap est observé perpendiculairement aux plans CuO_2 . Dans ce cas, $\sigma_c(\omega)$ montre une vraie perte de poids spectral et l'apparition d'un gap bien au dessus de T_c dans la réponse de charge à basses fréquences [126] (figure 1.34). Dans les deux cas (taux de diffusion dans les plans et conductivité perpendiculairement aux plans CuO_2) la détermination d'une température caractéristique à laquelle la suppression se produit est délicate en raison notamment du petit nombre de températures mesurées.

5. **Photoémission et spectroscopie tunnel**. Une grande avancée dans la compréhension du phénomène de pseudogap est venue de la photoémission résolue en angle (ARPES). Dans l'état normal des cuprates sousdopés le pseudogap se manifeste par un décalage du « leading edge » (énergie à laquelle l'intensité ARPES décroît brutalement) par rapport au niveau de Fermi³⁰ [163, 87]. Sur la figure 1.35 sont représentés les spectres ARPES de Bi-2212 sousdopé dans l'état normal. Ils montrent la formation d'un pseudogap en dessous d'une température bien supérieure à T_c . De plus

²⁶Aucune donnée de résistivité dans des monocristaux de Hg-1201 n'est disponible à l'heure actuelle.

²⁷Cette transition isolant-métal observée dans ρ_c est également observée dans La-214. En revanche les données sur Bi-2212 montrent un comportement isolant à tous dopage. Le caractère isolant est cependant beaucoup plus accentué dans le régime sousdopé [278].

²⁸L'analyse du nombre de Hall montre également une telle déviation à une température similaire [131].

²⁹Ce qui est cohérent avec les mesures de ρ_{ab} qui montrent une déviation à la linéarité vers le bas (augmentation de la conductivité à fréquence nulle) dans le régime de pseudogap.

³⁰Dans un métal conventionnel le « leading edge » se trouve exactement au niveau de Fermi : c'est le Fermi « cutoff » qui est dû au fait que la photoémission ne peut sonder que les états électroniques occupés. Ainsi, si on intègre angulairement l'intensité ARPES, on obtient la distribution de Fermi-Dirac $f(E, T)$.

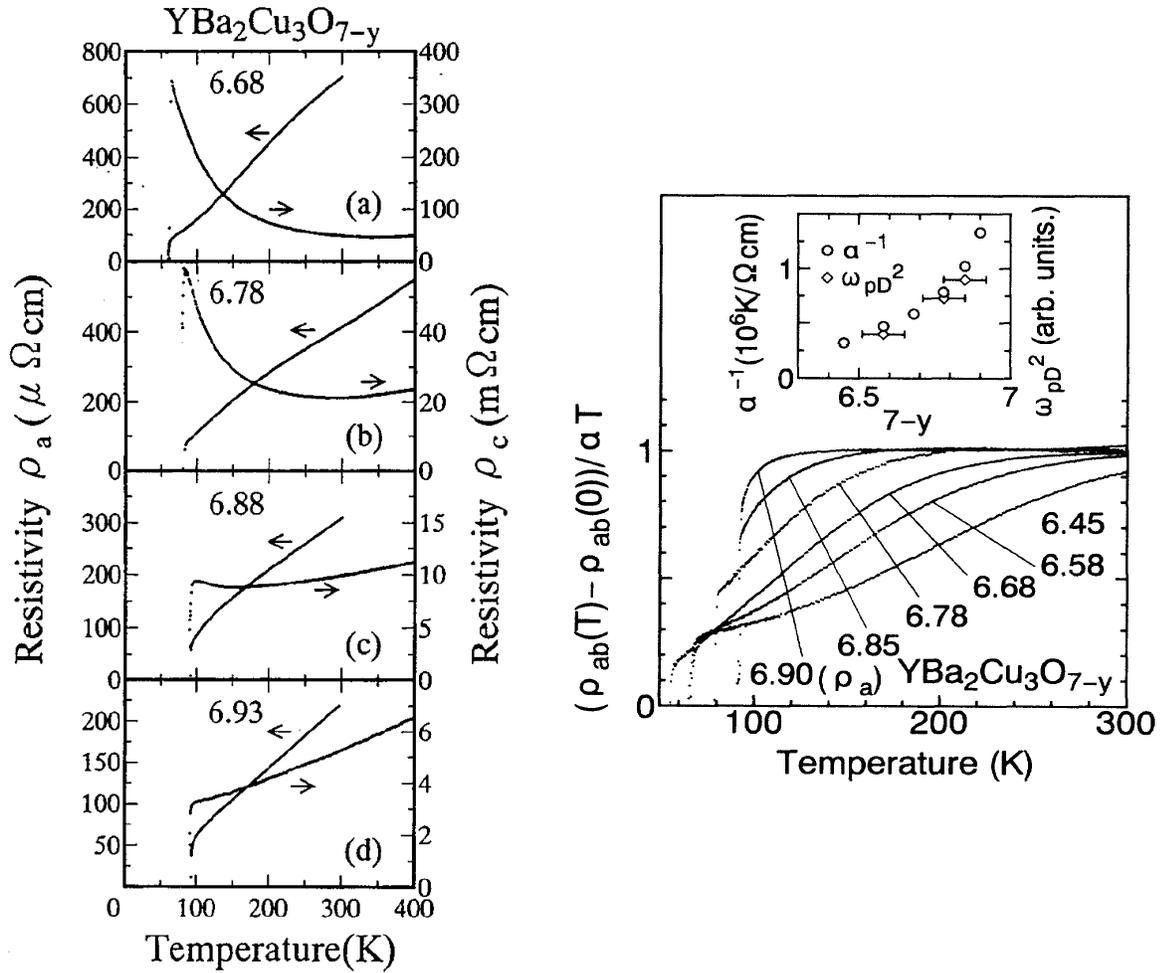


FIG. 1.33 – Courbes de résistivité $\rho_a(T)$ et $\rho_c(T)$ dans Y-123 à plusieurs dopages [250] (à gauche). Les concentrations en oxygène sont indiquées. La concentration 6.93 correspond à un échantillon optimalement dopé, les autres sont sousdopés. Le passage dans l'état sousdopé s'accompagne immédiatement d'une déviation de ρ_c vers un comportement isolant. On peut noter également la forte anisotropie présente à tous les dopages : ρ_c est systématiquement plus de deux ordres de grandeur plus élevée que ρ_a . Cette anisotropie est encore plus prononcée dans certains composé comme Bi-2212. Sur la figure de droite, la déviation à la linéarité de $\rho_a(T)$ est étudiée en fonction du dopage dans Y-123 [131]. Les auteurs notent la similarité de cette déviation avec celle observée dans la susceptibilité de spin uniforme (Knight shift) par RMN. Comme pour la susceptibilité de spin uniforme, la température caractéristique à laquelle se produit la déviation augmente quand la concentration en porteurs diminue.

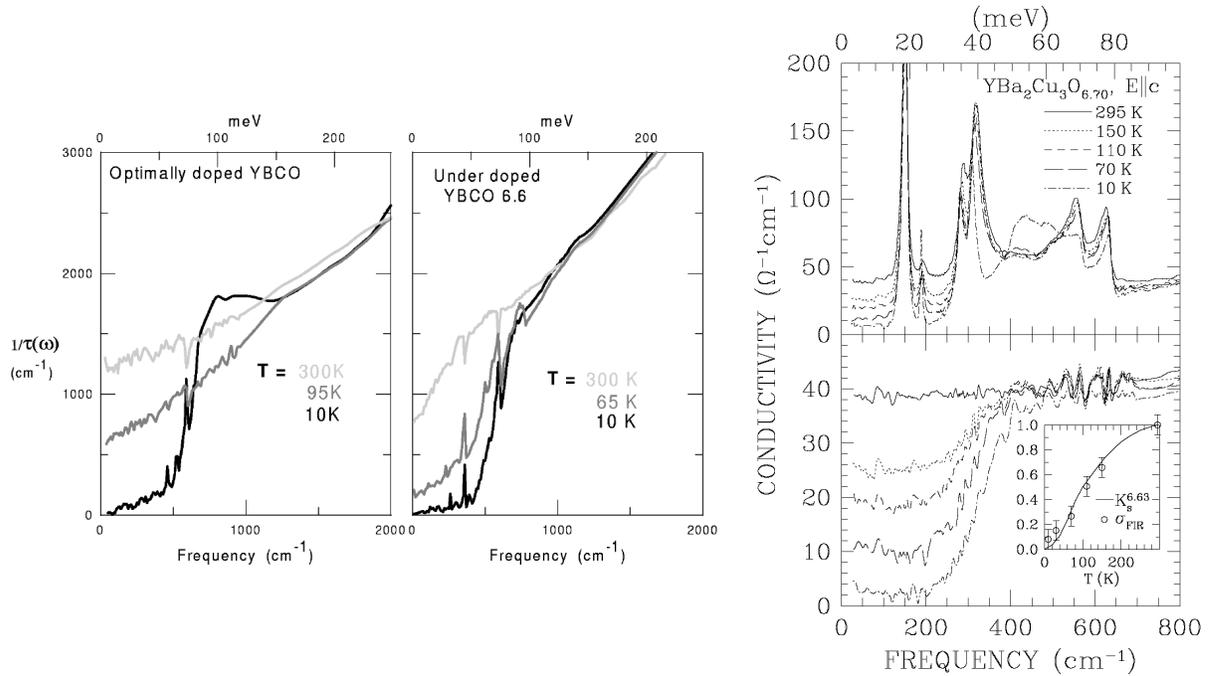


FIG. 1.34 – A gauche, taux de diffusion $\Gamma(\omega) = \frac{1}{\tau(\omega)}$ déduit de $\sigma(\omega)$ avec un modèle de Drude généralisé pour deux échantillons de Y-123 : un sousdopé ($T_c=60$ K) et un optimalement dopé ($T_c=92$ K). Pour le composé sousdopé, il y a une forte suppression du taux de diffusion en dessous de 800 cm^{-1} au dessus de T_c . A droite la conductivité selon l'axe c a un comportement similaire (en bas les phonons ont été soustraits).

le pseudogap ne s'ouvre pas de manière isotrope : il s'ouvre principalement dans les directions antinodales $(\pi, 0)$ et a donc une anisotropie similaire à celle du gap supraconducteur d (figure 1.35). Cette dépendance angulaire supporte les modèles de « précurseurs » qui attribuent l'origine du pseudogap à des paires de Cooper préformées au dessus de T_c [90, 212, 211].

Une autre constatation intéressante est que le pseudogap tel qu'il est vu par ARPES ne s'ouvre pas partout à la même température : il commence par s'ouvrir en $(\pi, 0)$ puis s'étend vers la direction $(0,0)$ - (π, π) affectant une portion de plus en plus importante de la surface de Fermi à mesure que la température baisse [190]. Enfin l'amplitude du pseudogap (mesurée comme le déplacement du « leading edge » par rapport au niveau de Fermi) augmente linéairement à mesure que le dopage diminue, comportement qui n'est pas sans rappeler celui du gap supraconducteur lui-même (figure 1.36).

Accompagnant ce pseudogap à basse énergie, les spectres de photoémission dans le régime sousdopé ont également mis en valeur la présence d'une structure très large à haute énergie (100-200 meV selon le dopage) souvent appelée pseudogap de haute énergie par opposition au pseudogap de basse énergie associé au décalage du « leading edge » (quelques dizaines de meV). La comparaison avec les spectres dans les cuprates isolants montre que ce pic est étroitement associé au gap de transfert de charge de l'état isolant [155, 73] (figure 1.36). De même que le pseudogap à

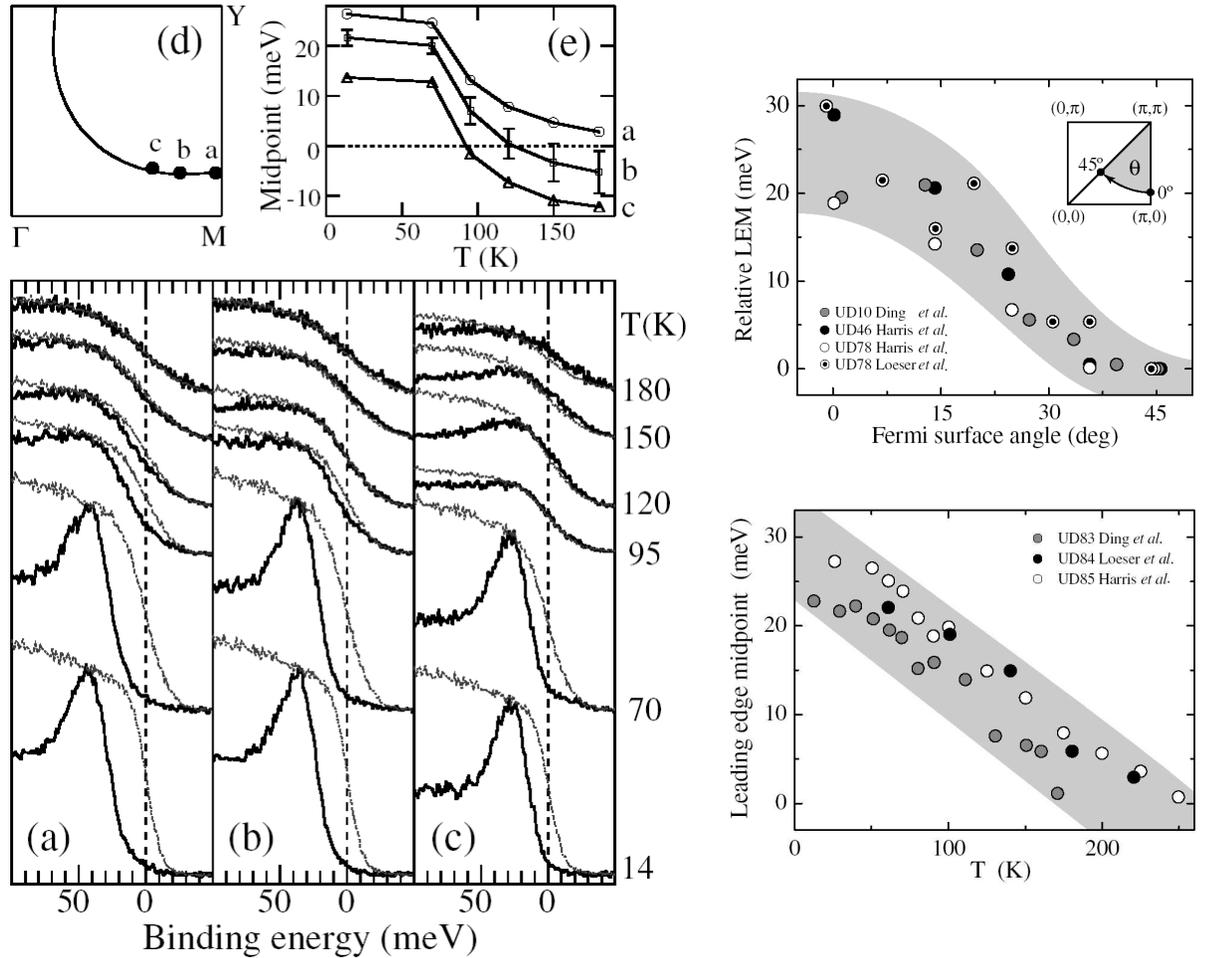


FIG. 1.35 – Pseudogap vu par ARPES dans le composé Bi-2212 sousdopé ($T_c=85$ K). A gauche spectres montrant le décalage du « leading edge » par rapport au niveau de Fermi (indiqué par un spectre d'un échantillon de référence en platine) bien au dessus de T_c en $k = (\pi, 0)$ [190]. En dessous de T_c , le gap supraconducteur se forme et un pic de quasiparticule apparaît. Le pseudogap semble évoluer continuellement en gap supraconducteur en dessous T_c . Les spectres tunnels montrent le même comportement [213]. A droite : dépendance angulaire du pseudogap et évolution de son amplitude en $(\pi, 0)$ avec la température [87, 163, 118, 164]. L'anisotropie du pseudogap est très similaire à la forme d du gap supraconducteur.

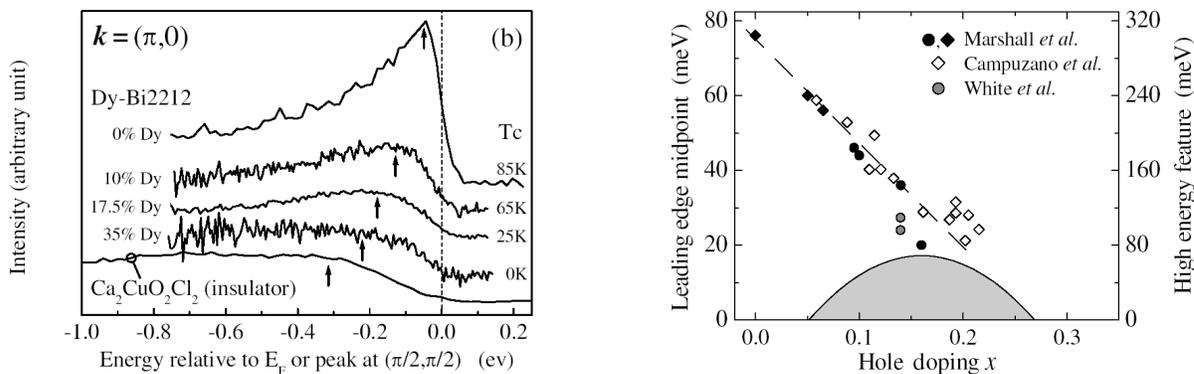


FIG. 1.36 – *A gauche, le pseudogap de haute énergie est une structure très large qui peut être définie comme une cassure dans l’allure des spectres ARPES à haute énergie. Ici sont comparés les spectres de Bi-2212 sousdopés (avec du Dy) avec celui d’un cuprate isolant $\text{CaCuO}_2\text{Cl}_2$ en $(\pi, 0)$. La structure se déplace continuellement vers les hautes énergies jusqu’à l’isolant [218, 73]. A droite, la variation de l’amplitude des deux pseudogaps vus par ARPES en fonction du dopage est très similaire à celle du gap supraconducteur [55, 171, 281].*

basse énergie il évolue vers les hautes énergies quand le dopage diminue et est maximum en $(\pi, 0)$ [286, 73]. Les deux pseudogaps observés par ARPES semblent donc étroitement liés.

Scenarii : la grande foire aux théories

De la dispute du signe Plus et du signe Moins, le R. P. Ubu, de la Compagnie de Jésus, ancien roi de Pologne, fera bientôt un livre intitulé César-Antéchrist où se trouve la seule démonstration pratique, par l’engin mécanique dit bâton à physique, de l’identité des contraires.

Alfred Jarry, Gestes et opinions du Dr Faustroll, pataphysicien.

Nous venons de revoir les propriétés expérimentales des cuprates. Nous avons mis en évidence plusieurs phases ou régimes distincts qui ont été résumés sur le diagramme de la figure 1.14. Ce diagramme recelle une physique très complexe. En effet toute théorie globale de ce diagramme de phase se doit de contenir la phase isolante à dopage nul, puis successivement, une phase métallique anormale dite de « pseudogap » (avec une transition supraconductrice à basse température) et une phase métallique qui se rapproche fortement d’un liquide de Fermi classique (à dopage élevé)³¹. Sans doute la controverse la plus importante tourne autour de l’interprétation des anomalies associées au pseudogap que nous venons de décrire. Une des difficultés dans l’interprétation du pseudogap est que sa localisation exacte dans le diagramme de phase est très floue. Toutes les techniques montrent qu’il est surtout présent dans le régime sousdopé mais définir sa température exacte d’apparition est très difficile. Dans la majorité des cas le passage dans l’état pseudogap quand on baisse la température est assez continu et on n’observe pas de réelle transition à une température T^* ou T° .

³¹Une revue des différentes approches du diagramme de phase de cuprates est donnée dans la référence [199].

Le premier diagramme de phase des cuprates qui ait été proposé est celui issu de la théorie RVB (Resonating Valence Bond State) d'Anderson [19, 30]. L'approche d'Anderson contient un certain nombre d'ingrédients qu'on retrouve dans les autres approches qui partent de l'état isolant en se basant sur le modèle $t - J$ (une revue des premières approches théoriques du modèle $t - J$ dans les cuprates est donnée dans la référence [215]). La démarche opposée consiste à partir de l'état liquide de Fermi et d'augmenter progressivement la force des interactions (d'origines coulombiennes essentiellement) entre les quasiparticules. Dans l'état RVB les degrés de liberté de spin s'ordonnent en dimères comme sur la figure 1.37. Originellement cet état avait été proposé par Anderson comme état fondamental du modèle Heisenberg 2D [17, 95]. Expérimentalement cependant, l'état fondamental des cuprates à dopage nul est l'ordre de Néel et pas le liquide de spin de la figure 1.37. Il est possible malgré tout qu'un tel état apparaisse à dopage fini. Dans ce cas la prédiction clef est que l'état normal des cuprates n'est pas un liquide de Fermi mais un liquide de Luttinger : les degrés de liberté de charge (holons=bosons) et de spin (spinons=fermions) sont séparés comme dans les systèmes unidimensionnels et les excitations sont uniquement collectives [274]. S'inspirant des idées de Anderson et traitant le modèle $t - J$ en champ moyen, Kotliar et al. et Nagaosa et al. sont arrivés au diagramme de phase « RVB » de la figure 1.38 [152, 186]. Dans cette approche deux températures caractéristiques entrent en jeu : T_{RVB} qui correspond à la formation de dimères de spin et à l'apparition d'un gap de spin et T_{BE} qui correspond à la température à laquelle les excitations de charge deviennent cohérentes avec une surface de Fermi bien définie ($T_{BE} \sim x$) (pour $T > T_{BE}$ on a séparation spin-charge.). En dessous de ces deux températures le système condense en un état supraconducteur avec un paramètre d'ordre de symétrie d . Dans cette approche le pseudogap est *un gap de spin uniquement* et représente l'échelle d'énergie des corrélations singulets ou d'appariement (directement relié à l'énergie d'échange J). Cette approche explique naturellement les résultats de RMN qui montrent un gap de spin (ou une température caractéristique) qui augmente quand on se rapproche de l'isolant. L'ARPES, la spectroscopie tunnel montrent également un gap car dans ces spectroscopies un électron « physique » (spin et charge) est retiré du système (un argument similaire peut être avancé pour les mesures de transport selon l'axe c). En revanche les mesures de chaleurs spécifiques analysées par Loram et al. qui montrent que le pseudogap affecte également les degrés de liberté de charge et de spin sont en contradiction avec cette approche. Les modèles de précurseurs présentent une phénoménologie et un diagramme de phase similaires. Ils ne reposent pas sur la séparation spin-charge mais sur la présence de paires de Cooper (et non paires de spin uniquement) préformées dans l'état normal qui condensent à T_c . La présence de paires de Cooper préformées serait due soit à la faible longueur de cohérence supraconductrice des cuprates [212, 211] (c'est la limite de Bose, les paires préformées sont des molécules de charge $2e$ qui Bose-condensent à T_c) soit à leur faible densité superfluide [90] (la température critique de champ moyen est fortement réduite en raison de fortes fluctuations de la phase du paramètre d'ordre). Dans ces approches le pseudogap est un vrai gap dans les spectres des quasiparticules qui se transforme continuellement en un gap supraconducteur à T_c ³². Dans tous ces modèles, le

³²L'approche en terme de bipolarons de Mott, Alexandrov et collaborateurs contient également une phase précurseur de ce type [4]. Dans ce cas c'est la forte interaction électron-phonon qui est le moteur

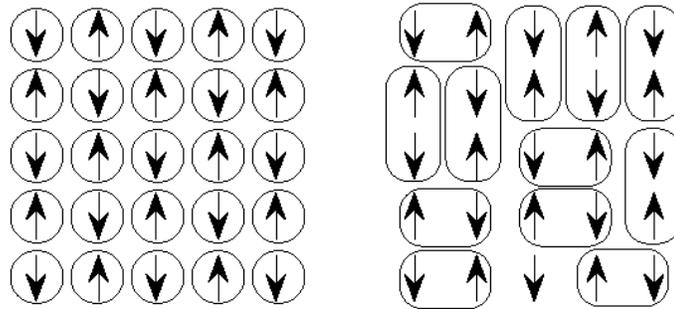


FIG. 1.37 – A gauche : ordre de Néel 2D classique. A droite image du liquide de singulet de spin RVB.

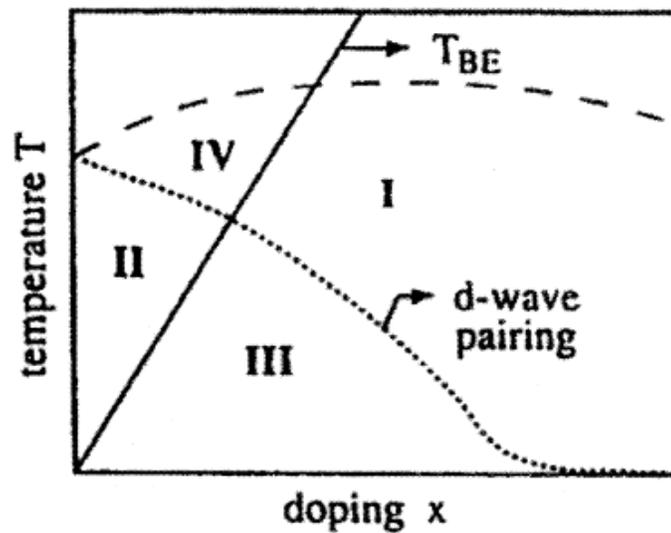


FIG. 1.38 – Diagramme de phase en fonction du dopage x de l'approche champ moyen RVB du modèle t - J . La ligne en tirets marque le début de l'état RVB qui se caractérise par quatre phases (I : liquide de Fermi, II : phase gap de spin, III : supraconductivité d , IV : métal étrange). Les deux températures caractéristiques T_{RVB} et T_{BE} sont associées respectivement à l'appariement singulets des spin et à la cohérence de phase des degrés de liberté de charge [152, 186, 159, 158].

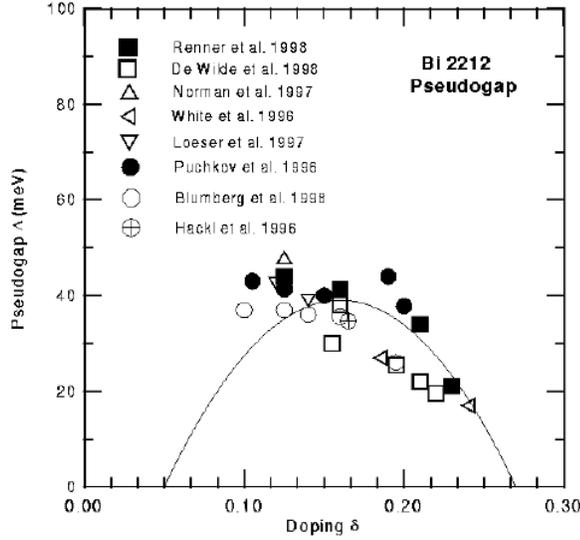


FIG. 1.39 – Amplitude du pseudogap en fonction du dopage à partir des données d'ARPES, de tunnel et de diffusion Raman. Données collectées par Timusk et al. [256]. Le dôme correspond à $9.5k_B T_c$. Elles suggèrent que le pseudogap fusionne avec le gap supraconducteur du côté surdopé et qu'ils ont donc la même origine.

pseudogap est étroitement associé à la supraconductivité. La température de pseudogap (pour peu que l'on s'accorde sur sa valeur expérimentale exacte...) représente l'échelle d'énergie d'appariement et doit donc suivre celle du gap supraconducteur lui-même : augmenter à mesure qu'on se rapproche de l'isolant de Mott (ce que suggèrent les données ARPES et tunnel dans Bi-2212). Une prédiction importante de ces théories est que la température de pseudogap fusionne avec la température critique quelque part du côté surdopé du diagramme de phase (voir figure 1.37). La dépendance en dopage de l'amplitude du pseudogap, (ou de sa température caractéristique) similaire à celle du gap supraconducteur lui-même d'après les expériences de tunnel et d'ARPES, [256] (voir figures 1.36 et 1.39) ainsi que sa symétrie (voir figure 1.35) sont des arguments forts en faveur de ces approches.

Un point de vue opposé du diagramme de phase consiste à considérer que la phase pseudogap entre en compétition avec la supraconductivité et explique la décroissance de T_c du coté sousdopé [253]. La phase en compétition détruit une partie de la surface de Fermi, la rendant indisponible pour la supraconductivité. Toutes ces approches reposent sur la présence d'un point critique quantique dans le diagramme de phase [156]³³. Cette approche a rencontré un certains succès dans la physique des supraconducteurs à fermions lourds notamment [173]. Pour D. Pines et collaborateurs, les fluctuations critiques sont antiferromagnétiques et le point critique quantique se situe à la frontière entre le dôme supraconducteur et la région antiferromagnétique : c'est le modèle du liquide de Fermi antiferromagnétique [203, 64]³⁴. Plus récemment, des théories ont postulé l'existence d'un point critique quantique à dopage plus élevé : proche du dopage optimal. Dans ce cas la ligne de pseudogap traverse le dôme supraconducteur et définit un point critique quantique en $T = 0$. Dans ces scénarii le point critique quantique sépare une région

des anomalies dans le régime sousdopé.

³³Pour une introduction pédagogique au point critique quantique dans les système de basse dimensionnalité, voir la référence [221].

³⁴Dans cette théorie le lien entre le pseudogap et la supraconductivité n'est pas très clair car les deux sont dus au couplage entre les électrons et les fluctuations de spin. Voir la référence [64] à ce sujet.

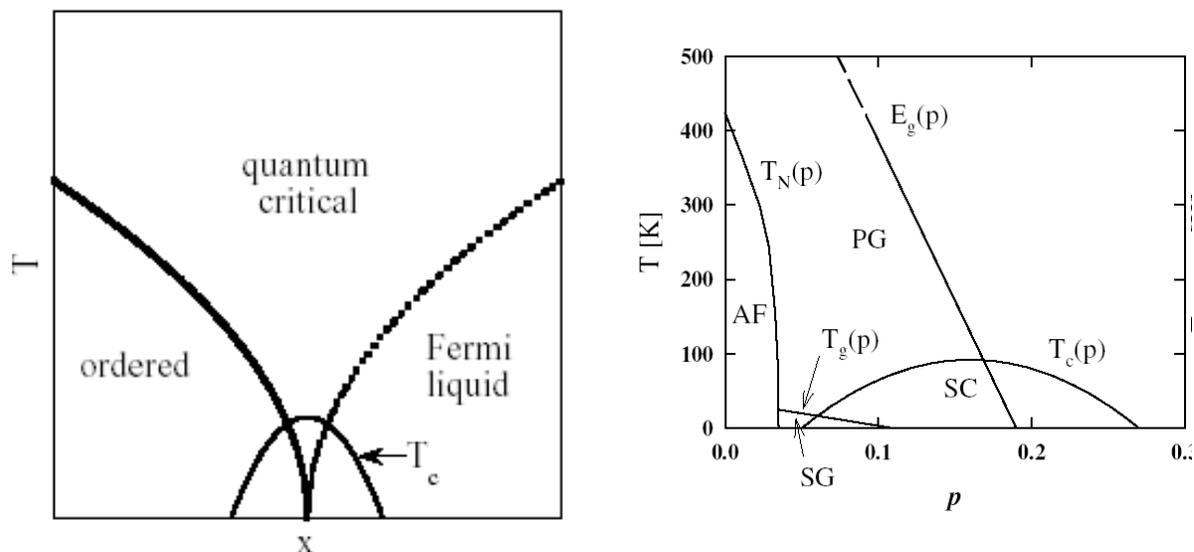


FIG. 1.40 – Scénarii du point critique quantique. A gauche, diagramme de phase schématisé appliqué aux cuprates représentant un scénario dans lequel le point critique quantique se situe au dopage optimal [275]. A droite, diagramme de phase proposé par Tallon et al. à partir de mesures de chaleur spécifique et de RMN sur $(Y, Ca)Ba_2Cu_3O_7$ et $YBa_2Cu_4O_8$. Dans leur analyse, le pseudogap est une énergie caractéristique E_g qui s'annule du côté légèrement surdopé, sous le dôme supraconducteur. Cette vue est radicalement opposée à celle de la figure 1.39.

désordonnée (le liquide de Fermi) à dopage fort d'une région ordonnée dont la nature diffère selon les théories : ondes de densité de charge commensurables ou incommensurables [275, 59, 12, 60], onde de densité de spin, courants orbitaux microscopiques brisant la symétrie chirale [266]³⁵ etc... Dans tous ces scénarii la phase de pseudogap est une vraie phase (contrairement aux modèles de précurseurs) avec un gap de charge ou de spin (ou les deux) dans le spectre des excitations. La supraconductivité, elle, apparaît dans la région critique qui est également responsable du comportement critique des données de transport, linéarité en T et ω . Le changement d'état fondamental associé au point critique quantique est caché sous le dôme supraconducteur mais pourrait être relié à la transition métal-isolant détectée par Ando, Boeinger et al. sous fort champ magnétique. Expérimentalement, d'autres travaux ont été réalisés très récemment afin de détecter une telle transition [138, 5] (voir la figure 1.40).

Une idée plus exotique encore que les précédentes est la notion de rubans de charge (« stripes »). Cette approche se base sur une séparation de phase entre une phase magnétique isolante et une phase métallique se présentant sous la forme de rubans unidimensionnels. Un certain nombre de simulations numériques des modèles $t - J$ et de Hubbard montrent en effet qu'un isolant de Mott dopé tend à former des zones riches en porteurs (les rubans de charges) et d'autres gardant le caractère isolant du composé à demi-remplissage (rubans de spins)[206, 232, 290]. Cette séparation de phase a été observée par diffusion inélastique de neutrons sur le composé $(La, Nd)_{2-x}Sr_xCuO_4$ et résulte de la formation

³⁵Des résultats récents de dichroïsme par ARPES semblent indiquer la présence d'une telle brisure de symétrie [139].

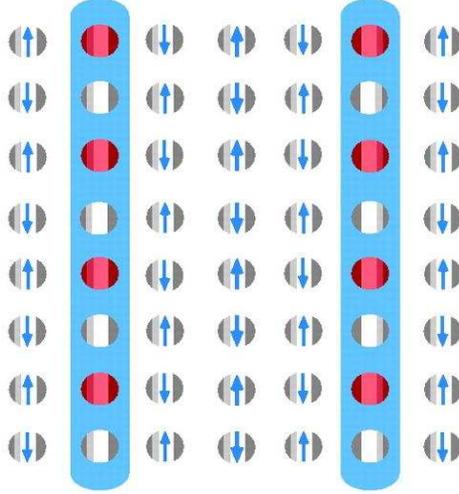


FIG. 1.41 – *Séparation de phase en rubans de charge telle qu'elle est déduite des mesures de neutrons dans $(La, Nd)_{2-x}Sr_xCuO_4$ par Tranquada et collaborateurs [261]. Les domaines antiferromagnétiques isolants sont séparés par des rubans de charge métalliques unidimensionnels.*

de rubans de charges ordonnés statiquement [261, 259] (voir figure 1.41). La situation est plus complexe dans les autres composés mais il semblerait que Y-123 et La-214 sousdopés soient également le lieu de telles modulations de la densité de charge [285, 181]. Cependant elles seraient dynamiques et non statiques dans ce cas. Une question centrale autour de ces séparations de phase est leur lien avec la supraconductivité. Favorisent-elles la supraconductivité ou sont-elles au contraire en compétition avec elle?³⁶. Un des aspects attractifs de ce scénario est qu'il introduit le concept d'unidimensionnalité structurale et peut donc impliquer la séparation spin-charge et toute sa phénoménologie résultante. Dans ce cas les anomalies de la phase pseudogap sont essentiellement liées à une dimensionalité réduite [91, 58]. Dans l'état supraconducteur les rubans de charge sont couplés par effet Josephson et une cohérence de phase 3D à longue distance s'établit. La figure 1.42 montre un diagramme de phase possible de ce scénario proposé par Emery, Kivelson et collaborateurs [57].

³⁶Il semble désormais établi que les rubans de charges statiques comme dans (La,Nd)214 ou la fameuse anomalie au remplissage $\frac{1}{8}$ dans La214 supprime la supraconductivité. En revanche, pour une séparation de phase dynamique comme celle évoquée pour La-214 et Y-123, la situation est moins claire. Pour une revue théorique sur cette question et plus généralement sur le lien entre la séparation de phase et la diagramme de phase des cuprates, voir la référence [57].

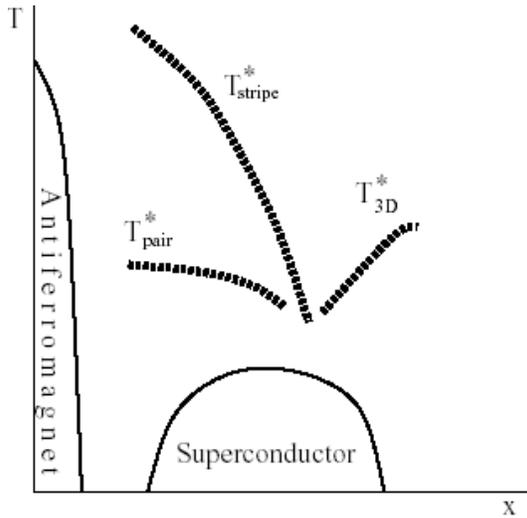


FIG. 1.42 – Diagramme de phase issue de la référence [57]. Deux températures caractéristiques sont tracées du côté sousdopé, une associée à la formation de rubans de charge 1D ($T_{stripes}^*$ à haute température), l'autre à la formation de paires préformées mais sans cohérence de phase (T_{pair}^*). Une autre température du côté surdopé correspond au retour à un liquide de Fermi tridimensionnel.

Chapitre 2

La diffusion Raman électronique

La diffusion Raman est une diffusion inélastique de la lumière. Historiquement, l'effet Raman a été mis en évidence pour la première fois par C. V. Raman et K. S. Krishnan en 1928 [210] et a valu le prix Nobel à C. V. Raman en 1930. Le développement de la spectroscopie Raman s'est dans un premier temps concentré à l'étude des gaz, des liquides et des isolants où elle s'est avérée être un outil puissant pour étudier leur propriété vibrationnelle notamment. Avec l'apparition des sources laser et de dispositifs de détections photoélectriques, la diffusion Raman a pu être étendue aux systèmes métalliques dans les années 70 [96, 233, 124]. La diffusion Raman dans les métaux est considérablement compliquée par le fait que la lumière pénètre très peu dans le cristal par rapport au cas des diélectriques par exemple. Expérimentalement, la lumière peut être diffusée inélastiquement par un grand nombre d'excitations élémentaires ou collectives du solide : phonons, excitons, magnons... Dans cette thèse nous nous intéresserons principalement à la diffusion de la lumière par les degrés de liberté électroniques. Dans un premier temps nous allons développer une théorie quantique de la diffusion Raman électronique qui servira de cadre formel général. Nous l'appliquerons ensuite au cas de l'état normal métallique puis à l'état supraconducteur. Enfin nous concluons par un état des lieux de la compréhension de la diffusion Raman électronique dans les cuprates.

2.1 Traitement quantique de la diffusion Raman électronique

Une expérience de diffusion Raman implique la présence d'une onde incidente monochromatique, de fréquence ω_L , et d'une onde diffusée, de fréquence ω_S , qui est analysée en fréquence par un spectromètre. La différence de fréquence entre l'onde incidente et l'onde diffusée est appelée déplacement Raman : $\omega = \omega_L - \omega_S$. Elle correspond à la création, ou la destruction, d'une excitation dans le solide. Dans notre cas nous serons essentiellement intéressés par les excitations d'origine électronique : à basse fréquence il s'agit de paires électrons-trous proches du niveau de Fermi. Le processus Raman pour une excitation électron-trou est représenté schématiquement sur la figure 2.1.

L'approche de la diffusion Raman électronique qui va être présentée ici traite le couplage entre le champ électromagnétique quantifié et le solide (système à N électrons). Elle

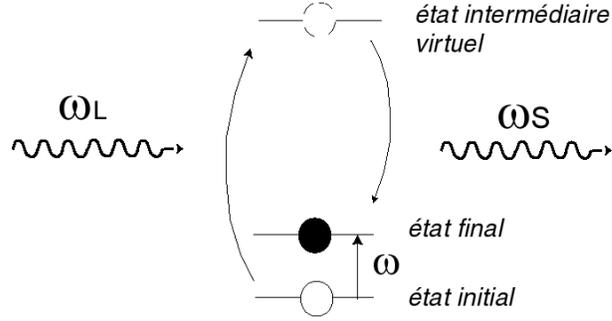


FIG. 2.1 – *Processus Raman de création d'une paire électron-trou de fréquence ω près du niveau de Fermi.*

est très proche de celle établie pour la diffusion de la lumière dans les plasmas et les semi-conducteurs décrite dans les travaux pionniers de la fin des années 60 [205, 282, 283, 133]. Par essence la diffusion Raman est un effet de second ordre ; c'est un processus à deux photons, un incident, un diffusé. Par rapport à des processus à un photon comme l'absorption, son traitement quantique est un peu plus complexe.

2.1.1 Hamiltonien d'interaction

L'interaction entre le solide et la lumière intervient à travers le couplage entre le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ du champ électromagnétique et la charge des électrons. En jauge de Coulomb ($div\mathbf{A} = 0$) nous avons, pour le système photons-électrons, l'Hamiltonien suivant¹ :

$$H = H_0 - e \int \mathbf{j}(\mathbf{r})\mathbf{A}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2m} \int \rho(\mathbf{r})\mathbf{A}^2(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.1)$$

où H_0 représente l'Hamiltonien non-perturbé du système solide et champ électromagnétique². Comme nous traitons un problème impliquant un grand nombre d'électrons il est plus commode d'utiliser le formalisme dit de seconde quantification³. Les opérateurs ρ et \mathbf{j} sont respectivement les opérateurs densité et courant qui s'écrivent en seconde quantification⁴ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m}(\psi^\dagger(\mathbf{r})(\mathbf{P}\psi(\mathbf{r})) - (\mathbf{P}\psi^\dagger(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r})) \quad (2.3)$$

¹L'Hamiltonien d'interaction se déduit simplement de l'Hamiltonien non perturbé du système en remplaçant l'opérateur \mathbf{P} par $\mathbf{P} - e\mathbf{A}$. Seul le terme d'énergie cinétique des électrons se couple au champ électromagnétique. Pour plus de détails sur l'Hamiltonien 2.1 voir la référence [32].

²L'Hamiltonien non perturbé contient un terme décrivant le champ de photons et peut aussi contenir les interactions électrons-électrons par exemple.

³Le formalisme de seconde quantification est décrit dans un grand nombre de livres de Mécanique Quantique standards. Voir par exemple [32].

⁴Dans toute cette section nous omettons les indices de spin.

$\psi(r)$ et $\psi^\dagger(r)$ sont les opérateurs de champ fermioniques de seconde quantification qui détruisent et créent une particule au point \mathbf{r} . Ils s'écrivent :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k},n} c_{\mathbf{k},n} \phi(\mathbf{r}, n) \quad (2.4)$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k},n} c_{\mathbf{k},n}^\dagger \phi^*(\mathbf{r}, n) \quad (2.5)$$

La fonction $\phi(\mathbf{r})$ est une simple onde plane pour une particule libre mais dans notre cas, il s'agit plutôt d'une fonction d'onde à un électron de Bloch. Les opérateurs $c_{\mathbf{k},n}$ et $c_{\mathbf{k},n}^\dagger$ détruisent et créent respectivement des électrons de vecteur d'onde \mathbf{k} dans la bande d'indice n . L'Hamiltonien 2.1 contient deux termes d'interaction distincts, l'un en $\mathbf{j}\mathbf{A}$ l'autre en $\rho\mathbf{A}^2$. On pose :

$$H_{int} = H_A + H_{AA} \quad (2.6)$$

avec

$$H_A = -e \int d^3\mathbf{r} \mathbf{j}(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

$$H_{AA} = \frac{e^2}{2m} \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \mathbf{A}^2(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Le potentiel vecteur du champ électromagnétique quantifié s'écrit en jauge de Coulomb :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\boldsymbol{\kappa},\mu} A^0(\omega) (\boldsymbol{\epsilon}_\mu a_{\boldsymbol{\kappa},\mu} e^{i\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}} + h.c.) \quad (2.9)$$

avec

$$A^0(\omega) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega}} \quad (2.10)$$

Les opérateurs bosoniques $a_{\boldsymbol{\kappa},\mu}$ et $a_{\boldsymbol{\kappa},\mu}^\dagger$ détruisent et créent des photons de vecteur d'onde $\boldsymbol{\kappa}$ et de polarisation $\boldsymbol{\epsilon}_\mu$ ⁵. En utilisant les expressions de la densité et du courant en seconde quantification dans les expressions 2.7 et 2.8 on trouve pour H_A et H_{AA} :

$$H_A = \frac{e}{m} \sum_{\substack{\mathbf{k},n,m, \\ \boldsymbol{\kappa},\mu}} A^0(\omega) (a_{\boldsymbol{\kappa},\mu} + a_{-\boldsymbol{\kappa},\mu}^\dagger) \langle \mathbf{k}, n | \mathbf{P} \boldsymbol{\epsilon}_\mu e^{i\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}} | \mathbf{k} - \boldsymbol{\kappa}, m \rangle c_{\mathbf{k},n}^\dagger c_{\mathbf{k}-\boldsymbol{\kappa},m} \quad (2.11)$$

$$H_{AA} = \frac{e^2}{2m} \sum_{\substack{\mathbf{k},n,m, \\ \boldsymbol{\kappa}_1,\boldsymbol{\kappa}_2, \\ \mu_1,\mu_2}} A^0(\omega_1) A^0(\omega_2) (a_{\boldsymbol{\kappa}_1,\mu_1} + a_{-\boldsymbol{\kappa}_1,\mu_1}^\dagger) (a_{-\boldsymbol{\kappa}_2,\mu_2} + a_{\boldsymbol{\kappa}_2,\mu_2}^\dagger) \boldsymbol{\epsilon}_{\mu_1}^* \boldsymbol{\epsilon}_{\mu_2} c_{\mathbf{k},n}^\dagger c_{\mathbf{k}-\boldsymbol{\kappa}_2+\boldsymbol{\kappa}_1,m} \quad (2.12)$$

Les états $|\mathbf{k}, n\rangle$ sont des états de Bloch à un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} dans la bande d'indice n .

⁵La fréquence photonique ω est reliée au vecteur d'onde par la relation de dispersion (dans le vide) $\omega = c|\boldsymbol{\kappa}|$.

2.1.2 Théorie de perturbation. Vertex Raman

L'amplitude de diffusion Raman se calcule en traitant en perturbation l'Hamiltonien d'interaction au deuxième ordre en \mathbf{A} . Ceci revient à traiter le terme H_{AA} au premier ordre et H_A au deuxième ordre. Le taux de diffusion (ou probabilité de transition) est donné par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{I,F} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{I,F}|^2 \delta(E_F - E_I) \quad (2.13)$$

Cette expression nous donne la probabilité de transition entre un état initial I et un état final F du système (photons et électrons). E_F et E_I sont les énergies des états finaux et initiaux du système et T est un élément de matrice composé de deux termes :

$$T_{I,F} = T_{I,F}^{AA} + T_{I,F}^A \quad (2.14)$$

Le terme $T_{I,F}^{AA}$ est un élément de matrice de H_{AA} au premier ordre et s'écrit :

$$T_{I,F}^{AA} = \langle F | H_{AA} | I \rangle \quad (2.15)$$

Le terme $T_{I,F}^A$, quant à lui, fait intervenir des éléments de matrice de H_A au deuxième ordre :

$$T_{I,F}^A = \sum_M \frac{\langle F | H_A | M \rangle \langle M | H_A | I \rangle}{E_I - E_M} \quad (2.16)$$

Les états $|F\rangle$, $|M\rangle$ et $|I\rangle$ (d'énergies E_F , E_M et E_I) sont des états quantiques du système total : les N électrons et le champ électromagnétique quantifié. Dans le cas d'une expérience de diffusion Raman le champ électromagnétique est constitué de deux composantes : les photons incidents et diffusés de vecteurs d'onde $\boldsymbol{\kappa}_L$ et $\boldsymbol{\kappa}_S$ et de polarisations $\boldsymbol{\epsilon}_L$ et $\boldsymbol{\epsilon}_S$ respectivement. Si on note n_L et n_S le nombre de photons incident et diffusés de l'état initial, nous avons alors l'état initial et l'état final du système qui s'écrivent :

$$|I\rangle = |n_L, n_S\rangle |i\rangle \quad (2.17)$$

$$|F\rangle = |n_L - 1, n_S + 1\rangle |f\rangle \quad (2.18)$$

où nous avons noté $|i\rangle$ et $|f\rangle$ les états de Fock initiaux et finaux du système à N électrons. Le somme sur $|M\rangle$ dans l'expression T_A fait intervenir seulement deux états intermédiaires de photon suivant l'ordre de création (destruction) du photon diffusé (incident). Le premier état intermédiaire s'écrit :

$$|M\rangle = |n_L - 1, n_S\rangle |m\rangle \quad (2.19)$$

Le second, lui, s'écrit :

$$|M\rangle = |n_L, n_S + 1\rangle |m\rangle \quad (2.20)$$

Nous sommes maintenant en position de calculer les éléments de matrice de 2.15 et 2.16. Pour cela nous utilisons les règles habituelles des opérateurs de création et d'annihilation a^\dagger et a pour les photons et c et c^\dagger pour les électrons. Les éléments de matrice « photoniques » sont calculés à l'aide des expressions données plus haut pour les états initiaux,

intermédiaires et finaux. Les expressions 2.15 et 2.16 ne dépendent plus que des états électroniques et deviennent⁶ :

$$T_{i,f}^{AA} = \frac{e^2}{m} A_L^0 A_S^0 \sqrt{n_L} \epsilon_S^* \epsilon_L \sum_{\mathbf{k}, m, n} \langle f | c_{\mathbf{k}, n}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, m} | i \rangle \quad (2.21)$$

$$T_{i,f}^A = \frac{e^2}{m^2} A_L^0 A_S^0 \sqrt{n_L} \sum_{\mathbf{k}, n, m, l} \left\{ \frac{\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{P} \epsilon_S^* e^{-i\kappa_S \mathbf{r}} | \mathbf{k} + \kappa_S, l \rangle \langle \mathbf{k} + \kappa_S, l | \mathbf{P} \epsilon_L e^{i\kappa_L \mathbf{r}} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, m \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, m} - \epsilon_{\mathbf{k}+\kappa_S, l} + \hbar\omega_S} \right. \\ \left. + \frac{\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{P} \epsilon_L e^{i\kappa_L \mathbf{r}} | \mathbf{k} - \kappa_L, l \rangle \langle \mathbf{k} - \kappa_L, l | \mathbf{P} \epsilon_S^* e^{-i\kappa_S \mathbf{r}} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, m \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, m} - \epsilon_{\mathbf{k}-\kappa_L, l} - \hbar\omega_L} \right\} \langle f | c_{\mathbf{k}, n}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, m} | i \rangle \quad (2.22)$$

où $\mathbf{q} = \kappa_L - \kappa_S$ est le vecteur d'onde transféré et $\epsilon_{\mathbf{k}, n}$ l'énergie de l'état électronique à une particule $|\mathbf{k}, n\rangle$. Nous posons ω , le déplacement Raman : $\omega = \omega_L - \omega_S$. Par conservation de l'énergie nous avons $\hbar\omega = \epsilon_{\mathbf{k}, n} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, m}$. Le processus que nous venons de décrire correspond à la création d'une excitation électron-trou d'énergie $\hbar\omega$ et de vecteur d'onde \mathbf{q} : l'électron occupe l'état $|\mathbf{k}, n\rangle$ et le trou $|\mathbf{k} - \mathbf{q}, m\rangle$. Nous sommes intéressés par la diffusion Raman à basse fréquence, $\omega = \omega_L - \omega_S \ll \omega_{L, S}$, ce qui implique que les états électroniques initiaux et finaux peuvent être pris dans la même bande. Nous avons donc posé $m = n$ et, par simplicité, le calcul va maintenant se restreindre à une bande croisant le niveau de Fermi bien qu'on puisse formellement l'étendre à plusieurs bandes sans modification substantielle⁷. Nous pouvons exprimer le résultat sous forme compacte en utilisant la transformée de Fourier d'un opérateur de type densité électronique :

$$T_{i,f} = \frac{e^2 \hbar \sqrt{n_L}}{2\epsilon_0 m V \sqrt{\omega_L \omega_S}} \langle f | \tilde{\rho}_{\mathbf{q}} | i \rangle \quad (2.23)$$

et donc écrire le taux de diffusion Raman entre un état électronique de Fock initial $|i\rangle$ et un état final $|f\rangle$ (2.13) :

$$\Gamma_{i,f} = \frac{\pi \hbar e^4 n_L}{2\epsilon_0^2 m^2 V^2 \omega_S \omega_L} |\langle f | \tilde{\rho}_{\mathbf{q}} | i \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega) \quad (2.24)$$

La densité électronique effective $\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}$ s'écrit dans ce cas :

$$\tilde{\rho}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}(\epsilon_L, \epsilon_S) c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \quad (2.25)$$

avec $\gamma_{\mathbf{k}, n}(\epsilon_L, \epsilon_S)$, qui est appelé le *vertex Raman* :

$$\gamma_{\mathbf{k}, n}(\epsilon_L, \epsilon_S) = \epsilon_S^* \epsilon_L + \frac{1}{m} \sum_l \frac{\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{P} \epsilon_S^* e^{-i\kappa_S \mathbf{r}} | \mathbf{k} + \kappa_S, l \rangle \langle \mathbf{k} + \kappa_S, l | \mathbf{P} \epsilon_L e^{i\kappa_L \mathbf{r}} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, n \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, n} - \epsilon_{\mathbf{k}+\kappa_S, l} + \hbar\omega_S} \\ + \frac{\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{P} \epsilon_L e^{i\kappa_L \mathbf{r}} | \mathbf{k} - \kappa_L, l \rangle \langle \mathbf{k} - \kappa_L, l | \mathbf{P} \epsilon_S^* e^{-i\kappa_S \mathbf{r}} | \mathbf{k} - \mathbf{q}, n \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, n} - \epsilon_{\mathbf{k}-\kappa_L, l} - \hbar\omega_L} \quad (2.26)$$

⁶Étant donné la faiblesse de la section efficace Raman nous avons $n_S \ll n_L$.

⁷Dans ce cas on somme les contributions individuelles de chaque bande croisant le niveau de Fermi (c'est le cas du composé Y-123 par exemple avec les bandes provenant respectivement des plans CuO_2 et des chaînes CuO).

On peut définir également le tenseur Raman $\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}$. Chaque vertex Raman, pour une configuration $(\boldsymbol{\epsilon}_L, \boldsymbol{\epsilon}_S)$ donnée, se déduit du tenseur Raman en le contractant avec les vecteurs polarisations incidente et diffusée :

$$\gamma_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\epsilon}_L, \boldsymbol{\epsilon}_S) = \boldsymbol{\epsilon}_S \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} \boldsymbol{\epsilon}_L \quad (2.27)$$

L'expression du vertex Raman (2.26) peut se simplifier en notant que les excitations électroniques ont des vecteurs d'onde caractéristiques, le vecteur d'onde de Fermi \mathbf{k}_F et l'extension de la zone de Brillouin \mathbf{k}_{BZ} , qui sont bien supérieurs au vecteur d'onde des photons incidents dans le visible. Dans le cas des cuprates, $|\mathbf{k}_F| \simeq 10^7 \text{ cm}^{-1}$ et pour une radiation lumineuse dans le visible, $|\boldsymbol{\kappa}_L| \simeq 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ⁸. Le module du vecteur d'onde transféré \mathbf{q} est par conséquent également très faible, on a $|\mathbf{q}_{\max}| = 2|\boldsymbol{\kappa}_L| \simeq 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Il est donc raisonnable de négliger les vecteurs d'onde de photons⁹ et le vecteur d'onde transféré. Le vertex Raman s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned} \gamma_{\mathbf{k},n}(\boldsymbol{\epsilon}_L, \boldsymbol{\epsilon}_S) = \boldsymbol{\epsilon}_S^* \boldsymbol{\epsilon}_L + \frac{1}{m} \sum_l \frac{\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{P} \boldsymbol{\epsilon}_S^* | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \mathbf{P} \boldsymbol{\epsilon}_L | \mathbf{k}, n \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l} + \hbar\omega_S} \\ + \frac{\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{P} \boldsymbol{\epsilon}_L | \mathbf{k}, l \rangle \langle \mathbf{k}, l | \mathbf{P} \boldsymbol{\epsilon}_S^* | \mathbf{k}, n \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l} - \hbar\omega_L} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Le vertex Raman est composé de deux termes. Le premier provient du terme en $\rho \mathbf{A}^2$ de l'Hamiltonien d'interaction. Il contient uniquement des transitions intrabandes et n'est jamais divergent (ou résonant). Le deuxième émane du terme $\mathbf{j} \mathbf{A}$. Il implique des transitions virtuelles interbandes et peut être résonant. En effet ses dénominateurs s'annulent quand l'énergie du photon incident ou diffusé égale celle d'une transition électronique interbande : $\hbar\omega_{L,S} = \epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l}$. Le poids du deuxième terme dépend donc des conditions de résonance et donc de l'énergie des photons incidents et diffusés. L'effet de résonance du vertex Raman est souvent utilisé dans les semiconducteurs à gap direct pour exalter la section efficace Raman. Une approximation classique qui est valable uniquement lorsque les distances interbandes du solide sont bien supérieures aux énergies des photons incidents et diffusés est l'approximation de la masse effective. En effet si $\hbar\omega_{S,L} \ll \epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},l}$ alors on peut montrer que le vertex Raman est proportionnel à la contraction du tenseur de la masse effective inverse avec les vecteurs de polarisation [205, 283, 133] :

$$\gamma_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\epsilon}_L, \boldsymbol{\epsilon}_S) = \frac{m}{\hbar^2} \sum_{i,j} \epsilon_S^{i*} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} \right)^{-1} \epsilon_L^j \quad (2.29)$$

Cette expression simple permet de calculer explicitement le vertex Raman à partir de la structure de bande électronique. Cependant cette approximation suppose que nous sommes loin de toute résonance. Dans les semiconducteurs, elle est valable quand l'énergie d'excitation est très inférieure à celle du gap [282]. Par contre, dans les métaux comme les

⁸Dans le cas des métaux, pour évaluer les vecteurs d'onde lumineux, il faut tenir compte de l'indice de réfraction complexe du milieu. Dans les cuprates : $|n| \simeq 2$

⁹Cette approximation est équivalente à l'approximation du dipôle. On considère que le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ est constant à l'échelle des distances inter-atomiques.

cuprates, elle est plus difficile à justifier. Une approche plus simple et indépendante des détails de la structure de bande consiste à utiliser la théorie des groupes et à décomposer le tenseur Raman (2.27) sur la base des représentations irréductibles du groupe ponctuel du cristal [257] :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mu} \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{\mu} \quad (2.30)$$

où μ est l'indice des représentations irréductibles ou symétries qui forment la base. Cette dernière approche est assez puissante car nous allons voir que l'utilisation de différentes polarisations incidentes et diffusées permet de sélectionner individuellement chaque composante μ .

2.1.3 Vertex Raman dans les cuprates

Avant de continuer le développement de la réponse Raman, nous faisons une petite, mais néanmoins importante, digression afin de nous pencher sur les propriétés du vertex Raman dans les cuprates. La totalité des cuprates a, au moins approximativement, la symétrie tétragonale : le composé Hg-1201 est purement tétragonal alors que Y-123 présente une très légère distorsion orthorhombique. Nous négligeons cette distorsion et nous nous concentrons sur la diffusion Raman des plans carrés CuO_2 qui appartiennent au groupe ponctuel D_{4h} . Nous avons 4 représentations irréductibles ou symétries μ : B_{1g} , B_{2g} , A_{1g} et A_{2g} [257]. On peut décomposer le tenseur Raman sur la base de ces représentations irréductibles et écrire (voir équation 2.30) :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} = \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{1g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{2g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} + \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{2g}} \quad (2.31)$$

où chaque composante peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{1g}} = \gamma_{\mathbf{k}}^{B_{1g}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{B_{2g}} = \gamma_{\mathbf{k}}^{B_{2g}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} = \gamma_{\mathbf{k}}^{A_{1g}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}}^{A_{2g}} = \gamma_{\mathbf{k}}^{A_{2g}} \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Pour une configuration de polarisations incidente et diffusée donnée, seules certaines de ces composantes sont actives. Le tableau 2.1 liste quelques unes de ces configurations de polarisations ainsi que les composantes actives du tenseur Raman respectives dans le cas des plans CuO_2 (symétrie D_{4h}).

Si l'état fondamental ne brise pas l'invariance par renversement du temps, le tenseur Raman est symétrique et la symétrie A_{2g} n'est pas active¹⁰. Nous négligerons donc par

¹⁰L'existence d'un terme de symétrie A_{2g} est associée à la présence d'opérateurs chiraux dans l'Hamiltonien du système. Ceux-ci brisent nécessairement l'invariance par renversement du temps. La présence d'une phase brisant cette invariance a été évoquée récemment dans certaines théories de la phase pseudogap des cuprates. Les données expérimentales existantes montrent cependant que cette contribution si elle est présente est très faible à basse énergie pour les cuprates dopés. Dans l'état antiferromagnétique, des fluctuations de spin chirales actives en symétrie A_{2g} ont été reportées par Sulewski et al. dans le composé Gd_2CuO_4 [248]. Pour une discussion théorique sur le lien entre la réponse Raman en symétrie A_{2g} et une telle brisure de symétrie, voir les travaux pionniers de Shastry et Shraiman [234, 235] et aussi ceux de Nagaosa et Lee [185].

ϵ_L	ϵ_S	Composantes du tenseur Raman
$\mathbf{x} + \mathbf{y}$	$\mathbf{x} - \mathbf{y}$	$B_{1g} + A_{2g}$
\mathbf{x}	\mathbf{y}	$B_{2g} + A_{2g}$
$\mathbf{x} + \mathbf{y}$	$\mathbf{x} + \mathbf{y}$	$A_{1g} + B_{2g}$
\mathbf{x}	\mathbf{x}	$A_{1g} + B_{1g}$
$\mathbf{x} + i\mathbf{y}(L)$	$\mathbf{x} + i\mathbf{y}(L)$	$A_{1g} + A_{2g}$
$\mathbf{x} + i\mathbf{y}(L)$	$\mathbf{x} - i\mathbf{y}(R)$	$B_{1g} + B_{2g}$

TAB. 2.1 – Composantes du tenseur Raman qui sont actives pour les configurations de polarisations usuelles. Les vecteurs polarisation sont notés en fonction des axes du plan carré CuO_2 qui sont le long des liaisons $\text{Cu} - \text{O}$ (directions de vecteurs \mathbf{x} et \mathbf{y}). Les composantes actives sont déduites simplement en contractant l'expression matricielle du tenseur Raman (2.31) avec les vecteurs de polarisations incidentes et diffusées, pour obtenir le vertex Raman $\gamma_{\mathbf{k}}$ qui est une grandeur scalaire. Les deux dernières configurations sont obtenues avec l'utilisation de polarisations circulaires orientées gauche (L) ou droite (R). Toutes les autres polarisations sont linéaires.

la suite cette composante (i.e. $\tilde{\gamma}^{A_{2g}} = 0$). Les symétries B_{1g} et B_{2g} peuvent donc être sondées individuellement avec les configurations de polarisation $(\mathbf{x} + \mathbf{y}, \mathbf{x} - \mathbf{y})$ et (\mathbf{x}, \mathbf{y}) respectivement (voir tableau 2.1). L'obtention de la symétrie A_{1g} , en revanche, nécessite soit l'utilisation de polarisations circulaires, soit une combinaison linéaire de plusieurs configurations (par exemple : $(\mathbf{x}, \mathbf{x}) - (\mathbf{x} + \mathbf{y}, \mathbf{x} - \mathbf{y})$). Expérimentalement, nous avons donc accès à chacune de ces trois symétries directement ou indirectement. Le vertex dans chaque symétrie peut être décomposé en harmoniques de la zone de Brillouin ou tout simplement de la surface de Fermi [7] :

$$\gamma_{\mathbf{k}}^{\mu} = \sum_L \gamma_L^{\mu} \Phi_L^{\mu}(\mathbf{k}) \quad (2.34)$$

où les fonctions $\Phi_L(\mathbf{k})$ sont, soit des harmoniques d'ordre L de la zone de Brillouin (dans ce cas elles dépendent du module et de la direction de \mathbf{k}), soit de la surface de Fermi (elles ne dépendent que de la direction de \mathbf{k}).

Harmoniques de la surface de Fermi

Dans le cas où on prend des harmoniques de la surfaces de Fermi, on restreint la somme sur les \mathbf{k} de l'expression 2.25 au contour de la surface de Fermi, $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_{\mathbf{F}}|$. Cette approximation est justifiée pour des excitations très proches de la surface de Fermi (donc de basse énergie) et si la densité d'état électronique est approximativement constante proche du niveau de Fermi. Dans ce cas simple l'expansion en harmoniques de la surface de Fermi s'écrit pour chaque symétrie :

$$\gamma^{B_{1g}} = \gamma_{L=2}^{B_{1g}} \cos(2\theta) + \dots \quad (2.35)$$

$$\gamma^{B_{2g}} = \gamma_{L=2}^{B_{2g}} \sin(2\theta) + \dots \quad (2.36)$$

$$\gamma^{A_{1g}} = \gamma_{L=0}^{A_{1g}} + \gamma_{L=2}^{A_{1g}} \cos(4\theta) + \dots \quad (2.37)$$

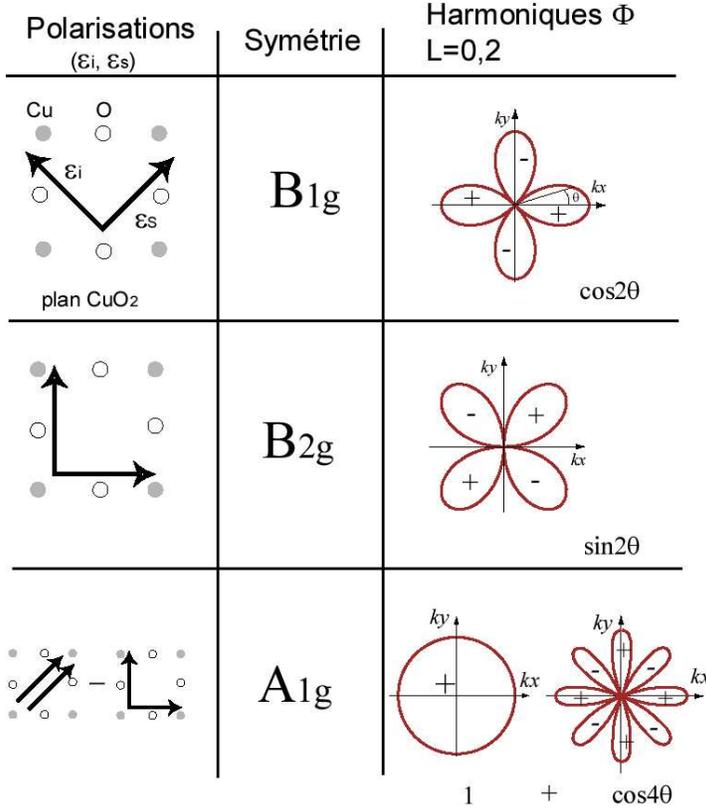


FIG. 2.2 – Le vertex Raman dans les trois symétries. Sur la colonne de gauche sont indiqués les configurations de polarisations usuelles pour sélectionner expérimentalement chacune des symétries. Sur la colonne de droite les harmoniques de la surface de Fermi jusqu'à $L = 2$ sont représentées (voir expression 2.35, 2.36 et 2.37). Le vertex en symétrie B_{1g} a une amplitude maximale le long des axes k_x et k_y alors qu'en symétrie B_{2g} elle est maximale le long des directions $k_x = k_y$. Le vertex en symétrie A_{1g} est beaucoup plus isotrope car cette symétrie est la pleine symétrie du cristal.

où θ est l'angle azimuthal qui détermine notre position sur la surface de Fermi (voir figure 2.2).

Nous avons tronqué l'expansion après $L = 2$. Les différentes constantes γ_L^μ sont a priori inconnues car elles dépendent des détails de la topologie de la surface de Fermi. Pour une surface de Fermi parfaitement cylindrique, seules les composantes $L = 0$ sont non nulles. Nous savons néanmoins que la surface de Fermi des cuprates n'est pas parfaitement cylindrique et les coefficients d'ordre supérieurs, $L = 2$, simulent cette déviation à la cylindricité. En revanche, ces constantes étant difficiles à déterminer, nous avons perdu toute information sur la valeur absolue du vertex Raman et donc sur l'intensité Raman résultante. Les expressions résultantes sont très simples et nous avons mis en valeur la dépendance angulaire du vertex Raman le long de la surface de Fermi.

Harmoniques de la zone de Brillouin

La décomposition en harmoniques de la zone de Brillouin du vertex s'écrit, elle, dans chaque symétrie :

$$\gamma^{B_{1g}} = \gamma_{L=2}^{B_{1g}} (\cos(k_x a) - \cos(k_y a)) + \dots \quad (2.38)$$

$$\gamma^{B_{2g}} = \gamma_{L=2}^{B_{2g}} \sin(k_x a) \sin(k_y a) + \dots \quad (2.39)$$

$$\gamma^{A_{1g}} = \gamma_{L=0}^{A_{1g}} + \gamma_{L=2}^{A_{1g}} (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) + \dots \quad (2.40)$$

où les expansions ont été également tronquées après $L = 2$. L'utilisation de ces expansions permet de prendre en compte les effets d'une densité d'état électronique qui varierait

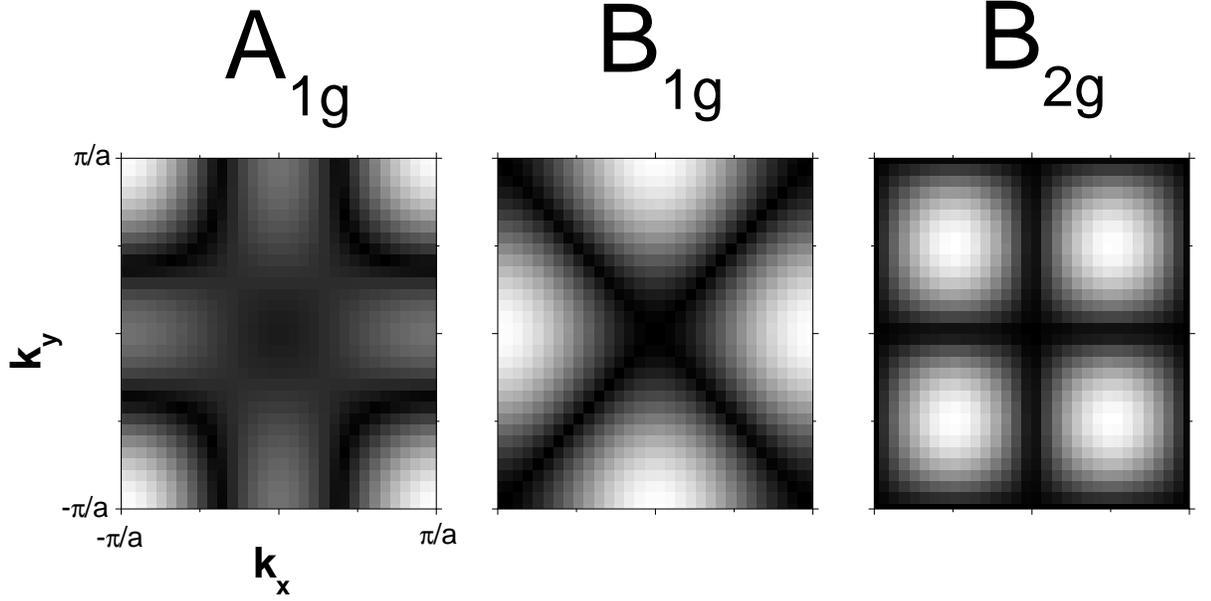


FIG. 2.3 – Poids du vertex Raman, $|\gamma_{\mathbf{k}}|$, dans les trois symétries après un développement en harmoniques de la zone de Brillouin (voir expressions 2.38, 2.39 et 2.40). Le couleur blanche correspond aux maxima de l'amplitude du vertex. Chaque symétrie du vertex donne un poids différent selon la position dans la zone de Brillouin. La symétrie B_{1g} sonde essentiellement les points $(\pi, 0)$, $(0, \pi)$ etc... La symétrie B_{2g} , elle, est sensible aux points $(\pm\frac{\pi}{2}, \pm\frac{\pi}{2})$. La symétrie A_{1g} est plus isotrope. Pour cette symétrie nous avons ajouté un terme supplémentaire d'ordre supérieur en $\cos(k_x a)\cos(k_y a)$. Ce terme apparait si on utilise l'approximation de la masse effective avec l'intégrale de saut t' (voir texte). Sur la figure nous avons pris $\frac{t'}{t} = 0.4$ pour le calcul du vertex A_{1g} .

rapidement près du niveau de Fermi car cette fois-ci la somme sur les \mathbf{k} se fait sur toute la zone de Brillouin. On peut noter que dans les deux cas, harmoniques de la surface de Fermi et de la zone de Brillouin, les expressions du vertex dans les symétries B_{1g} et B_{2g} sont assez simples et complémentaires : la symétrie B_{1g} sonde les zones le long des axes de la zone de Brillouin \mathbf{k}_x et \mathbf{k}_y (points $(\pi, 0)$ et équivalents) alors que la symétrie B_{2g} , elle, est surtout sensible aux diagonales $\mathbf{k}_x = \mathbf{k}_y$ (points $(\pm\frac{\pi}{2}, \pm\frac{\pi}{2})$) (voir figure 2.2 et 2.3 ; la situation pour ces deux symétries est résumée sur la figure 2.4). La symétrie A_{1g} est plus isotrope et dépend a priori des coefficients $\gamma_{L=0}^{A_{1g}}$ et $\gamma_{L=2}^{A_{1g}}$ que l'on choisit.

Approximation de la masse effective

Il est intéressant de comparer les expressions du vertex Raman en fonction des harmoniques de la zone de Brillouin avec celles qu'on obtient avec l'approximation de la masse effective. Pour cela nous pouvons prendre comme structure de bande celle obtenue avec le simple modèle de liaisons fortes du plan CuO_2 que nous avons introduit au chapitre précédent (voir l'équation 1.5). Ce modèle simple semble, de plus, bien décrire la topologie de la surface de Fermi vue par ARPES (voir chapitre 1). Dans ce cas, nous obtenons les

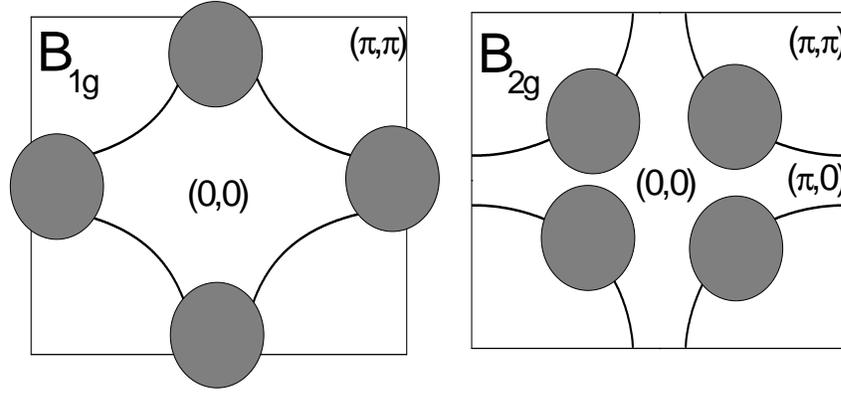


FIG. 2.4 – Régions sondées préférentiellement dans les symétries B_{1g} et B_{2g} . La surface de Fermi typique des cuprates proche du dopage optimal a été tracée à partir du modèle de liaisons fortes ($\frac{t'}{t} = 0.4$). Les deux symétries sondent des régions très différentes de la surface de Fermi et sont donc complémentaires. La symétrie A_{1g} , elle, sonde essentiellement toute la surface de Fermi bien que sa dépendance angulaire exacte dépende des détails de la structure de bande (rapport $\frac{t'}{t}$).

expressions suivantes du vertex :

$$\gamma^{B_{1g}} = \frac{ma^2}{\hbar^2} t (\cos(k_x a) - \cos(k_y a)) \quad (2.41)$$

$$\gamma^{B_{2g}} = \frac{4ma^2}{\hbar^2} t' \sin(k_x a) \sin(k_y a) \quad (2.42)$$

$$\gamma^{A_{1g}} = \frac{ma^2}{\hbar^2} [t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) - 4t' \cos(k_x a) \cos(k_y a)] \quad (2.43)$$

Les expressions du vertex Raman sont identiques à celles de la décomposition en harmoniques de la zone de Brillouin pour les symétries B_{1g} et B_{2g} . Pour la symétrie A_{1g} , on obtient un terme supplémentaire en $\cos(k_x a) \cos(k_y a)$. L'avantage de l'approximation de la masse effective est qu'elle permet d'accéder à des amplitudes absolues pour peu qu'on connaisse les intégrales de transfert t et t' . Celles-ci peuvent être déduites d'ajustement de la surface de Fermi obtenue expérimentalement par ARPES dans les cuprates¹¹. Il faut cependant rester prudent sur les intensités absolues déduites de l'approximation de la masse effective car cette approximation n'est pas nécessairement justifiée dans les cuprates (voir plus loin). La figure 2.4 résume schématiquement, sur une surface de Fermi typique des cuprates, les zones sondées préférentiellement par le vertex dans les symétries B_{1g} et B_{2g} .

Effets de résonance

Jusqu'ici nous avons négligé les éventuels effets de résonance sur le vertex Raman. L'effet de résonance se produit quand le deuxième terme du vertex Raman est divergent,

¹¹Pour les cuprates proches du dopage optimal on a généralement $\frac{t'}{t} \sim 0.5$

c'est à dire quand $\hbar\omega_{L,S} = \epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},m}$. Les effets de résonance sont donc importants quand l'énergie des photons incidents (ou diffusés) est égale à une distance interbande. Il faut donc souligner que l'analyse de la dépendance angulaire du vertex Raman que nous avons présentée dans le paragraphe précédent n'est rigoureusement valable que loin de toute résonance. Si le vertex Raman est résonant dans une direction particulière de l'espace des k , son amplitude sera fortement exaltée dans cette direction particulière et sa dépendance angulaire sera modifiée [239]. L'analyse de la structure de bandes des cuprates montrent notamment de nombreuses bandes entre 2 et 2.5 eV en dessous du niveau de Fermi. Les effets de résonance peuvent donc être potentiellement importants car c'est dans cette gamme spectrale que se trouvent les photons incidents dans une expérience de diffusion Raman. Il faut cependant ajouter que, expérimentalement, les effets de résonance de la diffusion Raman sont peu connus dans le cas des métaux (contrairement aux semiconducteurs par exemple). Il est donc utile de réaliser des expériences à différentes énergies de photons incidents afin d'analyser les conditions de résonance du composé étudié.

2.1.4 Section efficace et susceptibilité

Suite à cette digression sur le vertex Raman, nous reprenons le développement théorique de la réponse Raman. Nous nous sommes arrêtés au calcul du taux de diffusion que nous avons exprimé en fonction d'un opérateur de densité effective, $\tilde{\rho}$, qui ne diffère de l'opérateur densité classique, ρ , qu'en raison de la présence du vertex Raman. A partir du taux de diffusion nous pouvons calculer la section efficace différentielle correspondante $\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega}$: c'est à dire la section efficace par intervalle de fréquence $\partial\omega$ et par intervalle d'angle solide $\partial\Omega$ qui est la grandeur à laquelle nous avons accès expérimentalement. Pour cela, nous devons d'abord sommer le taux de diffusion $\Gamma_{i,f}$ sur tous les états finaux et faire la moyenne thermique (pour un ensemble canonique) sur les états initiaux pour obtenir le taux de diffusion total :

$$\Gamma = \sum_{i,f} \frac{e^{-\beta_i}}{Z} \Gamma_{i,f} \quad (2.44)$$

Z est la fonction de partition canonique. Pour évaluer 2.44 nous remplaçons la fonction δ par sa forme intégrale et nous utilisons la relation de fermeture pour la somme sur les états finaux pour trouver :

$$\Gamma = \frac{e^4 n_L \omega_S}{4\epsilon_0^2 m^2 V^2 \omega_L} \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \tilde{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \quad (2.45)$$

La moyenne thermique sur les états initiaux a été notée $\langle \dots \rangle$ et nous avons fait apparaître la fonction de corrélation « densité-densité » $\langle \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \tilde{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle$. Pour obtenir la section efficace différentielle, il nous faut multiplier Γ par le nombre de photons diffusés dans l'intervalle $\partial\Omega\partial\omega$ autour de (ω_S, κ_S) ¹² et diviser par le flux de photons incident, $\phi = \frac{cn_L}{V}$ ¹³. Nous

¹²On rappelle que pour les photons $\omega_S = c|\kappa_S|$.

¹³La section efficace totale σ est obtenue en sommant sur tous les vecteurs d'onde diffusé κ_S :

$$\sum_{\kappa_S} \frac{\Gamma}{\phi} = \frac{V}{(2\pi c)^3} \int d\Omega d\omega_S \omega_S^2 \frac{\Gamma}{\phi} \quad (2.46)$$

avons :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{r_0^2 \omega_S}{2\pi \omega_L} \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \tilde{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \quad (2.47)$$

On peut également introduire le facteur de structure dynamique :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(t) \tilde{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \quad (2.48)$$

et dans ce cas nous avons :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{r_0^2 \omega_S}{\omega_L} S(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.49)$$

r_0 est le rayon classique de l'électron (ou rayon de Thomson), $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$. L'intensité Raman est directement proportionnelle à la fonction de corrélation de la densité électronique effective, $\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}$. Le théorème de fluctuation-dissipation relie les fluctuations à l'équilibre à la dissipation sous l'action d'une perturbation extérieure [54, 153] :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\hbar}{\pi} (1 + n(\omega, T)) \chi''_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.50)$$

$n(\omega, T)$ est le facteur de Bose et $\chi_{\gamma\gamma}$ la fonction réponse Raman qu'on définit de la manière habituelle :

$$\chi_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, t) = -i\theta(t) \langle [\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(t), \tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(0)] \rangle \quad (2.51)$$

$$\chi_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, t) \quad (2.52)$$

Le théorème de fluctuation dissipation nous dit que dans une expérience de diffusion on mesure une quantité proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité (dissipation). La partie imaginaire de la fonction réponse est, bien entendu, impaire. On appelle Stokes les processus avec $\omega > 0$, et anti-Stokes ceux avec $\omega < 0$. Il faut noter que, au vertex Raman près, la forme de l'expression que nous avons trouvé pour $S(\mathbf{q}, \omega)$ est exactement celle du facteur de structure longitudinal traité dans des livres « classiques » comme celui de D. Pines et P. Nozières par exemple [204]. Dans le cas de la réponse longitudinale pure, le vertex Raman est simplement une constante et l'opérateur $\rho_{\mathbf{q}}$ est la vraie densité électronique. Avant de calculer explicitement la fonction réponse dans le cas d'un métal, puis dans celui d'un supraconducteur BCS, nous allons introduire brièvement le formalisme de fonctions de Green qui va nous faciliter la vie pour calculer les fonctions réponse Raman.

2.1.5 Fonction réponse, fonctions de Green et diagrammes de Feynman

Dans cette partie nous allons brièvement rappeler quelques définitions et notions du problème à N corps que nous allons utiliser pour calculer la fonction réponse Raman. Un traitement assez complet de l'utilisation des fonctions de Green en matière condensée peut être trouvé dans la référence [169]. A $T = 0$ K on pose la fonction de Green à un électron (on parle aussi de propagateurs) $G(\mathbf{k}, t)$:

$$G(\mathbf{k}, t) = -i \langle \psi_0 | T c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^\dagger(0) | \psi_0 \rangle \quad (2.53)$$

où T est un opérateur qui ordonne dans le temps le produit. Dans notre cas, nous souhaitons travailler à température finie. Pour cela il est commode (mathématiquement) de travailler en temps (fréquence) imaginaire afin de ramener tous les pôles de la fonction de Green sur l'axe réel. Nous posons la fonction de Green à température finie :

$$\mathcal{G}(k, \tau - \tau') = -\frac{\text{Tr}[e^{-\beta H} T c_{\mathbf{k}}(\tau) c_{\mathbf{k}}^\dagger(\tau')]}{\text{Tr}e^{-\beta H}} \quad (2.54)$$

La décomposition de Fourier de \mathcal{G} se fait sur les fréquences de Matsubara ω_n (on parle de fonction de Green de Matsubara) :

$$\mathcal{G}(k, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega_n \tau} \mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) \quad (2.55)$$

et

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau \mathcal{G}(\mathbf{k}, \tau) e^{i\omega_n \tau} \quad (2.56)$$

La fréquence de Matsubara ω_n s'écrit, pour des fermions :

$$\omega_n = \frac{(2n+1)\pi}{\beta} \quad (2.57)$$

avec n entier. La fonction de Green de Matsubara admet une décomposition sur le spectre des états propres du système à travers la fonction spectrale $A(\mathbf{k}, \omega)$:

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{A(\mathbf{k}, \omega')}{i\omega_n - \omega'} \quad (2.58)$$

Si nous prenons pour exemple des électrons libres, la fonction de Green de Matsubara s'écrit :

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (2.59)$$

La fonction spectrale est dans ce cas une fonction δ de Dirac :

$$A(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi\delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (2.60)$$

Pour des électrons en interactions (interactions électrons-électrons, électron-phonons etc...) on peut inclure l'effet des interactions grâce à l'équation de Dyson qui introduit la notion de self-énergie Σ :

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)} \quad (2.61)$$

La partie réelle de la self-énergie décale l'énergie d'excitation de la quasiparticule, cet effet peut être incorporé à travers une renormalisation de la masse de l'électron libre (« masse effective »). La partie imaginaire, quant à elle, donne un temps de vie fini à l'excitation, elle est liée au taux de relaxation de la quasiparticule. L'effet de la self-énergie est plus

intuitif sur la fonction spectrale, en effet celle-ci acquiert une largeur finie et prend la forme d'une Lorentzienne centrée sur $\epsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(\mathbf{k}, \omega)$ et de largeur à mi-hauteur $\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)$.

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{-2\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma'(\mathbf{k}, \omega))^2 + \Sigma''^2} \quad (2.62)$$

Il nous reste maintenant à relier les fonctions de Green à un électron à la fonction réponse Raman introduite au paragraphe précédent. Pour cela on définit la fonction réponse de Matsubara $\chi_{\gamma\gamma}^{Mat}$:

$$\chi_{\gamma\gamma}^{Mat}(\mathbf{q}, t) = -\langle T\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}(t)\tilde{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \quad (2.63)$$

$$\chi_{\gamma\gamma}^{Mat}(\mathbf{q}, i\omega_n) = \int_0^\beta dt e^{i\omega_n t} \chi_{\gamma\gamma}^{Mat}(\mathbf{q}, t) \quad (2.64)$$

Elle est reliée à la fonction réponse Raman par prolongement analytique :

$$\chi_{\gamma\gamma}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{\gamma\gamma}^{Mat}(\mathbf{q}, i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta) \quad (2.65)$$

La fonction réponse de Matsubara peut s'écrire en fonction des fonctions de Green à un électron. Pour cela il faut utiliser le théorème de Wick [169] qui permet de transformer le produit de 4 opérateurs c et c^\dagger de l'expression 2.63 en somme de produit de couples cc^\dagger . Si on ne retient que les termes qui sont non-nuls, on obtient l'expression suivante de la fonction réponse de Matsubara (où nous avons utilisé la décomposition de Fourier 2.55) :

$$\chi_{\gamma\gamma}^{Mat}(\mathbf{q}, i\omega_n) = \frac{1}{\beta} \sum_{\nu_n, \mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 \mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n + i\nu_n) \mathcal{G}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\nu_n) \quad (2.66)$$

La fonction réponse Raman se déduit par simple prolongement analytique (2.65). Diagrammatiquement c'est la « bulle » de polarisation classique pour les fonctions réponse avec comme vertex $\gamma_{\mathbf{k}}$ et comme lignes de propagateurs, $\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n + i\nu_n)$ pour l'électron et $\mathcal{G}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\nu_n)$ pour le trou (voir figure 2.5)¹⁴. Nous allons maintenant utiliser ces outils pour calculer la réponse Raman électronique dans un métal normal et dans un supraconducteur.

2.2 Diffusion Raman électronique dans les métaux normaux

Dans un métal normal, la diffusion Raman électronique résulte de la création de paires électrons-trou près de la surface de Fermi. Dans cette partie nous allons traiter la fonction réponse Raman dans quelques cas simples.

¹⁴Dans l'expression 2.66, on notera que si les fréquences internes $i\nu_n$ sont des fréquences électroniques (donc de fermions, voir 2.57), $i\omega_n$ est en revanche une fréquence de photons (donc de bosons). Dans le cas des bosons la fréquence de Matsubara $i\omega_n$ s'écrit :

$$\omega_n = \frac{2n\pi}{\beta} \quad (2.67)$$

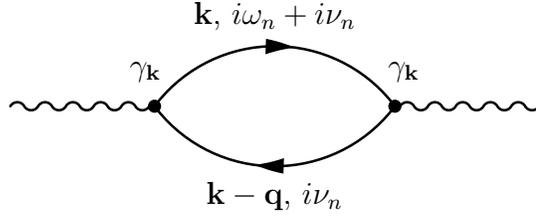


FIG. 2.5 – Bulle de polarisation Raman

2.2.1 Gaz d'électrons sans interaction

Nous allons commencer par calculer la réponse Raman électronique dans le cas le plus simple : le gaz d'électrons sans interactions. Ceci est fait simplement en calculant l'expression 2.66 avec des fonctions de Green d'électrons libres. Si on effectue la somme sur les fréquences puis la tranformation $i\omega_n = \omega + i\delta$, la partie imaginaire de la réponse Raman s'écrit simplement :

$$\chi''_{\gamma\gamma}(\omega, \mathbf{q}) = -\pi \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 (f(\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}})) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \omega) \quad (2.68)$$

f est la fonction de Fermi-Dirac. Le vecteur d'onde transféré \mathbf{q} étant faible devant \mathbf{k}_F , la fréquence Raman à laquelle on observe une réponse finie est bornée : $\omega_{max} = qv_F$. Etant donnée la faiblesse de q (environ 10^5 cm^{-1}) la réponse Raman électronique d'un gaz d'électrons libres est confinée aux très basses énergies en raison de la limitation de l'espace des phases disponible (voir figure 2.7)¹⁵. Pour les cuprates, si on pose $k_F = 10^7 \text{ cm}^{-1}$, on trouve que la réponse Raman est limitée aux nombres d'onde inférieurs à 50 cm^{-1} . Expérimentalement, le spectre Raman des excitations élémentaires d'un gaz d'électrons quasi-libres, avec la coupure à qv_F , a été observé pour la première fois dans les semiconducteurs dopés (GaAs, InP et CdTe) par Mooradian [182].

2.2.2 Taux de diffusion. Modèle de Drude

Dans les métaux normaux, on est souvent loin du régime ballistique décrit précédemment. Il faut prendre en compte le temps de vie fini des excitations électroniques. Nous n'avons plus des électrons libres mais des quasiparticules : c'est l'essence même du concept de liquide de Fermi. Ceci peut être pris en compte par un simple modèle de Drude avec un temps de vie τ et une masse effective m^* . Dans le langage de la physique à N corps ceci est équivalent à la self-énergie introduite précédemment où la partie Σ'' est reliée à τ et Σ' à la renormalisation de la masse ou m^* . Le calcul de la fonction réponse Raman se fait en utilisant l'expression 2.61 dans 2.66. Si on utilise la représentation spectrale 2.58 pour chacune des deux fonctions de Green, on a alors dans la limite $q = 0$:

$$\chi^{mat}(\omega, \mathbf{q} = 0) = \frac{1}{\beta 4\pi^2} \sum_{i\nu_n, \mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 \int d\omega' d\omega'' A(\mathbf{k}, \omega') A(\mathbf{k}, \omega'') \frac{1}{i\nu_n - \omega'} \frac{1}{i\nu_n + i\omega_n - \omega''} \quad (2.69)$$

¹⁵De fait, à la limite uniforme, $\mathbf{q} = 0$, la réponse Raman est identiquement nulle.

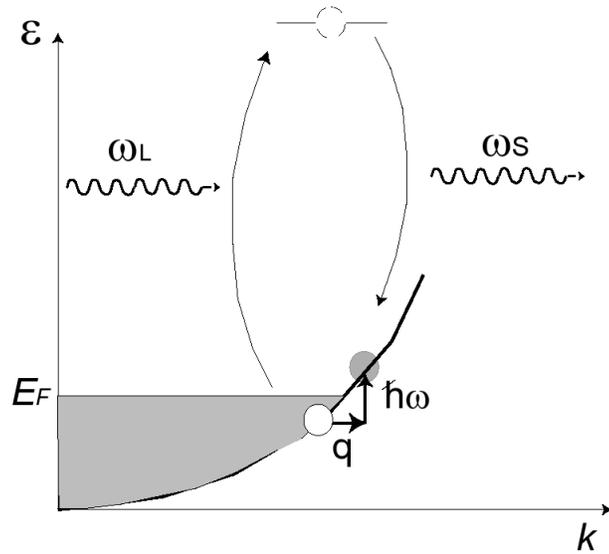


FIG. 2.6 – Diffusion Raman électronique dans un métal avec la création de paires électron-trou d'énergie $\hbar\omega$ et de vecteur d'onde q .

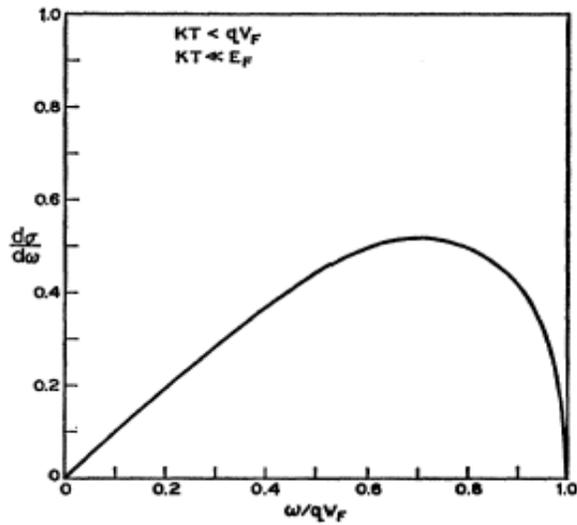


FIG. 2.7 – Section efficace Raman d'un gaz d'électrons libres calculée par Platzman [205] pour $kT \ll qv_F$ (dans cette limite la section efficace Raman et la réponse Raman sont identiques à une constante près (voir équation 2.50)).

où $A(\mathbf{k}, \omega)$ est donné par l'expression générale 2.62. La sommation sur les fréquences se fait à l'aide des règles habituelles [169] et nous avons :

$$\chi^{mat}(\omega, \mathbf{q} = 0) = \frac{1}{4\pi^2} \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 \int d\omega' d\omega'' A(\mathbf{k}, \omega') A(\mathbf{k}, \omega'') (f(\omega') - f(\omega'')) \frac{1}{i\omega_n + \omega' - \omega''} \quad (2.70)$$

Nous pouvons maintenant faire le prolongement analytique 2.65 et prendre la partie imaginaire pour obtenir la partie imaginaire de la réponse Raman :

$$\chi''_{\gamma\gamma}(\omega, \mathbf{q} = 0) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 \int d\omega' A(\omega' + \omega, \mathbf{k}) A(\omega', \mathbf{k}) (f(\omega') - f(\omega' + \omega)) \quad (2.71)$$

Zawadowski et Cardona [295] ont calculé cette expression générale dans le cas d'une diffusion sur des impuretés aux potentiels isotropes. Dans ce cas simple, la self-énergie est indépendante de ω . Si nous développons le vertex Raman en harmoniques de la surface de Fermi (2.34), nous pouvons remplacer la somme sur \mathbf{k} par une intégrale, $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow N_F \int d\epsilon_{\mathbf{k}} d\Omega^{16}$. Dans ce cas nous avons la réponse Raman dans la symétrie μ qui s'écrit [216, 94, 295, 150] :

$$\chi''_{\gamma_L \gamma_L}(\omega, \mathbf{q} = 0) = 2N_F |\gamma_L^\mu|^2 \frac{\omega \Sigma''}{\omega^2 + 4\Sigma''^2} \quad (2.72)$$

où N_F est la densité d'états au niveau de Fermi¹⁷. Nous avons négligé l'effet de Σ' qui se contente de déplacer le potentiel chimique. Le résultat est une Lorentzienne centrée sur $2\Sigma''$ qui est relié à l'inverse du temps de vie statique τ_0 ou au taux de relaxation statique Γ_0 ¹⁸ (voir la figure 2.8) :

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{\Gamma_0}{\hbar} = 2\Sigma'' \quad (2.73)$$

L'expression obtenue pour la réponse Raman est très analogue à celle du modèle de Drude pour la conductivité. Dans ce modèle de Drude l'intensité Raman est finie même dans la limite $q = 0$. Si $\frac{1}{\tau_0} \gg q.v_F$ alors la réponse Raman électronique du métal est dominée par la réponse relaxationnelle que nous venons de décrire. On peut relier la pente à l'origine de la réponse Raman au taux de relaxation statique Γ_0 , en effet :

$$\frac{d\chi''}{d\omega}(\omega \rightarrow 0) = N_F |\gamma^\mu|^2 \frac{1}{\tau_0} = \frac{N_F |\gamma^\mu|^2}{\hbar} \Gamma_0 \quad (2.74)$$

La pente à l'origine de la réponse Raman est proportionnelle au temps de vie (ou inversement proportionnelle au taux de relaxation) dans la symétrie correspondante. A haute énergie, $\omega \gg \Sigma''$, la réponse Raman devient négligeable. L'expression 2.72 peut être appliquée à des self-énergies dépendant de \mathbf{k} . Dans ce cas on a accès au taux de relaxation qui

¹⁶Cette approximation est bonne si la densité d'état varie peu près du niveau de Fermi.

¹⁷Une expression similaire a été dérivée dans le cas des semiconducteurs par Ipatova et al.[130]

¹⁸Si on prend en compte les corrections de vertex, la partie imaginaire de la self-énergie Σ'' dans l'expression de la réponse Raman n'est pas rigoureusement la même que celle dans l'expression de la fonction spectrale $A(\mathbf{k}, \omega)$ [295]. De fait on a affaire à un temps de vie Raman.

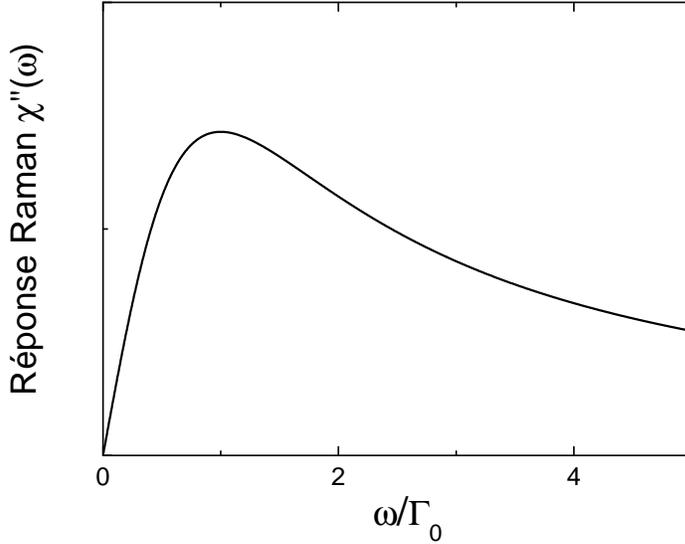


FIG. 2.8 – Réponse Raman déterminée à partir de l'expression 2.72 avec un taux de relaxation constant Γ_0 .

dépend de la symétrie μ : Γ_0^μ . Dans des approches phénoménologiques, on peut étendre ce résultat à des self-énergies qui dépendent de la fréquence : $\Sigma''(\omega) = \beta\omega^2$ pour des interactions électrons-électrons dans un liquide de Fermi par exemple, ou approche de liquide de Fermi marginal avec $\Sigma''(\omega) = \alpha\omega$. D'une manière générale, la réponse à basse fréquence ($\omega < \Sigma''(\omega = 0)$) est peu affectée par ces dépendances en fréquence mais en revanche, la réponse est très affectée aux plus hautes fréquences ($\omega > \Sigma''(\omega = 0)$). Dans le cas d'un liquide de Fermi marginal, on a une réponse Raman finie et constante pour $\omega \gg \Sigma''(\omega = 0)$. Nous reviendrons au cas des cuprates à cet égard plus loin.

2.2.3 Ecrantage coulombien

Un effet important, que nous avons négligé jusque-là, est celui de l'interaction coulombienne qui va considérablement écranter la réponse longitudinale (et donc la réponse Raman) du gaz d'électrons à basse énergie. Le traitement de l'écrantage coulombien de la réponse Raman est classique : c'est la fameuse approche RPA (Random Phase Approximation) de Bohm et Pines [45, 204]. Microscopiquement le champ électromagnétique incident induit des fluctuations de la densité électronique de vecteur d'onde \mathbf{q} via la création de paires électrons-trous, ces fluctuations de la charge sont à leur tour écrantées par le mouvement collectif des électrons qui les compense (on parle d'écrantage dynamique)¹⁹. Les deux processus sont intimement liés car ils impliquent tous les deux la réponse densité-densité (mais avec des vertex différents) du gaz d'électrons. Le traitement doit donc être auto-cohérent, ce qui est fait explicitement dans la méthode RPA. La prise en compte de l'écrantage coulombien dans le calcul de la réponse Raman est représentée diagrammatiquement figure 2.9. Nous avons :

$$\chi_{RPA}(\omega, \mathbf{q}) = \chi_{\gamma\gamma}^0 + \frac{V_{\mathbf{q}}\chi_{\gamma 1}^0\chi_{1\gamma}^0}{1 - V_{\mathbf{q}}\chi_{11}^0} \quad (2.75)$$

¹⁹La réponse transverse en revanche n'est pas affectée puisqu'elle ne crée pas de fluctuations nettes de la densité électronique.

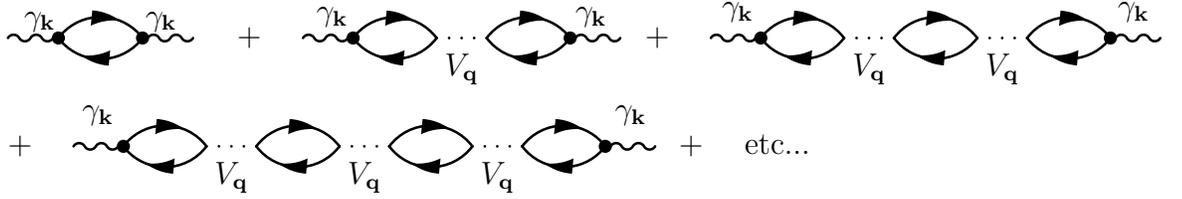


FIG. 2.9 – Diagrammes contribuant à l'écrantage dans l'approche RPA.

où on a :

$$V_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (2.76)$$

La méthode RPA ne prend en compte qu'une certaine catégorie de termes. Etant donné que V_q diverge quand $q \rightarrow 0$ (limite uniforme), ces termes dominent les autres contributions (de forme générale $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$) aux petits q . C'est bien notre cas pour la sonde Raman et il est donc raisonnable, en première approximation, de ne considérer que ces termes. A la limite uniforme, $\mathbf{q} \rightarrow 0$, la réponse Raman écrantée s'écrit :

$$\chi_{RPA}(\omega, \mathbf{q} = 0) = \chi_{\gamma\gamma}^0 - \frac{\chi_{\gamma 1}^0 \chi_{1\gamma}^0}{\chi_{11}^0} \quad (2.77)$$

Une des conséquences de la prise en compte de l'écrantage coulombien est que, dans la limite uniforme ($\mathbf{q} \rightarrow 0$), les fluctuations isotropes de densité électronique (i.e. le vertex Raman $\gamma_{\mathbf{k}} = \text{constante}$) sont complètement écrantées. Dans le cadre de l'approximation de la masse effective du vertex couramment utilisée pour les semiconducteurs, ceci revient à dire que la diffusion Raman intrabande pour des bandes paraboliques est totalement écrantée. Dans le cas des cuprates ceci implique que le terme constant ($L = 0$) du vertex Raman en symétrie A_{1g} des expansions en harmonique (voir expression 2.37 et 2.40) est totalement écranté et ne contribue pas à la réponse Raman en $q \rightarrow 0$.

2.3 Diffusion Raman électronique dans un supraconducteur BCS

Dans l'état supraconducteur les électrons s'apparient et un gap s'ouvre dans le spectre des excitations électroniques élémentaires. Un nouveau canal s'ouvre alors pour la diffusion Raman électronique, la création de quasiparticules excitées hors du condensat supraconducteur. Historiquement le premier traitement de la réponse Raman dans un supraconducteur est dû à Abrikosov et Falkovskii [1]. Ce travail a été prolongé dans les années 70 entre autres par Abrikosov et Genkin [2], Tilley [255], Cuden [68] et au début des années 80 par Klein et Dierker [145]. Nous allons adopter une vision minimale de la théorie BCS : l'existence d'un gap supraconducteur lié à l'appariement des électrons en paires de Cooper, sans préjuger de la nature de l'interaction responsable de la supraconductivité. Nous considérons l'Hamiltonien BCS [231] :

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}, s} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}', \uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}', \downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}, \downarrow} c_{\mathbf{k}, \uparrow} \quad (2.78)$$

Le deuxième terme est un nouveau terme qui décrit l'interaction $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ entre deux électrons de vecteurs d'onde et de spins (\uparrow et \downarrow) opposés.

2.3.1 Réponse nue

Pour calculer la réponse Raman, nous partons de son expression générale 2.51 en fonction de l'opérateur densité effective $\tilde{\rho}_{\mathbf{q}}$ 2.25. Comme précédemment nous utilisons le théorème de Wick qui nous permet de traiter le produit de 4 opérateurs de fermions c et c^\dagger en une somme de produits de deux opérateurs de fermions. Précédemment nous n'avons conservé que les termes en cc^\dagger pour obtenir l'expression 2.66 en fonction des fonctions de Green à une particule. Dans le cas de l'Hamiltonien BCS, l'état fondamental ne conserve pas le nombre de particules et certains produits cc et $c^\dagger c^\dagger$ donnent des contributions non nulles. Nous posons les fonctions de Green normale et anormale, respectivement \mathcal{G} et \mathcal{F} . La définition de la fonction de Green normale est en tout point analogue à celle que nous avons défini en 2.54 :

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, t) = -\langle T c_{\mathbf{k},\sigma}(t) c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger(0) \rangle_T \quad (2.79)$$

où $\langle \dots \rangle_T$ est la moyenne thermique et nous avons explicité l'indice de spin σ . Les fonctions \mathcal{F} et \mathcal{F}^\dagger , en revanche, sont nouvelles. Elles ont été introduites par Gorkov et font intervenir les produits cc et $c^\dagger c^\dagger$:

$$\mathcal{F}(\mathbf{k}, t) = \langle T c_{-\mathbf{k},\downarrow}(t) c_{\mathbf{k},\uparrow}(0) \rangle_T \quad (2.80)$$

$$\mathcal{F}^\dagger(\mathbf{k}, t) = \langle T c_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger(t) c_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger(0) \rangle_T \quad (2.81)$$

Les décompositions de Fourier de chacune de ces fonctions de Green sont identiques à celles introduites précédemment (voir 2.55). Les fonctions de Green normales et anormales, $\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n)$ et $\mathcal{F}(\mathbf{k}, i\omega_n)$, s'écrivent explicitement en fonction du gap supraconducteur $\Delta_{\mathbf{k}}$ (pour un développement détaillé des fonctions \mathcal{G} et \mathcal{F} à partir de la théorie BCS voir la référence [169]) :

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) = -\frac{i\omega_n + \epsilon_{\mathbf{k}}}{\omega_n^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2} \quad (2.82)$$

$$\mathcal{F}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \mathcal{F}^\dagger(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\omega_n^2 + \epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2} \quad (2.83)$$

Nous pouvons exprimer $\chi_{\gamma\gamma}^{Mat}(\mathbf{q}, i\omega_n)$ (voir 2.63 et 2.64) en fonction de \mathcal{G} et \mathcal{F} et nous avons :

$$\chi_{\gamma\gamma}^{Mat}(\mathbf{q}, i\omega_n) = \frac{2}{\beta} \sum_{\nu_n, \mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 [\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\nu_n + i\omega_n) \mathcal{G}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\nu_n) - \mathcal{F}^\dagger(\mathbf{k}, i\nu_n + i\omega_n) \mathcal{F}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\nu_n)] \quad (2.84)$$

La sommation sur les fréquences internes ν_n donne :

$$\begin{aligned} \chi_{\gamma\gamma}^{Mat}(\mathbf{q}, i\omega_n) = & 2 \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 ([1 - f(E_{\mathbf{k}}) - f(E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})] \left(\frac{v_{\mathbf{k}}^2 u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2 + u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{i\omega_n - E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} \right. \\ & - \frac{u_{\mathbf{k}}^2 v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2 + u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{i\omega_n + E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} \Big) + [f(E_{\mathbf{k}}) - f(E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})] \left(\frac{u_{\mathbf{k}}^2 u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2 - u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{i\omega_n + E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} \right. \\ & \left. \left. - \frac{u_{\mathbf{k}}^2 u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2 - v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{i\omega_n - E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} \right) \right) \quad (2.85) \end{aligned}$$

où u_k et v_k sont les facteurs de cohérence BCS et $E_{\mathbf{k}}$ l'énergie d'une quasiparticule BCS [231] :

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \quad (2.86)$$

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \quad (2.87)$$

$$u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \quad (2.88)$$

$$E_{\mathbf{k}} = (\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.89)$$

L'expression 2.85 est la forme générale de la fonction réponse de Matsubara dans l'état supraconducteur BCS à toutes températures. Avant de procéder à l'étape suivante, nous faisons remarquer que le vecteur d'onde transféré \mathbf{q} est petit devant l'inverse de la longueur de cohérence ξ pour les cuprates. En effet nous avons $\xi = \frac{\hbar v_F}{2\Delta_{\mathbf{k}}} \sim 20 \text{ \AA}$ et donc $q\xi \sim 10^{-2}$. La réponse Raman 2.85 s'écrit dans la limite $q = 0^{20}$:

$$\chi_{\gamma\gamma}^{Mat}(\mathbf{q} = 0, i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 th \left(\frac{E_{\mathbf{k}}}{2T} \right) \frac{|\Delta_{\mathbf{k}}|^2}{E_{\mathbf{k}}^2} \left(\frac{1}{i\omega_n - 2E_{\mathbf{k}}} - \frac{1}{i\omega_n + 2E_{\mathbf{k}}} \right) \quad (2.90)$$

Pour obtenir la fonction réponse Raman il nous faut effectuer le prolongement analytique classique $i\omega_n \rightarrow \omega_n + i\delta$. L'intensité Raman diffusée est reliée à la partie imaginaire de la réponse Raman à $q = 0$ et on a pour $\omega > 0$ (processus Stokes) :

$$\chi''^0(\omega, q = 0) = \pi \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_{\mathbf{k}}|^2 th \left(\frac{E_{\mathbf{k}}}{2T} \right) \frac{|\Delta_{\mathbf{k}}|^2}{E_{\mathbf{k}}^2} \delta(\omega - 2E_{\mathbf{k}}) \quad (2.91)$$

La somme sur les k peut être transformée en intégrale qui doit ensuite être évaluée numériquement sur toute la zone de Brillouin en utilisant comme vertex les harmoniques de la zone de Brillouin introduite précédemment, ou l'approximation de la masse effective [52]. Une approche plus simple consiste à restreindre l'intégration à la surface de Fermi en notant que c'est seulement cette région de l'espace k qui donnera des contributions significatives dans l'expression 2.91. Cette approximation est justifiée si $\Delta_{\mathbf{k}} \ll E_F$, ce

²⁰Il faut noter que dans le cas des supraconducteurs conventionnels, la longueur de cohérence est plus grande et $q\xi \sim 1$. On doit donc a priori prendre en compte la contribution des excitations à \mathbf{q} fini [1, 145].

qui est à priori raisonnable dans le cas des cuprates optimalement dopés au moins. Dans ce cas on a [145, 79] :

$$\chi''^0(\omega, q = 0) = \frac{\pi N_F}{\omega} \text{th} \left(\frac{\omega}{4T} \right) \text{Re} \left\langle \frac{|\gamma_k|^2 |\Delta_k|^2}{\sqrt{\omega^2 - 4|\Delta_k|^2}} \right\rangle \quad (2.92)$$

où $\langle \dots \rangle$ est une intégrale restreinte à la surface de Fermi :

$$\langle A(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \frac{\int d^2k \delta(E_F - \epsilon_{\mathbf{k}}) A(\mathbf{k}, \omega)}{\int d^2k \delta(E_F - \epsilon_{\mathbf{k}})} \quad (2.93)$$

Avant d'évaluer cette expression à l'aide des harmoniques de la surface de Fermi, il est utile de s'attarder sur la forme de la réponse Raman dans l'état supraconducteur BCS. Il est important de noter que contrairement au cas de l'état métallique, la réponse Raman BCS « propre » (c'est à dire sans processus de relaxation explicites) est finie même dans la limite $q = 0$. Ceci est dû au fait que dans l'état supraconducteur il est possible de créer deux quasiparticules BCS (on brise une paire de Cooper) sans transfert de vecteur d'onde. Chaque quasiparticule possède une énergie $E_{\mathbf{k}}$ et si le gap est isotrope, $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$, la réponse Raman possède un pic en 2Δ . Le point crucial dans l'expression 2.93 est qu'elle fait apparaître le couplage entre la dépendance angulaire du vertex et celle du gap le long de la surface de Fermi. Comme la dépendance angulaire du vertex dépend de la symétrie sélectionnée, B_{1g} , B_{2g} ou A_{1g} suivant la configuration de polarisations, l'analyse de la réponse Raman permet de remonter à la symétrie du gap lui-même (ou plus exactement à son anisotropie car nous sommes sensibles à son amplitude uniquement). Plus loin, nous allons évaluer cette expression pour différentes symétries du gap et dans différentes symétries du vertex Raman. Avant cela nous devons considérer une correction importante à cette réponse nue.

2.3.2 Invariance de jauge

Cette partie traite d'un sujet un peu technique mais pourtant, elle est cruciale pour la compréhension de la réponse Raman dans l'état supraconducteur. Jusqu'ici nous avons négligé toutes les interactions entre les quasiparticules excitées hors du condensat supraconducteur. L'expression 2.92 donne donc la réponse Raman nue du condensat supraconducteur. Si la réponse nue est le plus souvent suffisante dans le cas du calcul de la réponse transverse (i.e. la conductivité optique par exemple), pour la réponse longitudinale (notre cas), en revanche, il est nécessaire d'aller plus loin. On peut montrer que la réponse ainsi calculée n'est pas invariante par transformation de jauge. Une discussion détaillée de ce problème peut être trouvée dans le livre de Schrieffer qui montre notamment que l'invariance de jauge est équivalente à la conservation du nombre de particules dans le système [231]. Il s'agit là d'un vieux problème qui date du début des années 60, peu après l'émergence de la théorie BCS. Afin d'obtenir une réponse invariante par transformation de jauge (et qui respecte donc la conservation du nombre de particules), il faut prendre en compte dans le calcul de la réponse Raman l'interaction résiduelle $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ qui est responsable de la supraconductivité²¹. Si on prend en compte cette interaction résiduelle

²¹Dans cette approche l'interaction $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ est reliée au gap supraconducteur via l'équation du gap BCS et possède donc la même symétrie. L'inclusion dans l'interaction résiduelle de termes de symétrie

entre les quasiparticules excitées, alors la réponse longitudinale possède un pôle qui est le mode de Goldstone associé à la brisure de la symétrie par transformation de jauge de l'état fondamental BCS²². Physiquement, ce mode collectif peut être décrit comme une oscillation macroscopique de la phase du gap supraconducteur $\Delta_{\mathbf{k}}$ [11]. La prise en compte de ce mode collectif dans la réponse Raman a été effectuée par Klein et Dierker dans le cas d'un gap isotrope [145] et généralisée à des gaps de symétries arbitraires par Devereaux et Einzel [79]. Dans la limite uniforme $q = 0$, la réponse Raman corrigée s'écrit alors [145, 79] :

$$\chi(\omega, q = 0) = \chi_{\gamma\gamma}^0 - \frac{\chi_{\gamma 1}^0 \chi_{1\gamma}^0}{\chi_{11}^0} \quad (2.94)$$

La fonction réponse χ^0 se déduit du prolongement analytique de l'expression 2.90 calculée avec les bons vertex : $|\gamma|^2$ pour $\chi_{\gamma\gamma}^0$, γ pour $\chi_{1\gamma}^0$ et 1 pour χ_{11}^0 . Le deuxième terme de cette expression est appelé « backflow » par analogie avec ce qui se passe dans l'hélium superfluide. Nous notons que cette expression est la même que celle qu'on a obtenue quand on a pris en compte l'écrantage coulombien dans le cadre RPA. De fait, dans la limite uniforme $q = 0$, (qui est celle qui nous intéresse dans le cas des cuprates), les prises en compte du mode de Goldstone et de l'écrantage coulombien sont strictement équivalentes [145]. Ainsi la réponse de l'expression 2.94 n'est pas modifiée par l'interaction coulombienne. C'est pourquoi on appelle parfois dans la littérature le deuxième terme de l'expression 2.94 le terme d'écrantage. Pour $q = 0$, le backflow et l'écrantage coulombien sont strictement équivalents. En revanche, il est important de noter que tel n'est pas le cas pour $q \neq 0$ où le backflow et l'écrantage donnent des contributions différentes à la réponse Raman. Dans ce cas, l'effet de l'écrantage coulombien est essentiellement de déplacer le mode de Goldstone des basses énergies vers la fréquence plasma. Pour plus de détails sur cet aspect, le lecteur pourra se référer aux références [145, 79] où le cas général $q \neq 0$ est traité par deux approches différentes, les fonctions de Green et l'équation de Boltzmann. Comme nous l'avons déjà souligné pour le cas de l'écrantage coulombien de la réponse Raman d'un métal, l'effet du terme de backflow de l'expression 2.94 est de totalement supprimer la réponse Raman provenant de la composante isotrope du vertex Raman :

$$\chi''_{\gamma\gamma}(\omega, \mathbf{q} = 0) = 0 \quad (2.95)$$

si

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \gamma_{L=0} = \text{constante} \quad (2.96)$$

différente (ou d'harmoniques d'ordre supérieure) donne des modes collectifs additionnels comme des excitons par exemple. Pour plus de détail sur l'influence de tous ces modes collectifs sur la réponse Raman voir [180].

²²Ce mode de jauge est également connu sous le nom de mode d'Anderson-Bogoliubov [15, 16, 43, 44]. Dans un système de particules neutres comme l'hélium liquide, ce mode est à très basse fréquence et possède une dispersion linéaire en q . Dans un système de particules chargées le mode collectif est déplacé jusqu'à la fréquence Plasma.

2.4 Diffusion Raman électronique dans les cuprates

Pour le groupe ponctuel D_{4h} (tétraogonal), l'amplitude du vertex Raman en symétrie B_{1g} est maximum en $k_{x,y} = 0$ (le long des axes de la zone de Brillouin) et s'annule pour $k_x = k_y$ (diagonales de la zone de Brillouin) alors que la situation est opposée pour la symétrie B_{2g} . Ces deux symétries sont donc sensibles à des parties différentes de la surface de Fermi. Ceci a déjà été illustré schématiquement sur la figure 2.4 dans le cas de la surface de Fermi des cuprates. Dans cette thèse, cette capacité de la diffusion Raman à sonder les excitations électroniques dans ces deux directions sera mise à profit à la fois dans l'état normal et dans l'état supraconducteur.

2.4.1 L'état normal

Le modèle de Drude que nous avons présenté précédemment prévoit, dans le régime où le taux de relaxation Γ est supérieur à qv_F ($\Gamma \gg qv_F$), une réponse en forme de Lorentzienne centrée sur Γ et tendant vers 0 à haute énergie (voir la figure 2.8). La situation expérimentale dans l'état normal (métallique) des cuprates est très différente. Les spectres montrent un large continuum s'étendant jusqu'à de très hautes énergies ($\omega > 3000 \text{ cm}^{-1}$) dans tous les cuprates et dans toutes les symétries. Les figures 2.10 illustrent ce fait dans l'état normal de Y-123 et Hg-1223 en symétrie B_{2g} . La réponse Raman montre un continuum plat ou légèrement croissant vers les hautes énergies. Des indications montrent que ce continuum est essentiellement d'origine électronique, au moins aux fréquences inférieures à 1000 cm^{-1} . Parmi celles-ci, la plus convaincante est la redistribution de poids spectral observée quand on passe dans l'état supraconducteur (nous y reviendrons). A plus haute énergie la situation est plus incertaine. Dans le régime sousdopé de nombreux groupes ont montré que la réponse à haute énergie ($\omega \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) contient une composante magnétique (processus à 2 magnons) indiquant la persistance de fluctuations antiferromagnétiques dans la phase métallique de Y-123 et Bi-2212 [38, 36]. Récemment, les études se sont concentrées sur les comportements de ce continuum dans les symétries B_{1g} et B_{2g} qui sondent des régions complémentaires de la surface de Fermi (voir figure 2.4). Elles montrent le développement d'une très forte anisotropie du continuum Raman électronique et du taux de relaxation statique ($\Gamma_0^{B_{1g}} \gg \Gamma_0^{B_{2g}}$) dans le régime sousdopé du diagramme de phase [198, 268]. Le lien entre cette anisotropie et le phénomène de pseudo-gap (vu près des points $(\pi, 0)$ par ARPES par exemple) n'est pour l'instant pas clarifié. Un des problèmes de l'interprétation du continuum Raman dans l'état métallique des cuprates est que la contribution électronique à la diffusion Raman dans les « bons » métaux n'a pour l'instant jamais été observée²³. En conséquence, expérimentalement, on ne connaît pas la réponse Raman électronique d'un « bon » liquide de Fermi.

Métal corrélé

Le large continuum Raman « anormal » a été observé très tôt dans l'histoire des cuprates. Son origine microscopique n'est pas établie et il est communément classé dans

²³Dans les bons métaux le champ électromagnétique pénètre très peu ($\sim 100 \text{ \AA}$) dans le solide. Le volume sondé est donc trop faible pour qu'une réponse puisse être observée.

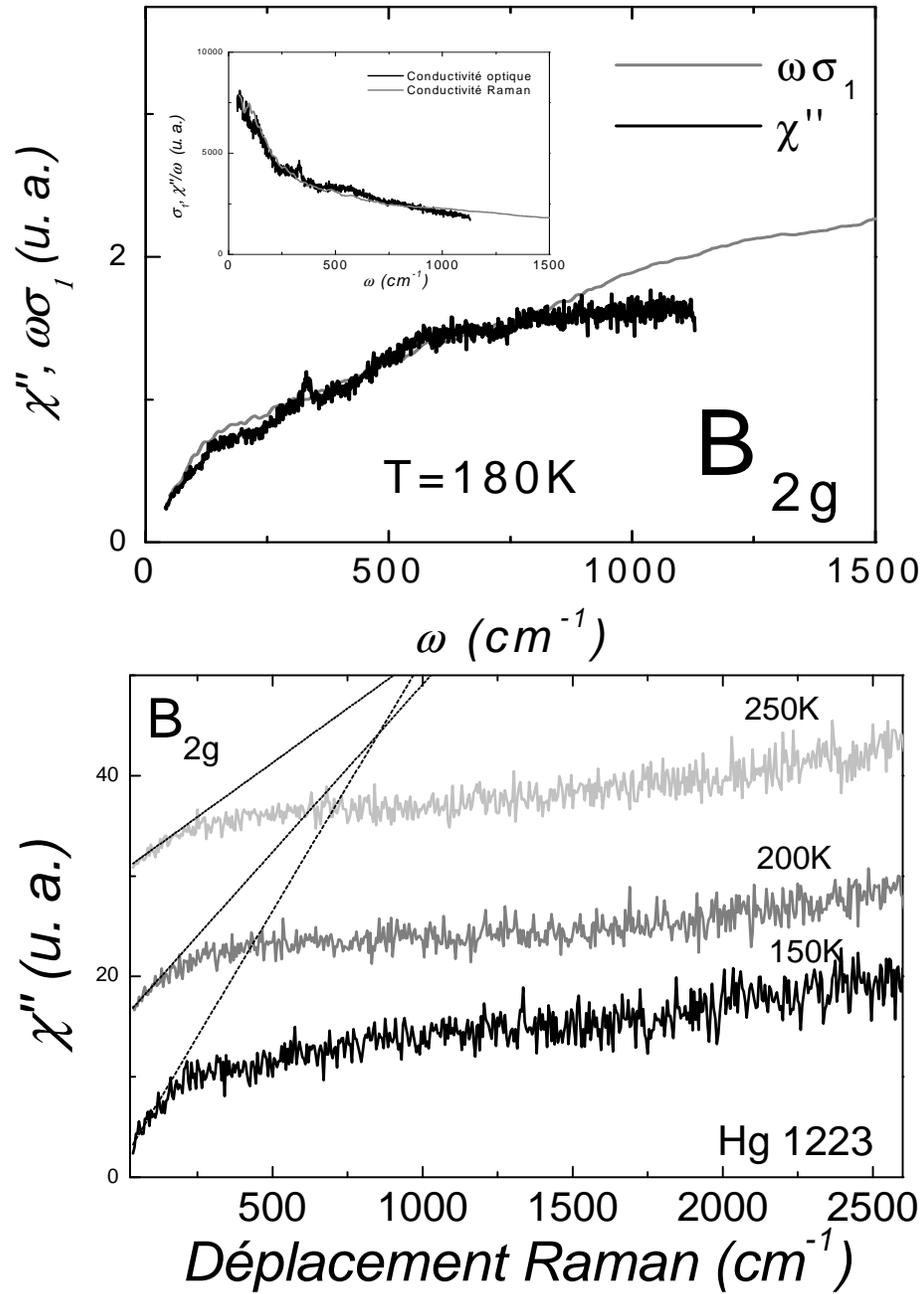


FIG. 2.10 – Continuum Raman électronique B_{2g} dans l'état normal de Y-123 ($T_c=92\text{ K}$, en haut) et Hg-1223 ($T_c=123\text{ K}$, en bas). Dans le cas de Y-123 le continuum est comparé à la conductivité optique d'une couche mince de Y-123 ($T_c=90\text{ K}$) [162] en utilisant la relation de Shastry et Shraiman 2.97 (en insert, l'opération inverse a été effectuée : la réponse Raman a été ramenée à une conductivité « Raman »). Les spectres de Hg-1223 à différentes températures ont été décalés d'une constante pour une plus grande clarté. Les pentes à l'origine sont inversement proportionnelles au taux de relaxation statique dans cette symétrie $\Gamma_0^{B_{2g}}$ (voir expression 2.74). Le taux de relaxation diminue quand la température baisse et montre donc un comportement de type métallique [107].

la catégorie « propriétés anormales de l'état normal des cuprates ». Le problème de la réponse Raman dans l'état normal à haute énergie est sans doute étroitement lié à l'allure anormale du pic de Drude observée en conductivité infrarouge que nous avons évoquée précédemment. Phénoménologiquement, ce continuum peut être expliqué si on prend un taux de relaxation dominé par un terme linéaire en fréquence : $\Gamma(\omega, T) = \text{Max}(\beta k_B T, \alpha \omega)$: c'est l'approche du liquide de Fermi marginal (MFL)[267]. Dans cette approche, les quasiparticules interagissent avec un spectre d'excitations bosoniques qui n'a pas d'énergie caractéristique autre que la température²⁴. Le taux de relaxation des quasiparticules a, dans ce cas, une variation linéaire en fréquence. Cette approche rend assez bien compte du continuum Raman approximativement constant à haute énergie²⁵. En effet, à haute énergie, si on reprend l'expression 2.72, on a $\chi''_{MFL}(\omega \rightarrow \infty) = \text{constante}$. En revanche, elle ne prédit aucune anisotropie du taux de relaxation. Une phénoménologie similaire peut être déduite du modèle du « Nested Fermi Liquid »[273] et aussi du liquide de Fermi presque antiferromagnétique de Pines [178, 81]²⁶.

Isolant de Mott dopé

La théorie de la diffusion Raman que nous avons présentée dans la section précédente suppose que les quasiparticules sont suffisamment bien définies pour que l'utilisation de la réponse de Drude Raman 2.72 ait un sens. Shastry et Shraiman ont proposé que le continuum Raman à haute énergie provient du fait que les cuprates sont des isolants de Mott dopés [234, 235]. Se basant sur le modèle de Hubbard ils ont montré que, dans un isolant de Mott dopé, la situation est différente de celle dans un métal normal : la diffusion Raman électronique résulte essentiellement de la partie incohérente de la fonction spectrale. La conservation du vecteur d'onde n'est plus respectée car le processus de diffusion Raman ne crée pas d'excitations particules-trous bien définies : par conséquent, la réponse Raman est finie même dans la limite $\mathbf{q} = 0$. Ils indiquent que dans ce cas, le continuum s'étend sur une gamme d'énergie de l'ordre de la largeur de bande ($t \sim 0.5 - 1 \text{ eV}$) et son intensité est proportionnelle au nombre de porteurs dopés dans le système. Cependant en raison de la difficulté de décrire l'état métallique à partir de la phase isolante, ils n'ont pu tirer aucune forme analytique de la diffusion Raman et leur argument reste pour l'essentiel qualitatif. De plus son applicabilité à fort dopage est très incertaine.

Lien entre la réponse Raman et la conductivité optique

Nous concluons cette section sur l'état normal des cuprates en mentionnant un lien entre la conductivité optique et la diffusion Raman. Les similarités entre la réponse anormale de la conductivité et de la réponse Raman ont amené Shastry et Shraiman [234] à proposer la pseudo-identité suivante :

$$\omega \sigma_1(\omega) \propto \chi''(\omega) \quad (2.97)$$

²⁴Dans le cas du couplage électron-phonon, l'énergie caractéristique est la fréquence de Debye.

²⁵L'allure anormale du pic de Drude a été également interprétée par un taux de relaxation dépendant linéairement de la fréquence.

²⁶Le modèle de Pines permet d'expliquer en partie l'anisotropie du taux de relaxation Raman en considérant l'interaction entre les quasiparticules et les fluctuations AF.

Originellement, cette identité a été proposée dans le cas du modèle de Hubbard, sur un réseau carré, avec des sauts aux premiers voisins uniquement et où les fonctions réponse sont calculées en négligeant les corrections de vertex. Récemment, il a été montré que cette relation est exacte dans la limite des dimensions infinies sur un réseau hypercubique pour la symétrie B_{1g} [102]²⁷. Dans cette limite, les corrections de vertex sont nulles dans les symétries B_{1g} et B_{2g} et la self-énergie ne dépend que de la fréquence ω [102, 103, 113]. Expérimentalement, cette identité semble approximativement vérifiée à basse fréquence pour les cuprates optimalement dopés. La situation dans les cuprates sousdopés est assez différente car les spectres Raman montrent une différence prononcée entre le continuum Raman dans différentes symétries. Dans ce cas la self-énergie dépend fortement de k et la relation 2.97 n'est à priori plus valable.

2.4.2 L'état supraconducteur

Un des apports majeurs de la diffusion Raman à l'étude des cuprates concerne l'étude de la symétrie du gap. Dans un premier temps, nous n'allons considérer que les symétries B_{1g} et B_{2g} où la situation est plus simple et nous traiterons ensuite du cas, plus complexe, de la symétrie A_{1g} .

La symétrie du gap

Dans les symétries B_{1g} et B_{2g} , l'évaluation de l'expression 2.94 est simplifiée par le fait que le deuxième terme ou terme de backflow est nul. Ceci est dû au fait que la fonction réponse $\chi_{1\gamma}^0$ est l'intégrale d'un produit de deux fonctions ; l'une, χ_{11}^0 possède la symétrie A_{1g} quelle que soit la symétrie du gap car elle implique la fonction $|\Delta_k|^2$, l'autre est le vertex Raman $\gamma_{\mathbf{k}}$ (voir 2.90). Par conséquent, en symétrie tétraogonale, le terme de backflow n'est non-nul que dans la symétrie A_{1g} . Dans les symétries B_{1g} et B_{2g} , le calcul de la partie imaginaire de la réponse Raman se réduit à l'évaluation numérique de 2.92. La réponse Raman dans ces deux symétries pour un gap de symétrie s isotrope et pour un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$ est montrée figure 2.11. Elle a été calculée en prenant, comme expression du vertex Raman, l'expansion en harmoniques de la surface de Fermi jusqu'à $L = 2$ et en intégrant le long de la surface de Fermi.

$$\gamma^{B_{1g}} = \cos 2\theta \quad (2.98)$$

$$\gamma^{B_{2g}} = \sin 2\theta \quad (2.99)$$

Pour un gap isotrope Δ_0 , la réponse est identique dans les deux symétries : elle est nulle pour des énergies inférieures à $2\Delta_0$ et diverge en $2\Delta_0$. Pour un gap de symétrie d avec $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta(\theta) = \Delta_0 \cos 2\theta$, la réponse est très différente dans les deux symétries. En B_{1g} , on sonde principalement la région où l'amplitude du gap est maximum (région antinodale) et la réponse diverge donc en $2\Delta_0$. En symétrie B_{2g} , en revanche, on sonde la région où le gap s'annule (région nodale), la réponse est beaucoup plus faible et possède un maximum très large situé en dessous de $2\Delta_0$. Beaucoup plus que la position exacte des maxima dans ces

²⁷Cette égalité n'est valable que dans le cas d'un vertex Raman non-résonant. L'extension de cette égalité peut être faite à la symétrie B_{2g} en incluant des termes de saut au deuxième voisin [103].

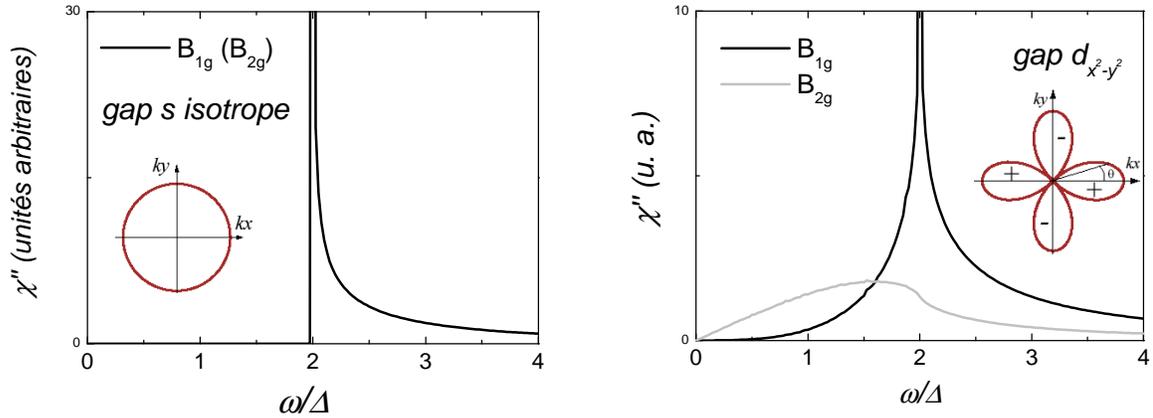


FIG. 2.11 – Spectres Raman théoriques évalués à partir de l’expression 2.92 en symétrie B_{1g} et B_{2g} . À gauche pour un gap de symétrie s isotrope, à droite pour un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$.

deux symétries, c’est le comportement de la réponse Raman à basse fréquence qui permet d’identifier la symétrie du gap. Ainsi, si pour un gap isotrope la réponse est nulle à basse énergie, la présence de noeuds dans le gap induit un comportement en lois de puissance de la réponse Raman à basse fréquence [80, 79]. Pour un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$, cette loi est cubique pour la symétrie B_{1g} et linéaire pour B_{2g} (voir figure 2.12)²⁸ Le comportement linéaire de la réponse en B_{2g} à basse énergie est une indication claire de la présence de noeuds dans le gap le long des diagonales de la zone de Brillouin ($k_x = k_y$), conformément à la symétrie $d_{x^2-y^2}$. À cet égard, l’analyse du comportement de la diffusion Raman aux basses fréquences est assez similaire à celles, en température, de la longueur de pénétration de London et de la conductivité thermique électronique. L’avantage de la diffusion Raman par rapport à ces techniques est de permettre l’analyse dans deux régions différentes de l’espace des k . En revanche, comme ces techniques, elle n’est pas sensible à la phase du gap car son expression ne dépend que de $|\Delta_{\mathbf{k}}|^2$. La figure 2.13 montre les spectres dans l’état supraconducteur d’un monocristal de Bi-2212 proche du dopage optimal ($T_c=90$ K) effectués par le groupe de R. Hackl [80, 79]. Ils montrent un comportement en accord avec un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$: les ajustements ont été effectués en utilisant l’expression 2.92 convoluée par une gaussienne pour simuler phénoménologiquement une distribution de gap et/ou l’effet du désordre²⁹. Les ajustements sont bons et montrent en particulier des lois cubiques et linéaires à basse fréquence en B_{1g} et B_{2g} . Des analyses similaires, basées sur le même modèle, ont été effectuées dans les composés $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Hg-1223) [222], La-214 [62] et Tl-2201 [111] proches du dopage optimal : elles sont toutes en accord avec un gap de symétrie d pour ces deux symétries. Les données dans les régimes

²⁸Des analyses similaires ont été effectuées en intégrant 2.92 sur toute la zone de Brillouin et en utilisant l’approximation de la masse effective pour le vertex Raman [246, 52, 82]. Les réponses à basse énergie sont similaires : lois cubiques/linéaires en B_{1g}/B_{2g} . Le pic en B_{1g} est également en $2\Delta_0$ mais le pic B_{2g} est généralement situé à plus basse énergie que dans l’approche simple avec les harmoniques de la surface de Fermi. Pour $\omega > 2\Delta_0$, les spectres théoriques en B_{1g} possèdent également un deuxième pic qui est le reflet de la singularité de Van Hove dans la densité d’état aux points $(\pi, 0)$.

²⁹L’effet du désordre peut être pris en compte de manière plus microscopique comme nous le verrons plus loin.

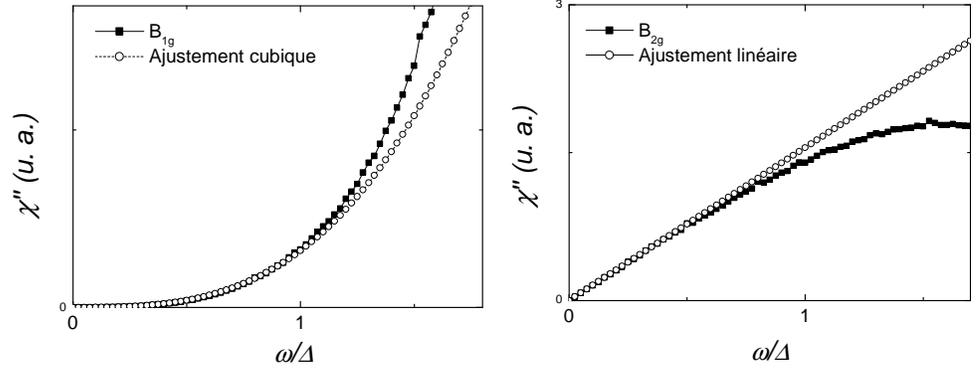


FIG. 2.12 – Comportements en loi de puissance de la réponse Raman théorique à basse énergie pour un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$. La réponse a été obtenue en intégrant numériquement l'expression 2.92 autour de la surface de Fermi avec comme vertex les harmoniques de la surface de Fermi. A basse énergie, les spectres ont une dépendance cubique en énergie pour B_{1g} et linéaire pour B_{2g} .

sousdopés et surdopés sont moins nombreuses. Un bon accord avec une symétrie d a été trouvé pour des échantillons de Bi-2212 et Tl-2201 surdopés [112, 121] mais la situation du côté surdopé reste controversée [142, 172]. Une des faiblesses du modèle que nous venons d'utiliser est qu'il ne contient aucun mécanisme de relaxation. Par conséquent, dans la limite uniforme, l'intensité Raman électronique est nulle dans l'état normal ($\Delta_{\mathbf{k}} = 0$) et dans l'état supraconducteur pour $\omega \gg 2\Delta_0$ en contradiction avec les données expérimentales. Une première approche pour aller au-delà de ce modèle simple a été effectuée par Devereaux qui a inclut l'effet des impuretés non-magnétiques [77]. Il a montré que, pour un gap de symétrie d , les lois de puissances sont préservées sauf dans la symétrie B_{1g} où une composante linéaire apparaît à basse fréquence (voir figure 2.14). Pour une diffusion résonante, la loi linéaire en B_{1g} s'observe en deçà d'une fréquence caractéristique, $\omega^* = \sqrt{\Delta_0\Gamma}$, où Γ est le taux de diffusion associé à la diffusion sur les impuretés. Cette loi linéaire est due à la présence d'états électroniques de basse énergie induits par la diffusion résonante sur les impuretés [157].

La symétrie A_{1g}

Pour la symétrie A_{1g} , l'évaluation de l'expression 2.92 n'est pas suffisante et il faut prendre en compte le backflow de l'expression 2.94 pour respecter l'invariance de jauge. La prise en compte de ce terme change (et complique!) considérablement la réponse dans cette symétrie. L'influence du backflow est illustrée sur la figure 2.15 où le vertex a été développé en harmoniques de la surface de Fermi jusqu'à $L = 2$. Son effet principal est de réduire considérablement l'intensité dans cette symétrie ne laissant qu'un large et faible maximum en $2\Delta_0$. Strohm et Cardona [246] ont calculé la réponse en symétrie A_{1g} en utilisant l'approximation de la masse effective et une structure de bande calculée par DFT-LDA dans Y-123. Les résultats de leur intégration sur toute la zone de Brillouin donne des résultats qualitativement similaires : l'intensité est fortement réduite et le maximum de la réponse se situe également proche de $2\Delta_0$. Leur évaluation permet également de comparer

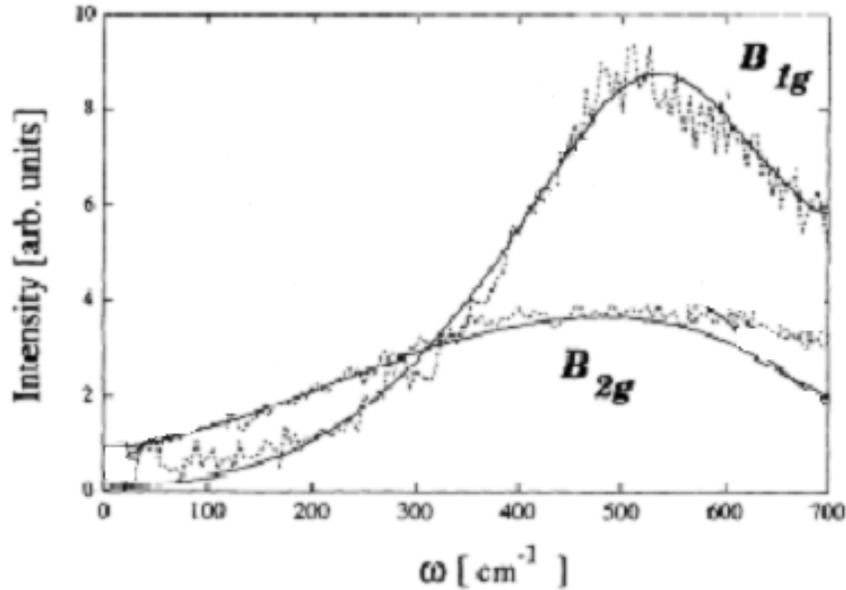


FIG. 2.13 – Spectres Raman dans Bi-2212 optimalement dopé ($T_c=90$ K) en B_{1g} et B_{2g} de la référence [80]. Un phonon à 305 cm^{-1} a été soustrait. Les ajustements ont été effectués avec l'expression 2.92 pour un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$ et convolué avec une gaussienne (voir texte). Les spectres ont été ajustés jusqu'à 700 cm^{-1} et montrent les lois cubique et linéaire à basse énergie.

plus aisément les intensités dans différentes symétries que dans le cas d'un développement en harmoniques de la surface de Fermi où les coefficients de l'expansion sont inconnus. Ils montrent que l'intensité en A_{1g} est au moins un ordre de grandeur inférieure à celle en B_{1g} ³⁰. Cependant il a été souligné que la position exacte du maximum dans la symétrie A_{1g} est sensible aux détails de la structure de bande [82, 170]. Ainsi lorsqu'on utilise le développement en harmoniques de la surface de Fermi, l'inclusion du terme ordre supérieur ($L = 4$) modifie la position du maximum entre Δ_0 et $2\Delta_0$ [170]. Cette dépendance illustre les limites de l'approche en terme d'expansion du vertex Raman en harmoniques dans la symétrie A_{1g} car les termes successifs sont à priori inconnus même s'il doivent être à priori de poids décroissants (i.e. $\gamma_{L=2} > \gamma_{L=4}$). Cette approche n'est donc pas satisfaisante. A cet égard, les calculs effectués avec des structures de bandes réalistes (DFT-LDA ou déduites d'ARPES) en utilisant l'approximation de la masse effective sont mieux contrôlés. En conclusion, les spectres théoriques dans la symétrie A_{1g} en utilisant le modèle BCS (modifié par le backflow) et un gap de symétrie d montrent qu'on s'attend à un pic de faible intensité par rapport à la symétrie B_{1g} quelle que soit la forme du vertex choisie (harmonique de la surface de Fermi, de la zone Brillouin et approximation de la masse effective). La position exacte du pic dépend sensiblement de l'expansion ou de la structure de bande choisie. Cependant les calculs effectués avec des structures de bandes réalistes (DFT-LDA ou déduites des données ARPES) situent le pic autour de $2\Delta_0$ [246, 280, 170].

³⁰Manske et al. ainsi que Wenger et al. [170, 280] ont également calculé les spectres en utilisant l'approximation de la masse effective et une structure de bande dérivée des résultats d'ARPES. Leur résultats sont similaires à ceux de Strohm et Cardona.

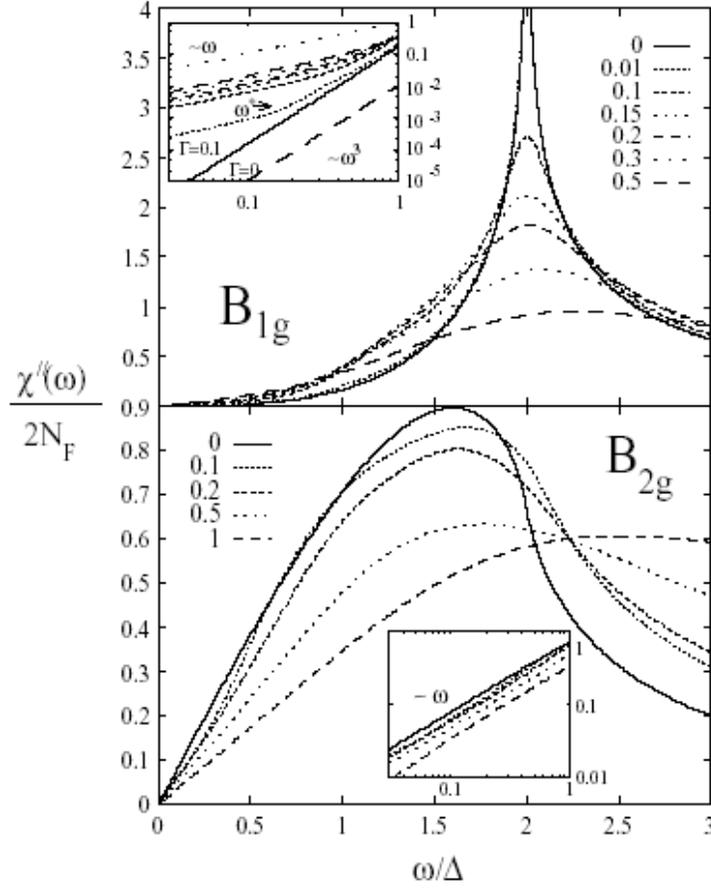


FIG. 2.14 – Spectres Raman calculés par Devereaux pour un gap d et une diffusion résonante (ou unitaire) sur des impuretés non-magnétiques. Les spectres sont montrés pour différents taux de diffusion en unité du maximum du gap : $\frac{\Gamma}{\Delta_0}$. L'intensité des pics est réduite dans les deux symétries et un comportement linéaire apparaît à basse fréquence, pour $\omega < \omega^* = \sqrt{\Gamma\Delta_0}$, en B_{1g} . Dans le cas d'une diffusion de Born, la fréquence caractéristique ω^* est beaucoup plus faible [77].

Expérimentalement la situation est illustrée dans le cas de Bi-2212 sur la figure 2.16. Les données dans ce composé montrent un pic A_{1g} d'intensité au moins égale à celui en B_{1g} (voir figure 2.13) et situé à plus basse énergie : $\omega_{B_{1g}} \sim 550 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{A_{1g}} \sim 350 \text{ cm}^{-1}$. Ce fait n'est pas unique à Bi-2212 et la situation est résumée pour plusieurs cuprates proches du dopage optimal sur le tableau 2.2.

	plans CuO_2	T_c	$\omega_{B_{1g}} (\text{cm}^{-1})$	$\omega_{A_{1g}} (\text{cm}^{-1})$	$\frac{\omega_{B_{1g}}}{k_B T_c}$	$\frac{\omega_{A_{1g}}}{k_B T_c}$
Y-123 [61]	2	93 K	550 ± 30	310 ± 10	8.6 ± 0.5	4.8 ± 0.2
Bi-2212 [116]	2	90 K	550 ± 10	350 ± 20	8.0 ± 0.2	5.8 ± 0.3
La-214 [62]	1	37 K	200 ± 20	130 ± 20	7.8 ± 0.8	5.1 ± 0.8
Tl-2201 [111]	1	90 K	460 ± 10	350 ± 20	7.4 ± 0.2	5.6 ± 0.3
Hg-1223 [224]	3	128 K	$780(720) \pm 20$	500 ± 10	8.8 ± 0.2	5.7 ± 0.2

TAB. 2.2 – Positions des pics B_{1g} et A_{1g} dans différents cuprates optimalement dopés. Ramenés à la température critique on note la présence de deux échelles d'énergie. Une, autour de $8k_B T_c$, est observée en B_{1g} et est associée au maximum du gap $2\Delta_0$. L'autre, autour de $5k_B T_c$, est observée uniquement en A_{1g} et son origine est jusqu'à présent inconnue.

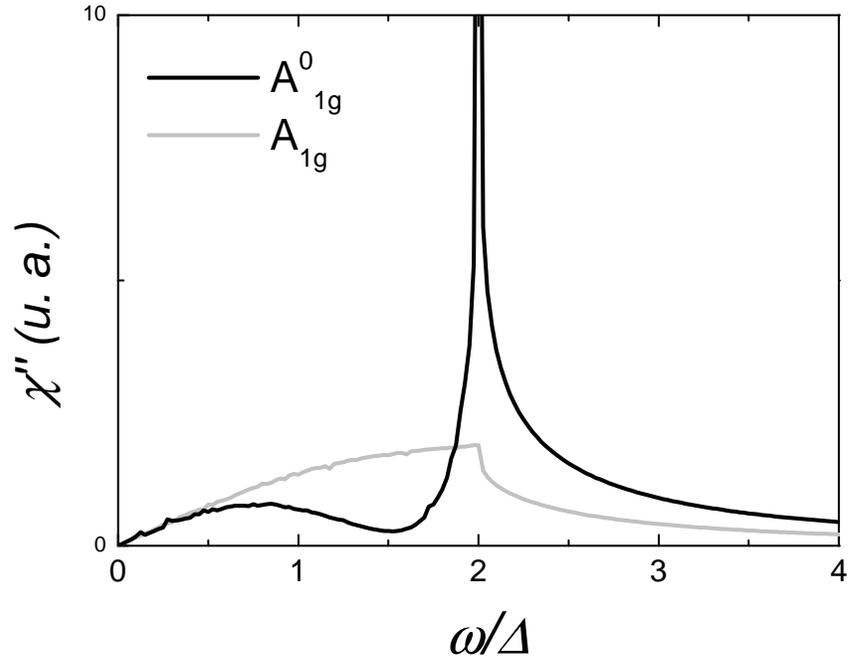


FIG. 2.15 – Spectres Raman théoriques dans la symétrie A_{1g} avec (A_{1g} , en gris) et sans (A_{1g}^0 , en noir) le terme de backflow. Le vertex Raman utilisé est : $\gamma_{\mathbf{k}} = \cos(4\theta)$ (le terme constant est omis car il ne contribue pas à la réponse Raman uniforme). L'intensité de la réponse nue est considérablement réduite par le backflow. Son maximum est en $2\Delta_0$.

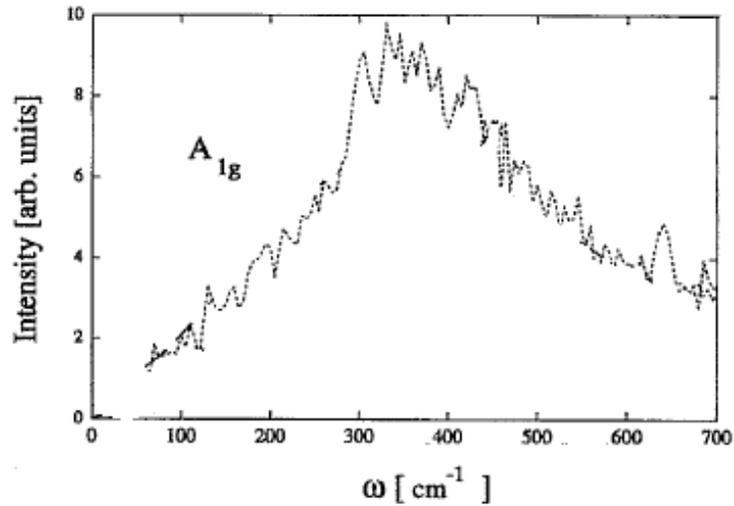


FIG. 2.16 – Spectres A_{1g} dans l'état supraconducteur du même monocristal de Bi-2212 que celui de la figure 2.13 ($T_c = 90$ K) [116]. La réponse Raman montre un pic intense autour de 350 cm^{-1} .

Quelques scénarii pour la symétrie A_{1g}

L'ensemble des données disponibles sur les cuprates optimalement dopés montre la présence de deux échelles d'énergie distinctes. L'analyse de la réponse dans la symétrie B_{1g} effectuée dans le paragraphe précédent, et son bon accord avec l'expérience, ainsi que la comparaison avec les données de spectroscopie tunnel et d'ARPES, indiquent que la pic B_{1g} est associé au maximum du gap supraconducteur $2\Delta_0$. En revanche la position et l'intensité du pic A_{1g} sont difficiles à expliquer dans le cadre de la théorie simple que nous avons introduite précédemment. Dans tous les cas l'intensité devrait être beaucoup plus faible que celle observée expérimentalement. La position du pic devrait être proche de $2\Delta_0$ ou tout au moins dépendre très sensiblement de la structure de bande et donc du cuprate étudié. Or la position du pic A_{1g} par rapport à celle du B_{1g} est très robuste d'un cuprate à l'autre. Le problème de la symétrie A_{1g} souligne l'échec de la théorie simple, présentée ci-dessus, à expliquer la position et l'intensité du pic A_{1g} alors même qu'elle semble satisfaisante pour les deux autres symétries. Quelques scénarii ont été avancés pour expliquer le pic A_{1g} . Nous allons les décrire brièvement :

Plusieurs plans CuO_2 : le premier a été proposé par Cardona et il invoque la possibilité que le pic A_{1g} soit dû à des fluctuations entre différents plans CuO_2 de la maille élémentaire car ces fluctuations ne sont pas affectées par le backflow³¹[246]. Ce scénario peut permettre d'expliquer l'intensité du pic mais pas nécessairement sa position. De plus il implique une différence fondamentale entre les cuprates ne possédant qu'un plan CuO_2 par rapport à ceux qui en possèdent plusieurs ce qui n'est pas le cas expérimentalement comme nous le montrerons dans ce travail³². Plus récemment il a été proposé que le pic A_{1g} aurait une composante provenant d'un plasmon Josephson provenant du couplage Josephson entre deux plans CuO_2 adjacents [183]. Cette contribution n'est cependant active en Raman que pour les cuprates possédant au minimum 3 plans CuO_2 par maille élémentaire. Originellement ce plasmon a été invoqué pour expliquer les données de conductivité infrarouge selon l'axe c .

Résonance du vertex Raman : un effet de résonance du vertex Raman a été également proposé par E. Ya. Sherman [239]. Les approches que nous avons développées jusqu'ici supposent que le vertex Raman est non-résonant. Or nous avons déjà souligné que, dans les cuprates, les effets de résonance peuvent être potentiellement importants. Dans ce scénario, l'intensité du pic A_{1g} serait due à une résonance du vertex Raman dans une direction particulière de l'espace de k ³³. Cette résonance exhalerait la section efficace Raman dans la symétrie A_{1g} et pourrait donc expliquer la forte intensité du pic A_{1g} . La réponse résultante posséderait alors un pic correspondant à l'énergie du gap dans cette direction particulière de l'espace des k . Dans ce cas la position et l'intensité du pic A_{1g} sont totalement dominées par les conditions de résonance. Un argument fort contre cette

³¹Ce scénario revient à traiter le problème dans le cas où plusieurs bandes croisent le niveau de Fermi.

³²Des calculs explicites dans le cas d'un bicouche ont été effectués par Devereaux et al. [82]. Ils indiquent que la contribution des fluctuations entre différentes bandes n'est que marginale dans la symétrie A_{1g} .

³³Dans ce cas la variation angulaire de l'amplitude du vertex Raman est considérablement modifiée par rapport à celle issue de l'approximation de la masse effective.

théorie est que la position du pic A_{1g} devrait dépendre très sensiblement de la structure de bande et donc varier d'un cuprate à l'autre, ce qui n'est pas le cas. Une autre conséquence est que sa position devrait varier également lorsqu'on change l'énergie d'excitation. Il est intéressant de noter que le problème de l'évolution du pic A_{1g} est fonction de la longueur d'onde d'excitation n'a pas été jusqu'à présent exploré.

Lien avec le pic de résonance neutron : du fait de sa position en dessous de $2\Delta_0$, il est tentant d'attribuer le pic A_{1g} à un mode collectif du condensat supraconducteur ou à un effet excitonique. De fait, une constatation intéressante concernant la position du pic A_{1g} est qu'elle est très similaire à celle du pic de résonance neutron observé dans la réponse de spin de Y-123 et Bi-2212. Nous avons déjà évoqué les caractéristiques de cette excitation magnétique (voir le chapitre 1) : il s'agit d'une excitation triplet qui est observée dans l'état supraconducteur à une énergie inférieure à $2\Delta_0$. Son rôle dans le mécanisme de la supraconductivité à haute température critique reste très débattu. Dans Y-123, la résonance neutron et le pic A_{1g} sont tous les deux centrés autour de 40 meV (320 cm^{-1}) et, dans Bi-2212, autour de 43-45 meV ($345\text{-}360 \text{ cm}^{-1}$). Expérimentalement et théoriquement la relation entre ces deux pics demeure largement inexplorée.

2.5 Conclusion et enjeux

On peut dégager deux axes majeurs d'investigation dans cette thèse. Le premier concerne la compréhension de la symétrie A_{1g} dans l'état supraconducteur. Jusqu'à présent le problème de la symétrie A_{1g} a été le plus souvent éludé. Le relatif succès de la théorie BCS simple (avec un gap de symétrie d) dans les symétries B_{1g} et B_{2g} des cuprates proche du dopage optimal en est sans doute la raison. Dans ce travail, nous avons décidé d'attaquer « de front » le problème de l'origine du pic A_{1g} . Notre but sera de tester expérimentalement les scénarii évoqués pour expliquer le pic A_{1g} . L'étude sera menée sur Y-123 et Hg-1201. Y-123 présente l'avantage d'être très bien caractérisé expérimentalement par un grand nombre de techniques expérimentales et notamment la diffusion inélastique de neutron qui nous intéressera tout particulièrement. Motivés par des résultats récents sur l'influence de l'impureté Ni sur la résonance neutron dans Y-123 par l'équipe de P. Bourges et Y. Sidis [242], nous avons également entrepris d'étudier l'effet de cette substitution sur le pic A_{1g} dans Y-123. Cette étude a été complétée par de nouveaux résultats sur le composé Hg-1201. Hg-1201 est, par sa simplicité structurale, un composé très attractif pour l'étude des cuprates. Avec un seul plan CuO_2 par maille élémentaire, une symétrie purement tétragonale et une seule bande croisant le niveau de Fermi, c'est le composé idéal du théoricien du plan CuO_2 . Les mesures sur Y-123 et Hg-1201 montreront que le pic A_{1g} représente une vraie échelle d'énergie, différente de celle observée en B_{1g} . De plus, grâce notamment à l'utilisation de l'impureté Ni dans Y-123 et à la comparaison avec les données de diffusion inélastique de neutrons, nous établirons une relation étroite entre l'énergie du pic A_{1g} et celle du pic de résonance neutron. Un mécanisme possible reliant le pic A_{1g} au pic de résonance neutron sera proposé.

Le deuxième thème de cette thèse concerne la compréhension du régime sousdopé et notamment du phénomène de pseudogap. Quand on passe dans le régime sousdopé, les

interactions électroniques augmentent et nous nous situons à la croisée des chemins : on passe d'un métal corrélé à un isolant de Mott dopé. Nous étudierons quels sont les effets de ces interactions sur la réponse Raman dans l'état normal et dans l'état supraconducteur des composés Y-123 et Hg-1201 sousdopés. La capacité de la diffusion Raman électronique à sonder les excitations dans différentes parties de la surface de Fermi (symétries B_{1g} et B_{2g}) sera exploitée. Un de nos soucis sera de différencier les propriétés génériques des cuprates de celles qui sont particulières à un composé. Nous essaierons ainsi d'apporter le point de vue de la diffusion Raman sur le diagramme de phase des cuprates en général, et sur le pseudogap en particulier. Nous verrons que nos résultats supportent les théories dans lesquelles le pseudogap n'est pas relié directement à la supraconductivité mais résulte plutôt d'interactions fortes en compétition avec elle.

Chapitre 3

Aspects expérimentaux

Dans ce chapitre nous allons traiter de deux aspects. Dans un premier temps nous allons décrire la nature des échantillons que nous avons étudiés ainsi que leur caractérisation. Puis nous détaillerons les aspects concernant les montages expérimentaux de spectroscopie Raman que nous avons utilisés dans cette thèse.

3.1 Echantillons

Dans ce travail deux cuprates ont été étudiés : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) et $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Hg-1201). La nécessité d'effectuer des mesures avec des polarisations bien définies par rapport aux axes cristallographiques fait que tous les échantillons étudiés sont des monocristaux. Ils ont tous été élaborés au CEA de Saclay par Dorothée Colson.

3.1.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123)

Le diagramme de phase de Y-123 a déjà été présenté dans le premier chapitre. Deux classes d'échantillons ont été étudiées. La première concerne des monocristaux optimalement dopés dans lesquels on a substitué des impuretés de Nickel. La seconde concerne l'étude de monocristaux avec différentes stoechiométries en oxygène et donc différents dopages. Dans le composé Y-123, seule la partie sousdopée du diagramme de phase est accessible (figure 1.2). Aux compositions en oxygène étudiées, Y-123 est de symétrie orthorhombique. Les axes a et b ne sont donc pas équivalents. Par convention, l'axe b est celui de l'orientation des chaînes CuO. Généralement, les monocristaux de Y-123 ne croissent pas naturellement avec une seule orientation de chaînes : ils sont maclés. Ils croissent en micro-domaines d'orientations définies et orientés à 90° les uns des autres. A l'échelle macroscopique, on ne peut donc pas distinguer l'axe a de l'axe b . Les parois (ou macles) entre ces domaines d'orientation différente sont orientés à 45° des axes a et b . Ceci est illustré sur la photo 3.1.1. Tous les cristaux d'Y-123 de cette thèse sont fortement maclés. La croissance des monocristaux d'Y-123 a été effectuée par la méthode d'auto-flux à partir de poudres de Y-123 et de BaCuO_2 et CuO utilisés comme fondants [137]. Les creusets utilisés sont en or. L'oxygénation des monocristaux s'est faite par recuit sous 1 atm d' O_2 à 420°C pendant 10 jours. Ce traitement thermique permet d'obtenir

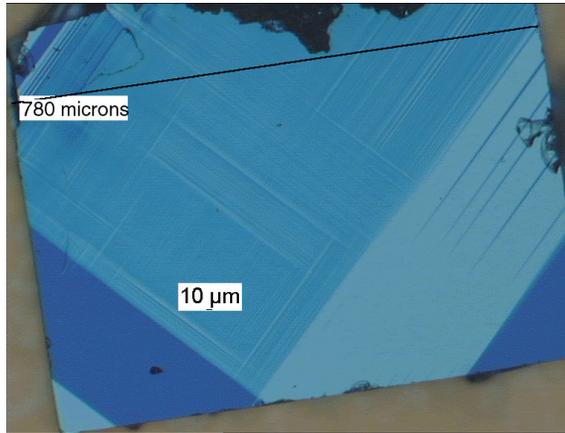


FIG. 3.1 – Photos du monocristal $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ (optimalement dopé) prise en lumière polarisée avec un microscope. La face visible est la face ab . Les bords correspondent aux axes cristallographiques a et b . On voit nettement la présence de mâcles orientées à 45° de ces axes qui séparent des domaines orientés à 90° les uns des autres.

des monocristaux très proches du dopage optimal (composition proche de $YBa_2Cu_3O_{6.9}$). L'obtention de monocristaux substitués au Nickel se fait en ajoutant du Ni métallique aux poudres de départ. Les échantillons soudopés ont été obtenus en plaçant les monocristaux optimalement dopés dans une ampoule avec des pastilles céramiques de $YBa_2Cu_3O_6$ et de $YBa_2Cu_3O_7$. Les proportions respectives des deux céramiques déterminent la composition finale du monocristal après le recuit. Une procédure de recuit typique est la suivante : l'ampoule est chauffée jusqu'à $650^\circ C$, refroidie ($50^\circ C$ par heure) à $500^\circ C$. L'ampoule est ensuite gardée à $500^\circ C$ pendant plusieurs jours puis trempée à l'azote liquide. Cette méthode a permis d'obtenir des échantillons soudopés plus homogènes que de simples recuits du monocristal sous atmosphère reductrice.

La plupart des monocristaux étudiés sont des parallélépipèdes d'épaisseur (axe c) inférieure à 50 microns et des cotés de dimensions comprises entre 500 microns et 1 mm (voir tableau 3.1). La qualité de la surface des échantillons « bruts » de croissance était suffisamment bonne pour ne pas nécessiter de clivage ou de polissage.

Substitution Ni

L'impureté Ni Dans la structure d'Y-123, l'élément Nickel vient se substituer préférentiellement au cuivre Cu des plans. Un doute subsiste cependant sur la présence ou non de Ni substituant les Cu des chaînes CuO [125]. L'ion Ni^{2+} est en configuration $3d^8$ et possède un spin $S=1$. Il s'agit donc d'une impureté magnétique. Dans les supraconducteurs conventionnels il y a une différence importante entre l'effet des impuretés magnétiques et celui des impuretés non-magnétiques. Les impuretés non-magnétiques affectent très peu la température critique alors que les impuretés magnétiques ont un effet de « pair breaking » et font décroître fortement la température critique [3]. Dans les cuprates, du fait de la symétrie d du paramètre d'ordre, les impuretés non-magnétiques sont également « pair-breaking » et la situation est plus complexe. Ainsi le Zn non-magnétique ($S=0$) induit une très forte diminution de la température critique dans Y-123 alors que le Ni induit une diminution deux à trois fois moindre [39]. A l'heure actuelle le mécanisme par lequel les impuretés dans les plans CuO_2 diminuent la température critique dans les cuprates est assez mal compris. S'agit d'un simple effet de potentiel ? Le pair-breaking magnétique joue-t'il également un rôle ? Les mesures de RMN et d'aimantation macroscopique montrent que

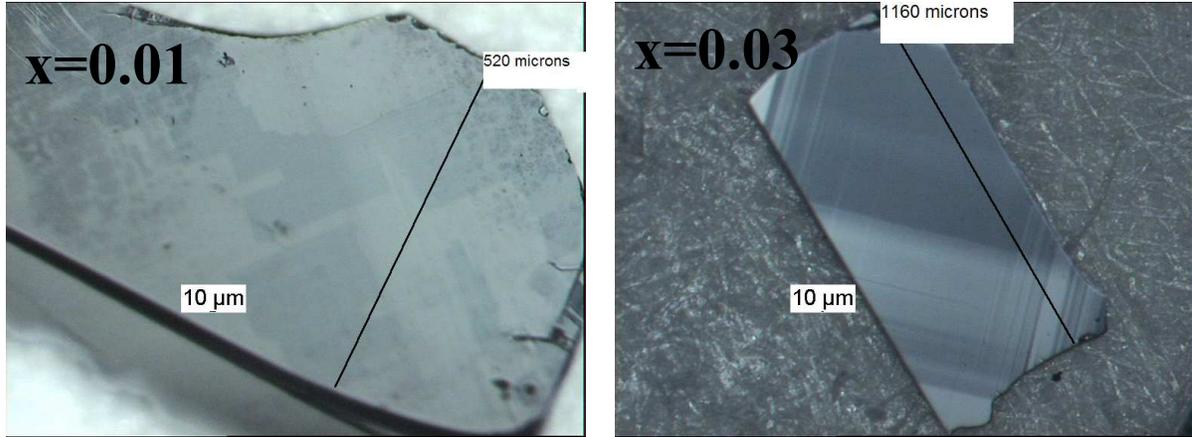


FIG. 3.2 – Photos des monocristaux de Y-123 substitués au Ni. Elles ont été prises à l’aide d’un microscope optique en lumière polarisée. On distingue également nettement les mâcles sur ces deux monocristaux. On peut noter également que la qualité de la surface de l’échantillon $x_{Ni}=0.01$ est moins bonne que celle du $x_{Ni}=0.03$.

l’impureté Zn induit un moment magnétique effectif non-nul ($\mu_{eff}=0.4\mu_B$, $S \sim 0.04$) dans les plans CuO_2 alors que l’impureté Ni voit son moment effectif diminuer ($\mu_{eff}=1.2\mu_B$, $S \sim 0.3$) [292, 176, 39]¹.

Monocristaux substitués Nous avons étudié deux monocristaux de Y-123 substitués avec du Ni : $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{6.90}$ avec $x=0.01$ et $x=0.03$ ². La composition en Ni est nominale. La teneur et l’homogénéité en Ni ont cependant été vérifiées par microsonde électronique sur plusieurs monocristaux provenant des mêmes préparations que ceux étudiés. Chaque monocristal a subi la même procédure de recuit sous oxygène que l’échantillon pur pour s’assurer que la teneur en oxygène est identique pour les trois monocristaux (voir paragraphe précédent). L’influence de Ni sur la température critique est présentée sur la figure 3.3³. L’échantillon pur qui nous servira de référence a une T_c de 92 K et est très proche du dopage optimal. Les échantillons substitués, $x=0.01$ et $x=0.03$, ont des T_c de 88 K et 78 K respectivement.

¹On peut se représenter qualitativement l’impureté Zn comme étant une lacune de spin dans le réseau des ions Cu^{2+} corrélés antiferromagnétiquement. A cet égard, dans une approche où on ignore les effets de pair breaking magnétique, on considère souvent l’impureté Zn comme un diffuseur super-unitaire alors que l’impureté Ni serait un diffuseur plus faible de type Born.

²On notera qu’avec cette notation, la teneur en Ni est prise par rapport à l’ensemble des Cu : ceux des plans plus ceux des chaînes. Si on fait la supposition que tous les Ni vont dans les plans, alors la concentration de Ni par plan est la teneur indiquée multipliée par 1.5.

³La présence de Ni^{2+} sur le site Cu^+ des chaînes CuO pourrait induire un léger sousdopage. Cependant l’étude de la variation du Knight shift à 300 K en fonction de la teneur en Ni montre que les effets éventuels de sousdopage sont très faibles jusqu’à une teneur de $x=0.04$. La variation de T_c est donc majoritairement due à un effet d’impureté.

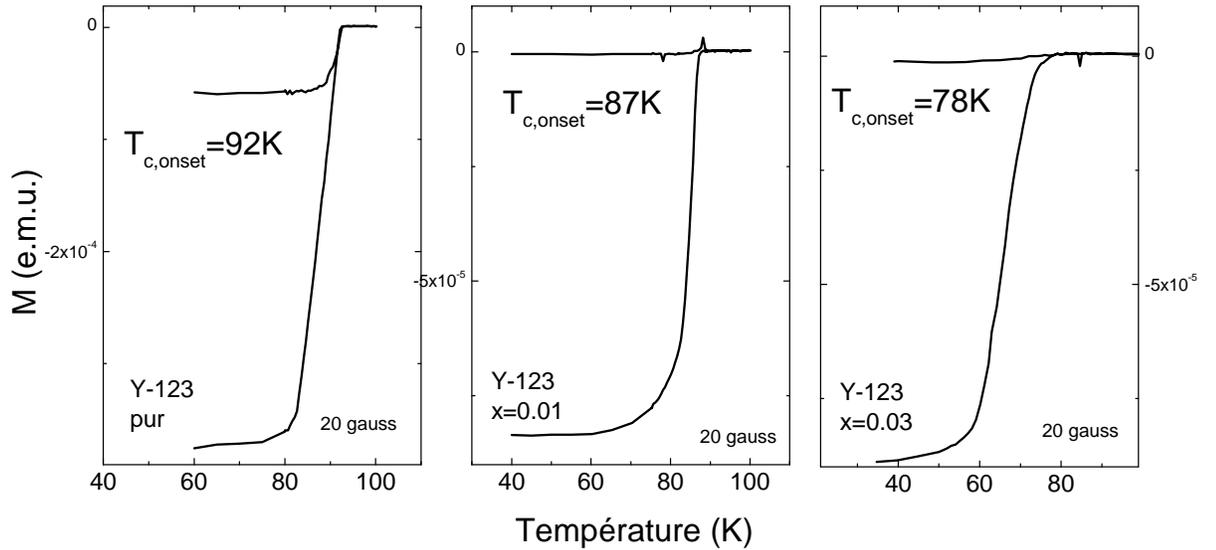


FIG. 3.3 – Courbes d’aimantation en fonction de la température sur les trois monocristaux : Y-123, Y-123 ($x_{Ni}=0.01$) et Y-123 ($x_{Ni}=0.03$) (courbes Zero Field Cooling (ZFC) et Field Cooling (FC) à $H=20$ gauss). Les mesures ont été réalisées avec un magnétomètre SQUID avec le champ appliqué perpendiculairement aux plans CuO_2 . Nous avons défini les températures critiques, T_c , par la température de départ du diamagnétisme : $T_{c,onset}$. Le monocristal à $x_{Ni}=0.03$ montre une transition sensiblement plus large que les deux autres. Pour ce monocristal, la température de départ du diamagnétisme (78 K) est légèrement différente de celle à laquelle la transition principale a lieu (75 K). Ceci est sans doute dû à une légère inhomogénéité, probablement de la teneur en Ni, dans l’échantillon. Par la suite, nous considérerons que ce fait entraîne une incertitude sur la température critique de ce cristal par rapport aux deux autres.

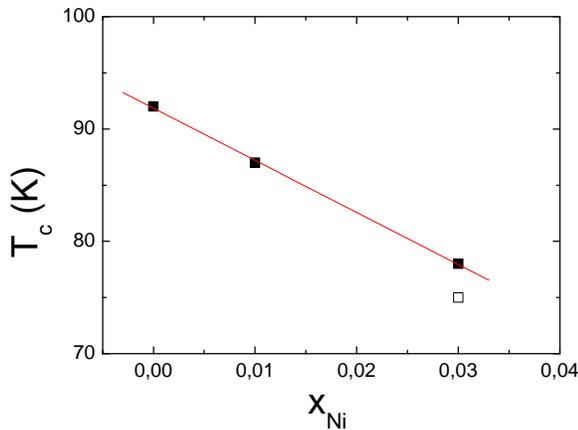


FIG. 3.4 – Variation de la T_c en fonction de la teneur en Ni. Pour l’échantillon à $x=0.03$, les deux températures critiques ont été reportées : 78 K (carré noir) et 75 K (carré blanc). La décoissance est environ de 5 K par 0.01 Ni.

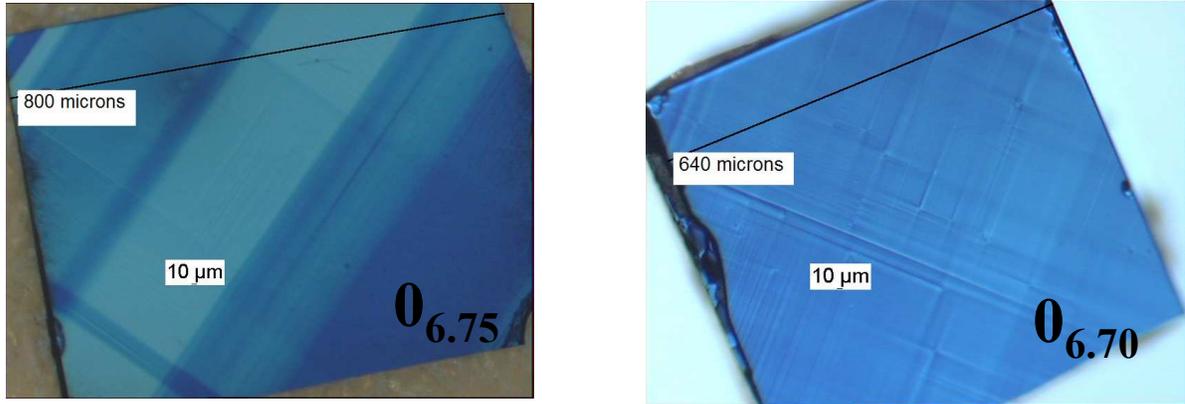


FIG. 3.5 – Photos des monocristaux $YBa_2Cu_3O_{6.75}$ et $YBa_2Cu_3O_{6.70}$. Le monocristal $O_{6.7}$ a une surface d'excellente qualité (comparable à celle du monocristal optimalement dopé), meilleure que celle du monocristal $O_{6.75}$.

Y-123 sousdopé

La variation de dopage dans Y-123 se fait en enlevant de l'oxygène des chaînes CuO. Au dopage optimal (légèrement surdopé), O_7 phase ortho I, les chaînes sont remplies d'oxygène. L'évolution de l'ordre ou de la superstructure dans les chaînes à mesure qu'on introduit des lacunes d'oxygène dans les chaînes est assez complexe [13]. La phase ordonnée la plus connue est appelée ortho II. Elle correspond à une teneur $O_{6.5}$ et dans ce cas on a une chaîne remplie sur deux. Il est important de noter que même dans le meilleur des cas, l'ordre dans la phase ortho II ne se fait qu'à moyenne distance. Entre la phase ortho I et la phase ortho II, un ordre dans les chaînes reste très difficile à obtenir. Nous avons étudié deux monocristaux sousdopés, l'un a une T_c de 82 K l'autre de 69 K. Si on se réfère aux calibrations publiées dans la littérature ils correspondent à des compositions de $O_{6.75}$ et $O_{6.70}$ respectivement. Ils se situent donc entre les deux phases les plus ordonnées et présentent à priori un certain désordre structural dans les chaînes. Cependant, des études ont montré, que sous l'action d'une irradiation laser dans le visible, les chaînes semblent s'ordonner [276, 146]. Une augmentation concomitante de la température critique a été également observée (effet de photodopage) [200]. Ces effets sont présents pour des puissances laser comparables à celles que nous avons utilisées dans cette thèse. Néanmoins l'effet sur la température critique n'est significatif que pour des échantillons très sousdopés (stoechiométries en oxygène inférieures à $O_{6.6}$). Pour les échantillons plus dopés les élévations de T_c sont toutes inférieures à 2 K et sont négligeables pour des échantillons proches de la composition O_7 [200]. Par la suite nous négligerons donc les effets de photodopage sur la T_c de nos monocristaux.

3.1.2 $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (Hg-1201)

Dans le composé Hg-1201, le dopage se fait par ajout d'oxygène dans les plans HgO. Pour $\delta = 0$ les plans HgO ne contiennent pas d'oxygène et l'état optimalement dopé est atteint pour $\delta \sim 0.10$ [272]. Il existe cependant une grande imprécision sur les mesures

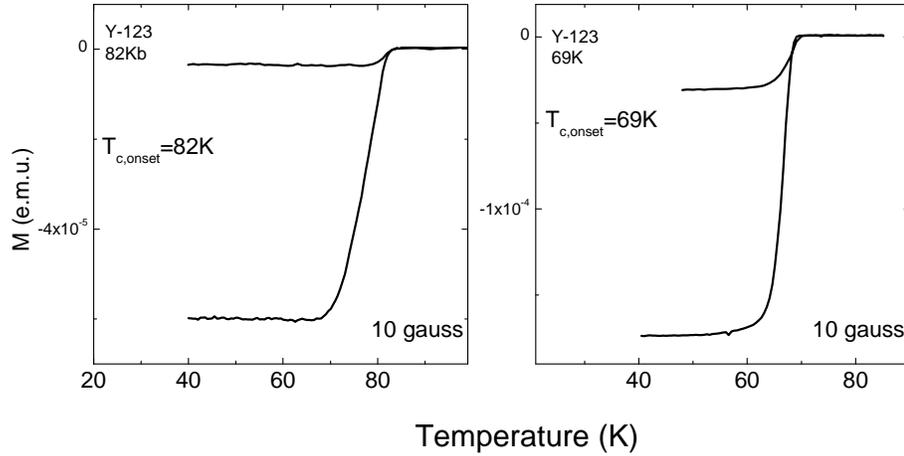


FIG. 3.6 – Courbes d’aimantation (FC et ZFC à $H=10$ gauss) des deux monocristaux de Y-123 sousdopés ($YBa_2Cu_3O_{6.75}$ et $YBa_2Cu_3O_{6.70}$). Les T_c définies par la température de départ du diamagnétisme (les $T_{c,onset}$ sont de 82 K et 69 K).

de δ en raison de la faible teneur en oxygène de ce composé. Ainsi certains auteurs ont également rapporté $\delta \sim 0.15$ pour le dopage optimal [136]. A l’heure actuelle, il est donc délicat d’attribuer une composition précise en oxygène aux monocristaux de Hg-1201. Les cristaux de Hg-1201 n’ont pas de défauts d’intercroissance comme Hg-1212 et Hg-1223. Le désordre dans ce composé provient essentiellement des oxygènes excédentaires dans les plans HgO.

Comparée à l’élaboration des monocristaux de Y-123 qui est à l’heure actuelle très bien maîtrisée, l’obtention de monocristaux de Hg-1201 est une tâche beaucoup plus ardue en raison de l’extrême volatilité de HgO [272]. Ainsi il reste, à l’heure actuelle, très difficile d’obtenir des monocristaux de côtés supérieurs à 500 microns. Les monocristaux de Hg-1201 étudiés dans ce travail ont été synthétisés à partir de poudres de BaO, HgO et CuO [65]. BaO étant hygroscopique, le mélange de poudre doit être préparé en atmosphère sèche sous boîte à gants. La synthèse s’est effectuée sous vide primaire dans un creuset en alumine (Al_2O_3) placé dans un tube en quartz. Porté à 800 °C puis à 980 °C le creuset est ensuite refroidi jusqu’à 800 °C (20°C par heure). Le four est ensuite coupé pour laisser le creuset refroidir jusqu’à l’ambiante. Les stoechiométries en oxygène et donc les températures critiques résultantes sont très sensibles aux conditions exactes d’élaboration (dimension des tubes de quartz etc...). D’une préparation à l’autre, on obtient des T_c allant de 60 K à 95 K. Tous ces monocristaux se situent du côté sousdopé du diagramme de phase. L’obtention de cristaux surdopés nécessite probablement des recuits sous haute pression d’oxygène. La morphologie des monocristaux de Hg-1201 est souvent moins régulière que celle de Y-123. Ainsi, contrairement à Y-123, on obtient très rarement des parallélépipèdes avec quatre angles droits. Afin d’identifier clairement les axes cristallographiques du plan ab , nous n’avons sélectionné que des cristaux possédant au moins un angle droit bien défini. L’étude de trois monocristaux de dopages différents est présentée dans cette thèse. L’un est très proche du dopage optimal et a une T_c de 95 K. Les deux autres sont sousdopés et ont des T_c de 78 K et 63 K respectivement (voir figure 3.7).

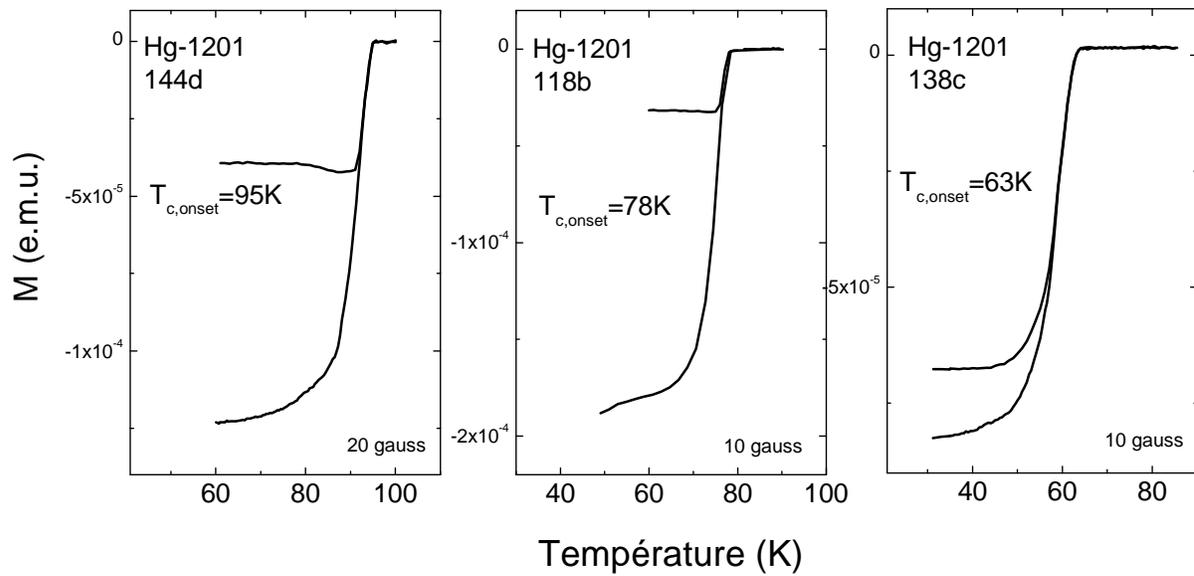


FIG. 3.7 – Courbes de magnétisation (FC-ZFC) des trois monocristaux de Hg-1201. La T_c de chaque monocristal a été définie de la même manière que pour Y-123 ($T_{c,onset}$).

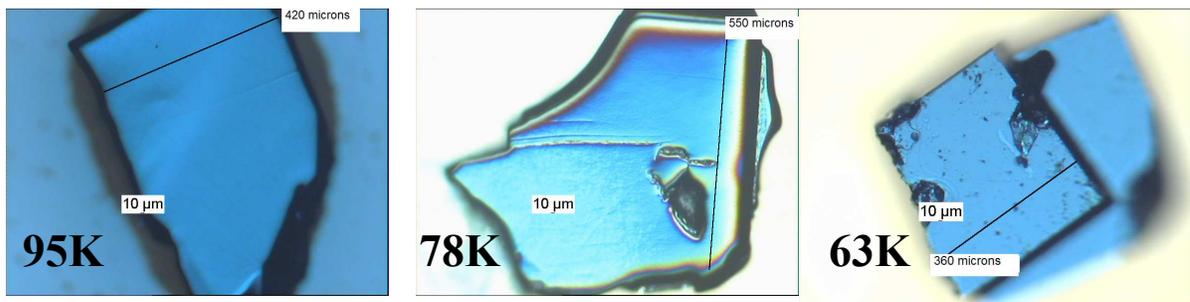


FIG. 3.8 – Photos des trois monocristaux de Hg-1201. Les photos des deux monocristaux de gauche ont été prises juste après le polissage. Le monocristal de droite, en revanche, est brut d'élaboration. On y distingue la présence de petites phases parasites qui sont principalement du HgO.

Composé	Nom	T_c	Dimensions (ab)	Surface
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$	Y92K	92 K	$800 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$	brute
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.75}$	Y82K	82 K	$800 \mu\text{m} \times 650 \mu\text{m}$	–
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$	Y69K	69 K	$650 \mu\text{m} \times 650 \mu\text{m}$	–
$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.99}\text{Ni}_{0.01})_3\text{O}_{6.90}$	YNi1	87 K	$1000 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$	–
$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})_3\text{O}_{6.90}$	YNi3	78 K (75 K)	$1100 \mu\text{m} \times 550 \mu\text{m}$	–
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	Hg95K	95 K	$600 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$	polie
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	Hg78K	78 K	$600 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$	–
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	Hg63K	63 K	$350 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$	–

TAB. 3.1 – Tableau récapitulatif des échantillons étudiés dans cette thèse. Les dimensions indiquées sont très approximatives pour les monocristaux de Hg-1201 dont la forme est souvent éloignée du parallélépipède régulier.

Préparation de la surface

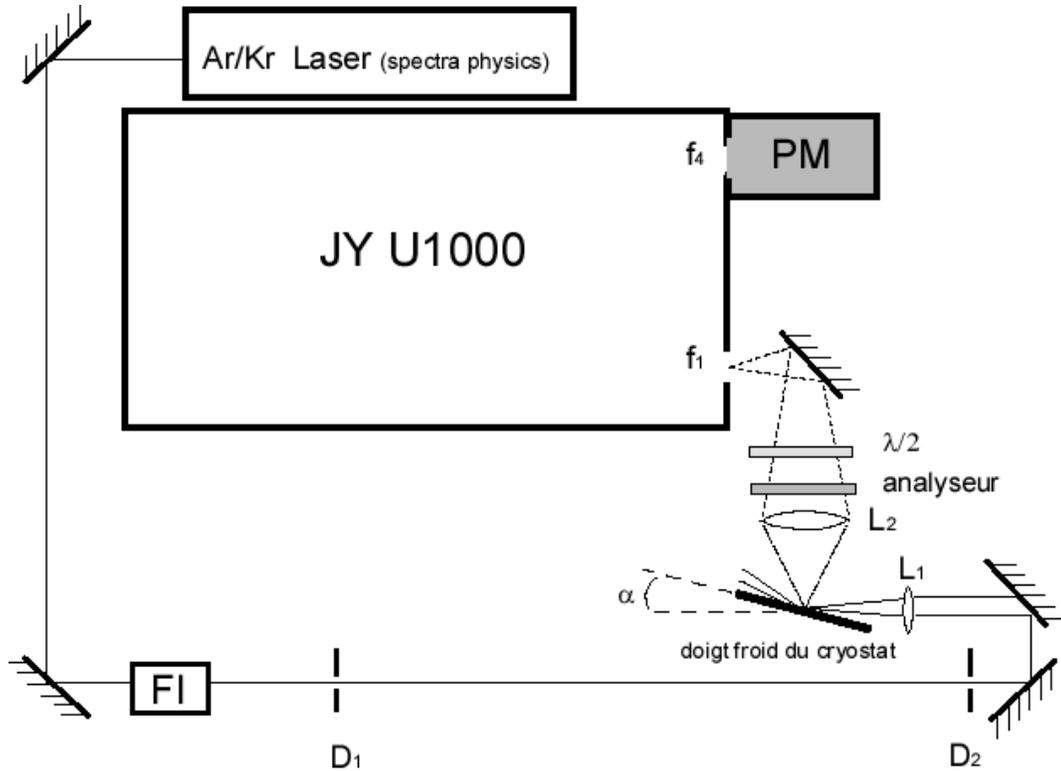
L'état de surface des monocristaux de Hg-1201, malgré le soin spécial apporté dans la méthode d'élaboration afin de préserver intacte la surface, reste un problème pour effectuer des mesures optiques. Particulièrement gênante est la présence de phases parasites possédant un continuum, probablement d'origine luminescente, qui peut masquer la réponse Raman électronique du volume. La nature de ces phases parasites a été étudiée par micro Raman et par microsonde électronique. Il s'agit principalement de HgO [223]. De plus la surface de ces monocristaux est assez réactive à l'air et se révèle parfois instable, avec une décomposition de la phase Hg-1201 en surface, lors du retour à l'ambiante dans un cycle thermique 300 K-10 K-300 K. Ces effets sont particulièrement importants dans les monocristaux sousdopés. Tous les monocristaux de Hg-1201 étudiés dans ce travail ont dû être polis avant chaque mesure⁴.

Procédure de polissage L'échantillon brut d'élaboration est tout d'abord fixé avec de la cire d'abeille sur une plaque en verre épaisse. Le polissage est ensuite effectué manuellement avec de la pâte diamantée déposée sur des disques de polissage. La pâte diamantée utilisée possède des grains de taille submicrométrique (PRESI, Mecapex, $\frac{1}{10}$ microns). La finition se fait sur un disque de polissage vierge de toute pâte diamantée. Le monocristal est ensuite retiré de la cire d'abeille à l'aide d'un scalpel puis est immédiatement monté sur le doigt froid du cryostat. Cette technique de polissage permet d'éliminer toutes les phases parasites de la surface. Elle donne une rugosité de surface acceptable mais pas aussi bonne que celle des monocristaux de Y-123 bruts d'élaboration.

3.2 Montages expérimentaux

Deux montages expérimentaux de spectroscopie Raman ont été utilisés dans ce travail. L'un est basé sur un spectromètre double monochromateur additif à détection monocanale,

⁴Les monocristaux de Hg-1201 se clivent très mal. Nous ne sommes pas parvenus à cliver proprement ces monocristaux selon le plan ab .



PM: photomultiplicateur refroidi par effet Peltier (230K)
 f_1 , f_4 : fentes d'entrée et de sortie du spectromètre
 L_1 : lentille de focalisation, focale=80mm
 L_2 : objectif Benois-Berthiot, focale=80mm, $f/1.8$
 D_1 , D_2 : diaphragmes
 FI: filtre interférentiel

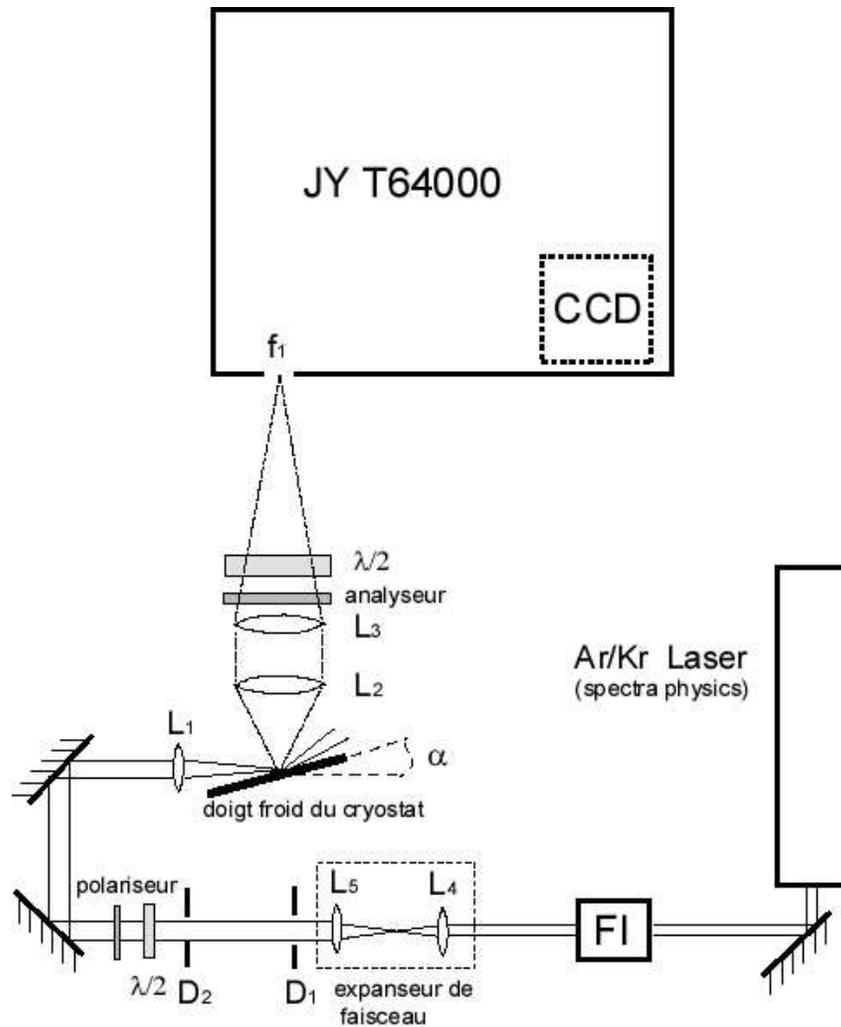
FIG. 3.9 – Chemin optique dans le premier montage qui inclut le spectromètre JY U1000.

l'autre sur un triple monochromateur à détection multicanale. Toutes les mesures ont été effectuées avec des cryostats à doigt froid dont l'un a été développé au cours de cette thèse.

Les figures 3.9 et 3.10 montrent schématiquement les deux montages expérimentaux utilisés dans ce travail. Les chemins optiques ainsi que les configurations optiques sont très similaires. En revanche les caractéristiques des spectromètres et de leur détection sont très différentes.

3.2.1 Sources laser et chemin optique

Les sources lumineuses utilisées sont des lasers Argon (Ar) et Krypton (Kr) (Spectra Physics) qui émettent principalement dans le visible. La plupart des résultats présentés dans ce travail ont été obtenus avec la raie à 514,5 nm (2.4 eV) du laser Ar. Les raies parasites du plasma ont été éliminées à l'aide de filtres interférentiels centrés autour de



CCD: "back illuminated" refroidi à 140K (N₂)

f₁: fente d'entrée du spectromètre

L₃: lentille achromatique, focale=260mm

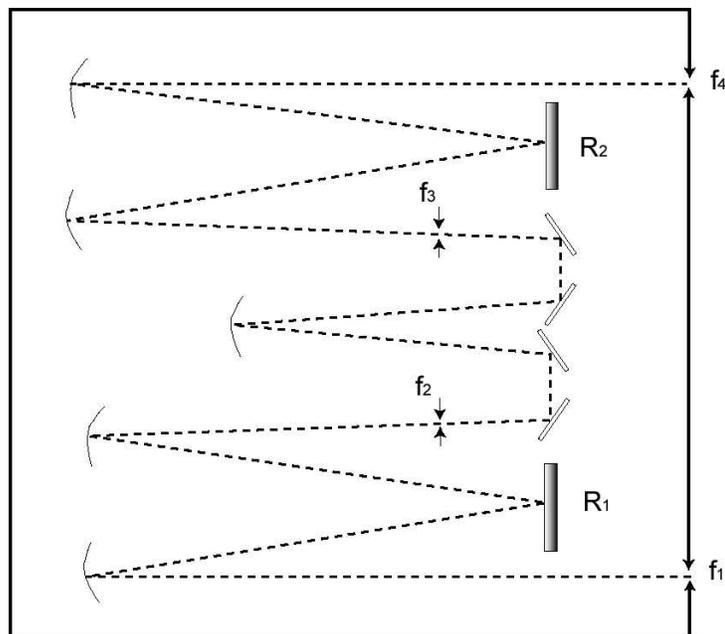
L₂: lentille achromatique de collection, focale=60mm, f/2

L₁: lentille de focalisation, focale=100mm

L₄, L₅: lentilles, focales=40mm et 80mm

D₁, D₂: diaphragmes

FIG. 3.10 – Chemin optique du deuxième montage qui inclut le spectromètre JY T64000.



R₁, R₂: réseaux holographiques 1800 traits/mm
 f₁: fente d'entrée
 f₂, f₃: fentes intermédiaires
 f₄: fente de sortie

FIG. 3.11 – Schéma de principe du U1000.

la longueur d'onde de la raie principale. Le diamètre typique du faisceau est de 2 mm en sortie. Ce diamètre a été augmenté à 4 mm dans le deuxième montage (figure 3.11) à l'aide d'un expandeur de faisceau afin d'obtenir une meilleure focalisation sur l'échantillon.

3.2.2 Spectromètres et détecteurs

En diffusion Raman le spectromètre a deux fonction principales : analyser en fréquence le signal diffusé et filtrer la diffusion élastique (stray light en anglais). La diffusion élastique est de plusieurs ordres de grandeur plus intense que le signal Raman et peut masquer l'intensité Raman à basse fréquence⁵. Notre capacité à détecter le signal Raman à basse fréquence est limitée par les performances du spectromètre (sa résolution notamment) mais aussi par la qualité de la surface de l'échantillon.

U1000 et Photomultiplicateur

Le premier montage utilise un spectromètre Jobin Yvon U1000. Il s'agit d'un double monochromateur utilisé en mode additif. Il est équipé de deux réseaux holographiques blasés de 1800 traits/mm et de miroirs sphériques concaves de 1 m de focale ($f/8$) (en

⁵Dans les semiconducteurs l'intensité Raman est de 4 à 6 ordres de grandeur plus faible que la diffusion élastique [288]. Dans les métaux, les signaux Raman sont généralement encore plus faibles.

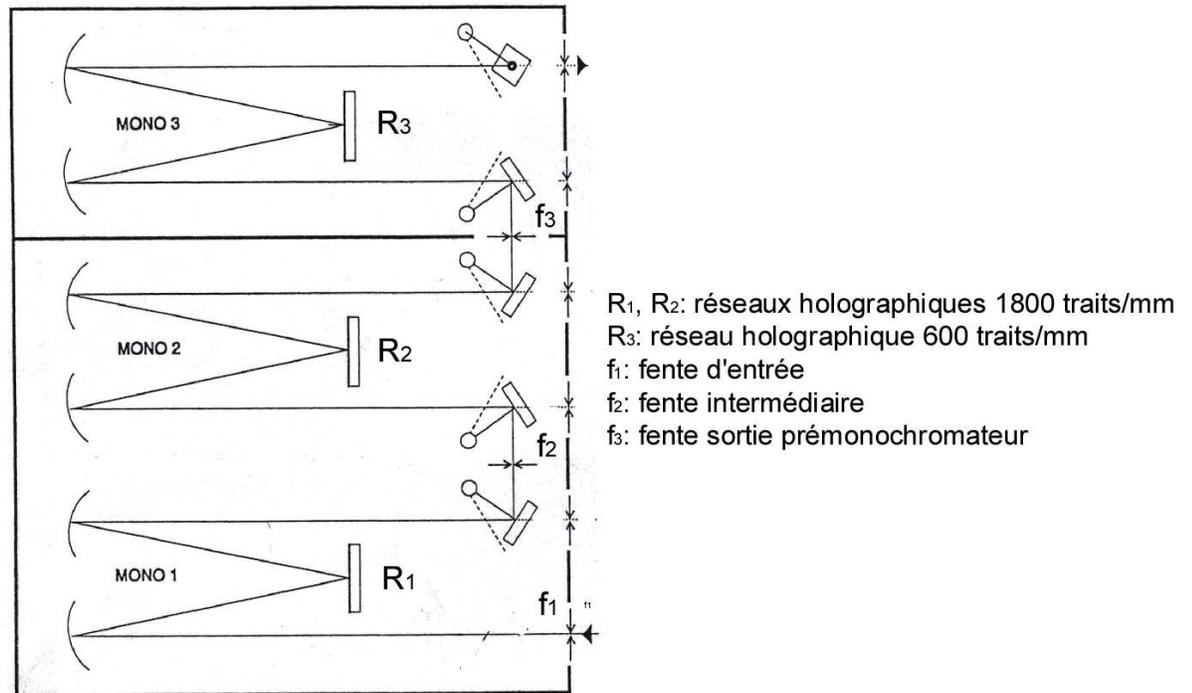


FIG. 3.12 – Schéma de principe du T64000.

configuration Czerny-Turner). La détection monocanale se fait à l'aide d'un photomultiplicateur (Electron Tubes) refroidi à 240 K par effet Peltier. Ce photomultiplicateur a été spécifiquement choisi pour son faible courant noir (inférieur à 1 cps/sec). Son rendement quantique est de 0,25 dans le visible. La résolution spectrale de l'ensemble dépend de la largeur des fente utilisée et de la longueur d'onde. Pour la largeur de fente que nous avons utilisée (600 μm), la résolution est d'environ 5 cm^{-1} à 514 nm. En raison de son rendement quantique bien plus faible que la détection CCD, la détection monocanale est moins bien adaptée à la détection de faibles signaux. En revanche elle permet, théoriquement, une meilleure réjection de la diffusion élastique.

T64000 et CCD

Le deuxième montage se base sur un triple monochromateur Jobin Yvon T64000. Les trois monochromateurs sont équipés de miroirs sphériques concaves de 0,64 m de focale ($f/7,5$) (configuration Czerny-Turner). Les deux premiers monochromateurs avec des réseaux holographiques blasés de 1800 traits/mm sont utilisés en mode soustractif afin de filtrer la diffusion élastique : il s'agit de l'étage prémonochromateur. Le troisième monochromateur sert d'étage de spectrographe et disperse le signal sur la CCD. Dans cet étage, un réseau de 600 traits/mm a été utilisé afin d'élargir la gamme spectrale accessible sur le détecteur et d'augmenter le flux par rapport à un réseau de 1800 traits/mm.

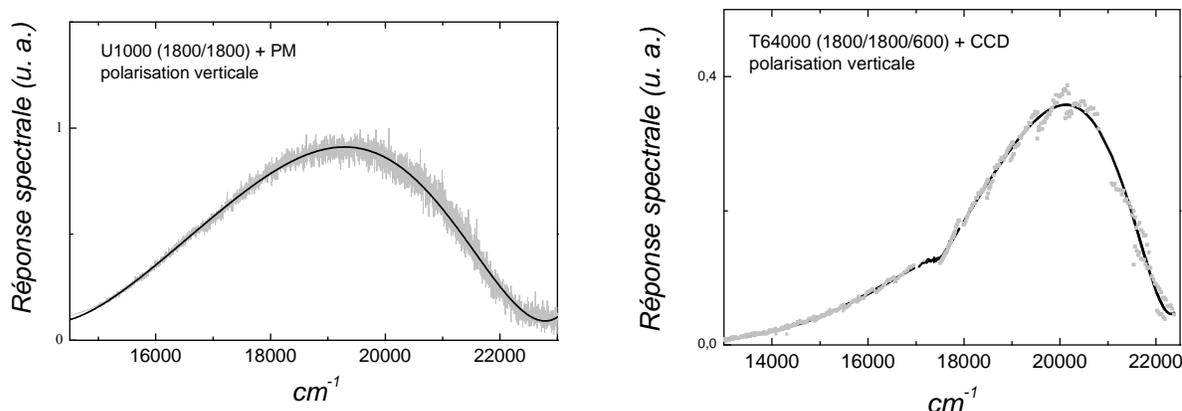


FIG. 3.13 – Réponse spectrale des deux systèmes (optiques de collection, spectromètre et détection) utilisés.

En contrepartie nous sacrifions de la résolution. Pour une largeur de fente de $200\ \mu\text{m}$ la résolution dans cette configuration est d'environ $11\ \text{cm}^{-1}$ à $514\ \text{nm}$. Le détecteur multi-canal utilisé est une caméra CCD éclairée par l'arrière (« back illuminated ») avec des pixels de $13,5\ \mu\text{m}$ de cotés. La caméra CCD est refroidie par azote liquide et réglée à $140\ \text{K}$. Ce type de détecteur possède un excellent rendement quantique dans le visible, de l'ordre de 0,7 à $500\ \text{nm}$.

Calibrations

Afin d'obtenir l'intensité diffusée intrinsèque à partir de l'intensité mesurée, il faut connaître la réponse spectrale de l'ensemble spectromètre et détecteur afin de corriger les spectres mesurés. Pour les deux montages, la calibration s'est effectuée à l'aide du rayonnement d'une lampe à filament de tungstène chauffée à 2150°C . Le pouvoir émissif de cette lampe étant connu, son rayonnement a été normalisé par rapport à celui du corps noir. L'émission de cette lampe est focalisée sur un diffuseur qui est un film blanc de magnésie déposé par flambage sur une plaque de cuivre. Cette méthode permet d'obtenir la réponse spectrale relative de l'ensemble spectromètre, détecteur et optique de collection pour une polarisation donnée. Il ne permet pas, en revanche, de mesurer précisément la réponse spectrale absolue⁶. Tous nos spectres corrigés seront donc exprimés en unités arbitraires. Les réponses spectrales pour une polarisation verticale (configuration où les réseaux blasés possèdent le meilleur rendement pour les deux spectromètres) des deux systèmes utilisés dans ce travail sont montrées sur la figure 3.13.

3.2.3 Géométrie de diffusion

La géométrie de diffusion utilisée dans les deux montages est classique. Elle est représentée sur la figure 3.14. La diffusion Raman est collectée à 90° par rapport au faisceau incident.

⁶La réponse spectrale absolue théorique peut cependant être grossièrement estimée, pour une longueur d'onde donnée, à l'aide des données fournies par le constructeur : coefficients de transmission des miroirs sphériques et des réseaux et rendement quantique des détecteurs.

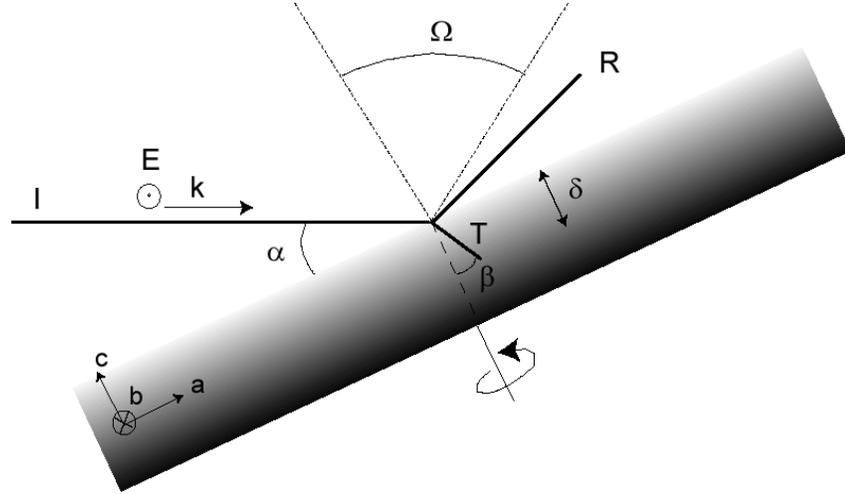


FIG. 3.14 – Géométrie de diffusion Raman utilisée. I , R et T dénotent respectivement les faisceaux incident, réfléchi et transmis. La surface du cristal est toujours perpendiculaire à l'axe c (face ab). L'angle solide de collection, Ω , dépend de l'optique de collection choisie. Il est de $0,3$ sr pour le premier montage ($U1000+PM$) et de $0,2$ sr pour le deuxième montage ($T64000+CCD$).

L'angle d'incidence est d'environ 65° ($\alpha=25^\circ$ sur la figure 3.14) et les dimensions typiques du spot laser sur l'échantillon sont de $50 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ⁷. En utilisant les indices optiques typiques des cuprates⁸ on peut déterminer la profondeur de pénétration du champ électromagnétique δ et l'angle à la normale du faisceau transmis β . On a $\delta \sim 1000 \text{ \AA}$ et $\beta \sim 25^\circ$. La polarisation incidente est systématiquement verticale et est donc dans les plans CuO_2 (ou plans ab). Le choix de la direction de la polarisation incidente dans le plan CuO_2 se fait en tournant l'échantillon selon l'axe c .

3.2.4 Cryogénie

Les mesures ont été effectuées dans deux cryostats à doigt froid à circulation d'hélium. Ils possèdent tous les deux des fenêtres en silice pour l'accès optique. L'échantillon est fixé sur le doigt froid avec de la laque d'argent pour assurer un bon contact thermique. Puis le cryostat est immédiatement pompé. Le vide atteint est généralement inférieur à 10^{-5} mbar avant cryopompage.

Le premier cryostat est conventionnel et permet des mesures entre 4 K et 300 K. La régulation en température se fait avec une résistance chauffante de la société thermocoax. La température est mesurée en deux points : au niveau de l'échangeur avec une sonde silicium LakeShore et au niveau du doigt froid (immédiatement derrière l'échantillon) par une sonde CLTS.

Le deuxième cryostat est une version modifiée du premier (voir figure 3.15). Il a été conçu au cours de ce travail afin de permettre une rotation de l'échantillon à basse température selon un axe perpendiculaire à la surface (l'axe c pour les cuprates). Ceci

⁷En raison de l'angle d'incidence du faisceau incident, le spot laser est déformé et prend la forme d'une ellipse.

⁸Pour l'échantillon de Hg-1201 optimalement dopé, nous avons (à 500 nm) $n \sim 1,6$ et $\kappa \sim 0,5$.

permet, entre autre, d'orienter l'échantillon par rapport à la polarisation incidente et donc de changer la configuration de polarisation sous vide et à basse température. La liaison mécanique permettant la rotation à partir d'une commande extérieure a été réalisée à l'aide d'une vis sans fin et d'un pignon, tous les deux en téflon. Lubrifié à sec avec une poudre de sulfure de molybdène, elle permet de tourner l'échantillon à 300 K et jusqu'aux plus basses températures atteintes et ce malgré l'important gradient thermique le long de la liaison. Le contact thermique entre la partie mobile et la partie fixe du doigt froid est assuré par une tresse en cuivre. De plus, nous avons utilisé un élément en alliage Cu-Be rigide afin de bloquer en translation la partie mobile du doigt froid et ainsi, assurer un meilleur contact thermique. La température est contrôlée par deux sondes silicium LakeShore au niveau de l'échangeur et de la partie mobile du doigt froid. Malgré les fuites thermiques inhérentes au mécanisme, nous pouvons atteindre 9 K au niveau de l'échantillon.

3.2.5 Echauffement laser

Suivant les puissances laser utilisées, la température de la région sondée par le spot laser peut être significativement plus élevée que la température nominale mesurée par le capteur placé sur le doigt froid. Un des moyens d'estimer la température effective sous irradiation laser est de comparer les sections efficaces différentielles respectives des processus Stokes (déplacements Raman positifs, $\omega_S < \omega_L$) et anti-Stokes (déplacement Raman négatifs, $\omega_S > \omega_L$). Les sections efficaces de ces deux processus sont reliées aux facteurs d'occupations thermiques des états fondamental et excité. Si les effets de résonance sont négligeables, le principe du bilan détaillé nous dit :

$$\frac{\partial^2 \sigma^{anti-Stokes}}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{\partial^2 \sigma^{Stokes}}{\partial \Omega \partial \omega} \left(\frac{\omega_L + \omega}{\omega_L - \omega} \right)^2 e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \quad (3.1)$$

L'ajustement des composantes Stokes et anti-Stokes permet donc de remonter à la température effective de la zone sondée. Malheureusement la faiblesse du signal anti-Stokes à basse température ne permet pas d'effectuer cette analyse avec suffisamment de précision pour des températures inférieures à 80-100 K. Nos estimations de l'échauffement dû à l'irradiation laser ont toutes été effectuées au dessus de 100 K (typiquement 120-130 K) sur la partie basse fréquence du spectre. Nous avons supposé que l'échauffement était le même à plus basse température. Un exemple d'un tel ajustement est montré sur la figure 3.16. L'incertitude sur l'estimation de la température est très variable et dépend de la qualité de l'ajustement obtenu. Pour une puissance laser incidente de 10 mW à la surface de l'échantillon, l'échauffement varie entre 10 et 20 K selon les échantillons. Toutes les températures données dans cette thèse sont corrigées de l'échauffement dû à l'irradiation laser.

3.2.6 Corrections des spectres

Tous les spectres Raman présentés dans ce travail ont été corrigés de la réponse de l'ensemble optique de collection, spectromètre et détecteur. Dans le cas du premier montage, le courant noir du PM (environ 1 cps/sec) a été soustrait des spectres bruts. De plus

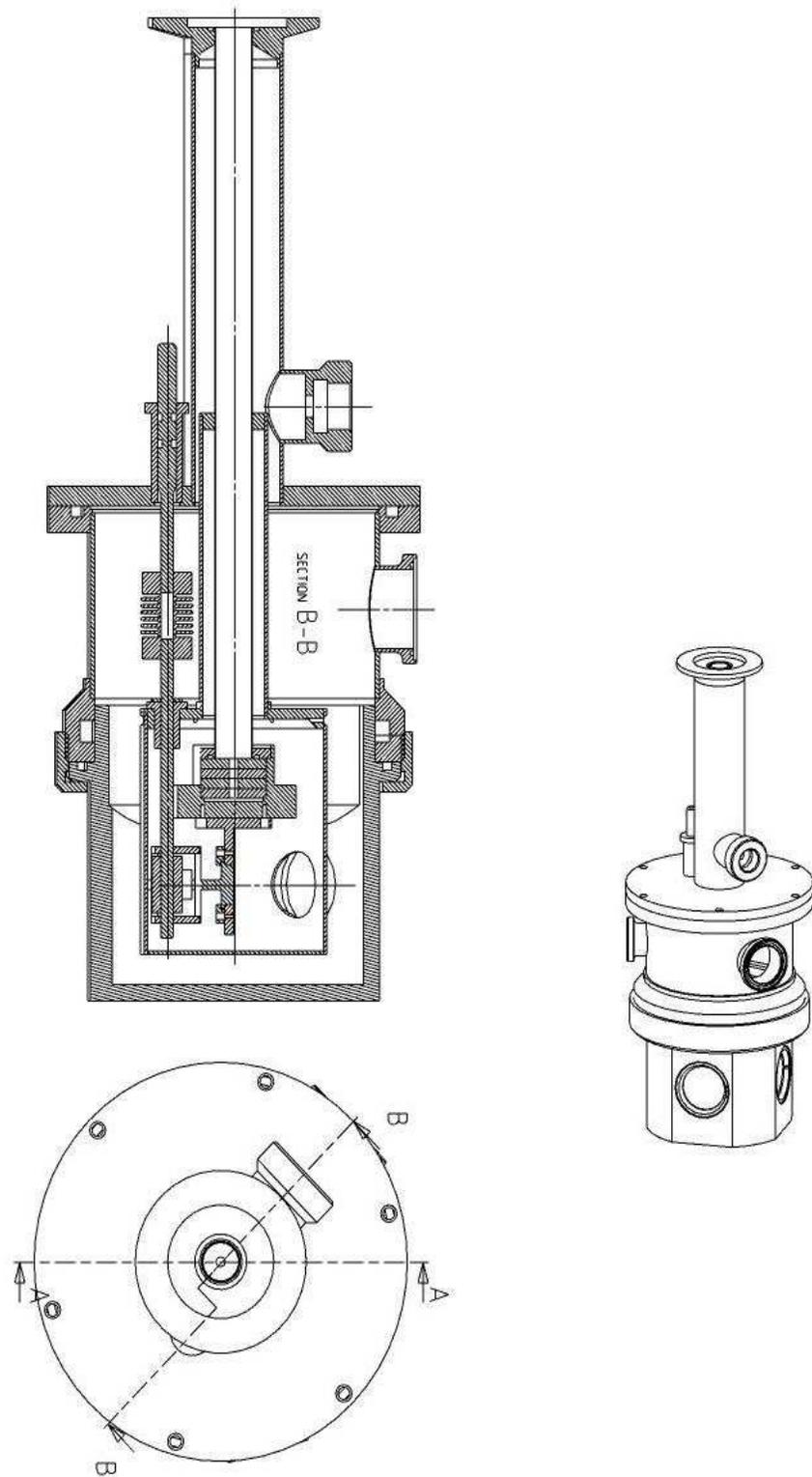


FIG. 3.15 – Plan du deuxième cryostat. Il s'agit d'un cryostat à doigt froid permettant la rotation de l'échantillon autour de l'axe perpendiculaire à sa surface. Cette rotation est assurée par une vis sans fin et un pignon commandées depuis l'extérieur.

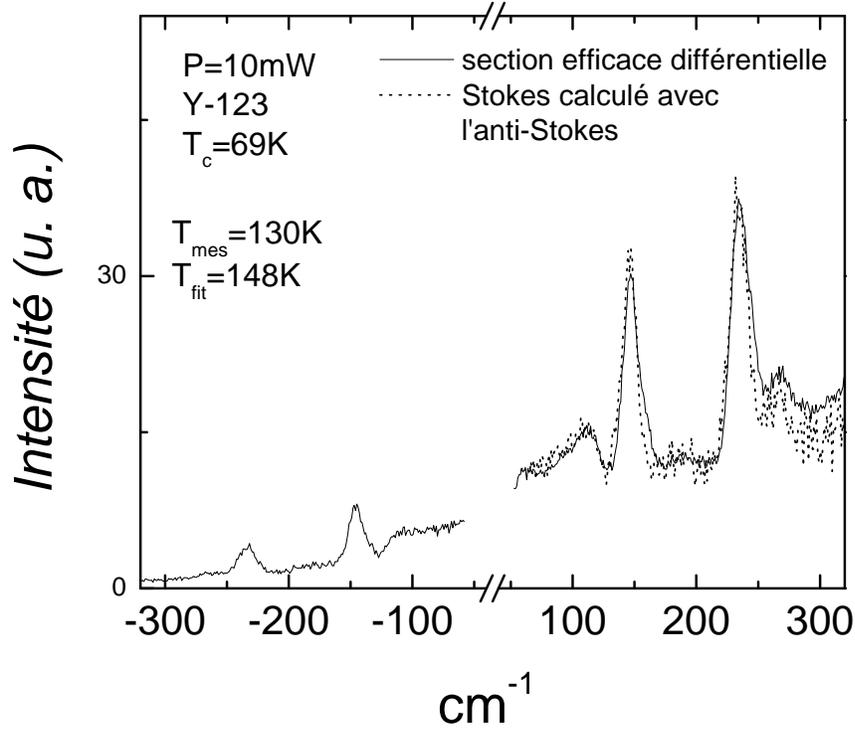


FIG. 3.16 – Estimation de l'échauffement dû à l'irradiation laser à l'aide de la partie anti-Stokes du spectre (symétrie $A_{1g}+B_{1g}$ sur un échantillon de Y-123). Le spectre en pointillé a été calculé à partir du spectre anti-Stokes à l'aide de l'expression 3.1 avec comme paramètre ajustable la température. Le signal anti-Stokes devient très faible à hautes fréquences et l'ajustement a été fait uniquement sur la partie basse fréquence du spectre.

ils ont été également corrigés du facteur de Bose et sont donc proportionnels à la partie imaginaire de la réponse Raman (voir équations 2.49 et 2.50).

Les spectres n'ont pas été corrigés de la dépendance en fréquence des coefficients optiques sauf dans certains cas particuliers comme l'étude de la réponse Raman en fonction de la longueur d'onde excitatrice dans Hg-1201 optimalement dopé. Dans ce cas, il faut prendre en compte le coefficient de transmission à l'interface air-échantillon ($T(\omega)$), le volume sondé qui dépend du coefficient d'absorption ($\alpha(\omega)$) et l'angle solide effectif qui dépend de l'indice de réfraction complexe du milieu ($n(\omega)$). On a alors l'expression suivante entre l'intensité mesurée (I_{mes}) et la section efficace différentielle [214] :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \sim I_{mes} \frac{(\alpha(\omega_L) + \alpha(\omega_S)) n^2(\omega_S)}{T(\omega_L) T(\omega_S)} \quad (3.2)$$

Les coefficients optiques ont été déterminés par des mesures d'ellipsométrie pour Hg-1201. Les variations des coefficients optiques des cuprates dans le visible font que les différences de facteurs correctifs entre deux longueurs d'onde excitatrices n'excèdent pas 40%.

3.2.7 Conditions expérimentales

Acquisitions

Dans le premier montage, la détection monocanale exige de balayer point par point tout le spectre. La plupart des spectres effectués avec ce montage couvrent la gamme spectrale 25 cm^{-1} - 800 cm^{-1} . Avec des pas de 3 cm^{-1} et un temps d'intégration de 3 s par point, environ 40 spectres peuvent être effectués en 12 heures. En raison de la faiblesse de signaux détectés, il est indispensable de moyennner sur un grand nombre de spectres afin d'obtenir un rapport signal sur bruit acceptable. Les temps d'acquisitions typiques sont donc assez longs : entre 12 heures et 24 heures suivant l'intensité du signal diffusé. Les puissances laser utilisées dans ce montage sont de l'ordre de 15 mW à la surface de l'échantillon.

Dans le deuxième montage, nous avons accès directement à une large gamme spectrale, de l'ordre de 1100 cm^{-1} pour les expériences menées avec la raie à 514,5 nm (650 cm^{-1} avec la raie à 647,1 nm). Les temps d'intégration typiques sur la CCD varient entre 20 minutes et 1 heure. Le meilleur rendement de la détection CCD nous a permis de baisser significativement la puissance laser utilisée par rapport à l'autre montage : suivant les spectres, elles varient entre 3 et 10 mW à la surface de l'échantillon.

La totalité des échantillons étudiés a été mesurée dans au moins trois configurations de polarisation différentes afin d'extraire les composantes B_{1g} , B_{2g} et A_{1g} ^{9 10}. Sauf mention spécifique, les spectres ont tous été obtenus en utilisant comme longueur excitatrice $\lambda_{exc}=514,52 \text{ nm}$ (2.4 eV). Les spectres des échantillons de Y-123 ont tous été effectués avec le premier montage (U1000+PM). Quelques spectres ont cependant été reproduits avec le deuxième montage (T64000+CCD) afin d'améliorer le rapport signal sur bruit notamment en symétrie B_{2g} où le signal est particulièrement faible. Dans ce cas il sera fait explicitement mention que le deuxième montage a été utilisé. Les spectres de Hg-1201 en revanche ont tous été réalisés avec le deuxième montage.

Comme nous l'avons déjà souligné, notre capacité à descendre à basse fréquence, proche du pic de diffusion élastique, est fortement dépendante de la qualité de la surface de l'échantillon étudié. La surface des échantillons de Y-123 étant de bonne qualité, nous avons pu descendre aisément jusqu'à 30 cm^{-1} avec le premier et le deuxième montage. Dans la plupart des cas, l'état de surface des cristaux de Hg-1201, même polis, ne nous a pas permis de descendre en dessous de 70 cm^{-1} .

Reproductibilité

Lorsque les conditions de température et de puissance laser sont stables, l'allure des spectres est parfaitement reproductible. En revanche, dans le cas spécifique des cristaux de Hg-1201, l'intensité générale du spectre peut dépendre sensiblement du spot choisi sur l'échantillon. Une attention toute particulière a donc été apportée à la stabilité du spot entre les différentes températures et les différentes configuration de polarisations. En

⁹La symétrie A_{1g} a été, dans la plupart des cas, obtenue en soustrayant la composante B_{2g} aux spectres effectués en configuration parallèle et à 45° des liaisons Cu-O ($A_{1g}+B_{2g}$).

¹⁰Dans cette thèse, nous utiliserons les notations du groupe tétragonal pour Hg-1201 et pour Y-123. Nous négligerons donc la légère distorsion orthorhombique dans ce dernier.

règle générale, lorsque la position du spot est stable, l'intensité Raman à haute fréquence ($\omega > 800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) reste approximativement constante en fonction de la température et notamment au passage de la transition supraconductrice [116, 198]. Malgré tout, des variations de l'ordre de 10 à 20 % de l'intensité à haute énergie ont parfois été observées mais nous n'avons pas noté de variation systématique de l'intensité des spectres à haute fréquence avec la température. Bien que nous ne puissions exclure une variation intrinsèque de l'ordre de quelques pourcents de l'intensité à haute fréquence, nous avons assumé que les différences d'intensité entre deux températures quand elle existent sont dus, essentiellement, à des changements de conditions expérimentales que nous n'avons pu contrôler : stabilité du spot, dépôt d'une couche en surface, etc . . . Nous avons donc normalisé à haute fréquence (800-1000 cm^{-1}) les spectres pour chaque symétrie en prenant comme référence le spectre à la plus basse température. Dans tous les cas, le coefficient de normalisation ne dépasse pas 1.2 et est inférieur à 1.1 dans la majorité des cas.

Chapitre 4

Résultats et discussion

Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus pendant cette thèse. Dans un premier temps, nous exposerons les résultats obtenus pour des échantillons de Y-123 (avec et sans les impuretés de Ni) et de Hg-1201 optimalement dopés. L'étude de la symétrie A_{1g} sera au coeur de cette première partie. Nous testerons les scénarii que nous avons évoqués précédemment (voir chapitre 2) notamment par des études de résonance où différentes énergies d'excitation seront utilisées mais aussi par la comparaison entre les cuprates à un plan CuO_2 (Hg-1201), deux plans CuO_2 (Y-123) et trois plans CuO_2 (Hg-1223). Un de nos soucis sera également de comparer les données A_{1g} avec les données de diffusion inélastique de neutrons quand elles existent afin d'explorer le lien entre le pic A_{1g} et la résonance neutron. L'étude de la partie sousdopée du diagramme de phase est présentée dans une deuxième partie. Nous détaillerons l'influence des interactions, qui sont de plus en plus fortes à mesure qu'on se rapproche de l'isolant, sur la réponse Raman électronique dans les différentes symétries. Le but de cette partie est également de définir ce qu'on peut entendre, expérimentalement, par pseudogap en diffusion Raman et quelles sont ses manifestations. Ensuite nous essaierons de clarifier la relation entre ce pseudogap et la supraconductivité.

4.1 Le régime optimalement dopé : étude du pic A_{1g}

Dans toute cette partie nous porterons essentiellement notre attention sur l'étude du pic observé dans la symétrie A_{1g} . Nous débuterons cette partie en présentant les spectres désormais bien connus du monocristal d'Y-123 optimalement dopé qui nous serviront de référence tout au long de ce travail. Ensuite nous nous intéresserons à l'influence de l'impureté Ni dans ce composé en portant notre attention sur l'évolution respective des pics observés dans les symétries B_{1g} et A_{1g} . Tout au long de l'étude sur Y-123, nous établirons le parallèle entre le pic A_{1g} et la résonance neutron. L'étude sera complétée par l'étude du monocristal de Hg-1201 optimalement dopé.

Fréquence (cm ⁻¹)	Symétrie (D _{4h})	Atomes
120	A _{1g}	Ba
150	A _{1g}	Cu (plans CuO ₂)
340	B _{1g}	O (plans CuO ₂ , en opposition de phase)
440	A _{1g}	O (plans CuO ₂ , en phase)
500	A _{1g}	O (plans BaO)

TAB. 4.1 – *Fréquences et symétries des phonons actifs en Raman dans YBa₂Cu₃O₇. En plus de ces phonons on observe également, quand on s'écarte de la stoechiométrie O₇, des modes de plus faible intensité associés aux mouvements des oxygènes dans les chaînes Cu-O. Ils sont situés principalement entre 550 et 630 cm⁻¹. L'intensité et la fréquence de ces modes dépend du degré d'ordre dans les chaînes Cu-O.*

4.1.1 Y-123

Les spectres de Y-92K dans les trois symétries, dans l'état normal et dans l'état supraconducteur, sont présentés sur la figure 4.1.

Activité des phonons dans Y-123

Du point de vue de la spectroscopie Raman, Y-123 présente la particularité d'avoir une forte activité des phonons. Ce fait est dû principalement à la présence de cations de charges différentes de part et d'autre des plans CuO₂ : Y³⁺ et Ca²⁺. Ces deux cations créent un champ électrique à travers les plans CuO₂ qui augmente la polarisabilité associée au mouvement des ions des plans CuO₂ [240, 197]. Bien que l'étude des phonons soit en elle-même intéressante, ceux-ci sont plutôt une gêne dans notre cas puisque nous sommes essentiellement intéressés par le continuum électronique. Le tableau 4.1 recense les phonons actifs en Raman pour Y-123. En plus de ces phonons associés à la structure idéale de Y-123, on observe également des modes qui sont associés à des défauts provenant essentiellement de la présence de lacunes d'oxygène dans les chaînes Cu-O. Ils sont principalement situés entre 550 et 630 cm⁻¹. Parmi les phonons d'Y-123, certains montrent une allure fortement asymétrique (ou Fano) témoignant d'un couplage avec le continuum électronique. Le cas le plus spectaculaire étant celui observé en symétrie B_{1g} à 340 cm⁻¹.

Continuum électronique

La figure 4.1 montre les spectres Raman dans les trois symétries dans l'état normal et dans l'état supraconducteur. Les spectres dans l'état normal montrent un continuum essentiellement plat sur lequel vient s'ajouter des pics étroits correspondant aux modes de vibrations que nous venons d'évoquer. Afin de dégager clairement les pics associés à la supraconductivité, nous avons soustrait les spectres dans l'état normal à ceux dans l'état supraconducteur dans les symétries A_{1g} et B_{1g}. Le résultat, $\chi''_{35K} - \chi''_{130K}$, est montré sur la figure 4.2. Dans l'état supraconducteur, les spectres en symétrie B_{1g} et A_{1g} changent drastiquement avec l'apparition de deux pics dans le continuum. L'un, en symétrie B_{1g}

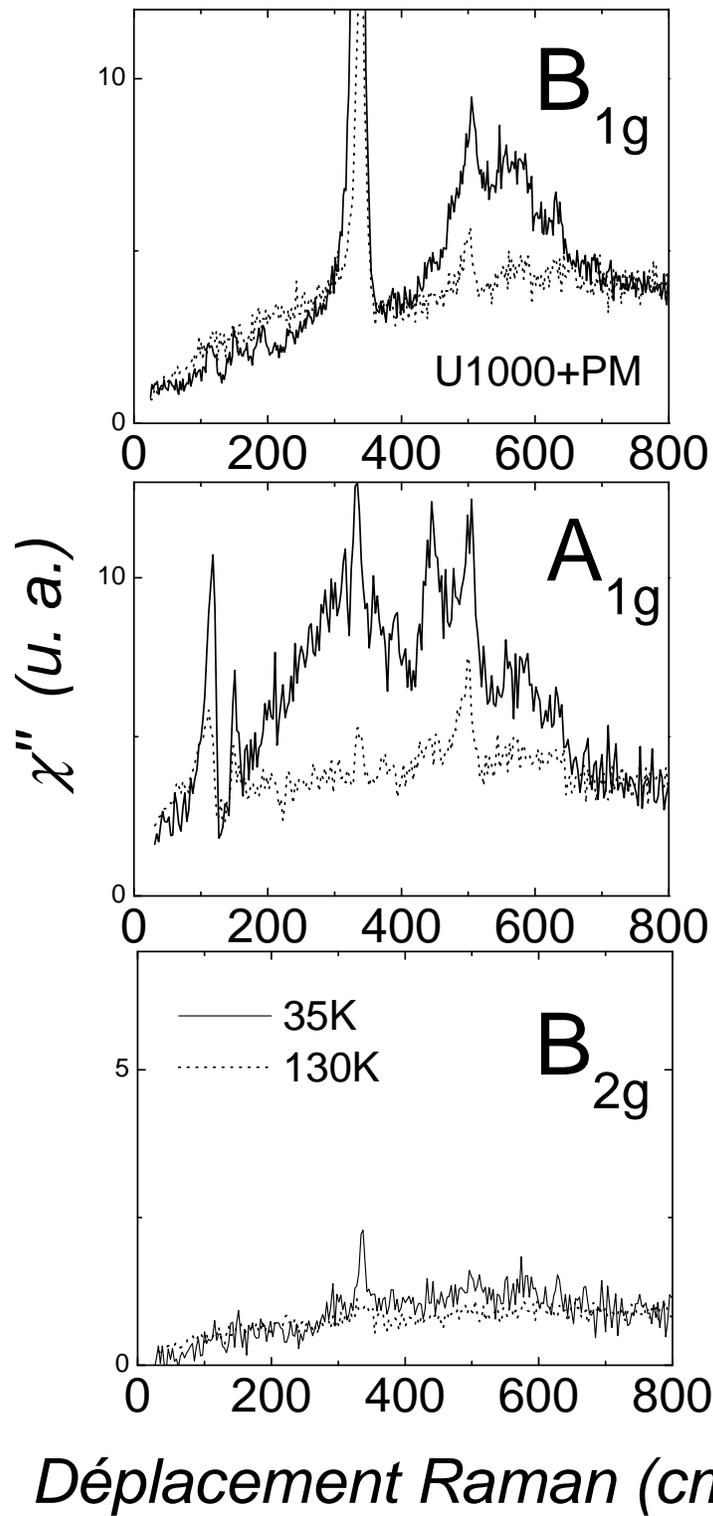


FIG. 4.1 – Réponses Raman dans l'état normal (130 K) et dans l'état supraconducteur (35 K) de Y92K ($E_{exc}=2.4$ eV).

est situé autour de 550 cm^{-1} ($\pm 20 \text{ cm}^{-1}$) et est associé au maximum du gap $2\Delta_0$ ¹.

En symétrie A_{1g} , le maximum se situe, lui, autour de 320 cm^{-1} ($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$). La présence de ces deux pics est conforme aux données déjà publiées sur Y-123 [61] mais aussi, nous l'avons déjà vu, à d'autres cuprates optimalement dopés comme Bi-2212 (voir le tableau 2.2). Conforme aux données déjà publiées est également le fait que le pic A_{1g} est plus intense que le B_{1g} en contradiction avec le cadre théorique classique présenté précédemment.

En symétrie B_{2g} , l'intensité de la réponse est environ un ordre de grandeur plus faible que dans les deux autres symétries. On observe une faible augmentation de l'intensité entre 300 cm^{-1} et 600 cm^{-1} sans qu'il soit possible d'en déduire un quelconque maximum. Cette faible augmentation a été également reportée par deux autres groupes [198, 63]. Il est important de noter que la présence d'un pic (même large) en symétrie B_{2g} n'est pas systématiquement observée dans tous les composés optimalement dopés et semble dépendre sensiblement du désordre dans le cristal².

Propriétés de Résonance et évolution en température du pic A_{1g}

Sur la figure 4.3, la réponse en symétrie A_{1g} est étudiée en fonction de l'énergie d'excitation. Les spectres n'ont pas été corrigés des coefficients optiques et l'un d'eux a été effectué avec un montage différent des autres (ils ont tous été mesurés avec le deuxième montage sauf celui à 2.7 eV qui a été mesuré avec le premier montage). Il est donc impossible de tirer des conclusions sur l'évolution de l'intensité du pic (les réponses ont toutes été normalisées à haute fréquence, $\omega > 650 \text{ cm}^{-1}$). En revanche on peut évaluer l'influence de l'énergie excitation sur la position du pic. Remarquablement, le pic reste centré autour de 320 cm^{-1} pour des énergies d'excitation allant de 1.9 à 2.7 eV. Ce fait semble exclure, pour Y-123, le scénario évoqué précédemment dans lequel le pic A_{1g} est provient d'une résonance du vertex Raman dans une direction particulière de l'espace des k . Si c'était le cas, sa position devrait dépendre sensiblement des conditions de résonance, ce qui n'est pas le cas dans Y-123. Sur la figure 4.4 est représentée l'évolution en fonc-

¹L'incertitude sur la position du maximum en B_{1g} est assez grande et provient essentiellement de la présence des phonons associés aux oxygènes des chaînes Cu-O. Plusieurs méthodes peuvent être adoptées afin de contourner cette difficulté. La première est de tenter une soustraction de la contribution des phonons mais celle-ci est difficile dans notre cas car les phonons présents autour de $550\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ en B_{1g} sont trop mal définis pour être soustraits convenablement. Une deuxième méthode consiste à soustraire à la réponse dans l'état supraconducteur celle dans l'état normal. Cette procédure présente l'avantage de mettre en valeur les variations d'intensité induites par la supraconductivité et donc de dégager plus clairement les maxima. De plus, elle permet en principe de soustraire efficacement la contribution des phonons si leur intensité varie peu avec la température. Dans notre cas l'intensité des phonons concernés est effectivement peu affectée par la transition supraconductrice (contrairement aux cas, bien connus mais mal compris, des phonons à $150, 340$ et 440 cm^{-1} , voir [104] et [241]). Nous avons donc utilisé la deuxième méthode pour déterminer la position du pic en symétrie B_{1g} dans Y-123 (voir figure 4.2).

²Concernant les lois de puissances à basse fréquence, il est intéressant de noter que la symétrie B_{1g} présente un comportement qui s'éloigne singulièrement de la loi cubique prédite pour un gap de symétrie d (il est dominé par un fort terme linéaire). Cette caractéristique de Y-123 a fait l'objet de nombreuses interprétations différentes parmi lesquelles on mentionnera la forte asymétrie du phonon à 340 cm^{-1} qui perturbe l'allure du continuum à basse fréquence, une contribution provenant des chaînes ou encore un gap de symétrie $d+s$ autorisé par la déviation orthorhombique de Y-123 [187].

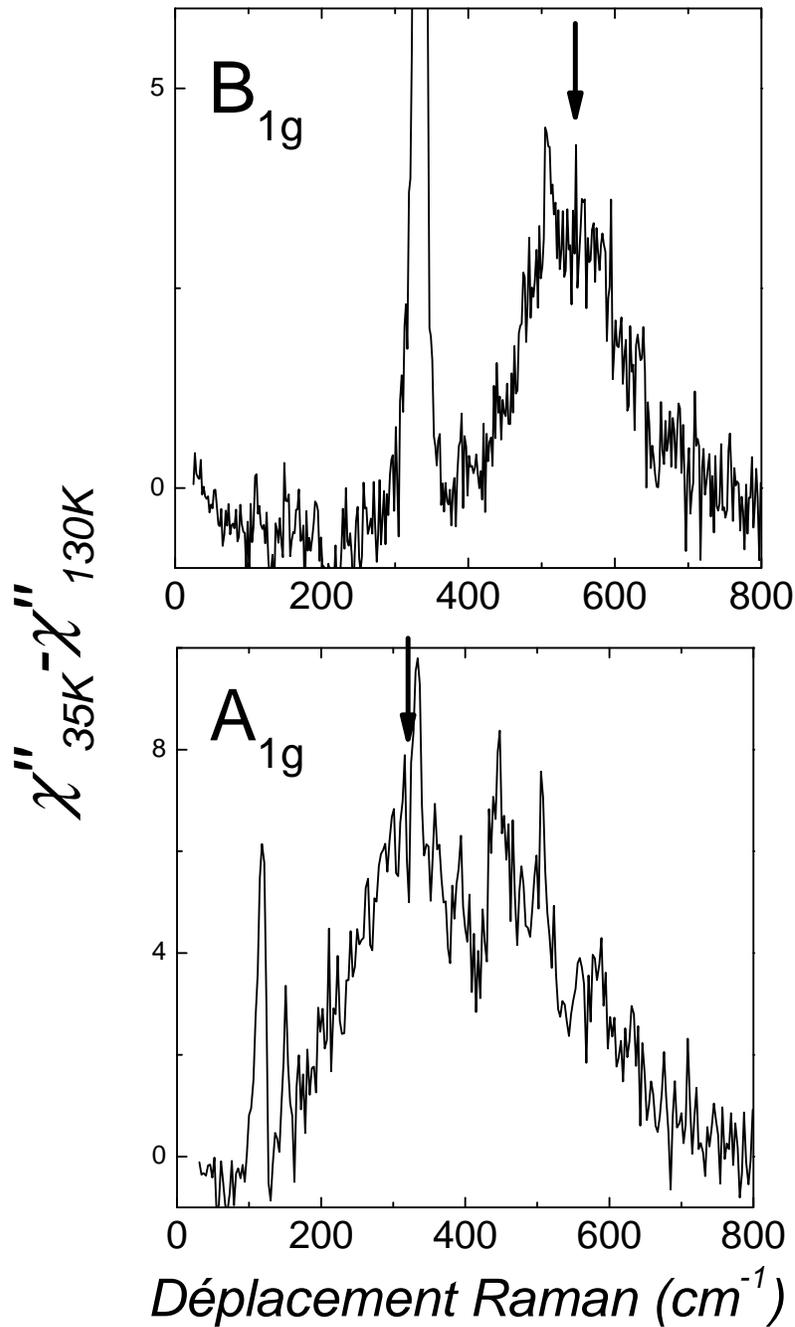


FIG. 4.2 – Différences entre la réponse Raman dans l'état supraconducteur et celle dans l'état normal dans les symétries B_{1g} et A_{1g} de Y92K. Les positions des pics dans le continuum sont notées par des flèches.

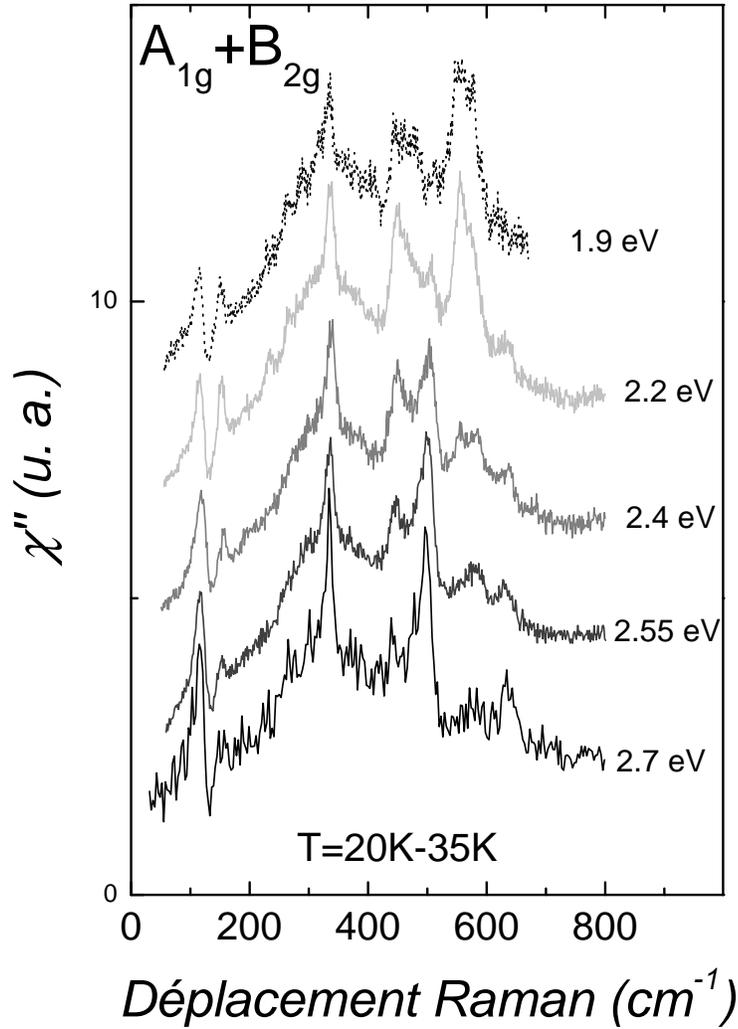


FIG. 4.3 – Réponses Raman à différentes énergies d'excitation dans la symétrie $A_{1g}+B_{2g}$. L'intensité de la composante B_{2g} est négligeable et n'a pas été soustraite. Tous les spectres ont été mesurés avec le deuxième montage (T64000+CCD) sauf celui à 2.7 eV (U1000+PM). Les réponses n'ont pas été corrigées des coefficients optiques et ont été normalisées à haute fréquence. On notera que l'intensité relative de certains phonons est très sensible à l'énergie d'excitation [122].

tion de la température de la réponse dans la symétrie A_{1g} . On note que le pic apparaît immédiatement en dessous de T_c et est donc clairement relié à la supraconductivité. Sur la figure 4.5 nous avons reporté l'évolution de la position et de l'intensité du pic A_{1g} en dessous de T_c . En parallèle, nous profitons de la disponibilité de données déjà publiées sur le pic de résonance neutron dans un échantillon de Y-123 également optimalement dopé [51]. Les deux pics, A_{1g} et résonance neutron, ont des comportements très similaires : leur intensité croît très rapidement en dessous T_c et leur position se stabilise autour de 320 cm^{-1} (40 meV) pour des températures inférieures à 60 K.

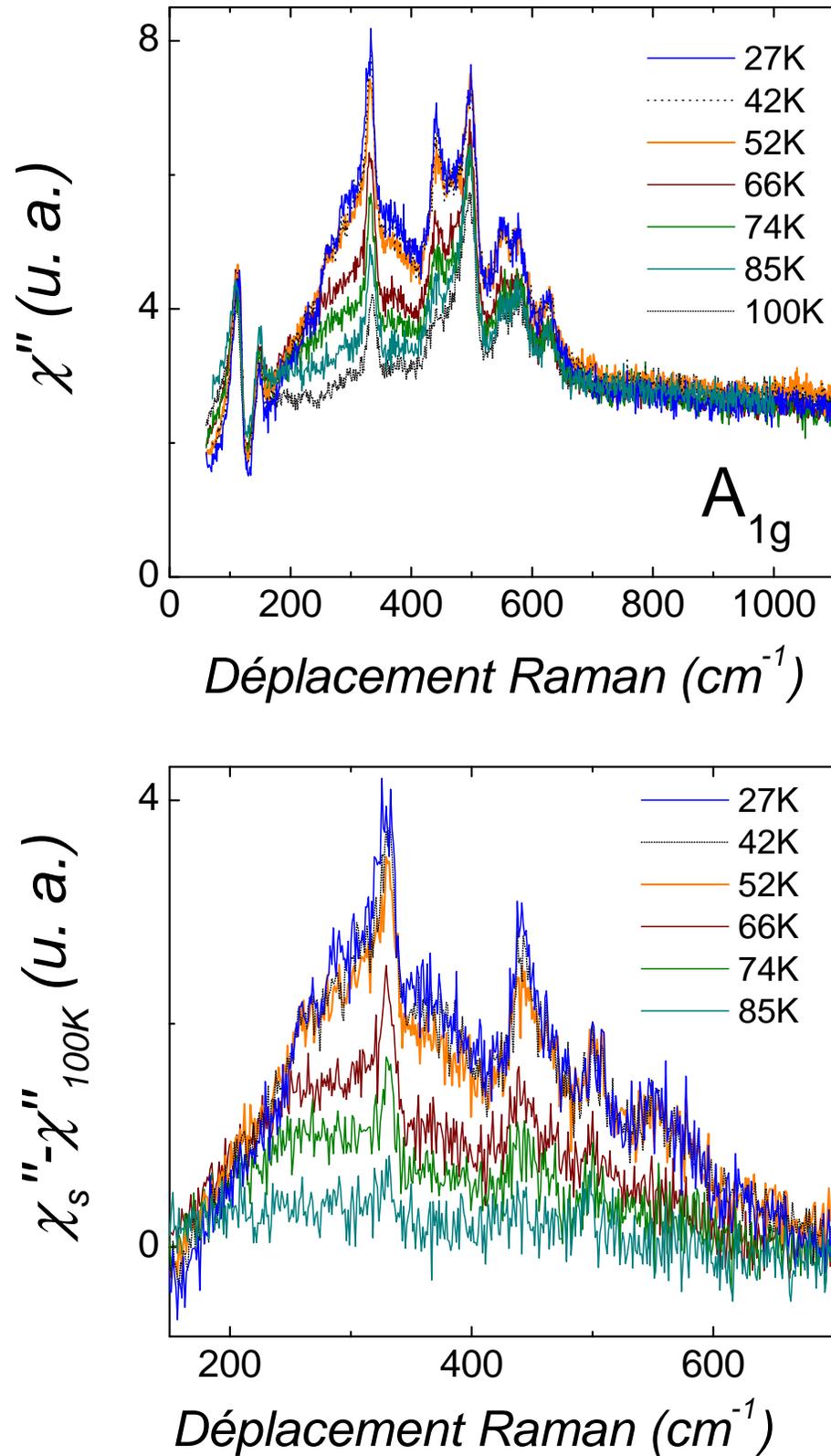


FIG. 4.4 – Evolution en fonction de la température de la réponse en symétrie A_{1g} ($E_{exc}=2.4$ eV) de Y-92K. Les réponses soustraites de celles dans l'état normal sont montrées sur la figure du bas.

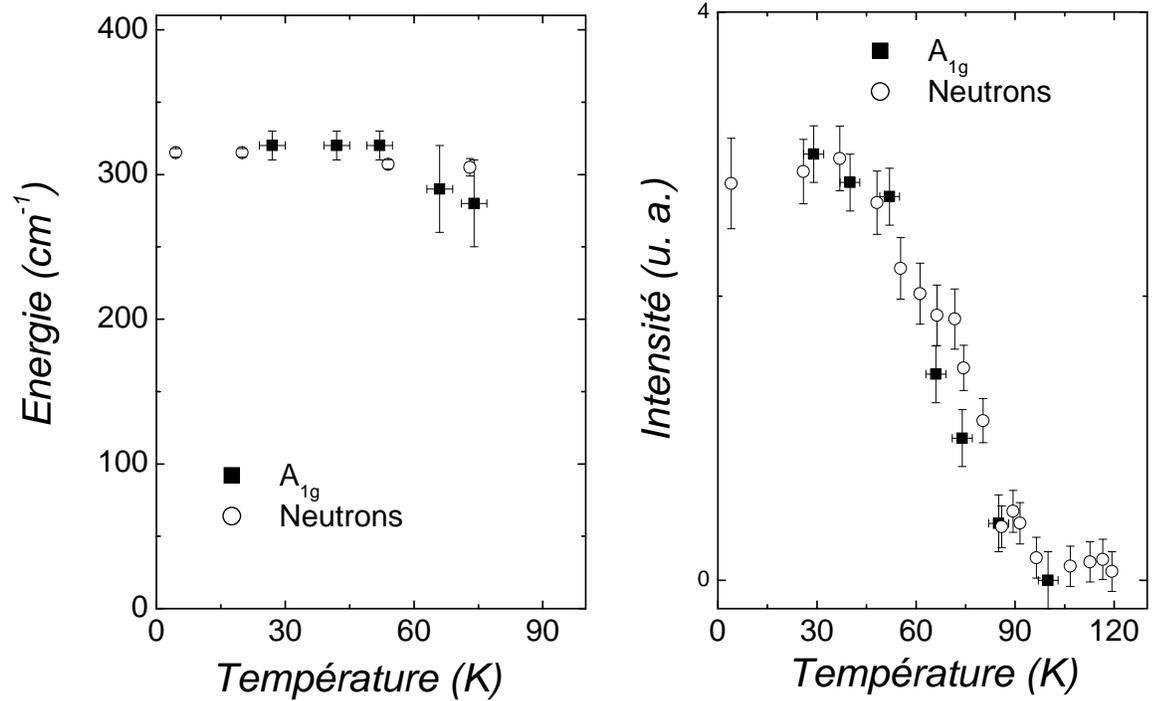


FIG. 4.5 – Positions et intensités du pic A_{1g} et du pic de résonance neutron en fonction de la température. Les intensités Raman et neutrons sont arbitraires et ont été normalisées par rapport à leur valeur à basse température ($T < 50$ K) afin de pouvoir les comparer.

Influence de l'impureté Ni

Nous allons maintenant étudier l'influence de l'impureté Ni sur la réponse Raman de Y-123 optimalement dopé. Nous nous concentrerons essentiellement sur les réponses dans les symétries B_{1g} et A_{1g} dans l'état supraconducteur. Sur les figures 4.6 et 4.8 est représentée l'évolution de la réponse dans ces deux symétries en fonction de la teneur en Ni. Dans la symétrie B_{1g} , les spectres soustraits de la réponse dans l'état normal montrent que le pic $2\Delta_0$ est présent jusqu'à $x=0.03$. En revanche son intensité diminue fortement : d'environ un facteur 2 si on prend comme référence l'intensité au maximum du pic. Avant même de déterminer l'évolution de sa position plus précisément, on remarque que l'augmentation d'intensité dans l'état supraconducteur a lieu dans les trois cas entre 400 cm^{-1} et 650 cm^{-1} . Afin de déterminer la position du pic pour les trois échantillons, nous avons ajusté le pic de chaque spectre soustrait avec une gaussienne (voir figure 4.7). Malgré une assez grande incertitude pour la composition $x=0.03$, la position du pic reste approximativement constante, centrée autour de 550 cm^{-1} , indiquant que le maximum du gap ne suit pas la température critique³. La situation est différente dans la symétrie A_{1g} , montrée sur la figure 4.8. Le pic A_{1g} reste assez bien défini et se déplace vers les basses fréquences à mesure que la teneur en Ni augmente (voir également figure 4.9). La réponse dans la symétrie B_{2g} , elle, reste très faible pour les trois cristaux (voir figure 4.10). On note que l'augmentation d'intensité entre 300 et 600 cm^{-1} observée dans l'échantillon pur est plus faible pour $x=0.01$ et a disparu pour $x=0.03$. Sur la figure 4.11, la position de chaque pic est reportée en fonction de la T_c de chaque échantillon. Les pics B_{1g} et A_{1g} montrent des comportements très différents avec l'ajout de Ni. Nous comparons également nos mesures avec celles de diffusion inélastique des neutrons effectuées par Y. Sidis et al. dans un échantillon d'Y-123 substitué au Ni [242]. Les positions du pic de résonance pour un échantillon de Y-123 pur ($T_c=92 \text{ K}$) et pour celui dopé avec du Ni ($T_c=80 \text{ K}$) sont indiquées sur la figure 4.11. Comme le pic A_{1g} , le pic de résonance se déplace vers les basses énergies et les deux pics montrent une remarquable similitude : ils peuvent tous les deux être placés sur la droite $\frac{\omega}{k_B T_c}=5$.

En conclusion, les données en fonction de la température et de la teneur en Ni dans Y-123 optimalement dopé indiquent une forte corrélation empirique entre le pic A_{1g} et le pic de résonance neutron. Ainsi, si le pic B_{1g} est directement relié au maximum de l'amplitude du gap, i.e. $\omega_{B_{1g}}=2\Delta_0$, le pic A_{1g} ne semble pas relié directement au gap supraconducteur mais plutôt à une excitation magnétique, de type excitonique ($\omega < 2\Delta_0$), détectée par diffusion inélastique des neutrons. Cette affirmation est confortée par les autres mesures neutrons qui ont été effectuées sur deux autres cuprates optimalement dopés, Bi-2212 et très récemment Tl-2201. La situation est résumée dans le tableau 4.2. Pour les trois composés la correspondance est très bonne et montre que la relation entre les deux pics ne se limite pas à Y-123.

Nous reviendrons plus loin sur les problèmes théoriques que pose ce scénario ainsi que sur des mécanismes possibles. Avant cela nous allons nous intéresser à la situation dans le cristal de Hg-1201 optimalement dopé.

³Un rapport gap sur température critique constant impliquerait que le pic soit situé à 460 cm^{-1} pour la composition $x=0.03$.

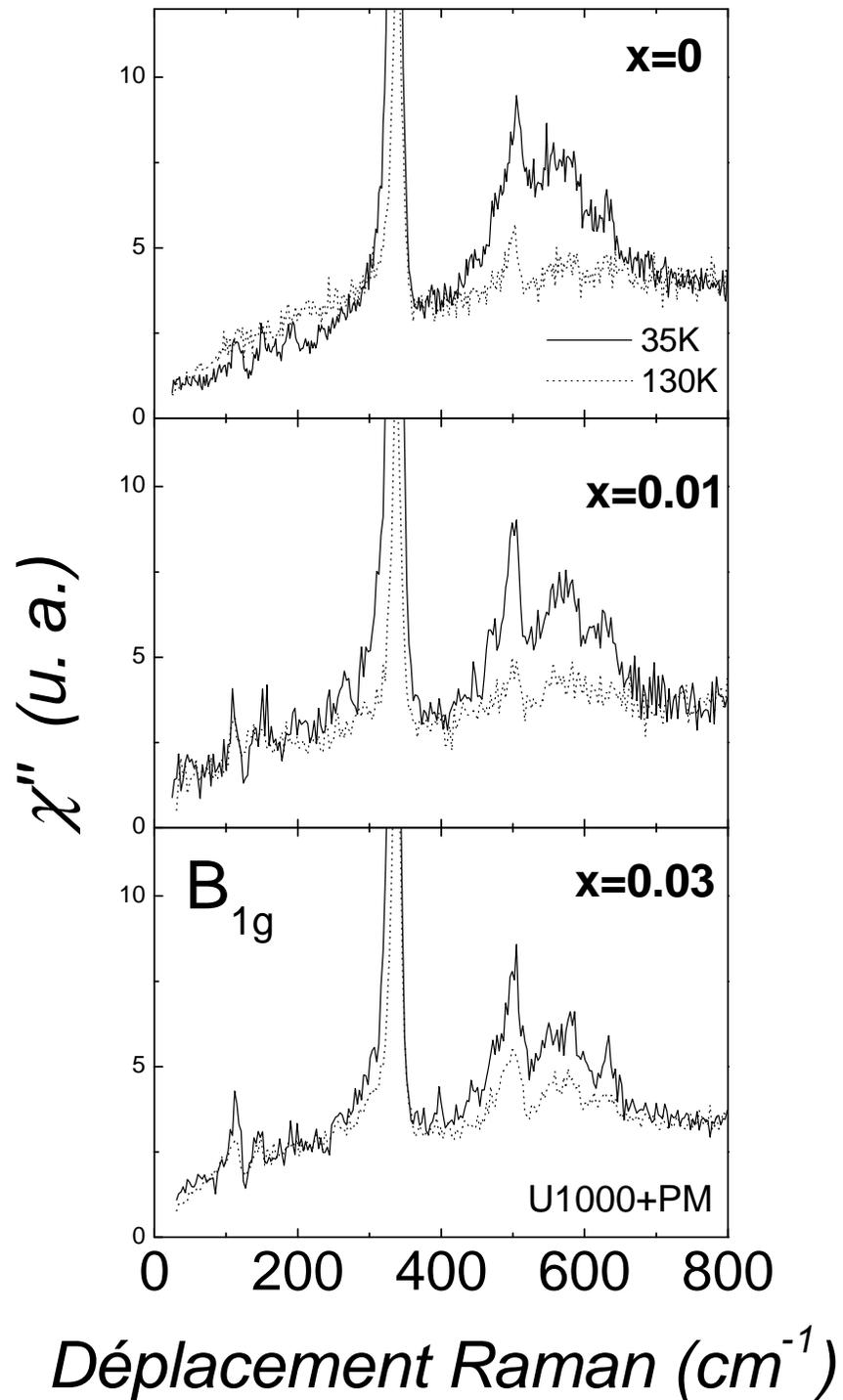


FIG. 4.6 – Réponse dans la symétrie B_{1g} de Y-123 en fonction de la teneur en Ni ($E_{exc}=2.4$ eV).

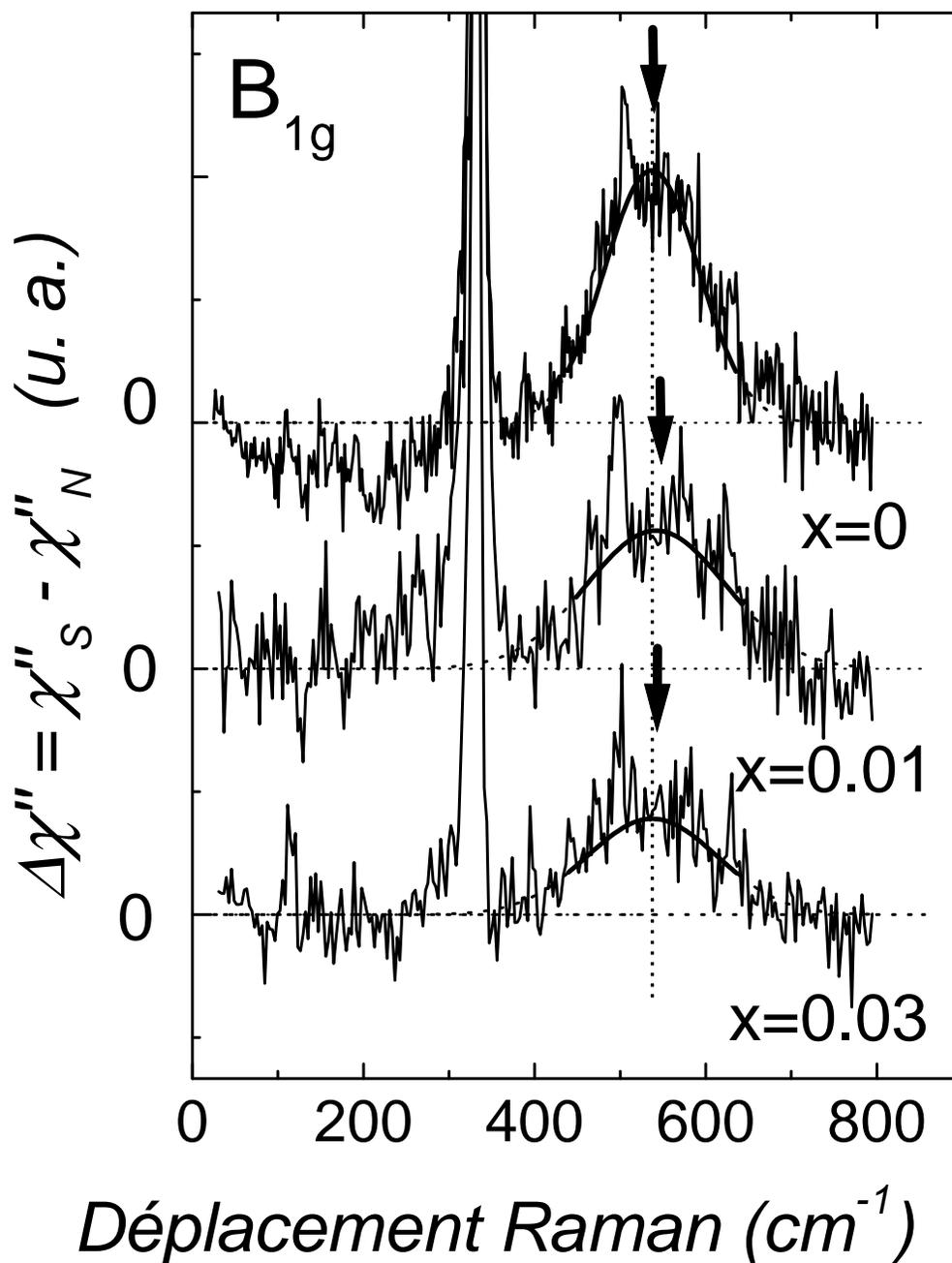


FIG. 4.7 – Réponses B_{1g} dans l'état supraconducteur soustraites de celles dans l'état normal en fonction de la teneur en Ni. La position des pics a été déterminée à l'aide d'ajustements gaussiens montrés sur chaque spectre.

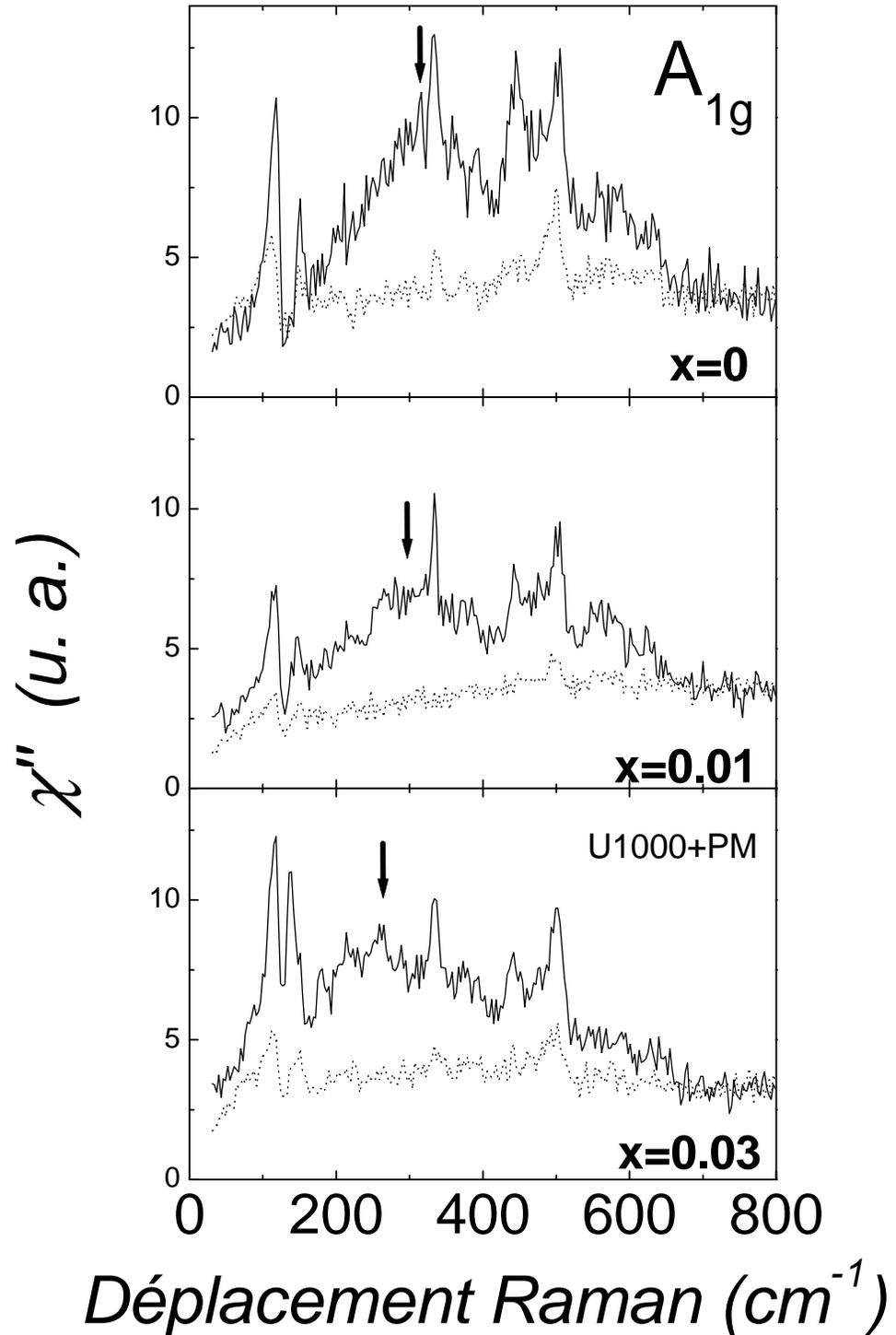


FIG. 4.8 – Réponse dans la symétrie A_{1g} de Y-123 en fonction de la teneur en Ni. La position du pic est indiquée par une flèche pour les trois teneurs (voir figure 4.9 pour la détermination de la position des pics).

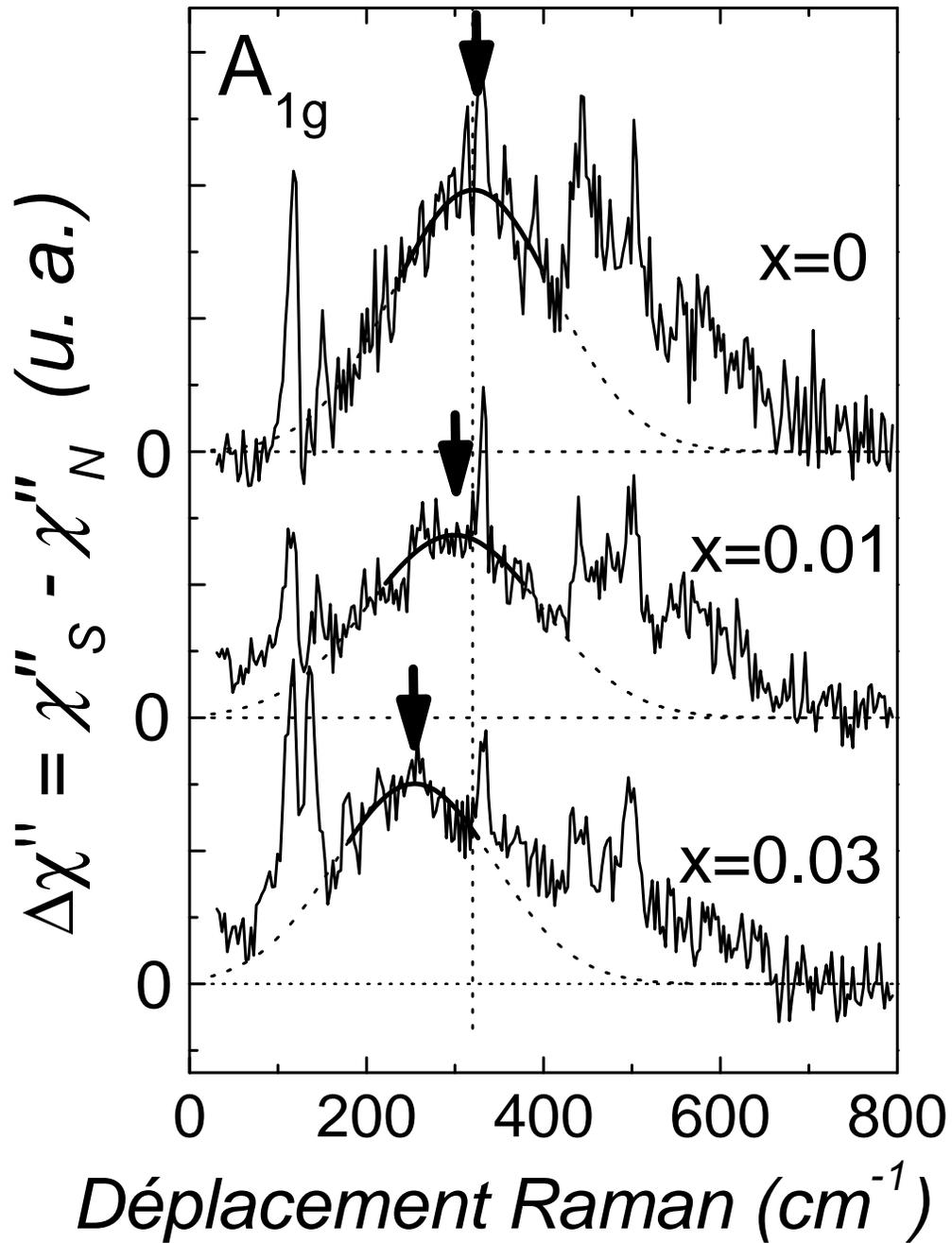
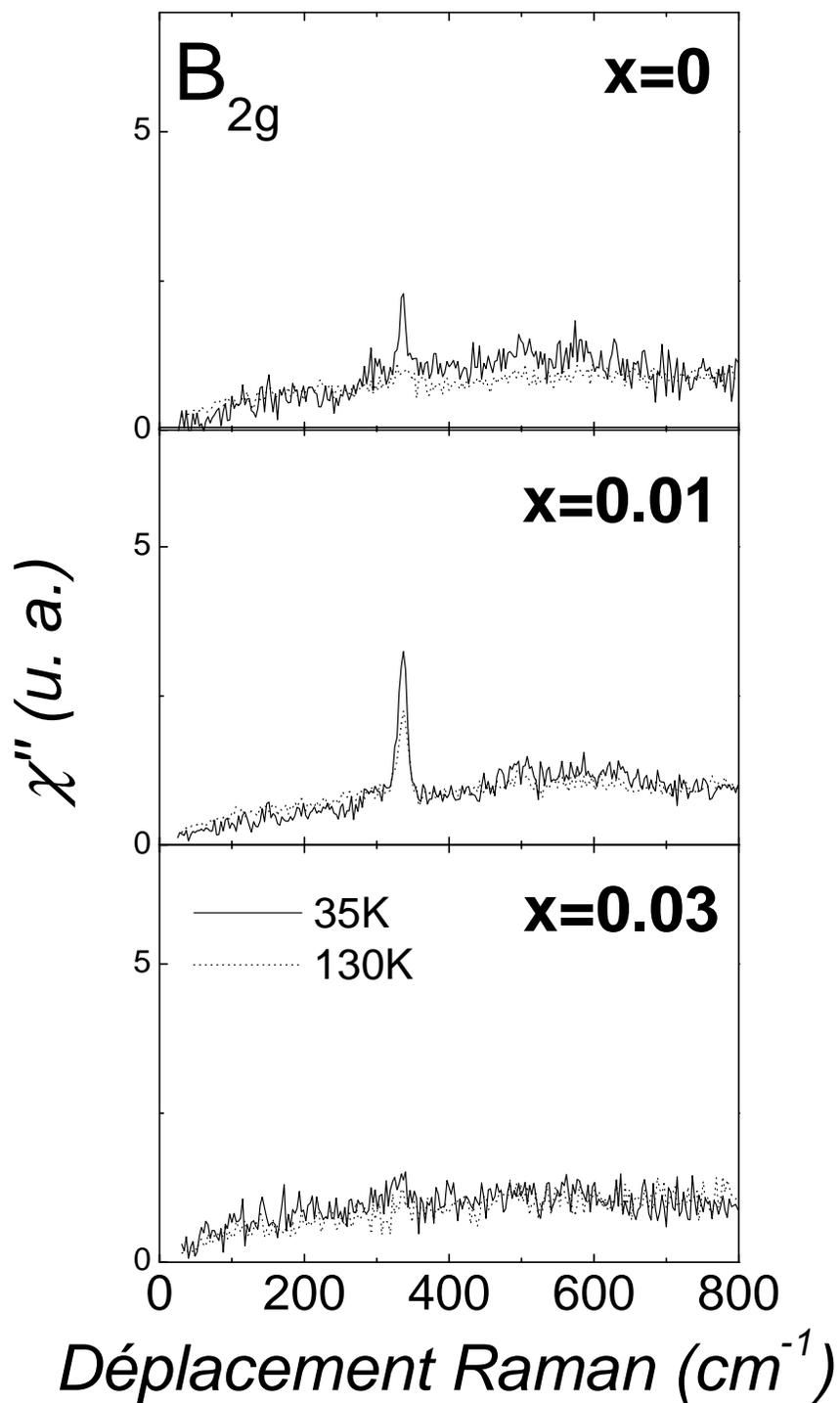


FIG. 4.9 – Réponses A_{1g} dans l'état supraconducteur soustraites de celles dans l'état normal en fonction de la teneur en Ni. La position des pics a été déterminée à l'aide d'ajustements gaussiens montrés sur chaque spectre.

FIG. 4.10 – Réponse dans la symétrie B_{2g} de Y-123 en fonction de la teneur en Ni.

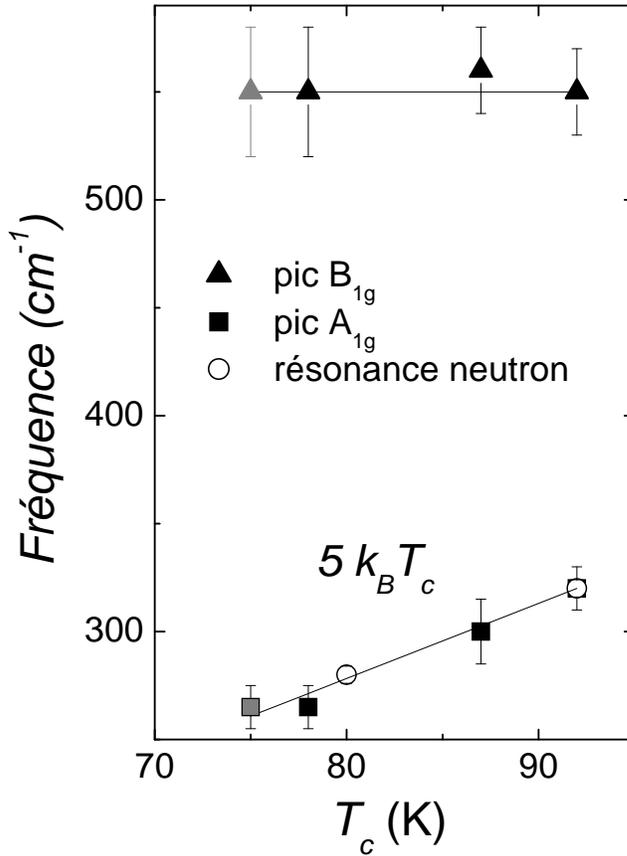


FIG. 4.11 – Position des pic B_{1g} (triangles), A_{1g} (carrés) et de la résonance neutron (cercles) [108, 242] en fonction de la T_c dans Y-123 dopé au Ni. Pour la teneur $x=0.03$ deux points ont été notés, un gris et un noir. Ils correspondent aux deux températures critiques possibles de ce cristal (voir chapitre précédent) : noir 78 K, et gris 75 K. La droite correspondant à $5k_B T_c$ est également indiquée.

composé	T_c	$\omega_{A_{1g}}$ (cm^{-1})	ω_R (cm^{-1})
Y-123	92 K	$320(\pm 10) cm^{-1}$	$320(\pm 5) cm^{-1}$
Bi-2212 [116, 100]	90 K (91 K)	$350 (\pm 20) cm^{-1}$	$345(\pm 5) cm^{-1}$
Tl-2201 [111, 119]	90 K	$350 (\pm 20) cm^{-1}$	$380(\pm 10) cm^{-1}$

TAB. 4.2 – Comparaison entre l'énergie (en cm^{-1}) du pic A_{1g} et de la résonance neutron dans trois composés optimalement dopés, Y-123, Bi-2212 et Tl-2201. La situation semble plus complexe dans La-214 où la résonance neutron n'a pas été observée jusqu'à présent.

4.1.2 Hg-1201

Comparé à Y-123, le composé présente de nombreux avantages : structure tétragonale, un seul plan CuO_2 (avec une seule bande croisant le niveau de Fermi, voir 1.13) et pas de chaînes CuO . A cela s'ajoute un avantage plus spécifique pour nous qui est la faible intensité Raman des phonons dans ce composé (voir figure 4.12; il partage cet avantage avec les autres composés de sa famille, le bi-plan Hg-1212 et le tri-plan Hg-1223). Par rapport à Y-123, cette faible activité est sans doute en partie due à la présence de cations de même valence de part et d'autre des plans CuO_2 (Ba^{2+} uniquement pour Hg-1201). Contrairement à Y-123, il n'y a pas de champ électrique créé à travers les plans CuO_2 . Le phonon le plus intense est situé à 592 cm^{-1} . Il possède la symétrie A_{1g} et implique les oxygènes des plans BaO (oxygènes dits apicaux), les phonons associés aux plans CuO_2 sont, eux, indétectables. On note néanmoins la présence d'un pic à 550 cm^{-1} qui est associé aux oxygènes interstitiels des plans HgO [298] et quelques petites structures (vers 630 cm^{-1} et 330 cm^{-1}) qui sont sans doute associées à des impuretés de HgO en surface [223]. Sur la figure 4.12 est représentée la réponse Raman dans les trois symétries dans l'état normal et dans l'état supraconducteur. A part une nette différence dans l'intensité des phonons, les continua montrent des comportements qualitativement similaires à Y-123. Dans la symétrie B_{1g} on observe l'apparition d'un pic centré autour de $520 (\pm 10) \text{ cm}^{-1}$. Ceci correspond à un rapport $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c}$ de 7.9, similaire à ceux de Y-123 et Bi-2212 (voir tableau 2.2). A cet égard, le spectre B_{1g} avec $E_{exc}=2.2 \text{ eV}$ est moins affecté par des petites structures phononiques et permet une meilleure évaluation de la position du pic (voir figure 4.15). Dans la symétrie A_{1g} on retrouve un pic situé à plus basse énergie, autour de $330 (\pm 20) \text{ cm}^{-1}$ ($\frac{\omega_{A_{1g}}}{k_B T_c}=5.1$). Comme dans Y-123, son intensité est supérieure à celle du pic B_{1g} ⁴. La figure 4.13 montre la dépendance en température de la réponse A_{1g} . Le comportement est également très similaire à celui de Y-123 : la position du pic évolue peu et son intensité augmente très rapidement en dessous de T_c . La présence d'un pic A_{1g} intense dans un composé avec un seul plan CuO_2 et une seule bande croisant le niveau de Fermi montre que le pic A_{1g} est *une propriété intrinsèque du plan CuO_2* ⁵.

La réponse dans la symétrie B_{2g} est, elle, très faible et aucun pic n'est résolu dans cette symétrie. En revanche, on note une nette perte de poids spectral à basse énergie quand on passe dans l'état supraconducteur.

Symétrie du gap de Hg95K ($T_c=95 \text{ K}$)

Jusqu'à présent aucune étude de la symétrie du gap dans Hg-1201 n'a été reportée. Il est donc intéressant d'extraire les renseignements que nous donne la réponse Raman. Pour cela nous utilisons les résultats dérivés au chapitre 2. Plus que la position des pics, c'est bien l'allure du continuum Raman à basse énergie qui donne des informations sur la symétrie du gap. On rappelle que dans un supraconducteur « propre » avec un gap de symétrie d , on attend une loi cubique à basse énergie en B_{1g} et une loi linéaire en B_{2g} . Dans le cas de Hg-1201, la situation est assez favorable puisque la réponse dans la symétrie B_{1g} n'est pas affectée par un phonon intense comme dans Tl-2201 et Y-123. En revanche la

⁴Nous verrons cependant que la situation est différente quand nous excitons avec une énergie de 1.9 eV

⁵A l'heure actuelle, il n'existe pas de données sur la résonance neutron dans Hg-1201.

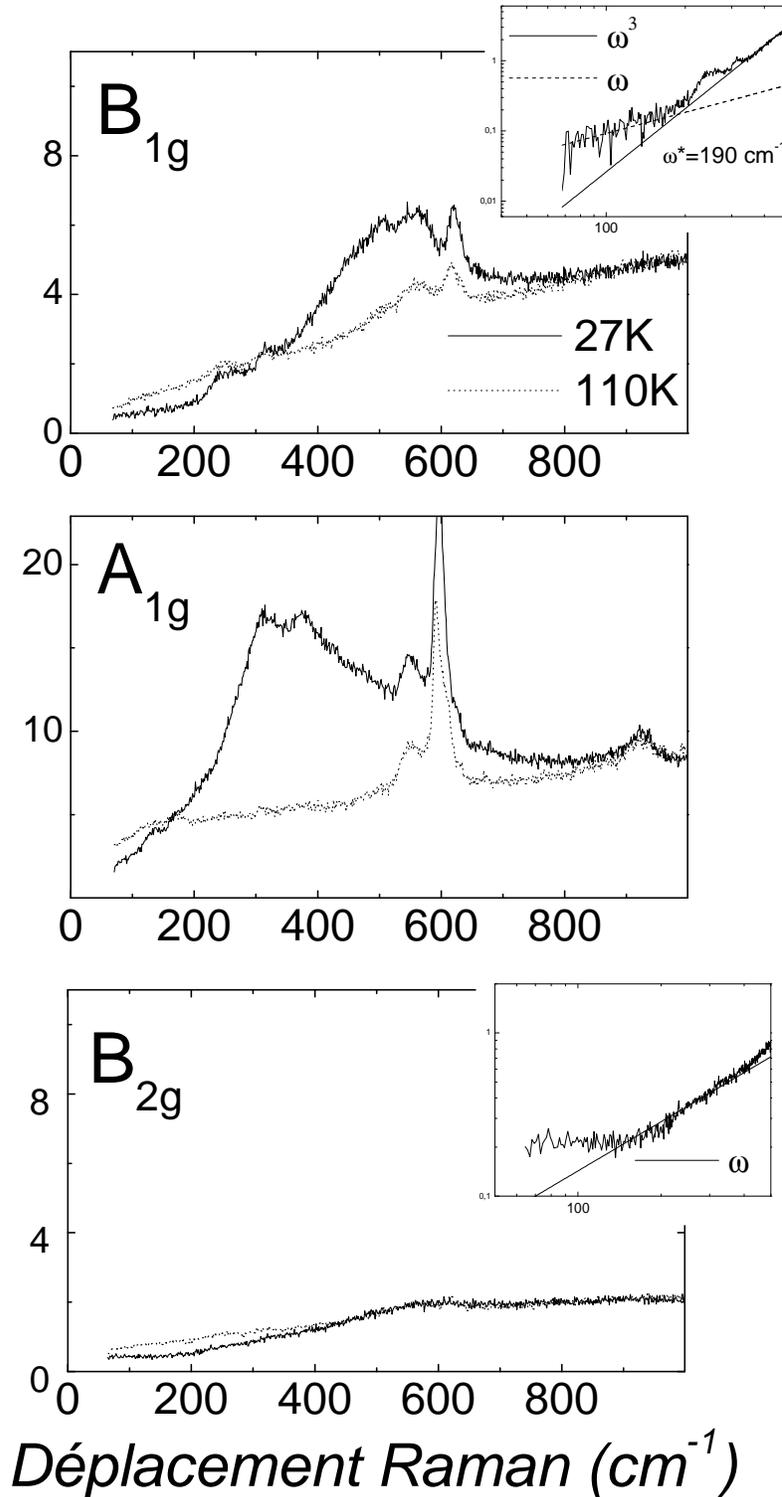


FIG. 4.12 – Réponses Raman dans l'état normal (110 K) et dans l'état supraconducteur (27 K) de Hg95K ($E_{exc}=2.4$ eV). A côté des spectres B_{1g} et B_{2g} a été ajoutée l'allure des réponses à basse énergie. Elles ont été tracées en échelle logarithmique pour mettre en valeur les lois de puissance (cubique ou linéaire).

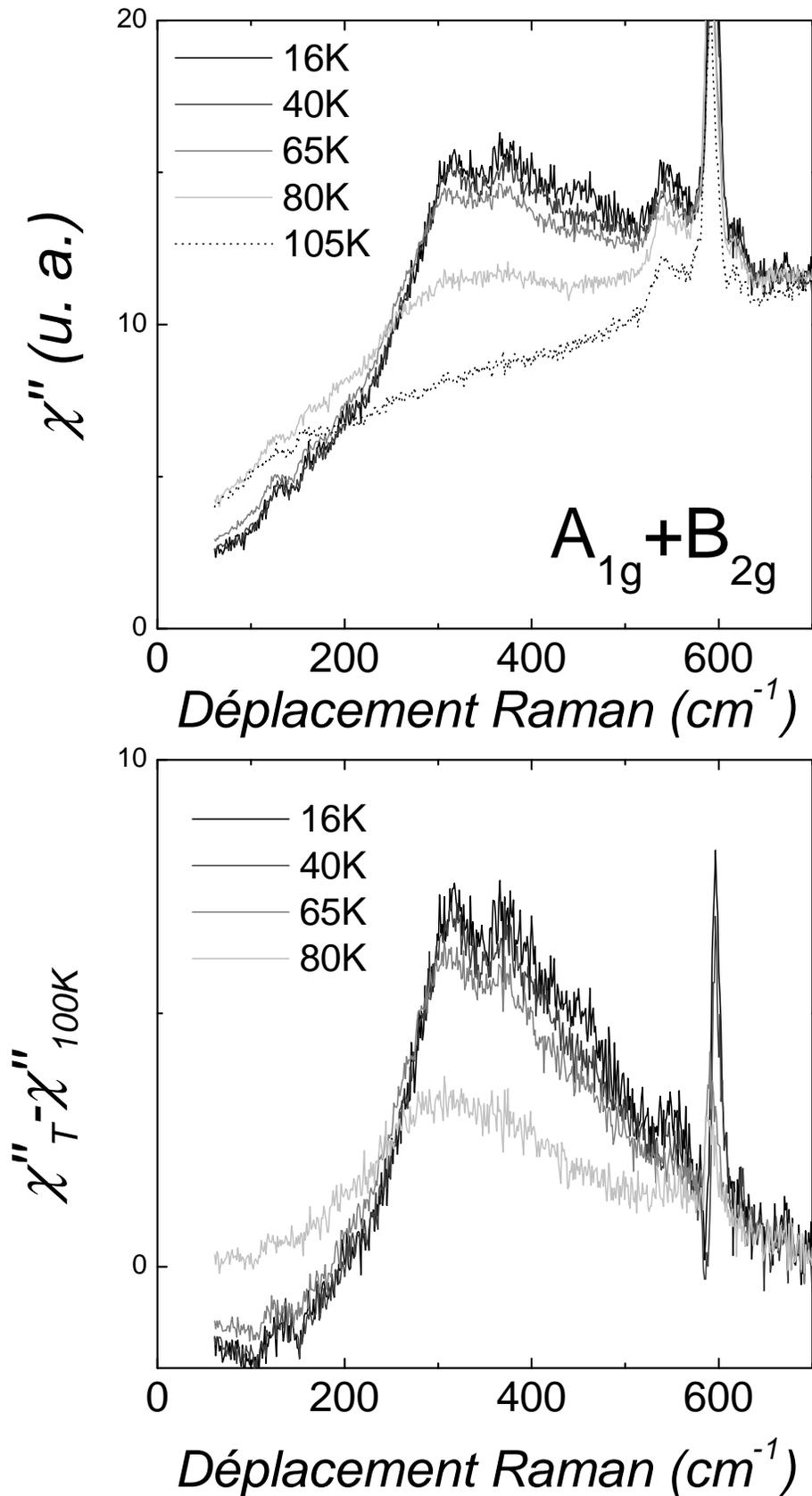


FIG. 4.13 – Evolution en fonction de la température de la réponse en symétrie $A_{1g} + B_{2g}$ dans Hg95K (la contribution B_{2g} étant très faible, elle a été négligée et n'a pas été soustraite de chaque réponse).

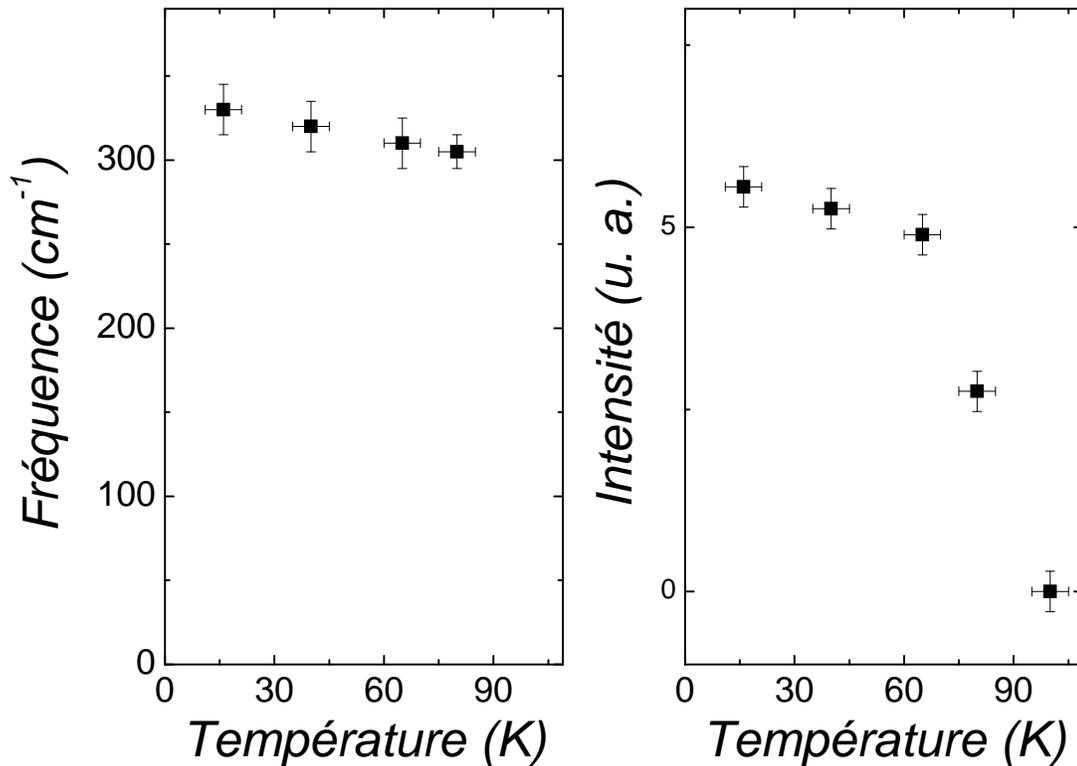


FIG. 4.14 – Evolutions en fonction de la température de l'intensité et de la position du pic A_{1g} pour Hg95K.

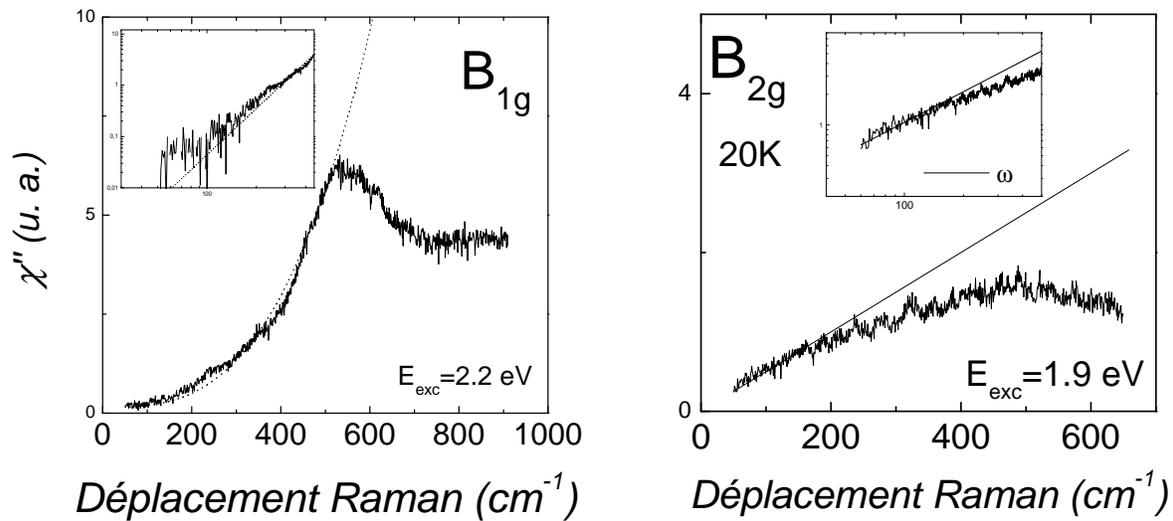


FIG. 4.15 – Réponses dans l'état supraconducteur en B_{1g} (à gauche, $E_{exc}=2.2$ eV) et B_{2g} (à droite, $E_{exc}=1.9$ eV). Les réponses ont été ajustées par des lois cubiques et linéaires respectivement. Les réponses à basse énergie en échelle logarithmique ont été également insérées.

qualité de la surface ne nous permet pas d'atteindre des fréquences inférieures à 70 cm^{-1} sur ce cristal. L'analyse dans la symétrie B_{1g} à $E_{exc}=2.4 \text{ eV}$ montre un comportement de type cubique jusqu'à $\omega^* \sim 190 \text{ cm}^{-1}$ où le comportement devient alors linéaire. Ceci est conforme à un gap de symétrie d en présence de désordre (voir figure 2.14). On note que la valeur de ω^* déduite est similaire à celle extraite dans Bi-2212 par Hackl et al. [196]. Pour $E_{exc}=2.2 \text{ eV}$, le comportement est également cubique, avec également un résidu linéaire à basse énergie ($\omega^* \sim 150 \text{ cm}^{-1}$), comme montré sur la figure 4.15. En revanche la symétrie B_{2g} montre un comportement déviant significativement de la loi linéaire prédite pour un gap de symétrie d . En effet pour $E_{exc}=2.4 \text{ eV}$ on observe la présence d'un signal résiduel constant pour $\omega < 150 \text{ cm}^{-1}$ et la réponse s'écarte significativement d'une loi linéaire. Avec $E_{exc}=1.9 \text{ eV}$ par contre, on ne retrouve pas ce signal résiduel et le comportement est linéaire à basse énergie en accord avec une symétrie d (voir figure 4.15). Ceci semble indiquer que le signal résiduel est d'origine extrinsèque et probablement dû à une mauvaise réjection de la diffusion élastique à basse fréquence. Il affecte surtout la symétrie B_{2g} car le signal est très faible dans cette symétrie. Pour conclure, l'ensemble des données B_{1g} et B_{2g} indique un gap de symétrie d dans Hg-1201.

Propriétés de résonance

Dans cette partie nous nous intéressons aux propriétés de résonance de la réponse Raman de Hg95K. Les réponses dans les symétrie B_{1g} et A_{1g} en fonction de l'énergie d'excitation sont montrées sur la figure 4.17. Contrairement aux données de Y-123 celles-ci ont été corrigées des coefficients optiques, de sorte qu'on peut comparer les intensités pour chaque énergie d'excitation (voir l'expression 3.2). Les expériences menées avec des énergies supérieures à 2.4 eV n'ont pu être exploitées car le signal diffusé était dominé par un continuum très montant probablement d'origine luminescente. Les spectres B_{1g} et A_{1g} dans l'état normal et dans l'état supraconducteur avec $E_{exc}=1.9 \text{ eV}$ sont montrés sur la figure 4.16. Les positions des pics dans l'état supraconducteur des deux symétries sont très proches de celles avec $E_{exc}=2.4 \text{ eV}$: $510 (\pm 30) \text{ cm}^{-1}$ et $330 (\pm 30) \text{ cm}^{-1}$ pour les symétries B_{1g} et A_{1g} respectivement. L'évolution de la réponse dans les deux symétries avec l'énergie d'excitation (2.4 eV , 2.2 eV et 1.9 eV) est montrée sur la figure 4.17. L'intensité de la réponse B_{1g} est stable entre 2.4 et 2.2 eV mais augmente remarquablement vers 1.9 eV (d'environ un facteur 4)⁶. De telles augmentations de la section efficace Raman sont dues à des conditions de résonance : l'énergie d'excitation est proche d'une distance interbande. Un tel comportement résonant de la réponse dans la symétrie B_{1g} provient donc certainement d'une transition interbande d'environ 1.9 eV aux points $(\pi, 0)$ ou équivalents de l'espace réciproque⁷. Si on fait confiance aux calculs de structure de bande, (qui négligent les fortes corrélations électroniques et notamment la forte répulsion coulombienne sur l'orbitale Cu 3d) on observe effectivement la présence de bandes à environ 2 eV du niveau de Fermi près du point X $((\pi, 0)$ pour Hg-1201) de l'espace réciproque

⁶L'augmentation de l'intensité à 1.9 eV s'accompagne d'un changement dans la loi de puissance à basse énergie qui croît plus vite qu'une loi cubique (en $\omega^{4.5}$). Ceci est sans doute dû aux conditions de forte résonance qui déforment significativement le vertex B_{1g} de sa forme « liaisons fortes ».

⁷Ce scénario est cohérent avec le fait que la symétrie B_{2g} montre, elle, pas de variation d'intensité significative quand on passe de 2.4 eV à 1.9 eV (voir figures 4.12 et 4.15)

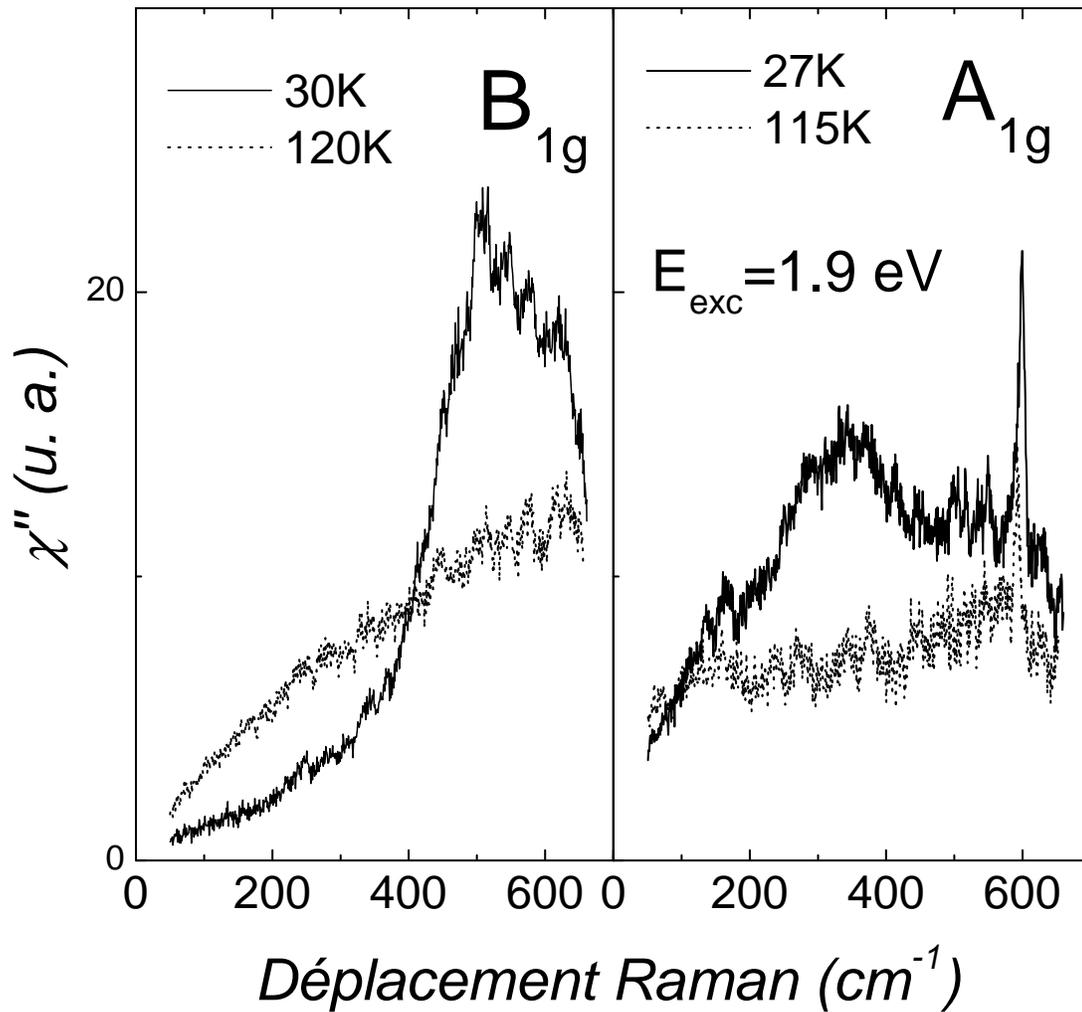


FIG. 4.16 – Réponses B_{1g} et A_{1g} dans l'état supraconducteur et dans l'état normal de Hg95K avec $E_{exc}=1.9$ eV. L'intensité des réponses a été corrigée des variations des coefficients optiques par rapport à $E_{exc}=2.4$ eV (voir expression 3.2).

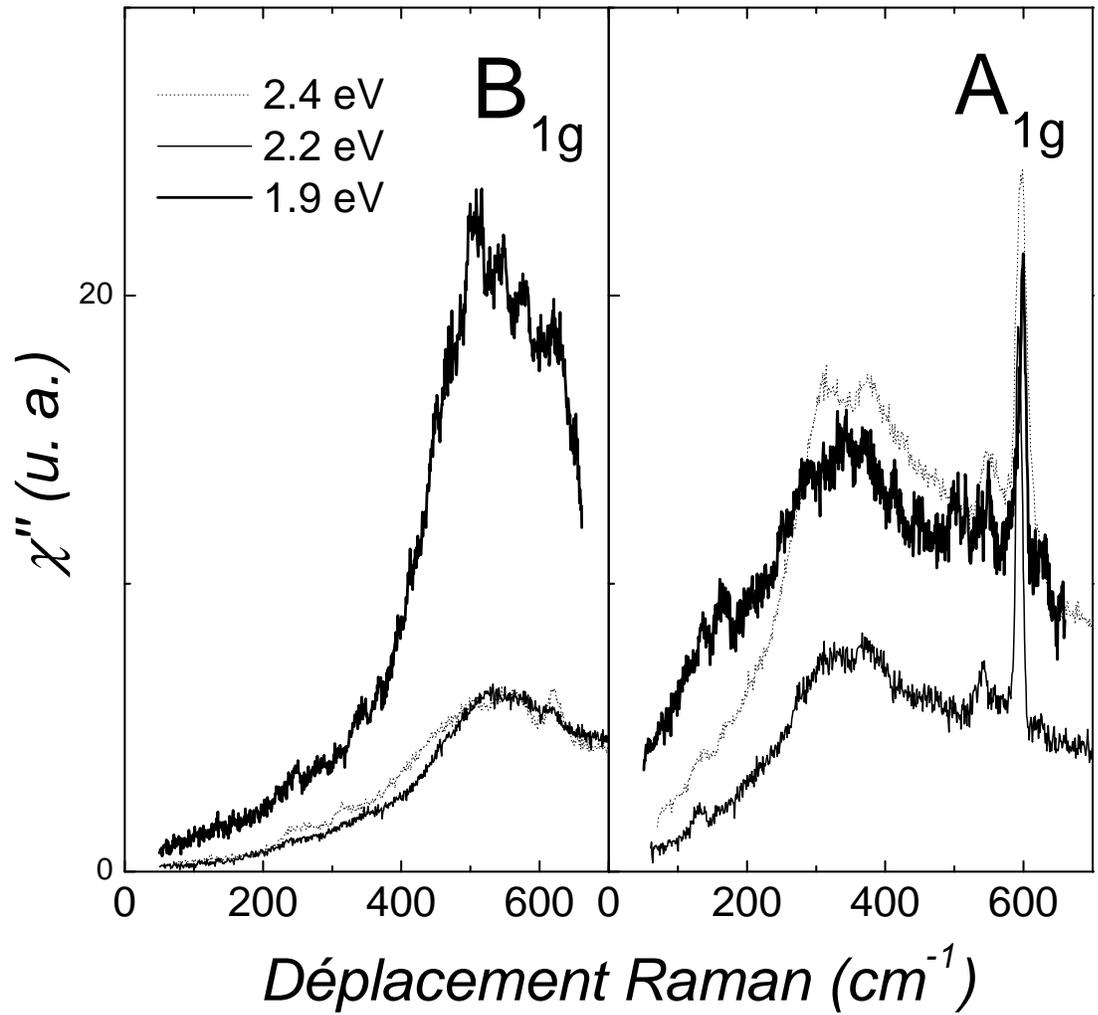


FIG. 4.17 – Réponses B_{1g} et A_{1g} dans l'état supraconducteur pour plusieurs énergies d'excitation. L'intensité de la réponse a été corrigée des variations de coefficients optiques entre les différentes énergies d'excitation en se servant de l'expression 3.2 [109].

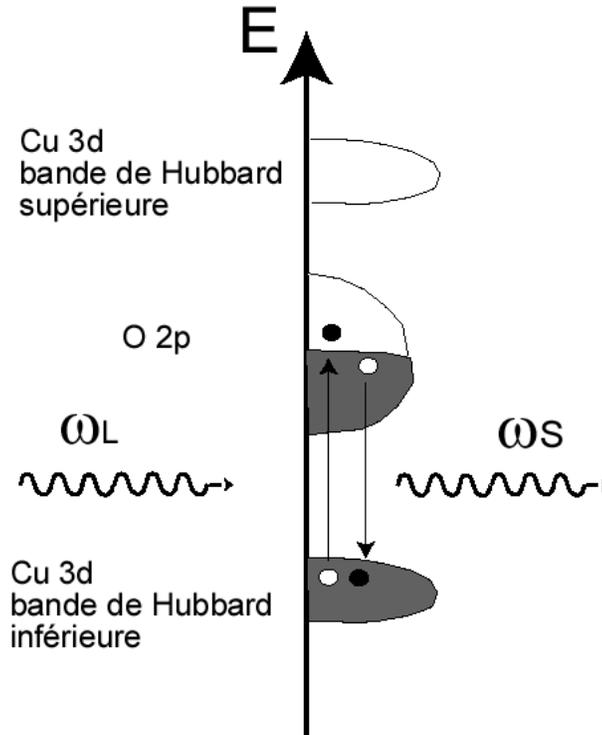


FIG. 4.18 – *Processus de résonance Raman impliquant une transition entre la bande de Hubbard inférieure (Cu 3d) et le niveau de Fermi (orbitale de caractère O 2p essentiellement). Il s'agit d'un processus valable pour un isolant de Mott dopé qui contraste avec celui issu de la structure de bande (voir texte).*

(voir figure 1.13). Ces bandes ont essentiellement un caractère O 2p, il s'agit des bandes non-liantes du modèle de liaisons fortes du plan CuO_2 (voir figure 1.10). L'utilisation de la structure de bande pour un cuprate optimalement dopé où les corrélations électroniques restent fortes est cependant discutable. Si on prend en compte la forte interaction coulombienne sur l'orbitale Cu 3d, celle-ci se divise en une bande de Hubbard inférieure et une bande de Hubbard supérieure (voir figure 1.6). Dans ce cas, le processus de résonance implique probablement une transition entre la bande de Hubbard inférieure (l'orbitale Cu 3d est occupée par un seul trou) et le niveau de Fermi (de caractère O 2p dans ce cas). La distance entre cette bande et le niveau de Fermi est d'environ 2 eV dans les cuprates [140]. Le processus de résonance dans ce cas est représenté schématiquement sur la figure 4.18. La question de savoir laquelle de ces deux descriptions (isolant de Mott dopé ou métal corrélé) est la plus appropriée au dopage optimal reste ouverte.

L'intensité en A_{1g} , elle, montre un comportement très différent. Son intensité diminue sensiblement pour 2.2 eV mais ne montre que peu de différence entre 2.4 et 1.9 eV. On observe un renversement de la hiérarchie des intensités entre 2.4 eV où la réponse A_{1g} domine et 1.9 eV où c'est la réponse B_{1g} qui, en condition de résonance, est plus intense. On note également que la position de chaque pic est robuste au changement d'énergie d'excitation. En particulier, malgré la forte résonance du vertex Raman en $(\pi,0)$, la posi-

composé	T_c	$\omega_{B_{1g}}$ (cm^{-1})	$\frac{\omega_{B_{1g}}}{k_B T_c}$	$\omega_{A_{1g}}$ (cm^{-1})	$\frac{\omega_{A_{1g}}}{k_B T_c}$
Hg-1201	95 K	520 ± 10	7.9	330 ± 20	5.1
Hg1223	128 K	$780 (720) \pm 10(20)$	9.0 (8.3)	500 ± 20	5.7

TAB. 4.3 – Position des pic B_{1g} et A_{1g} dans la famille des cuprates à base de Hg (ou mercurates).

tion du pic A_{1g} reste stable et est donc peu affectée par les conditions de résonance⁸. Il est intéressant de rappeler que, le vertex Raman étant essentiellement isotrope en symétrie A_{1g} , cette symétrie doit être sensible à toutes les conditions de résonance. Dans ce cas si le pic A_{1g} était associé à l'amplitude du gap dans une certaine direction, celui-ci devrait se déplacer vers l'énergie du pic B_{1g} quand nous sommes en conditions de résonance aux points proches de $(\pi, 0)$ comme c'est le cas ici à 1.9 eV (pour des calculs explicites de l'influence des conditions de résonance sur la réponse Raman dans le cas des cuprates voir [239]). La robustesse du pic A_{1g} aux conditions de résonance confirme donc l'étude menée sur Y-123 : le pic A_{1g} est une vraie échelle d'énergie, indépendante de celle observée en B_{1g} et associée au maximum du gap supraconducteur $2\Delta_0$.

Comparaison avec le tri-couche $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223)

Afin d'évaluer l'influence du nombre de plans CuO_2 sur la réponse Raman, il est utile de comparer les données sur Hg-1201 avec celle du tri-couche (trois plans CuO_2 par maille élémentaire) de la même famille : Hg-1223. Sur la figure 4.19, nous présentons les réponses dans les symétries B_{1g} et $A_{1g}+B_{2g}$ (la réponse en B_{2g} est, là aussi, très faible devant l'intensité A_{1g}) pour un cristal de Hg-1223 très proche du dopage optimal ($T_c=128$ K, voir [224]). Les réponses sont montrées pour deux énergies d'excitation (2.4 et 1.9 eV), elle montrent également deux pics. Il est situé autour de $780 (\pm 10) \text{ cm}^{-1}$ ($9k_B T_c$) ($720 (\pm 20) \text{ cm}^{-1}$ ($8.3k_B T_c$) pour 1.9 eV) en B_{1g} . On note que la réponse est plus intense également avec 1.9 eV mais l'effet est moins spectaculaire que dans Hg-1201. Le pic A_{1g} , lui, évolue peu en intensité et reste centré autour de $500(\pm 20) \text{ cm}^{-1}$ ($5.7k_B T_c$). Le tableau 4.3 compare la situation dans Hg-1201 et Hg-1223. Les rapports similaires entre les deux composés suggèrent que les deux échelles d'énergie sont contrôlées par la température critique. De plus les propriétés similaires du pic A_{1g} dans les deux composés montrent que la nature de la réponse dans cette symétrie n'est pas affectée par le nombre de plans CuO_2 . Ceci va à l'encontre du scénario dans lequel la réponse dans cette symétrie pour les cuprates possédant plus de deux plans CuO_2 serait contrôlée par une contribution venant du plasmon Josephson selon l'axe c [183].

4.1.3 Discussion : origine du pic A_{1g}

Nous venons de mettre en évidence le fait que le pic A_{1g} est une vraie échelle d'énergie de l'état supraconducteur, distincte du gap supraconducteur observé en B_{1g} . Cette échelle d'énergie semble étroitement corrélée avec le pic de résonance neutron détecté en diffusion

⁸On note cependant une différence dans le comportement à basse énergie de la réponse A_{1g} entre 2.4 et 1.9 eV. Cette différence est peut être due en partie aux deux phonons à 135 cm^{-1} et 165 cm^{-1} qui semblent résoner également à 1.9 eV.

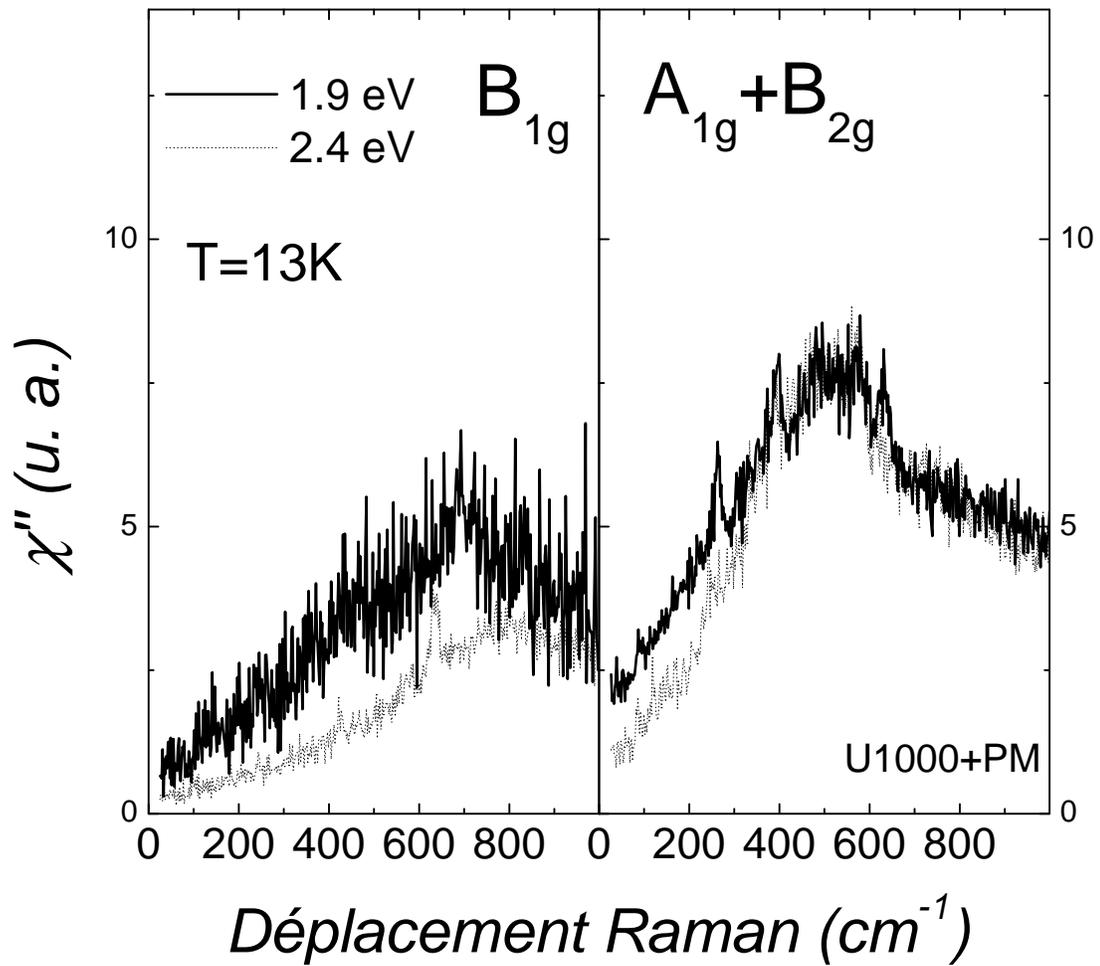


FIG. 4.19 – Réponse B_{1g} et A_{1g} dans l'état supraconducteur du tri-couche Hg-1223 ($T_c=128$ K) pour $E_{exc}=1.9$ eV et 2.4 eV. Les intensités ont été corrigées des coefficients optiques à l'aide des données de la référence [174].

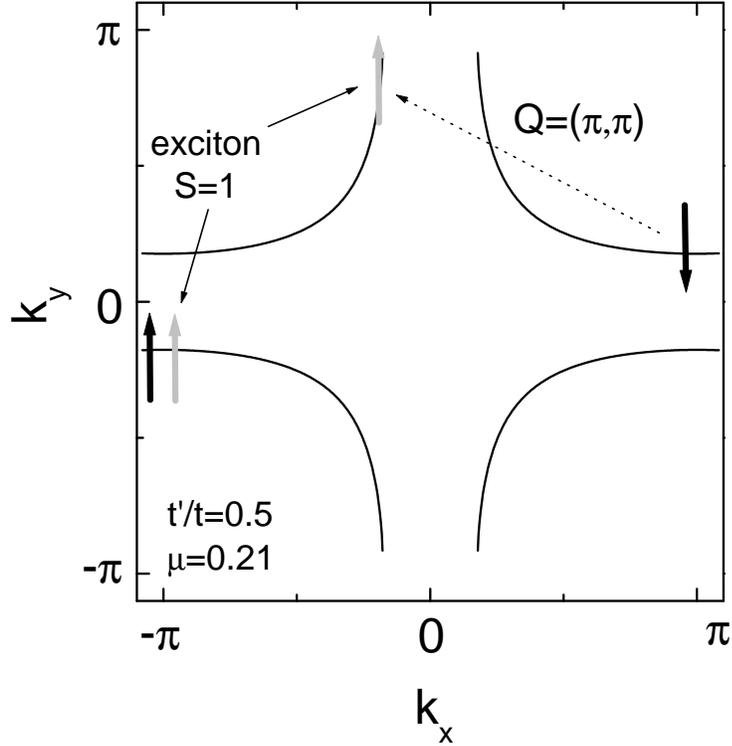


FIG. 4.20 – Exemple de processus des excitations triplet de spin dans l'état supraconducteur. La surface de Fermi a été déterminée à partir du modèle simple de liaison forte présenté auparavant (les paramètres sont indiqués et ont été choisis de manière à ajuster la surface de Fermi déterminée par ARPES sur Bi-2212 [84]). Les flèches noires représentent l'état fondamental BCS ($q=0$), et les flèches grises l'excitation triplet de spin en $q=Q=(\pi, \pi)$. Pour exciter ce triplet hors du condensat supraconducteur, il faut deux fois l'amplitude du gap d aux points de la surface de Fermi connectés par le vecteur Q : environ $1.8\Delta_0$ pour la surface de fermi typique des cuprates. L'exciton de spin suit un processus similaire mais se situe à une énergie inférieure au seuil du continuum des excitations triplets (voir figure 4.21).

inélastique des neutrons. Ces deux excitations vérifient toutes les deux la relation $\frac{\omega}{k_B T_c} \sim 5$. Nous rappelons que la résonance neutron est une excitation magnétique triplet ($S=1$) située en $q=Q=(\pi, \pi)$. Plusieurs approches de la résonance neutron dans les cuprates existent : la plus simple est sans doute celle la décrivant comme un exciton de spin qui se trouve en dessous du continuum des excitations particules-trous (ou « spin-flip ») en raison de l'interaction magnétique résiduelle présente dans l'état supraconducteur (pour plus de détails se référer aux références [189, 195] par exemple). Ce scénario est en accord avec le fait que l'énergie du pic de résonance est significativement plus basse que celle du seuil du continuum des excitations particules-trous (environ $1.8\Delta_0$ pour les excitations à 2 particules connectées par le vecteur (π, π) [50, 254])⁹. Le processus de la résonance neutron dans ce scénario est représenté schématiquement sur les figures 4.20 et 4.21.

⁹Si on interprète le pic A_{1g} comme relié à la résonance neutron, ceci est reflété par le fait que $\omega_{A_{1g}} < \omega_{B_{1g}} = 2\Delta_0$.

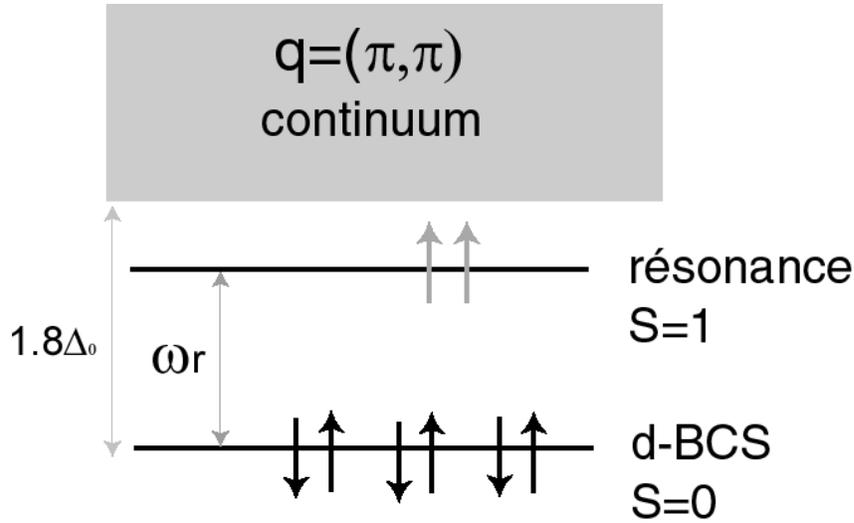


FIG. 4.21 – Schéma énergétique présentant la résonance neutron d'énergie ω_r et le continuum des excitations à 2 particules en $Q=(\pi, \pi)$. Le seuil du continuum est situé à environ $1.8\Delta_0$.

Il fait essentiellement intervenir, les « points chauds » de la surface de Fermi, ceux qui sont reliés par le vecteur $Q=(\pi, \pi)$ (points proches de $(\pi, 0)$ et équivalents de la zone de Brillouin)¹⁰. A priori, il semble assez surprenant d'observer ce type d'excitation en diffusion Raman. En effet celle-ci sonde essentiellement les excitations singulets ($S=0$) (en l'absence de couplage spin-orbite toutefois) et en centre de zone ($q=0$). Un processus direct semble exclu puisqu'il impliquerait une violation de la conservation du spin et du vecteur d'onde qui semble peu probable. Une première approche de la relation entre la diffusion Raman et la résonance neutron a été proposée par Venturini et al. [270]. Un processus de type double-magnon, où chaque magnon est la résonance neutron, est décrit. Ce processus permet de conserver les nombres quantiques k et S puisque chaque magnon possède un spin et un vecteur égal et opposé à l'autre : par exemple $S=1$, $Q=(\pi, \pi)$ et $S=-1$, $Q=(-\pi, -\pi)$. Il est de plus montré que ce processus est uniquement actif en symétrie A_{1g} . En revanche la contribution de ce processus à la réponse Raman se fait essentiellement à haute énergie, proche de $2E_r$, et ne permet donc pas réellement d'expliquer le lien entre la position du pic A_{1g} et la résonance neutron. Nous proposons un autre mécanisme qui, cette fois, ne fait intervenir qu'une fois la résonance neutron dans le processus¹¹. Ce mécanisme est illustré sur la figure 4.22. Il s'agit également d'un processus au second ordre, faisant intervenir la résonance neutron en excitant deux quasiparticules avec un retournement de spin aux points chauds ($S=1$ et $Q=(\pi, \pi)$ par exemple). La conservation des nombres quantiques est assurée par l'excitation de quasiparticules avec un retournement de spin aux points nodaux du gap cette fois-ci ($S=-1$ et Q'). Le deuxième processus ne coûte pas d'énergie puisque le gap d est nul en ces points. L'énergie transférée dans ce processus est exactement E_r . Le deuxième processus permet de conserver le spin mais pas totalement le vecteur d'onde puisque $Q' \neq Q$. Quantitativement l'amplitude de la violation dépend de la

¹⁰Il s'agit également des points qui sont proches de la singularité de Van Hove dans la densité d'état.

¹¹Nous remercions E. Demler pour nous avoir suggéré cette idée.

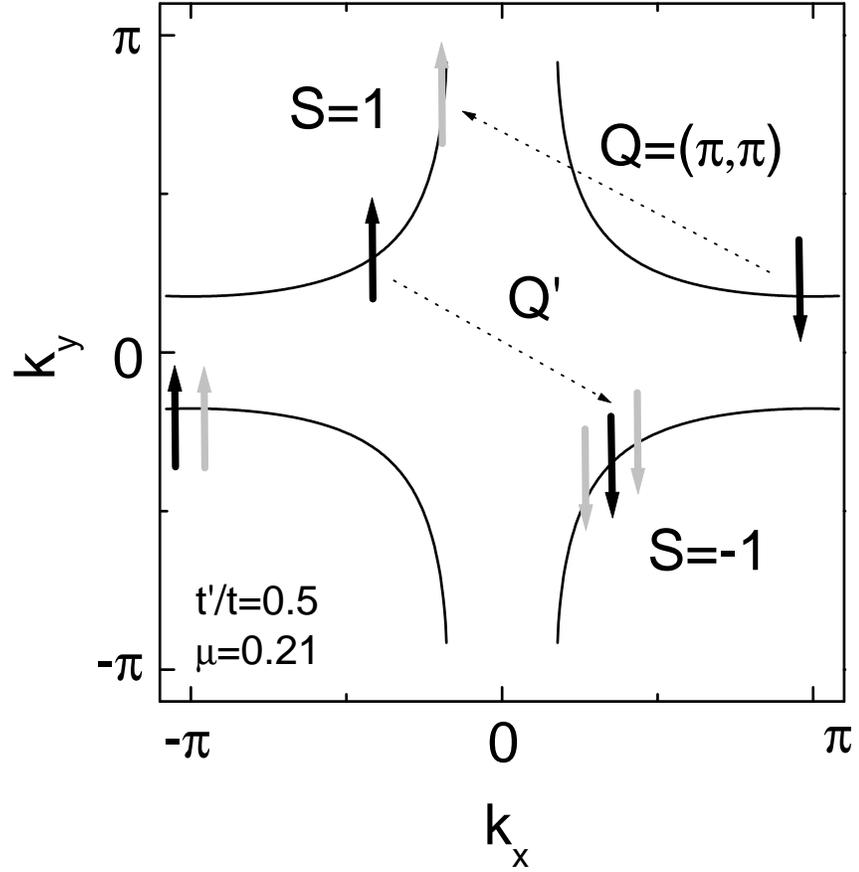


FIG. 4.22 – *Processus Raman impliquant la résonance neutron. Les flèches noires représentent deux paires de Cooper dans l'état fondamental BCS et les flèches grises l'état final excité. Le premier processus implique la résonance par l'intermédiaire des points chauds (près de $(\pi, 0)$). L'autre implique un retournement de spin entre les noeuds du gap d . Au total le spin est conservé et le vecteur d'onde transféré vaut $Q-Q'$.*

topologie de la surface de Fermi mais elle est typiquement de $0.2Q$. Nous notons cependant que le pic de résonance neutron est assez large en q . Sa largeur à demi maximum vaut : $\Delta|q|_{FWHM} \sim 0.2|Q|$ pour Y-123 et Tl-2201 [50]. Ce processus nécessite la présence de noeuds dans la gap et est donc compatible avec un gap de symétrie d . De plus il requiert également que le vertex Raman soit fini à la fois aux points chauds $(\pi, 0)$ et aux points nodaux $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$, ce qui est une propriété exclusive du vertex en symétrie A_{1g} . Afin de valider ce scénario cependant, des calculs explicites de la réponse Raman sont nécessaires et seront menés à la suite de cette thèse.

4.1.4 Au delà du dopage optimal

Jusqu'à présent nous nous sommes essentiellement concentrés sur le régime de dopage optimal. Qu'en est-il des autres dopages ? Nous verrons au chapitre suivant la situation du côté sousdopé et nous ne discuterons ici brièvement que du côté surdopé. Dans cette thèse nous n'avons pas étudié cette partie du diagramme de phase. Y-123 ne permet pas

d'accéder au côté surdopé. L'obtention de cristaux de Hg-1201 surdopés nécessite l'usage de hautes pressions d'oxygène et leur étude fait partie des perspectives de recherche qui feront suite à ce travail. En attendant nous pouvons nous référer à la littérature existante sur les composés Bi-2212 et Tl-2201. Les données de diffusion inélastique des neutrons concernant le pic de résonance du côté surdopé sont très limitées à l'heure actuelle et se résument à un échantillon de Bi-2212 ($T_c=83$ K) [120]. En diffusion Raman, quelques données publiées existent sur le pic A_{1g} dans les composés Tl-2201 et Bi-2212 surdopés [172, 111, 271], elles sont résumées sur la figure 4.23 où on a également représenté les données sur le pic B_{1g} . Les deux échelles d'énergie ont des évolutions différentes avec le surdopage : alors que le rapport $\frac{\omega_{B_{1g}}}{k_B T_c}$ diminue fortement, passant de 8 à 4 (proche du rapport BCS) pour des échantillons très surdopés ($T_c \sim 50$ K pour Tl-2201 et Bi-2212), le rapport $\frac{\omega_{A_{1g}}}{k_B T_c}$ semble plus robuste. La conséquence de ces évolutions est que les deux échelles d'énergies semblent se rejoindre vers $T_c = \frac{T_{c,max}}{2}$. Si c'est le cas, dans notre scénario, le pic A_{1g} devrait disparaître car la résonance neutron passe alors dans le continuum. Les données existantes montrent effectivement que le pic A_{1g} diminue en intensité du côté surdopé [172, 111]. Cependant, en diffusion Raman et a fortiori en diffusion des neutrons, les données restent trop limitées du côté surdopé pour tirer une conclusion définitive dans cette partie du diagramme de phase.

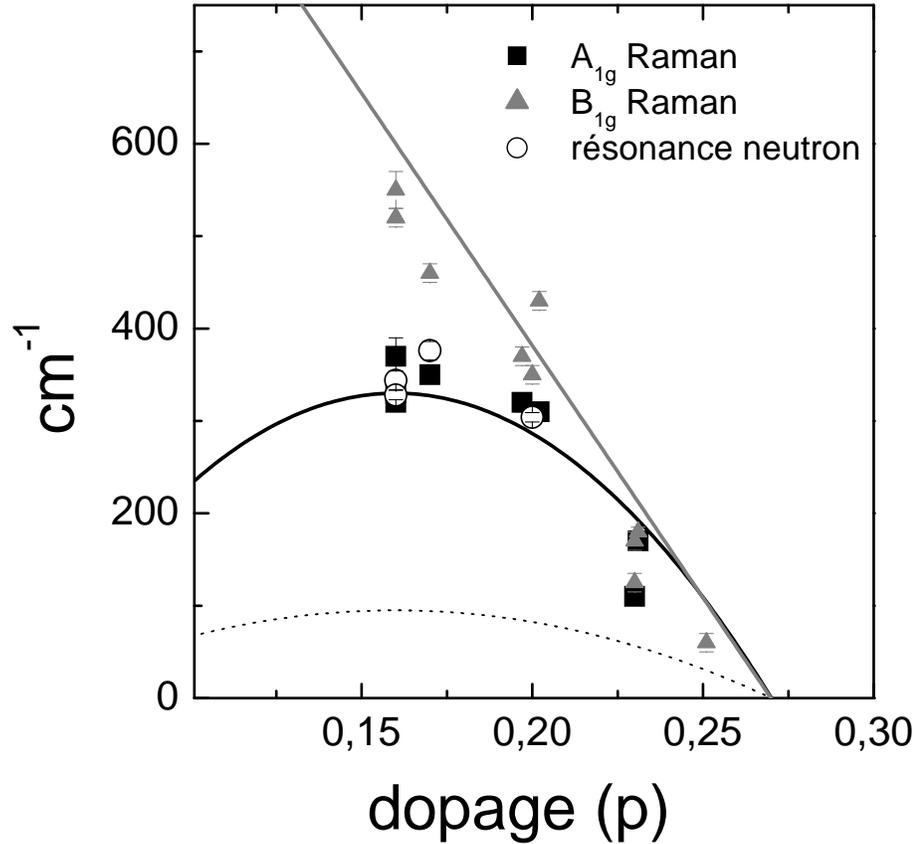


FIG. 4.23 – Compilation de données neutrons et Raman du côté surdopé du diagramme de phase pour Bi-2212 et Tl-2201 [120, 172, 111, 271] (les données sur Y-123 et Hg-1201 optimalement dopés ont été également ajoutées). Le dopage p a été calculé à l'aide de la loi empirique de Presland-Tallon 1.1 [207]. La ligne pointillée représente la T_c (exprimée en cm^{-1}), la ligne noire $5k_B T_c$ et la ligne grise est un ajustement des données de Δ_0 ($2\Delta_0$ dans notre cas) issues de l'ARPES dans Bi-2212 (voir la référence [92]). Elles montrent une assez bonne correspondance entre $2\Delta_0$ déduit du pic B_{1g} Raman et celui mesuré par l'ARPES près des points $(\pi, 0)$. Pour l'échantillon très surdopé de Tl-2201 ($p=0.23$), le pic A_{1g} n'est pas observé et seule la position du pic B_{1g} a été indiquée [111].

4.2 Le régime sousdopé

Dans cette partie nous allons présenter les résultats dans le régime sousdopé de Y-123 et Hg-1201¹². Nous serons particulièrement attentifs à l'évolution de la réponse Raman avec le dopage. Comme dans la partie précédente nous commencerons par Y-123 puis nous passerons à Hg-1201. La comparaison entre ces deux composés nous permettra de différencier les caractéristiques spécifiques à un composé de celle qui sont génériques aux cuprates supraconducteurs. Nous nous poserons plusieurs questions : Quel est l'effet des interactions électroniques plus fortes du côté sousdopé sur la réponse Raman des cuprates ? Comment se manifeste le phénomène de pseudogap en diffusion Raman ? Quel est son lien avec la supraconductivité ?

4.2.1 Y-123

Les spectres dans les symétries B_{1g} et A_{1g} des deux échantillons sousdopés, Y82K ($T_c=82$ K) et Y69K ($T_c=69$ K), et de l'échantillon optimalement dopé, Y92K, de Y-123 sont présentés sur les figures 4.24 et 4.25. L'évolution de chaque pic dans l'état supraconducteur est similaire et assez spectaculaire : on observe une disparition progressive de chaque pic à mesure qu'on augmente le sousdopage. L'évolution semble plus drastique encore dans la symétrie B_{1g} où les spectres dans l'état supraconducteur et dans l'état normal sont identiques dès l'échantillon Y82K. Dans la symétrie A_{1g} , on peut encore distinguer une augmentation de signal dans l'état supraconducteur de Y82K. Elle est centrée entre 300 et 400 cm^{-1} . La position exacte du maximum est assez difficile à estimer car l'intensité du continuum électronique est beaucoup plus faible qu'au dopage optimal et il est maintenant fortement perturbé par les phonons qui de plus montrent, pour certains, une augmentation d'intensité dans l'état supraconducteur (notamment ceux à 440 et 500 cm^{-1}). Elle peut cependant être estimée autour de $330 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$, assez proche de celle au dopage optimal. Dans l'échantillon Y69K, à part l'augmentation d'intensité de quelques phonons, toute trace de réponse supraconductrice a disparu dans les symétries B_{1g} et A_{1g} .

Bien qu'il soit délicat de comparer les intensités mesurées entre plusieurs échantillons en raison notamment de différences dans la qualité des surfaces, il est clair que l'intensité du continuum a fortement diminué entre l'échantillon optimalement dopé et les deux échantillons sousdopés dans les deux symétries. Ceci est visible dans l'état supraconducteur bien sûr mais aussi dans l'état normal. Ainsi l'intensité de la réponse à $\omega=800 \text{ cm}^{-1}$ baisse de plus d'un facteur 3 entre Y92K et Y69K en B_{1g} et A_{1g} . On remarque également que le phonon B_{1g} à 340 cm^{-1} a perdu sa forme asymétrique Fano du dopage optimal et a une forme beaucoup plus symétrique dans les deux échantillons sousdopés.

Dans la symétrie B_{2g} (voir figure 4.26), le spectre de l'échantillon optimalement dopé montrait une légère augmentation d'intensité (à défaut d'un pic) dans l'état supraconducteur. Pour les deux échantillons sousdopés, cette augmentation a disparu et les spectres

¹²Dans cette partie, les spectres d'Y-123 ont été réalisés avec le montage U1000+PM sauf la symétrie B_{2g} où le montage T64000+CCD a été utilisé. Tous les spectres de Hg-1201 ont été effectués avec le montage T64000+CCD.

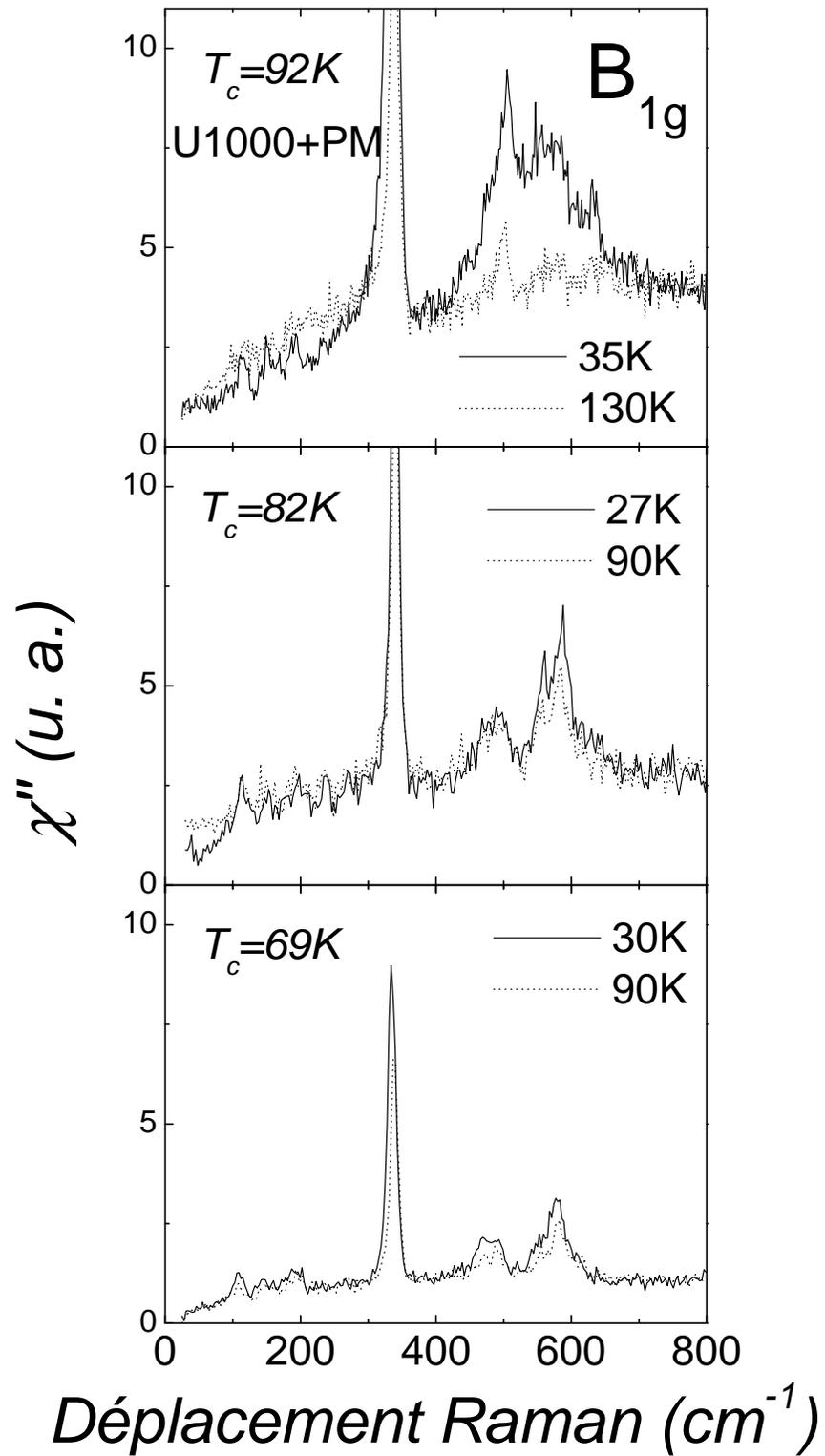


FIG. 4.24 – Réponse Raman dans la symétrie B_{1g} dans l'état normal et l'état supraconducteur en fonction du dopage dans Y-123.

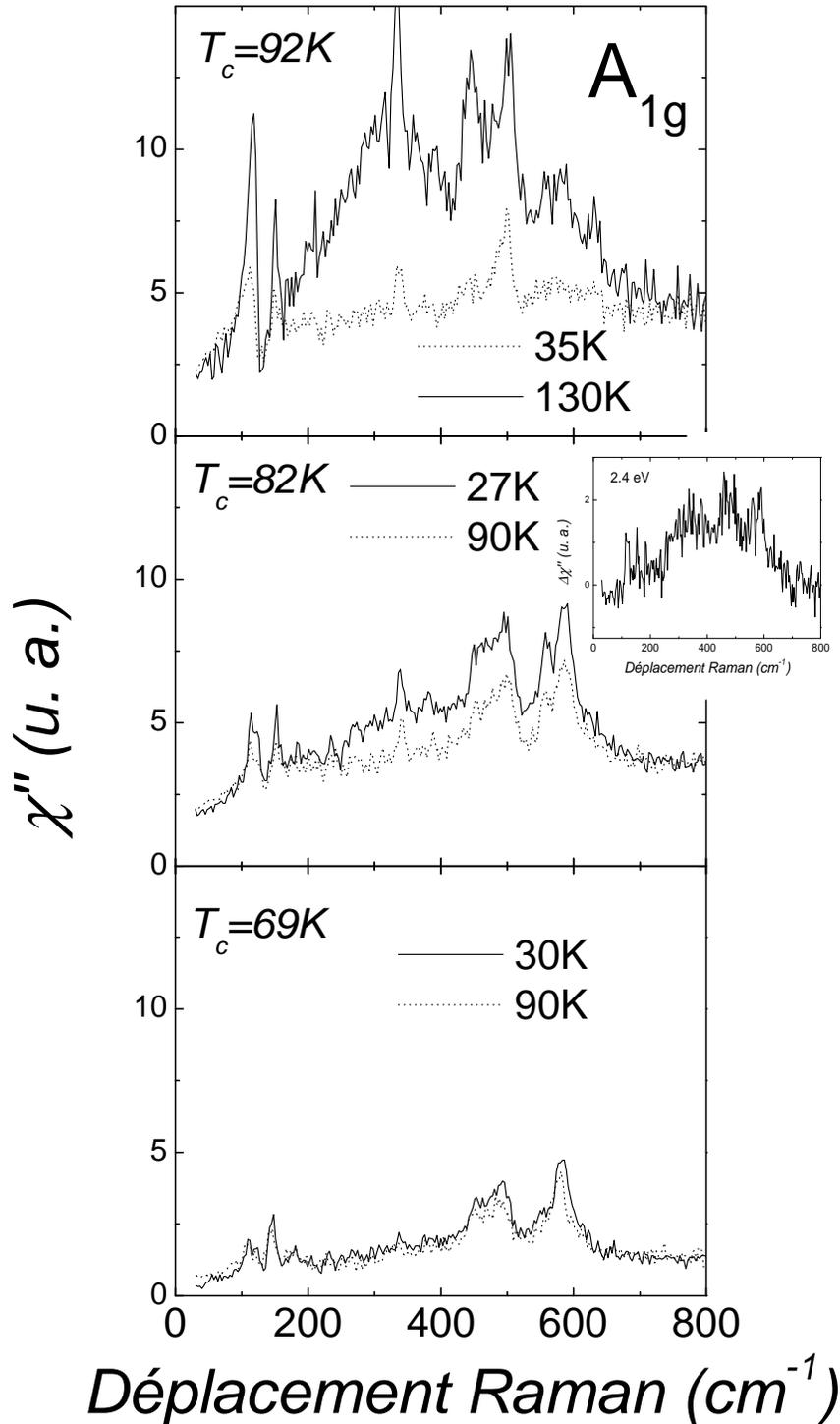


FIG. 4.25 – Réponse Raman dans la symétrie A_{1g} dans l'état normal et l'état supraconducteur en fonction du dopage dans Y-123. Pour Y82K, la réponse dans l'état supraconducteur soustraite de celle dans l'état normal est également montrée.

dans l'état supraconducteur et dans l'état normal sont également identiques¹³. En revanche les spectres dans cette symétrie ne semblent pas montrer de baisse d'intensité systématique du continuum avec le sousdopage contrairement aux symétrie B_{1g} et A_{1g} . Cet aspect sera développé plus en détail quand les résultats sur Hg-1201 auront été présentés. La disparition des pics associés à la supraconductivité dans le régime sousdopé de Y-123 pose assez naturellement la question du désordre dans ces échantillons. En effet les deux échantillons sousdopés possèdent, a priori, un désordre structural plus important. Celui-ci provient notamment de la présence d'un nombre important de lacunes d'oxygène dans les chaînes au fur et à mesure qu'on réduit la teneur en oxygène. Cependant l'effet du sousdopage sur les spectres B_{1g} et A_{1g} est qualitativement différent de celui de l'impureté Ni dans les plans CuO_2 . Dans le cas de Ni, l'effet sur l'intensité des pics B_{1g} et A_{1g} est beaucoup moins drastique : les deux pics peuvent être encore détectés pour la teneur $x=0.03$ et une T_c de 78 (75) K. Néanmoins on ne peut écarter une influence au moins partielle du désordre dans la disparition des pics B_{1g} et A_{1g} dans le régime sousdopé de Y-123. La situation est différente en symétrie B_{2g} où l'effet de la supraconductivité est déjà faible dans l'échantillon Y92K. Dans ce cas il est possible que le désordre joue un rôle important dans la disparition de toute trace de la supraconductivité pour Y82K et Y69K. A cet égard il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux de Chen et al. et Nemetschek et al. [63, 188] dans des échantillons de Y-123 plus sousdopés : $\text{YBaCu}_3\text{O}_{6.5}$ ($T_c \sim 60$ K). Ces échantillons sont a priori plus ordonnés que Y82K et Y69K car leurs chaînes CuO ont un ordre à long distance : c'est la phase ortho II déjà évoquée dans laquelle une chaîne CuO sur deux est remplie d'oxygène. Dans les deux cas aucun pic n'est observé en B_{1g} et A_{1g} . En revanche un pic est observé en symétrie B_{2g} à environ 230 cm^{-1} . Il semble donc difficile d'attribuer la disparition des pics B_{1g} et A_{1g} à un simple effet du désordre. Les mesures sur les deux échantillons de Hg-1201 sousdopés que nous allons présenter maintenant vont confirmer ce point. De plus elles vont permettre également de nous éclaircir sur la nature de la réponse B_{2g} .

4.2.2 Hg-1201

Comme pour Y-123, nous avons étudié deux échantillons de Hg-1201 sousdopés : Hg78K ($T_c=78$ K) et Hg63K ($T_c=63$ K). Les réponses dans les symétries B_{1g} et A_{1g} pour ces deux échantillons et pour Hg95K sont montrées sur les figures 4.27 et 4.28.

En symétrie B_{1g} la situation est très similaire à celle de Y-123 : le pic B_{1g} disparaît dès $T_c=78$ K et les spectres dans l'état normal et dans l'état supraconducteur sont identiques pour Hg78K et Hg63K jusqu'à au moins 1000 cm^{-1} . On note toutefois une légère baisse d'intensité dans l'état supraconducteur en dessous de 250 cm^{-1} pour Hg63K¹⁴. Dans la symétrie A_{1g} , le pic disparaît également et ne laisse qu'une très large et faible augmentation d'intensité entre 350 cm^{-1} et 800 cm^{-1} pour Hg78K. Les réponses sont en revanche identiques pour Hg63K. En conclusion, dans ces deux symétries, la réponse dans l'état sousdopé de Hg-1201 est très similaire à celle de Y-123 : on observe la disparition des deux pics B_{1g} et A_{1g} . La disparition de ces deux pics dans le régime soudopé semble

¹³On notera que, dans cette symétrie, les spectres présentés dans cette partie ont été effectués avec le deuxième montage (T64000+CCD) afin d'améliorer le rapport signal sur bruit.

¹⁴Cette baisse est également présente mais plus faible dans Hg78K.

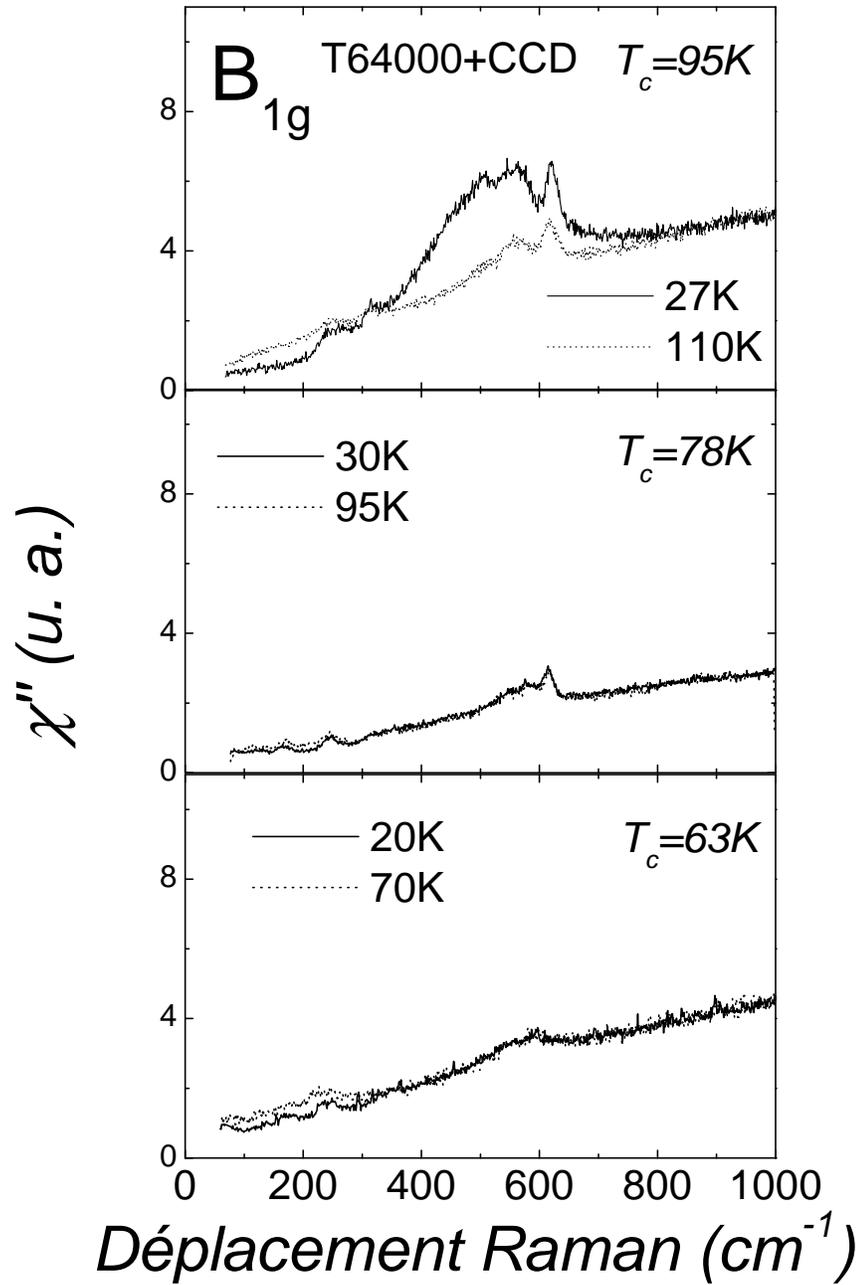


FIG. 4.27 – Réponse Raman dans la symétrie B_{1g} dans l'état normal et dans l'état supraconducteur en fonction du dopage dans Hg-1201.

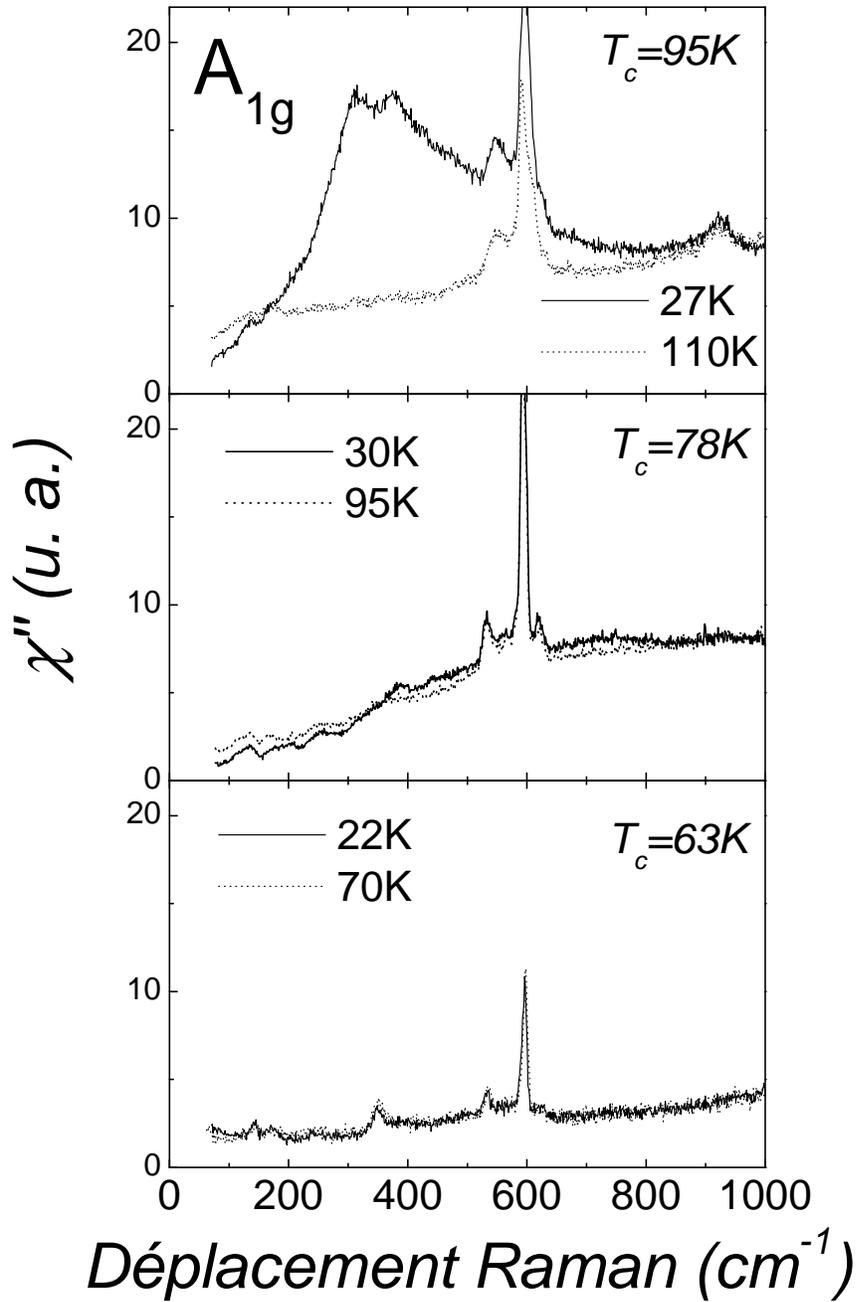


FIG. 4.28 – Réponse Raman dans la symétrie A_{1g} dans l'état normal et dans l'état supraconducteur en fonction du dopage dans Hg-1201.

donc être une caractéristique générique des cuprates. Les résultats sur Hg-1201 nous permettent également de clarifier le rôle du désordre. En effet le dopage dans Hg-1201 se fait par ajout d'oxygènes interstitiels dans les plans HgO. A priori, cette insertion provoque un désordre structural d'autant plus grand que la teneur en oxygène et donc le dopage augmente. Dans le cas spécifique de Hg-1201, les échantillons sousdopés sont donc a priori plus ordonnés structuralement que l'échantillon optimalement dopé (ceci va être confirmé par les réponses en symétrie B_{2g}). Dans ce cas, et contrairement à Y-123, le désordre ne peut être invoqué pour expliquer la disparition des pics B_{1g} et A_{1g} . La situation est résumée sur la figure 4.29 où l'intensité du pic B_{1g} est reportée en fonction du dopage pour Y-123 et Hg-1201. On a également ajouté les données publiées dans les composés Bi-2212 et de La-214 [271, 247, 62, 184]. Dans les quatre composés, on observe une réduction de l'intensité du pic B_{1g} qui commence dès le régime surdopé ($p \sim 0.2$) et se termine du côté sousdopé ($p \sim 0.13$)¹⁵. Dans la prochaine section nous évoquerons les interprétations possibles de cette suppression et notamment son lien avec le phénomène de pseudogap. En ce qui concerne la symétrie A_{1g} , on remarque que la disparition du pic A_{1g} du côté sousdopé est très similaire à celle du pic B_{1g} à la fois dans Y-123 et Hg-1201. Sa disparition rapide du côté sousdopé ne nous permet pas de comparer son énergie avec celle de la résonance neutron dont l'énergie diminue du côté sousdopé dans Y-123, suivant approximativement la T_c [50]. Si le pic A_{1g} est relié à la résonance neutron au dopage optimal, le processus le reliant cesse d'être actif du côté sousdopé du diagramme de phase.

L'évolution de la réponse dans la symétrie B_{2g} est montrée sur la figure 4.30. Contrairement aux deux autres symétries, la réponse dans la symétrie B_{2g} montre la présence d'un pic dans l'état supraconducteur pour les deux échantillons sousdopés. Ce pic est situé à $360 (\pm 10) \text{ cm}^{-1}$ pour Hg78K et $200 (\pm 15) \text{ cm}^{-1}$ pour Hg63K. Ces deux pics sont clairement associés à la supraconductivité comme le montre la figure 4.31 où la réponse B_{2g} est montrée en fonction de la température pour Hg78K. Nous les attribuons donc à l'ouverture du gap supraconducteur. Contrairement à la réponse B_{1g} (et A_{1g}), on observe donc une réponse du condensat supraconducteur dans la symétrie B_{2g} dans le régime sousdopé de Hg-1201. Ramenés à la température critique, les pics B_{2g} sont situés respectivement à $6.7 k_B T_c$ et $4.6 k_B T_c$ ¹⁶. Malheureusement l'absence de pic en symétrie B_{1g} ne nous permet pas d'avoir plus d'information sur la symétrie et l'amplitude du gap supraconducteur. On peut seulement remarquer que l'allure de la réponse B_{2g} à basse énergie est approximativement linéaire et implique donc la présence de noeuds dans le gap conformément à une symétrie d . Il a été suggéré récemment que l'énergie du pic B_{2g} suivait la T_c sur une large gamme de dopage dans Bi-2212 [198, 271]. Dans notre cas, même si son énergie décroît avec la T_c , la position du pic dans Hg78K et Hg63K ne suit pas la T_c , passant de $6.7 k_B T_c$ (Hg78K) à $4.6 k_B T_c$ (Hg63K). En revanche l'évolution de la position du pic B_{2g} avec le dopage semble indiquer que l'amplitude du gap supraconducteur près des noeuds diminue du côté sousdopé. On note que les mesures de spectroscopie tunnel et d'ARPES dans Bi-2212 montrent que l'amplitude maximum du gap (en $(\pi, 0)$) *augmente* du côté sousdopé (voir figures 1.20 et 1.21).

¹⁵La situation est similaire pour la symétrie A_{1g} . Cette symétrie n'a cependant pas été publiée jusqu'à présent pour La-214.

¹⁶La position du pic B_{2g} de Hg63K ($T_c=63 \text{ K}$) est très proche de celle observée dans Y-123 ortho II ($T_c=61 \text{ K}$) par Chen et al. [63]. : 200 et 230 cm^{-1} respectivement.

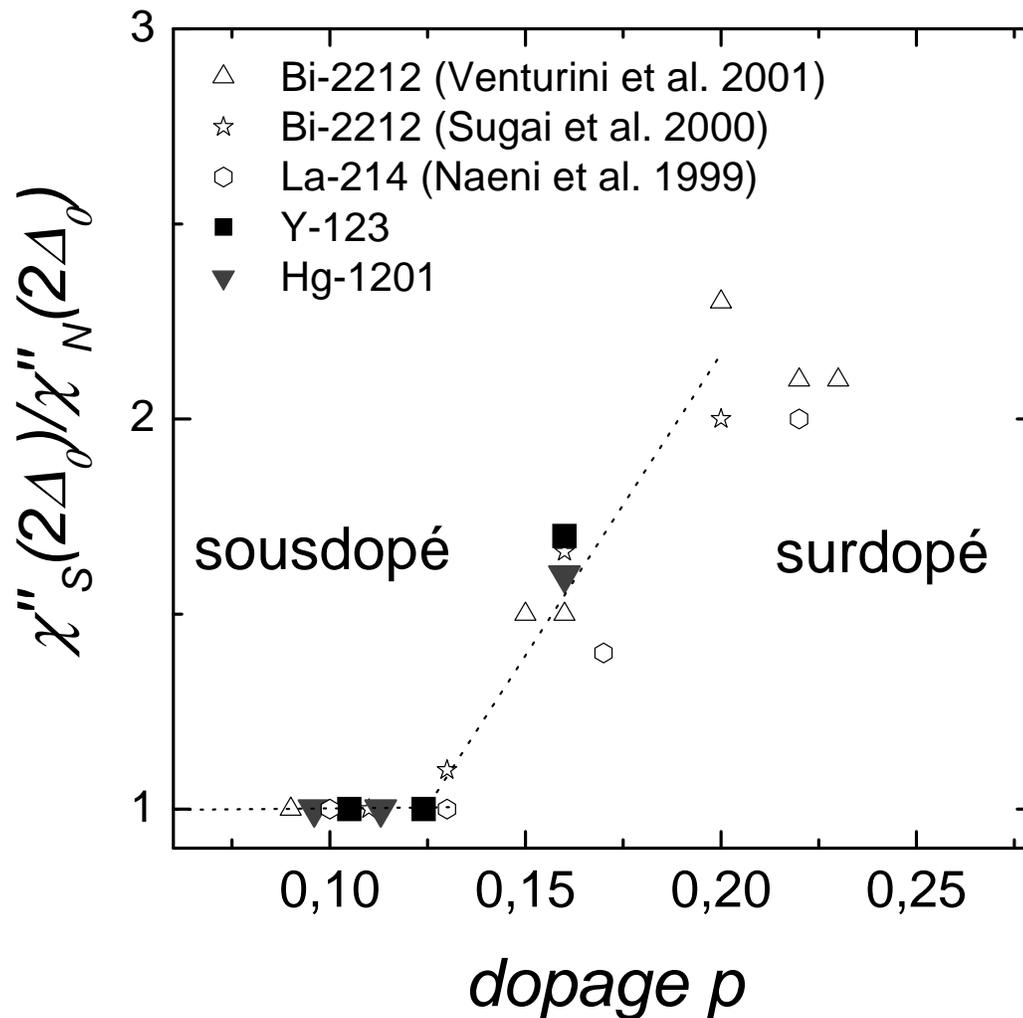


FIG. 4.29 – Evolution de l'intensité du pic B_{1g} en fonction du dopage p pour Y-123, Hg-1201 (ce travail), Bi-2212 [271, 247] et La-214 [62, 184]. Le dopage p a été évalué à l'aide de la loi de Tallon-Presland (voir l'expression 1.1). L'intensité du pic B_{1g} a été évalué à partir du rapport $\frac{\chi''_S(\omega=2\Delta_0)}{\chi''_N(\omega=2\Delta_0)}$. Aucune renormalisation n'a été effectuée.

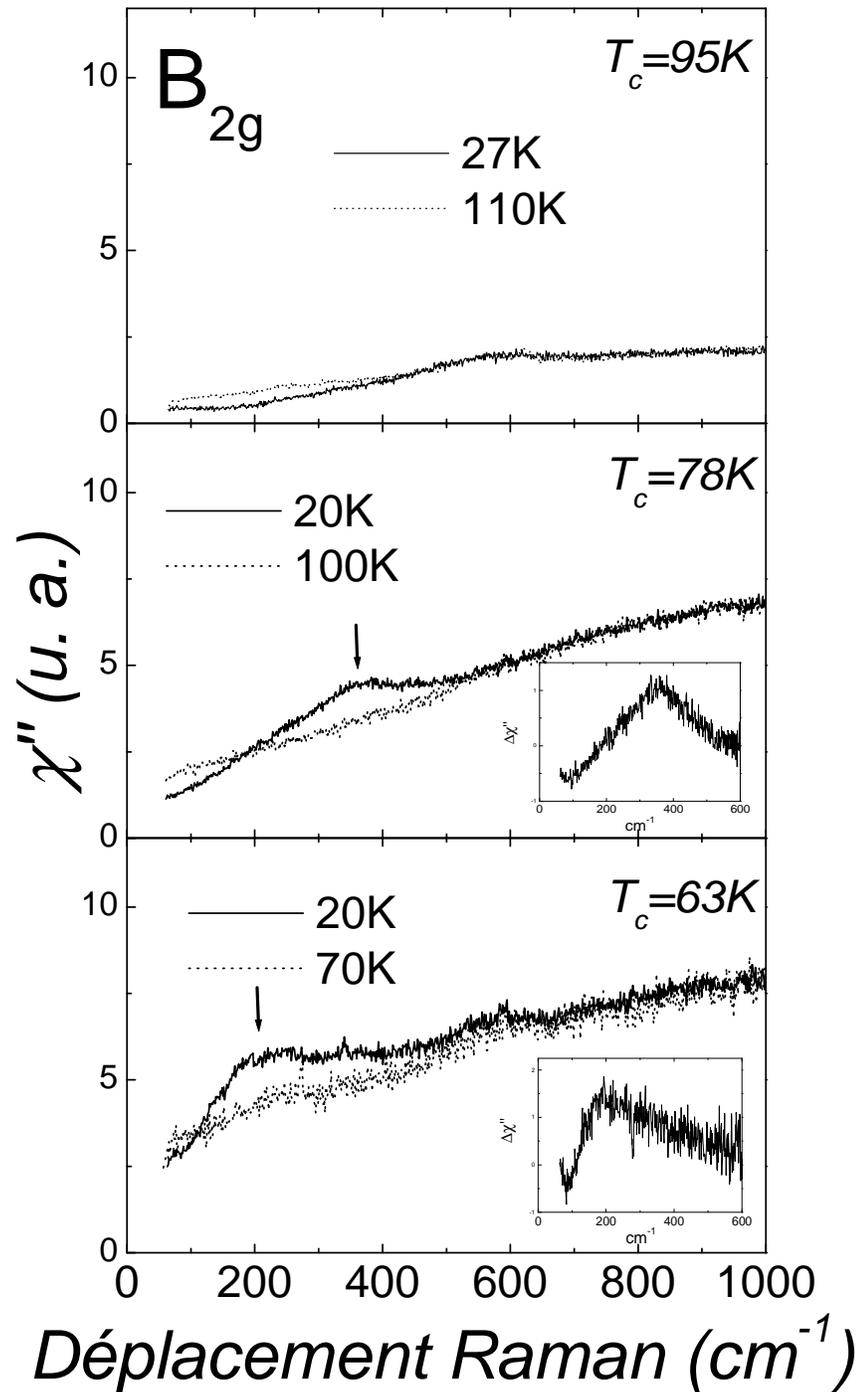


FIG. 4.30 – Réponse Raman dans la symétrie B_{2g} dans l'état normal et dans l'état supraconducteur en fonction du dopage dans Hg-1201. Les flèches indiquent la position des pics (les spectres dans l'état supraconducteur soustraits de l'état normal sont également montrés.).

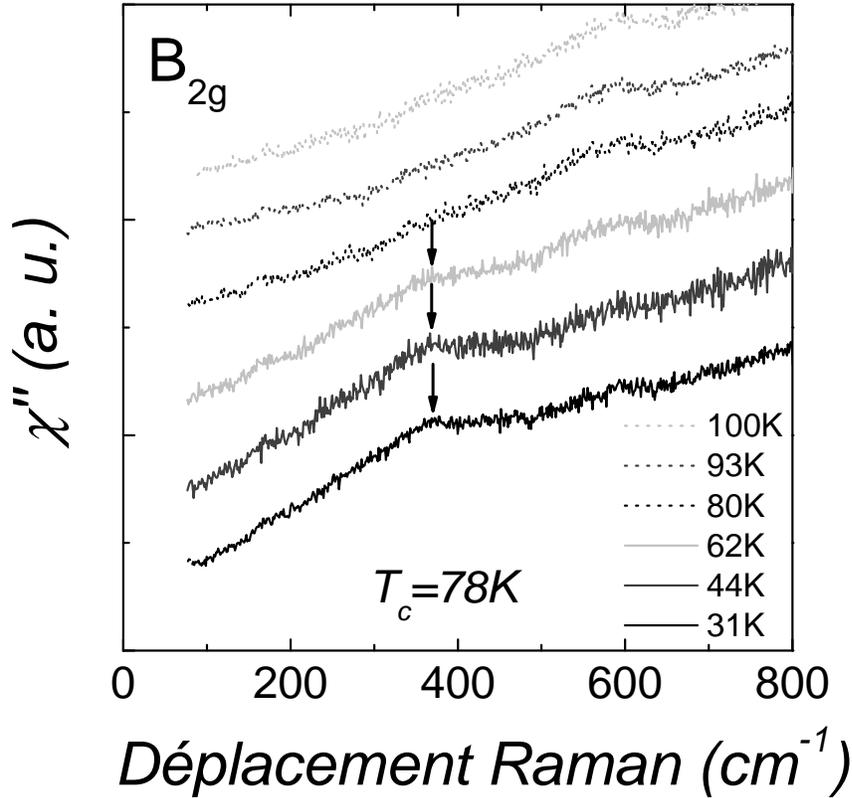


FIG. 4.31 – Evolution en fonction de la température de la réponse en symétrie B_{2g} de Hg78K. La position du pic est indiquée par une flèche. Le pic apparaît en dessous T_c . Sa position varie ensuite très peu suggérant une ouverture rapide du gap supraconducteur près des noeuds.

Dans la symétrie B_{2g} , la situation dans Hg-1201 est donc différente de Y-123. Dans ce dernier aucun pic n'a été détecté en symétrie B_{2g} dans Y82K et Y69K (un faible pic était cependant observé dans Y92K). Comme nous l'avons déjà souligné, la présence d'un pic en symétrie B_{2g} semble dépendre de manière cruciale du désordre. Nous avons déjà évoqué le cas de Y-123 où un pic a été observé dans la phase ortho II [63, 188]. Le composé qui illustre peut être le mieux cet effet est Bi-2212 pour lequel, à dopage similaire, un pic dans la symétrie B_{2g} n'a, originellement, pas été détecté de manière systématique suivant les groupes [143, 188, 161]. Plus récemment en revanche, plusieurs groupes ont détecté la présence d'un pic en symétrie B_{2g} sur une large gamme de dopage dans ce composé [271, 247]. Dans le cas de Hg-1201, si on suppose que le désordre est un élément critique à l'observation d'un pic en symétrie B_{2g} , il est logique que ce soit dans l'échantillon le plus désordonné (Hg95K) qu'il ne soit pas observé. En conclusion, il semble que la présence d'un pic en symétrie B_{2g} dépende plus du désordre structural que du dopage en tant que tel.

Ainsi que nous l'avons fait dans Y-123, il est également intéressant de se pencher sur l'évolution de l'intensité de la réponse dans l'état normal dans les symétries B_{1g} et B_{2g} en fonction du dopage. En symétrie B_{1g} les spectres ne semblent pas montrer la même suppression d'intensité que dans Y-123. Comme nous l'avons déjà souligné, il faut

cependant être prudent en comparant les intensités absolues d'échantillons différents car elles peuvent être influencées par la qualité de la surface. Ceci est particulièrement critique pour Hg-1201 où la qualité de la surface polie est plus variable que celle des cristaux d'Y-123. Afin de s'affranchir de cet effet, le rapport entre les intensités B_{1g} et B_{2g} à 800 cm^{-1} a été calculé pour chaque échantillon. Le résultat est montré pour Y-123 et Hg-1201 sur la figure 4.32. Quand on passe du régime optimalement dopé au régime sousdopé, le rapport $\frac{\chi''_{B_{1g}}(800 \text{ cm}^{-1})}{\chi''_{B_{2g}}(800 \text{ cm}^{-1})}$ baisse d'un facteur 3 dans Y-123 et d'un facteur 4 environ dans Hg-1201. On peut aussi comparer les poids spectraux respectifs dans les deux symétries en intégrant la réponse sur toute la gamme spectrale mesurée. Dans le cas de Y-123 cette procédure est compliquée par le fait que les phonons ont un poids spectral non-négligeable dans la symétrie B_{1g} . En revanche dans Hg-1201, l'activité des phonons est faible et la procédure peut être effectuée. On définit la quantité A qui représente le poids spectral total dans chaque symétrie entre 70 et 1000 cm^{-1} :

$$A = \int_{70}^{1000} \chi''(\omega) d\omega \quad (4.1)$$

L'évolution du rapport entre les deux poids, $\frac{A_{B_{1g}}}{A_{B_{2g}}}$, est également montrée sur la figure 4.32. Elle montre la même évolution avec le dopage : le rapport $\frac{A_{B_{1g}}}{A_{B_{2g}}}$ diminue fortement du côté sousdopé¹⁷. S'agit-il d'une augmentation de l'intensité B_{2g} ou d'une suppression de l'intensité B_{1g} ? La forte suppression du pic B_{1g} dans l'état supraconducteur et les résultats pour Y-123 suggèrent qu'il s'agit principalement d'une suppression de l'intensité B_{1g} dans l'état normal de Y-123 et Hg-1201 quand on diminue le dopage.

La réponse B_{2g} montre également un remarquable comportement en fonction de la température dans l'état normal (voir figure 4.33) : entre 300 K et 100 K , on observe une suppression de l'intensité dans l'état normal à partir de 800 cm^{-1} puis les réponses se croisent à nouveau vers 130 cm^{-1} ¹⁸. Malheureusement nous n'avons pas accès aux fréquences inférieures à 70 cm^{-1} et nous ne pouvons donc déduire précisément des spectres leur pente à l'origine. Cependant le fait que la réponse à 100 K soit au dessus de la réponse à 300 K à basse fréquence indique un comportement métallique. La réponse Raman devant passer par l'origine, $\chi''(\omega = 0) = 0$, la pente de la réponse à l'origine (proportionnelle au temps de vie statique, voir équation 2.74) augmente quand on diminue la température. Si on appelle $\tau_{B_{2g}}$ le temps de vie Raman dans la symétrie B_{2g} , on a : $\tau_{B_{2g}}(100 \text{ K}) > \tau_{B_{2g}}(300 \text{ K})$ ¹⁹. Malgré la suppression d'intensité, la réponse à basse énergie demeure donc métallique et indique que s'il y a ouverture d'un pseudogap sur la surface de Fermi dans l'état normal, celui-ci n'est pas complet et s'annule autour de la direction $(0,0)-(\pi,\pi)$. Cette

¹⁷La même analyse, effectuée sur des cristaux de La-214 de dopages différents, montre un comportement très similaire [184].

¹⁸On notera que contrairement à la conductivité par exemple, il n'existe pas de règle de somme simple pour la fonction réponse Raman. Ainsi une suppression de poids spectrale à basse énergie, par exemple, n'est pas nécessairement compensée à haute énergie.

¹⁹Un comportement similaire, mais moins prononcé, de la réponse B_{2g} a été reporté dans Y-123 et Bi-2212 sousdopés ($T_c \sim 60 \text{ K}$) [188]. Dans ces deux composés la suppression démarre vers 700 cm^{-1} et la réponse à basse énergie montre également un comportement de type métallique.

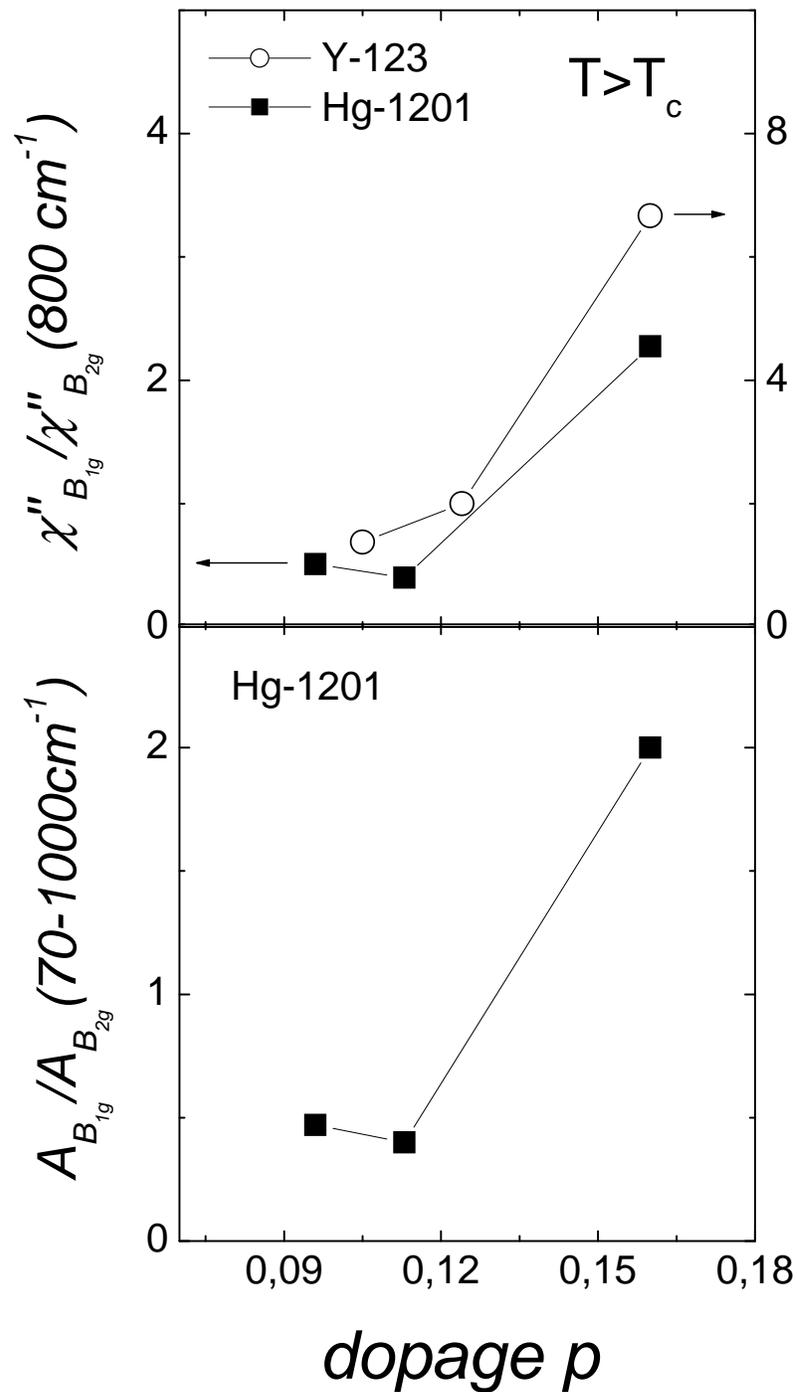


FIG. 4.32 – Evolution de l'intensité B_{1g} par rapport à l'intensité B_{2g} (prises à 800 cm^{-1}) en fonction du dopage pour Y-123 et Hg-1201. Les données ont été déduites des spectres dans l'état normal au dessus de T_c (entre 70 et 130 K suivant les échantillons et leur T_c , voir figures 4.24, 4.26, 4.27 et 4.30). L'évolution du rapport $\frac{A_{B_{1g}}}{A_{B_{2g}}}$ (voir expression 4.1) en fonction du dopage pour Hg-1201 est également montrée.

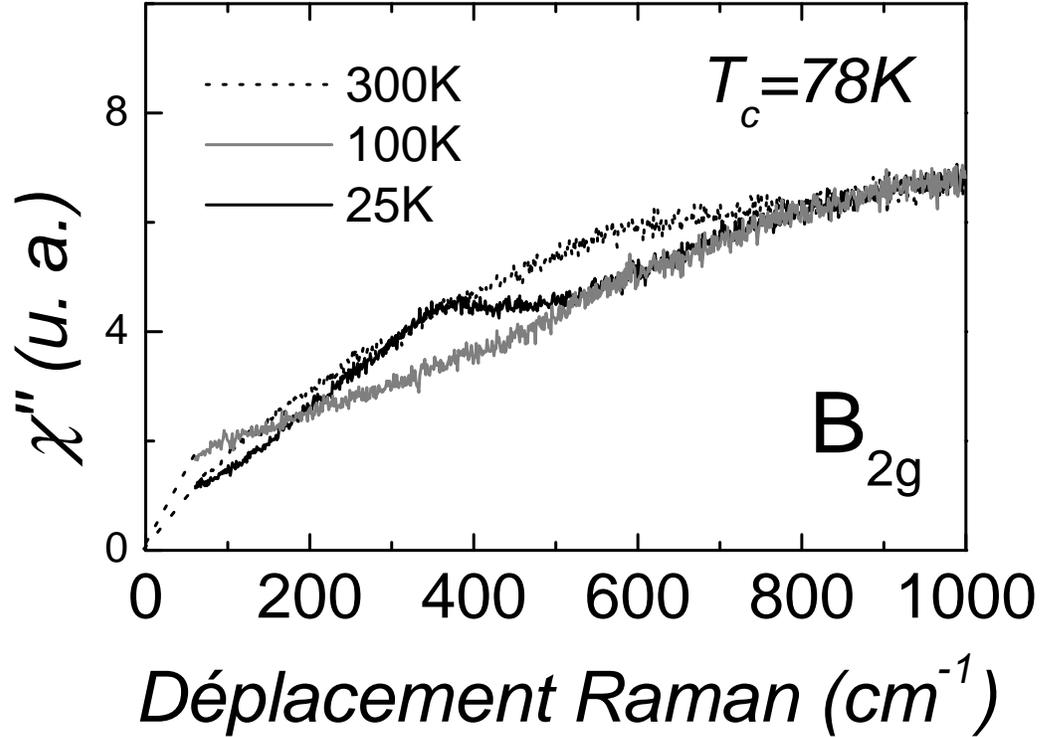


FIG. 4.33 – Réponse B_{2g} en fonction de la température à $T=300, 100$ et 25 K pour Hg78K. Pour 300 et 100 K, les lignes pointillées à basse fréquence ($\omega < 80 \text{ cm}^{-1}$) sont les extrapolations de la réponse à $\omega = 0$. Elles montrent que la pente de la réponse à l'origine augmente entre 300 et 100 K (comportement de type métallique).

image est conforme à l'image du pseudogap vue par ARPES qui montre que celui-ci s'ouvre d'abord en $(\pi, 0)$ (voir figure 1.35)²⁰. Elle semble également qualitativement cohérente avec le fait que la réponse B_{1g} , qui sonde principalement la direction $(0,0)-(\pi,0)$, subit une forte suppression d'intensité par rapport à la symétrie B_{2g} quand on passe du côté sousdopé. Le lien exact entre les deux suppressions reste une question ouverte et les deux phénomènes ont été tour à tour associés au phénomène de pseudogap dans la littérature [63, 188]. Quel est le lien entre cette suppression d'intensité à 800 cm^{-1} vu en symétrie B_{2g} et la supraconductivité? L'évolution en température de la réponse B_{2g} montre que la suppression d'intensité persiste dans l'état supraconducteur. Ainsi les spectres à 25 K et 100 K coïncident entre 500 et 1000 cm^{-1} . Le pic dans l'état supraconducteur se développe à l'intérieur de la suppression et coexiste donc avec le « pseudogap » à 800 cm^{-1} .

²⁰On remarque également que la situation dans la symétrie B_{2g} est assez similaire aux données de conductivité infrarouge (dans les plans) dans l'état normal des cuprates sousdopés. Elles montrent également une telle suppression de poids spectral à haute fréquence accompagnée d'une augmentation à basse fréquence conformément à un comportement métallique [225].

4.2.3 Discussion : pseudogap et interactions fortes dans le régime sousdopé

S'il était possible d'identifier le vice de fabrication dont l'univers porte manifestement la trace.

Emile Cioran, Aveux et anathèmes.

Dans cette partie nous allons nous concentrer sur les conséquences des résultats que nous venons de présenter dans le régime sousdopé. Nous nous intéresserons uniquement aux symétries B_{1g} et B_{2g} . La situation est plus complexe en symétrie A_{1g} puisque même au dopage optimal, son interprétation théorique reste problématique. Nous laissons donc la symétrie A_{1g} de côté dans cette partie.

Résumé de la situation en B_{1g} et B_{2g} : lien entre le pseudogap et la supraconductivité

Le passage dans le régime sousdopé a plusieurs conséquences sur la réponse Raman. Premièrement, on observe une réduction de l'intensité B_{1g} dans l'état normal. Cette réduction s'accompagne de la disparition du pic associé au gap supraconducteur dans cette symétrie. Les spectres dans l'état supraconducteur et immédiatement au dessus de T_c sont identiques (à part une légère baisse d'intensité à basse énergie dans Hg-1201.). Notons cependant que nous n'avons pas mis en évidence d'échelle d'énergie particulière associée à ce phénomène et la réponse semble affectée jusqu'à 1000 cm^{-1} . S'il s'agit de la manifestation d'un pseudogap dans le spectre des excitations de charge, son amplitude se trouve à plus haute énergie. Le fait que le pic de paires brisées observé au dopage optimal disparaisse dans cette symétrie indique que ce phénomène entre en compétition avec la supraconductivité. Il faut ajouter que nous n'avons pas observé de pic associé à des paires préformées dans l'état normal.

Deuxièmement la réponse dans la symétrie B_{2g} est moins affectée par le passage dans le régime sousdopé. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une réponse cohérente du condensat supraconducteur dans cette symétrie dans Hg-1201 sousdopé. La situation semble plus complexe dans Y-123 où le désordre a sans doute un rôle. Dans l'état normal de Hg78K on observe une suppression d'intensité à 800 cm^{-1} entre 300 et 100 K mais le comportement reste de type métallique à basse fréquence. Si on interprète cette suppression comme la conséquence d'un pseudogap dans le spectre des excitations de charge, celui-ci n'est pas complet dans la direction $(0,0)-(\pi, \pi)$ puisque la réponse reste métallique à basse fréquence. De plus la suppression persiste dans l'état supraconducteur où elle co-existe avec le pic B_{2g} . Dans ce cas également le pseudogap semble donc ne pas être relié directement avec la supraconductivité et ne représente pas une manifestation de paires préformées ou de fluctuations supraconductrices dans l'état normal. En conclusion, les résultats dans les deux symétries supportent donc un modèle dans lequel le pseudogap entre en compétition avec la supraconductivité.

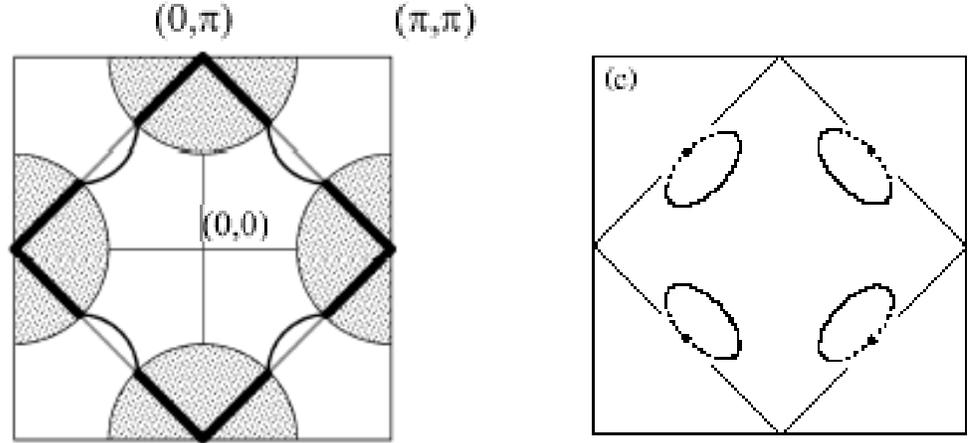


FIG. 4.34 – *A gauche : troncature de la surface de Fermi par des processus de diffusion umklapp. La surface de Fermi se réduit à des arcs autour de $(\pm\frac{\pi}{2}, \pm\frac{\pi}{2})$ [106]. A droite, poches de surface de Fermi prédites quand on dope l'isolant de Mott (modèles t - J /RVB) [279]. La surface de ces poches augmente avec le dopage (proportionnellement à p) jusqu'à ce que la surface de Fermi totale (d'aire $1 - p$) se forme.*

Scénarii

1. **Etat normal** : Une interprétation séduisante de la suppression d'intensité dans la symétrie B_{1g} est que la surface de Fermi est détruite dans les points chauds ne laissant que des arcs de surface de Fermi autour de $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$. Dans ce modèle l'interaction responsable du pseudogap détruit des portions de la surface de Fermi ne laissant que la région nodale disponible pour la supraconductivité (voir figure 4.34). Ceci expliquerait assez naturellement notamment la baisse de la densité superfluide du côté sousdopé du diagramme de phase [265, 129] mais aussi les données de chaleur spécifique et d'énergie de condensation [253]. Cette phénoménologie apparaît dans des modèles du pseudogap comme l'onde de densité de charge de symétrie d [60] ou encore des processus de diffusion umklapp tronquant la surface de Fermi aux points $(\pi, 0)$ [106]. Dans ces deux exemples on a l'apparition d'un gap de charge qui apparaît en ces points de la zone de Brillouin. Une classe de modèle présentant une phénoménologie similaire tourne autour l'approche RVB du modèle t - J . Dans cette approche, valable à faible dopage, les trous dopés sont dans des poches de surface de Fermi centrées en $(\pm\frac{\pi}{2}, \pm\frac{\pi}{2})$ [279]. Les données ARPES dans l'état normal montrent effectivement que la fonction spectrale est très large du côté sousdopé en $(\pi, 0)$. Le pic de quasiparticule est très mal défini et implique des taux de diffusion (ou self-énergie) très grands en ces points. Un décalage du « leading edge » par rapport au niveau de Fermi est également observé (voir figure 1.35). Nous notons cependant que, contrairement à l'ARPES ou à la conductivité selon l'axe c , nous n'avons pas mis en évidence d'échelle d'énergie particulière en symétrie B_{1g} correspondant à un pseudogap de charge ou à des paires préformées en $(\pi, 0)$. La réponse B_{1g} semble plutôt connectée au pseudogap de haute énergie d'ARPES (plusieurs centaines de meV) qui est relié continuellement au gap de Mott de l'isolant (voir figure 1.36). Des

mesures en fonction de la température et à plus haute énergie dans l'état normal de cette symétrie sont cependant nécessaires avant de conclure définitivement sur ce point.

En symétrie B_{2g} en revanche, on peut définir une échelle d'énergie correspondant à la suppression d'intensité observée dans Hg78K : environ 800 cm^{-1} . Cette énergie est comparable à celle déduite de l'évolution du taux de diffusion optique en fonction de la fréquence dans Y-123 sousdopé par exemple (voir figure 1.34). Nous avons, à cet égard, déjà souligné les similitudes entre la réponse B_{2g} et la conductivité dans les plans. Ce fait confirme que les propriétés de transport (dans les plans) dans l'état normal sont essentiellement dominées par la région proche de la direction $(0,0)-(\pi,\pi)$ dans les cuprates sousdopés. Enfin les données B_{2g} sont compatibles avec les données ARPES qui montrent que le pseudogap s'ouvre principalement dans la direction $(0,0)-(\pi,0)$ laissant des arcs de surface de Fermi intacts en $(0,0)-(\pi,\pi)$ (voir figure 1.35).

2. **Etat supraconducteur** : Bien qu'apparemment consistantes dans l'état normal, les données ARPES en $(\pi,0)$ et la réponse Raman B_{1g} donnent deux images différentes de la transition supraconductrice du côté sousdopé. En effet les données ARPES dans le régime sousdopé montrent clairement l'apparition d'un pic de cohérence en dessous de T_c compatible avec l'existence de quasiparticules au moins marginalement définies dans l'état supraconducteur (voir figure 1.27). Bien que l'amplitude de ce pic diminue avec le dopage, celui-ci reste visible pour des échantillons sousdopés avec des T_c d'environ 55 K [97, 85]. Les raisons de l'apparition soudaine d'un pic de cohérence de la fonction spectrale dans l'état supraconducteur ne font pas l'objet d'un consensus à l'heure actuelle. Le lecteur pourra se référer aux références [191, 158] notamment pour des discussions théoriques de ce phénomène. Les spectres ARPES indiquent donc que contrairement aux scénarii évoqués dans le paragraphe précédent, l'état supraconducteur semble s'établir sur toute la surface de Fermi, même aux points $(\pi,0)$. Cette vision de la transition supraconductrice du côté sousdopé contraste clairement avec le fait que la réponse B_{1g} dans des cuprates sousdopés ne montre aucun pic dans l'état supraconducteur pour des échantillons assez faiblement sousdopés (dès $p \sim 0.13$, voir figure 4.29). L'entrée dans le régime sousdopé (avec son pseudogap) semble donc avoir un effet plus dramatique sur la réponse Raman dans l'état supraconducteur que sur la fonction spectrale déterminée par ARPES.

Un modèle simple pour la réponse Raman dans l'état supraconducteur du régime sousdopé

Nous allons proposer ici un modèle simple qui peut permettre d'expliquer la réponse Raman B_{1g} dans l'état supraconducteur des cuprates sousdopés. Tout d'abord, il est clair que la forme de la réponse B_{1g} dans l'état supraconducteur est inexplicable avec le modèle simple BCS-liquide de Fermi que nous avons introduit au chapitre 2. D'un autre côté les résultats d'ARPES montrent que la surface de Fermi « renaît » dans sa totalité lorsque le condensat supraconducteur apparaît, ce qui semble imposer une contrainte assez forte au modèle. Le point crucial de notre modèle est que la diffusion Raman est

une sonde à deux particules alors que l'ARPES mesure directement la fonction spectrale à une particule $A(k, \omega)$. Ce fait apparaît dans l'expression de la réponse Raman en fonction de $A(k, \omega)$ 2.71. Dans un système en forte interaction comme les cuprates sousdopés les interactions se caractérisent par les self-énergies Σ' et Σ'' et le résidu de quasiparticule $Z_{\mathbf{k}}$. Nous écrivons ainsi la fonction spectrale :

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2Z_{\mathbf{k}}\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}})^2 + \Sigma''^2(\mathbf{k}, \omega)} + A_{inc} \quad (4.2)$$

où A_{inc} est la partie incohérente de la fonction spectrale et $Z_{\mathbf{k}} = (1 - \frac{\partial \Sigma'}{\partial \omega})^{-1}$ le résidu de quasiparticule.

Nous ne considérerons pas la partie incohérente de la fonction spectrale qui concerne essentiellement les excitations de haute énergie impliquant les bandes de Hubbard pour nous concentrer sur la partie cohérente du spectre. Dans un isolant de Mott dopé, Shastry et Shraiman [235] ont cependant montré que la partie incohérente de la fonction spectrale peut contribuer au continuum Raman sur une large gamme spectrale : un large « background » essentiellement (voir le chapitre 2). Nous poserons également le résidu de quasiparticule, $Z_{\mathbf{k}}=$ constante, bien qu'il semble diminuer aux points $(\pi, 0)$ du côté sousdopé selon les résultats d'ARPES [97, 85]. Dans la diffusion Raman comme pour les autres sondes à deux particules un ingrédient supplémentaire intervient dans le fait que les interactions vont également renormaliser l'interaction électron-photon symbolisée par le vertex Raman : en langage du problème à N corps, cette renormalisation est appelée correction de vertex. Dans un système en forte interaction la réponse Raman n'est donc pas uniquement gouvernée par les propriétés à une particule (la fonction spectrale) mais aussi par les corrections de vertex qui peuvent fortement affecter la nature de la réponse. D'une manière générale le vertex corrigé des interaction Γ s'écrit :

$$\Gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}, i\omega_n, i\omega_n+i\Omega_n) = \gamma_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} + \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{p}} \sum_{i\nu_n} \mathcal{G}(\mathbf{p}+\mathbf{q}, i\nu_n+i\Omega_n) \Gamma(\mathbf{p}, \mathbf{p}+\mathbf{q}, i\nu_n, i\nu_n+i\Omega_n) \mathcal{G}(\mathbf{p}, i\nu_n) V(\mathbf{k} - \mathbf{p}, i\omega_n - i\nu_n) \quad (4.3)$$

où V est une interaction quelconque et γ le vertex nu. La bulle Raman se calcule ensuite avec un des vertex valant γ et l'autre Γ et la réponse Raman corrigée s'écrit $\chi_{\Gamma\gamma}$ (voir chapitre 2).

Un exemple des effets des interactions sur le vertex Raman a été calculé par T. P. Devereaux et est montré sur la figure 4.35 [78]. Dans cet exemple l'interaction est directement relié à des fluctuations en $\mathbf{Q}=(\pi, \pi)$ et en $\mathbf{Q}=(\pi, 0)$ respectivement. Elle est prise de la forme :

$$V(\mathbf{k} - \mathbf{p}) = \frac{g\xi^2}{1 + \xi^2(\mathbf{k} - \mathbf{p} - \mathbf{Q})^2 - i\frac{\omega}{\omega_0}} \quad (4.4)$$

Cette forme d'interaction est assez générale et est reliée à des fluctuations de fréquence caractéristique ω_0 centrées autour du vecteur d'ordre \mathbf{Q} . ξ est la longueur de corrélation de ces fluctuations et g la constante de couplage entre les quasiparticules et ces fluctuations. Dans le cas des cuprates les fluctuations en $\mathbf{Q}=(\pi, \pi)$ peuvent être associées aux fluctuations antiferromagnétiques issues de la phase isolante à dopage nul. Les fluctuations en

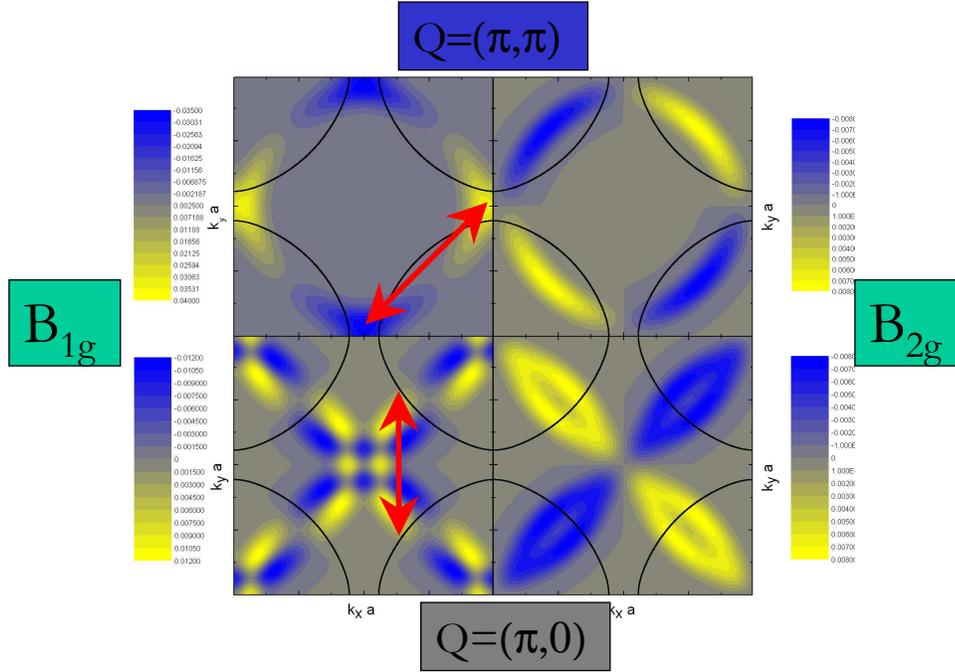


FIG. 4.35 – Amplitude des corrections apportées aux vertex Raman dans les symétries B_{1g} (à gauche) et B_{2g} (à droite) pour des fluctuations à $Q=(\pi, \pi)$ (en haut) et $Q=(\pi, 0)$ (en bas) en utilisant l'interaction 4.4 [78]. La surface de Fermi est tracée en traits noirs. Les couleurs blanches et noires indiquent de fortes réductions de l'amplitude du vertex Raman. Pour des fluctuations en $Q=(\pi, \pi)$, les corrections sont importantes près des points $(\pi, 0)$ de la surface de Fermi et affectent donc surtout le vertex B_{1g} . Le vertex B_{2g} , lui, est uniquement affecté dans des régions éloignées de la surface de Fermi. Pour des fluctuations en $(\pi, 0)$, ce sont les points $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ et donc le vertex B_{2g} qui sont les plus affectés.

$(\pi, 0)$ sont compatibles avec des fluctuations de type ruban de charge le long des liaisons Cu-O par exemple. Nous soulignons qu'a priori, il s'agit là de fluctuations et non d'une vraie phase ordonnée. Dans les deux cas les vertex Raman corrigés sont réduits mais de manière anisotrope sur la surface de Fermi : en $(\pi, 0)$ pour $Q=(\pi, \pi)$ et en $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ pour $Q=(\pi, 0)$. Cette différence entre les deux types de fluctuations est due au fait que leur vecteur d'ordre Q relie des portions différentes de la surface de Fermi (voir la figure 4.35). Nos données sont clairement compatibles avec des fluctuations de vecteur d'onde (π, π) puisque c'est la symétrie B_{1g} qui est la plus affectée dans le régime sousdopé. Une forme fonctionnelle du vertex corrigé décrivant bien l'anisotropie de la correction de vertex est :

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = \gamma_{\mathbf{k}} e^{-\alpha \left(\frac{\cos(k_x a) - \cos(k_y a)}{4} \right)^2} \quad (4.5)$$

où α est un paramètre ajustable qui dépend notamment de l'amplitude de la constante de couplage g . $\gamma_{\mathbf{k}}$, le vertex nu, est donné pour chaque symétrie par les harmoniques de la zone de Brillouin 2.38, 2.39 et 2.40. Par simplicité nous avons négligé toute dépendance en fréquence de la correction. Nous avons également incorporé un taux de diffusion dans les fonctions de Green BCS. Nous avons pris la partie imaginaire de la self énergie de la

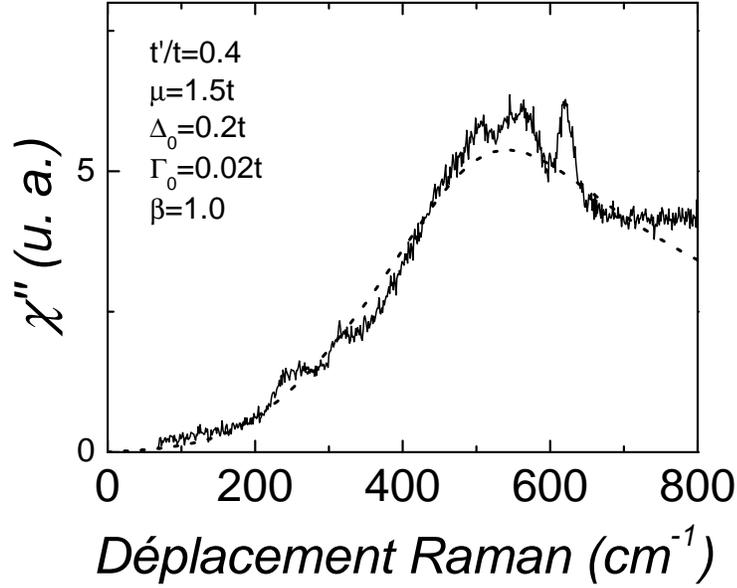


FIG. 4.36 – Ajustement de la réponse B_{1g} de Hg95K dans l'état supraconducteur.

forme :

$$\Sigma''(\omega, T) = \Gamma_0(T) \left(1 + \frac{(\cos(k_x a) - \cos(k_y a))^2}{4} \right) + \beta \omega \quad (4.6)$$

Le premier terme modélise le taux de relaxation statique anisotrope et le deuxième terme est une contribution de type liquide de Fermi marginal (en général $\beta \sim 1$, voir figure 1.26). En principe toutes ces quantités peuvent être déduites des mesures ARPES qui montrent un taux de diffusion plus important près des points $(\pi, 0)$. Bien que le taux de relaxation statique augmente du côté sousdopé, son évaluation exacte à l'aide des mesures ARPES reste difficile à l'heure actuelle. La réponse Raman dans l'état supraconducteur avec un gap de symétrie d ($\Delta_k = \Delta_0 \frac{\cos(k_x a) - \cos(k_y a)}{2}$) est ensuite calculée numériquement à l'aide de l'expression 2.84 en prenant comme vertex $\Gamma_{\mathbf{k}}$ et $\gamma_{\mathbf{k}}$.

Dans un premier temps nous avons ajusté, sans la correction, les paramètres de structure de bande t, t' et μ avec le spectre B_{1g} dans l'état supraconducteur de Hg95K. Le résultat est montré sur la figure 4.36. Un ajustement correct est obtenu avec $\frac{t'}{t} = 0.4$, $\mu = 1.5t$, $\Delta_0 = 0.2t$ et $\Gamma_0 = 0.02t$. Les réponses Raman dans les deux symétries B_{1g} et B_{2g} pour un dopage optimal avec ces paramètres sont montrées figure 4.37. Pour les spectres dans l'état sousdopé l'expression corrigée du vertex est utilisée. Les taux de relaxation utilisés sont plus importants tout en restant nettement inférieurs à l'amplitude du gap supraconducteur. Les valeurs du gap et du potentiel chimique sont également modifiés conformément à un état plus sousdopé. Les spectres correspondant sont montrés figure 4.38 pour différentes valeurs de Γ_0 et pour $\alpha=9$. La réponse B_{1g} dans l'état supraconducteur est fortement réduite ne laissant plus qu'un faible et large maximum quel que soit Γ_0 . La réponse B_{2g} , elle, est beaucoup plus faiblement affectée. Ces spectres théoriques montrent l'importance des corrections de vertex sur la réponse Raman. Ce modèle simple décrit au moins qualitativement le comportement expérimental des réponses B_{1g} et B_{2g} dans le régime sousdopé : la disparition du pic B_{1g} et la réponse B_{2g} qui montre un pic.

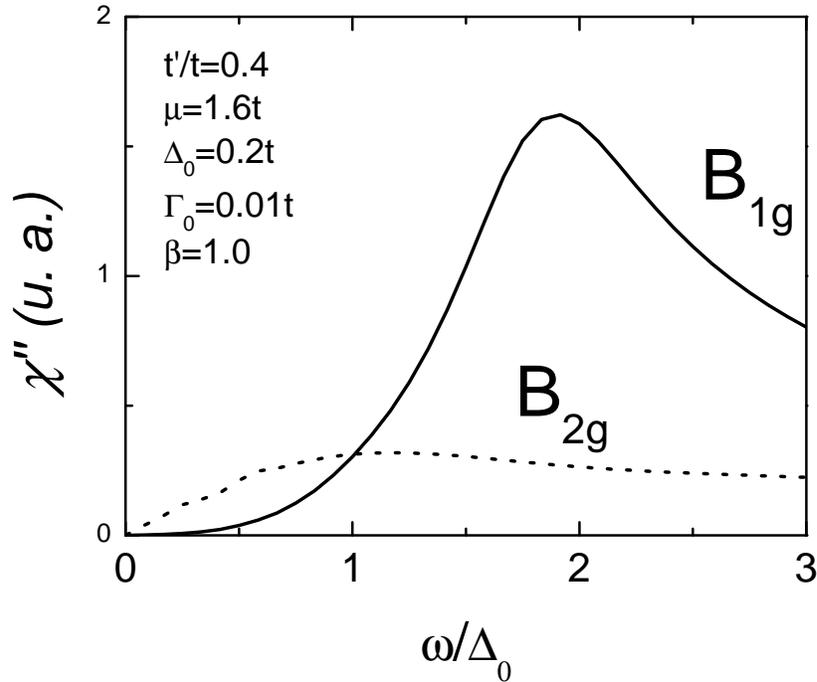


FIG. 4.37 – Réponses B_{1g} et B_{2g} théoriques dans l'état supraconducteur pour un cuprate optimalement dopé (pas de correction de vertex).

Il faut noter que nous n'avons pas incorporé explicitement de pseudogap dans la densité d'état dans notre modèle. Le moteur de la suppression du pic B_{1g} est la présence de fluctuations de vecteur d'onde $Q=(\pi,\pi)$ qui réduisent fortement l'intensité B_{1g} . Un candidat naturel pour ces fluctuations sont les fluctuations antiferromagnétiques qui se développent rapidement autour du régime optimalement dopé ou légèrement surdopé (entre $p=0.16$ et $p=0.20$ d'après la figure 4.29). Cette image est conforme aux données RMN et neutrons qui montrent que les fluctuations antiferromagnétiques augmentent fortement quand on passe du régime surdopé au régime sousdopé [34, 49]. Dans notre modèle la rapide croissance des fluctuations antiferromagnétiques gèle les fluctuations de densité de charge près des points chauds $(\pi, 0)$ dans l'état supraconducteur. Il s'agit évidemment ici d'un modèle très simple et un modèle plus élaboré devrait relier directement α à la constante de couplage g et incluerait une dépendance explicite en température afin de l'étendre à l'état normal. On peut néanmoins raisonnablement penser que ce modèle peut également expliquer la suppression d'intensité dans l'état normal dans la symétrie B_{1g} . Il n'est cependant pas clair pour nous si les fortes corrélations antiferromagnétiques sont également responsables de la suppression à 800 cm^{-1} dans la symétrie B_{2g} . Ce point reste à explorer.

Concernant la symétrie B_{2g} on note que le pic B_{2g} est déplacé vers les basses énergies par la correction de vertex. Situé à environ $1.2\Delta_0$ avec le vertex nu (dopage optimal), il se situe entre $0.6\Delta_0$ et $0.9\Delta_0$ suivant les valeurs de Γ_0 avec le vertex corrigé (sousdopé). Ceci peut expliquer les évolutions opposées du gap vu par spectroscopie tunnel (voir figure 1.20) et conductivité thermique [249], Δ_0 augmente quand on sousdope) et de la position du pic B_{2g} en fonction du dopage. Opel et al. [198], quant à eux, suggèrent une autre interprétation des évolutions opposées du pic B_{2g} (qui sonde près des noeuds du gap) et

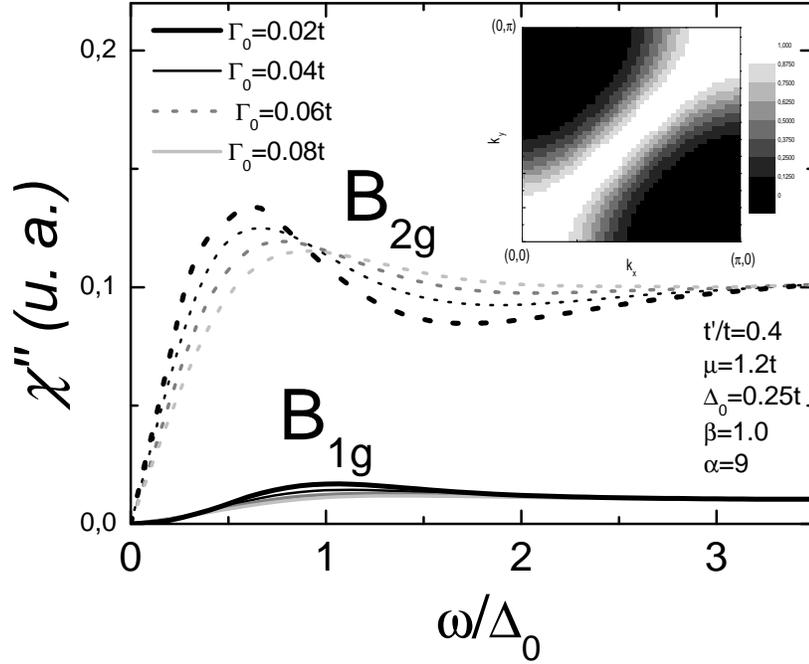


FIG. 4.38 – Réponses B_{1g} et B_{2g} théoriques dans l'état supraconducteur pour un cuprate sous-dopé (corrections de vertex). Les spectres sont montrés pour plusieurs valeurs de Γ_0 . L'allure de la forme fonctionnelle 4.5 sur la zone de Brillouin est montrée pour $\alpha = 9$.

du maximum du gap sondé par ARPES et spectroscopie tunnel. Pour eux l'amplitude du gap près des noeuds et l'amplitude du gap en son maximum ont des évolutions opposées avec le dopage. Dans ce cas, bien que conservant sa symétrie d , le gap supraconducteur se déforme progressivement du côté surdopé. Ce scénario est supporté par les mesure ARPES de Mesot et al. [177] et de Borisenko et al. [47]. En revanche les mesures de conductivité thermique supportent une augmentation isotrope de l'amplitude du gap du côté sousdopé [249]. Il est difficile pour l'instant de trancher entre ces deux scénarii.

Conclusion

L'analyse des résultats contenus dans ce travail nous a permis de clarifier un certain nombre de points, d'autre en revanche restent encore obscurs ou incomplets. En guise de conclusion nous allons tout d'abord résumer les résultats principaux de cette thèse. Les problèmes qui restent ouverts seront aussi évoqués. Nous finirons par lancer quelques pistes de recherche pour le futur.

Les résultats de cette thèse couvrent essentiellement deux aspects de la physique des cuprates : d'une part la nature de l'excitation observée en symétrie A_{1g} dans l'état supraconducteur des cuprates optimalement dopés et d'autre part les propriétés du pseudogap et son lien avec la supraconductivité.

Nous avons montré que le pic A_{1g} est une vraie échelle d'énergie de l'état supraconducteur, distincte de celle associée au gap supraconducteur. La présence de cette échelle d'énergie est difficilement explicable avec un simple modèle de diffusion Raman dans un supraconducteur BCS avec un gap de symétrie d . La comparaison avec les données de diffusion inélastique des neutrons indique que le pic A_{1g} est étroitement relié au pic de résonance, un mode collectif magnétique du condensat supraconducteur. Si cette interprétation est séduisante, elle pose néanmoins le problème du mécanisme microscopique reliant les deux excitations. Un processus microscopique a été proposé mais un effort théorique important reste à fournir pour comprendre le pic A_{1g} .

Le passage dans le régime sousdopé induit de profonds changements dans la réponse Raman. L'analyse de l'influence du pseudogap sur les symétries B_{1g} et B_{2g} montre que celui-ci affecte principalement les points chauds (proches de $(\pi, 0)$) de la surface de Fermi. En particulier la réponse dans la symétrie B_{1g} subit une forte réduction d'intensité dans l'état normal ainsi que dans l'état supraconducteur où toute trace de supraconductivité disparaît. En symétrie B_{2g} le pseudogap se manifeste de manière plus subtile : une suppression partielle de la réponse entre 130 et 800 cm^{-1} est observée dans l'état normal d'un échantillon sousdopé de Hg-1201. Malgré cette suppression, la réponse B_{2g} continue d'avoir un comportement de type métallique à basse fréquence et un pic apparaît dans l'état supraconducteur. D'une manière générale, nos résultats sont compatibles avec les modèles dans lesquels le pseudogap n'est pas relié à la supraconductivité mais entre plutôt en compétition avec elle. Quant à l'origine microscopique du pseudogap, nous proposons un modèle dans lequel les fluctuations antiferromagnétiques sont le moteur du phénomène de pseudogap tel qu'il est observé en diffusion Raman. En diffusant les quasiparticules situées aux points chauds, elles gèlent les fluctuations de densité électronique et réduisent fortement la réponse Raman B_{1g} laissant la symétrie B_{2g} peu affectée. Cette vision permet d'expliquer au moins qualitativement la phénoménologie de la réponse Raman dans les

cuprates sousdopés.

Evidemment cette thèse laisse de nombreuses questions ouvertes. Celles-ci sont autant d'axes de recherche futurs. Parmi ceux-ci on peut en évoquer trois :

L'étude du régime surdopé de Hg-1201 constitue un prolongement naturel à ce travail. Elle permettra notamment d'étudier les conséquences de la convergence attendue des deux échelles d'énergie observées en B_{1g} et A_{1g} . L'évolution de la symétrie du gap supraconducteur et la présence d'un hypothétique changement de symétrie proche du dopage optimal pourra être également étudié. Il sera également intéressant d'étudier l'évolution de la réponse Raman dans l'état normal à mesure qu'on se rapproche d'un liquide de Fermi classique.

Du côté sousdopé, les résultats sur Hg-1201 présentés dans cette thèse méritent d'être complétés par des études en fonction de la température plus poussées, notamment dans l'état normal. En particulier il serait intéressant de déterminer l'existence ou non d'une hypothétique température T^* qui caractériserait la suppression observée en B_{1g} . De plus, dans ce travail nous n'avons mis en évidence aucune échelle d'énergie associée au pseudogap en B_{1g} . Pour cela il sera sans doute nécessaire d'étendre l'étude aux fréquences supérieures à 1000 cm^{-1} . Cette étude pourrait également permettre de répondre à la question de la relation exacte entre le pseudogap vu en B_{1g} et celui observé en B_{2g} .

Enfin une étude simultanée de la réponse Raman et de la conductivité infrarouge n'a jusqu'à présent jamais été menée dans les cuprates. A travers le test de la relation de Shastry-Shraiman, elle pourrait permettre d'unifier les deux spectroscopies et peut-être d'élucider l'origine de l'allure anormale de la réponse Raman et de la conductivité optique dans l'état normal des cuprates.

Il ne s'agit que de quelques pistes. Le monde des cuprates nous réserve très certainement encore de nombreuses surprises qui en font un domaine en perpétuel renouvellement.

Bibliographie

- [1] A. A. ABRIKOSOV et L. A. FALKOVSKII, JETP **13** (1961), 179.
- [2] A. A. ABRIKOSOV et V. M. GENKIN, JETP **38** (1974), 417.
- [3] A. A. ABRIKOSOV et L. P. GORK'OV, JETP **12** (1961), 1243.
- [4] A. S. ALEXANDROV et N. F. MOTT, Rep. Prog. Phys. **57** (1994), 1197.
- [5] L. ALFF, Y. KROCKENBERGER, B. WELTER, M. SCHONECKE, R. GROSS, D. MANSKE et M. NAITO, Nature **422** (2003), 698.
- [6] L. ALFF, S. MEYER, S. KLEEFISCH, U. SCHOOP, A. MARX, H. SATO, M. NAITO et R. GROSS, Phys. Rev. Lett. **83** (1999), 2644.
- [7] P. B. ALLEN, Phys. Rev. B **13** (1976), 1416.
- [8] ———, Comm. Cond. Mat. Phys. **15** (1992), 327.
- [9] ———, Nature **412** (2001), 494.
- [10] H. ALLOUL, T. OHNO et P. MENDELS, Phys. Rev. Lett. **63** (1989), 1700.
- [11] V. AMBEGAOKAR et L. P. KADANOFF, Nuovo Cimento **22** (1961), 914.
- [12] S. ANDERGASSEN, S. CAPRARA, C. DI CASTRO et M. GRILLI, Phys. Rev. Lett. **87** (2001), 056401.
- [13] N. H. ANDERSEN, M. VON ZIMMERMANN, T. FRELLO, M. KÄLL, D. MØNSTER, P. A LINDGÅRD, J. MADSEN, T. NIEMÖLLER, H. F. POULSEN, O. SCHMIDT, J. R. SCHNEIDER, Th. WOLF, P. DOSANJH, R. LIANG et W. N. HARDY, Physica C **317** (1999), 259.
- [14] P. W. ANDERSON, Phys. Rev. **79** (1950), 350.
- [15] ———, Phys. Rev. **110** (1958), 827.
- [16] ———, Phys. Rev. **112** (1958), 1900.
- [17] ———, Mater. Res. Bull. **8** (1973), 153.
- [18] ———, *Basic notions of condensed matter physics*, Perseus Publishing, Cambridge, Massachusetts, 1984.
- [19] ———, Science **235** (1987), 1196.
- [20] Y. ANDO, G. S. BOEBINGER, A. PASSNER, T. KIMURA et K. KISHIO, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 4662.
- [21] Y. ANDO et K. SEGAWA, Phys. Rev. Lett. **88** (2002), 167005.
- [22] K. ANDRES, J. E. GRAEBNER et H. R. OTT, Phys. Rev. Lett. **35** (1975), 1779.

- [23] J. F. ANNETT, N. D. GOLDENFELD et A. J. LEGGETT, *Physical properties of high-temperature superconductors v*, p. 376, World Scientific, Singapour, 1996.
- [24] E. V. ANTIPOV, S. M. LOUREIRO, C. CHAILLOUT, J. J. CAPPONI, P. BORDET, J. L. THOLENCE, S. N. PUTILIN et M. MAREZIO, *Physica C* **215** (1993), 1.
- [25] N. P. ARMITAGE, D. H. LU, D. L. FENG, C. KIM, A. DAMASCELLI, K. M. SHEN, F. RONNING, Z. X. SHEN, Y. ONOSE, Y. TAGUCHI et Y. TOKURA, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001), 1126.
- [26] H. AUBIN, K. BEHNIA, M. RIBAUT, R. GAGNON et L. TAILLEFER, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 2624.
- [27] A. AUERBACH, *Interacting electrons and quantum magnetism*, Springer, 1994.
- [28] B. BARBIELLINI et T. JARLBORG, *Phys. Rev. B* **50** (1994), 3239.
- [29] S. E. BARRETT, D. J. DURAND, C. H. PENNINGTON, C. P. SLICHTER, T. A. FRIEDMANN, J. P. RICE et D. M. GINSBERG, *Phys. Rev. B* **41** (1990), 6283.
- [30] G. BASKARAN, Z. ZOU et P. W. ANDERSON, *Solid State Commun.* **63** (1987), 973.
- [31] B. BATLOGG, H. TAKAGI, H. L. KAO et J. KWO, *Electronic properties of high – t_c superconductors, the normal and superconducting state*, Springer-Verlag, Berlin/Vienne/New York, 1992.
- [32] G. BAYM, *Lectures on quantum mechanics*, Addison-Wesley, 1969.
- [33] J. G. BEDNORZ et K. A. MÜLLER, *Z. Phys. B* **64** (1986), 189.
- [34] C. BERTHIER, M. H. JULIEN, M. HORVATIC et Y. BERTHIER, *J. Phys. I France* **6** (1996), 2205.
- [35] H. BETHE, *Z. Physik* **71** (1931), 205.
- [36] G. BLUMBERG, M. KANG, M. V. KLEIN, K. KADOVAKI et C. KENDZIORA, *Science* **278** (1997), 1427.
- [37] G. BLUMBERG, A. KOITZSCH, A. GOZAR, B. S. DENNIS, C. A. KENDZIORA, P. FOURNIER et R. L. GREENE, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), 107002.
- [38] G. BLUMBERG, R. LIU, M. V. KLEIN, W. C. LEE, D. M. GINSBERG, C. GU, B. W. VEAL et B. DABROWSKI, *Phys. Rev. B* **49** (1994), 13295.
- [39] J. BOBROFF, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 1997.
- [40] J. BOBROFF, H. ALLOUL, P. MENDELS, V. VIALLET, J. F. MARUCCO et D. COLSON, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 3757.
- [41] J. BOBROFF, H. ALLOUL, S. OUAZI, P. MENDELS, A. MAHAJAN, N. BLANCHARD, G. COLLIN, V. GUILLEN et J. F. MARUCCO, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002), 024508.
- [42] G. S. BOEBINGER, Y. ANDO, A. PASSNER, T. KIMURA, M. OKUYA, J. SHIMOYAMA, K. KISHIO, K. TAMASAKU, N. ICHIKAWA et S. UCHIDA, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 5417.
- [43] N. N. BOGOLIUBOV, *Nuovo Cimento* **7** (1958), 6.
- [44] ———, *Nuovo Cimento* **7** (1958), 794.
- [45] D. BOHM et D. PINES, *Phys. Rev.* **92** (1953), 609.

- [46] J. BOK et al. (ed.), *The gap symmetry and fluctuations in high- t_c superconductors*, Plenum Press, New York, 1998.
- [47] S. V. BORISENKO, A. A. KORDYUK, T. K. KIM, S. LEGNER, K. A. NENKOV, M. KNUPFER, M. S. GOLDEN, J. FINK, H. BERGER et R. FOLLATH, *Phys. Rev. B* **66** (2002), 140509.
- [48] P. BOURGES, *The gap symmetry and fluctuations in high- t_c superconductors*, in BOK et al. [46], 1998.
- [49] ———, Thèse d'habilitation à diriger les recherches (2003).
- [50] P. BOURGES, B. KEIMER, S. PAILHÈS, L. P. REGNAULT, Y. SIDIS et C. ULRICH, *cond-mat/0211227* (2003).
- [51] P. BOURGES, L. P. REGNAULT, Y. SIDIS et C. VETTIER, *Phys. Rev. B* **52** (1996), 876.
- [52] D. BRANCH et J. P. CARBOTTE, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 603.
- [53] N. B. BROOKES, G. GHIRINGHELLI, O. TJERNBERG, L. H. TJENG, T. MIZOKAWA, T. W. LI et A. A. MENOVSKY, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001), 237003.
- [54] H. B. CALLEN et T. A. WELTON, *Phys. Rev.* **43** (1951), 34.
- [55] J. C. CAMPUZANO, H. DING, M. R. NORMAN, H. M. FRETWELL, M. RANDEIRA, A. KAMINSKI, J. MESOT, T. TAKEUCHI, T. SATO, T. YOKOYA, T. TAKAHASHI, T. MOCHIKU, K. KADOWAKI, P. GUPTASARMA, D. G. HINCKS, Z. KONSTANTINOVIC, Z. Z. LI et H. RAFFY, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 3709.
- [56] J. C. CAMPUZANO, G. JENNINGS, M. FAIZ, L. BEAULAIGUE, B. W. VEAL, J. Z. LIU, A. P. PAULIKAS, K. VANDERVOORT, H. CLAUS, R. S. LIST, A. J. ARKO et R. J. BARTLETT, *Phys. Rev. Lett* **64** (1990), 2308.
- [57] E. W. CARLSON, V. J. EMERY, S. A. KIVELSON et D. ORGAD, *cond-mat/0206217* (2002).
- [58] E. W. CARLSON, D. ORGAD, S. A. KIVELSON et V. J. EMERY, *Phys. Rev. B* **62** (2000), 3422.
- [59] C. CASTELLANI, C. DI CASTRO et M. GRILLI, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), 4650.
- [60] S. CHAKRAVARTY, R. B. LAUGHLIN, D. K. MORR et C. NAYAK, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 094503.
- [61] X. K. CHEN, E. ALTENDORF, J. C. IRWIN, R. LIANG et W. N. HARDY, *Phys. Rev. B* **48** (1993), 10530.
- [62] X. K. CHEN, J. C. IRWIN, H. J. TRODAHL, M. OKUYA et K. KISHIO, *Physica C* **295** (1998), 80.
- [63] X. K. CHEN, J. G. NAENI, K. C. HEWITT, J. C. IRWIN, R. LIANG et W. N. HARDY, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 513.
- [64] A. V. CHUBUKOV, D. PINES et J. SCHMALIAN, *cond-mat/0201140* (2002).
- [65] D. COLSON, Thèse d'habilitation à diriger les recherches (en préparation).
- [66] R. COMBESCOT, *Europhys. Lett.* **43** (1998), 701.

- [67] J. R. COOPER et J. W. LORAM, *J. Phys. I France* **6** (1996), 2237.
- [68] C. B. CUDEN, *Phys. Rev. B* **13** (1976), 1993.
- [69] Y. DAGAN et G. DEUTSCHER, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001), 177004.
- [70] E. DAGOTTO, *Rev. Mod. Phys.* **66** (1994), 763.
- [71] P. DAI, H. A. MOOK, S. M. HAYDEN, G. AEPPLI, T. G. PERRING, R. D. HUNT et F. DOGAN, *Science* **284** (1999), 1344.
- [72] P. DAI, H. A. MOOK, R. D. HUNT et F. DOGAN, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 054525.
- [73] A. DAMASCELLI, Z. X. SHEN et Z. HUSSEIN, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003), 473.
- [74] P. G. DE GENNES, *Superconductivity of metals and alloys*, W. A. BENJAMIN, 1966.
- [75] E. DEMLER et S. C. ZHANG, *Nature* **396** (1998), 733.
- [76] J. DES CLOIZEAUX et J. J. PEARSON, *Phys. Rev.* **128** (1962), 2131.
- [77] T. P. DEVEREAUX, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), 4313.
- [78] ———, à paraître (2003).
- [79] T. P. DEVEREAUX et D. EINZEL, *Phys. Rev. B* **51** (1995), 16336.
- [80] T. P. DEVEREAUX, D. EINZEL, B. STADLOBER, R. HACKL, D. H. LEACH et J. J. NEUMEIER, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994), 396.
- [81] T. P. DEVEREAUX et A. P. KAMPF, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 6411.
- [82] T. P. DEVEREAUX, A. VIROSZTEK et A. ZAWADOVSKI, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 12523.
- [83] M. DI STASIO, K. A. MÜLLER et L. PIETRONERO, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990), 2827.
- [84] H. DING, A. F. BELLMAN, J. C. CAMPUZANO, M. RANDEIRA, M. R. NORMAN, T. YOKOYA, T. TAKAHASHI, H. KATAYAMA-YOSHIDA, T. MOCHIKU, K. KADOWAKI, G. JENNINGS et G. P. BRIVIO, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 1533.
- [85] H. DING, J. R. ENGELBRECHT, Z. WANG, J. C. CAMPUZANO, S. C. WANG, H. B. YANG, R. ROGAN, T. TAKAHASHI, K. KADOWAKI et D. G. HINCKS, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001), 227001.
- [86] H. DING, M. R. NORMAN, J. C. CAMPUZANO, M. RANDEIRA, T. YOKOYA A. F. BELLMAN, T. TAKAHASHI, T. MOCHIKU et K. KADOWAKI, *Phys. Rev. B* **54** (1996), R9678.
- [87] H. DING, T. YOKOYA, J. C. CAMPUZANO, T. TAKAHASHI, M. RANDEIRA, M. R. NORMAN, , T. MOCHIKU, K. KADOWAKI et J. GIAPINTZAKIS, *Nature* **382** (1996), 51.
- [88] A. EL AZRAK, R. NAHOUM, N. BONTEMPS, M. GUILLOUX-VIRY, C. THIVET, A. PERRIN, S. LABDI, Z. Z. LI et H. RAFFY, *Phys. Rev. B* **49** (1994), 9846.
- [89] V. J. EMERY, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 2794.
- [90] V. J. EMERY et S. A. KIVELSON, *Nature* **374** (1995), 434.
- [91] V. J. EMERY, S. A. KIVELSON et O. ZACHAR, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 6120.

- [92] M. ESCHRIG et M. R. NORMAN, *Phys. Rev. B* **67** (2003), 144503.
- [93] D. ESTÈVE, J. M. MARTINIS, C. URBINA, M. H. DEVORET, G. COLLIN, P. MONOD, M. RIBAUT et A. REVCOLEVSCHI, *Europhys. Lett.* **3** (1987), 1237.
- [94] L. A. FALKOVSKII, *JETP* **68** (1989), 661.
- [95] P. FAZEKAS et P. W. ANDERSON, *Philos. Mag.* **30** (1974), 432.
- [96] D. W. FELDMAN, J. H. PARKER et M. ASHKIN, *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968), 607.
- [97] D. L. FENG, D. H. LU, K. M. SHEN, C. KIM, H. EISAKI, A. DAMASCELLI, R. YOSHIZAKI, J. I. SHIMOYAMA, K. KISHIO, G. D. GU, S. OH, A. ANDRUS, J. O'DONNELL, J. N. ECKSTEIN et Z. X. SHEN, *Science* **289** (2000), 277.
- [98] Z. FISK et G. W. WEBB, *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976), 1084.
- [99] H. F. FONG, P. BOURGES, Y. SIDIS, L. P. REGNAULT, J. BOSSY, A. IVANOV, D. L. MILIUS, I. A. AKSAY et B. KEIMER, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 14773.
- [100] H. F. FONG, P. BOURGES, Y. SIDIS, L. P. REGNAULT, A. IVANOV, G. D. GU, N. KOSHIZUKA et B. KEIMER, *Nature* **398** (1999), 588.
- [101] P. FOURNIER, P. MOHANTY, E. MAISER, S. DARZENS, T. VENKATESAN, C. J. LOBB, R. A. WEBB et R. L. GREENE, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998), 472.
- [102] J. K. FREERICKS et T. P. DEVEREAUX, *Phys. Rev. B* **64** (2001), 125110.
- [103] J. K. FREERICKS, T. P. DEVEREAUX, R. BULLA et Th. PRUSCHKE, *Phys. Rev. B* **67** (2003), 155102.
- [104] B. FRIEDL, C. THOMSEN, H. U. HABERMEIER et M. CARDONA, *Solid State Commun.* **78** (1991), 291.
- [105] P. FULDE, *Electron correlations in molecules and solids*, Springer-Verlag, 1993.
- [106] N. FURUKAWA, T. M. RICE et M. SALMHOFER, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998), 3195.
- [107] Y. GALLAIS, Rapport de DEA (2000).
- [108] Y. GALLAIS, A. SACUTO, P. BOURGES, Y. SIDIS, A. FORGET et D. COLSON, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), 177401.
- [109] Y. GALLAIS, A. SACUTO et D. COLSON, *Physica C* (2003), à paraître.
- [110] L. GAO, Y. Y. XUE, F. CHEN, Q. XIONG, R. L. MENG, D. RAMIREZ, C. W. CHU, J. H. EGGERT et H. K. MAO, *Phys. Rev. B* **50** (1994), 4260.
- [111] L. V. GASPAROV, P. LEMMENS, M. BRINKMANN, N. N. KOLESNIKOV et G. GÜNTHERODT, *Phys. Rev. B* **55** (1997), 1223.
- [112] L. V. GASPAROV, P. LEMMENS, N. N. KOLESNIKOV et G. GÜNTHERODT, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 11753.
- [113] A. GEORGES, G. KOTLIAR, W. KRAUTH et M. J. ROZENBERG, *Rev. Mod. Phys.* **68** (1996), 13.
- [114] C. E. GOUGH, M. S. COLELOUGH, E. M. FORGAN, R. G. JORDAN, M. KEENE, C. M. MUIRHEAD, A. I. M. RAE, N. THOMAS, J. S. ABELL et S. SUTTON, *Nature* **326** (1987), 855.
- [115] M. GURVITCH et A. T. FIORY, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1997), 1337.

- [116] R. HACKL, *The gap symmetry and fluctuations in high- t_c superconductors*, [46].
- [117] W. N. HARDY, D. A. BONN, D. C. MORGAN, R. LIANG et K. ZHANG, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993), 3999.
- [118] J. M. HARRIS, Z. X. SHEN, P. J. WHITE, D. S. MARSHALL, M. C. SCHABEL, J. N. ECSTEIN et I. BOZOVIC, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 15665.
- [119] H. HE, P. BOURGES, Y. SIDIS, C. ULRICH, L. P. REGNAULT, S. PAILHÈS, N. S. BERZIGIAROVA, N. N. KOLESNIKOV et B. KEIMER, *Science* **295** (2002), 1045.
- [120] H. HE, Y. SIDIS, P. BOURGES, G. D. GU, A. IVANOV, N. KOSHIZUKA, B. LIANG, C. T. LIN, L. P. REGNAULT, E. SCHOENHERR et B. KEIMER, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001), 1610.
- [121] K. C. HEWITT et J. C. IRWIN, *Phys. Rev. B* **66** (2002), 54516.
- [122] E. T. HEYEN, S. N. RASHKEEV, I. I. MAZIN, O. K. ANDERSEN, R. LIU, M. CARDONA et O. JEPSEN, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990), 3048.
- [123] J. E. HIRSCH, *Phys. Rev. Lett* **54** (1985), 1317.
- [124] J. A. HOLY, Thèse de doctorat, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1977.
- [125] C. C. HOMES, D. A. BONN, R. LIANG, W. N. HARDY, D. N. BASOV, T. TIMUSK et B. P. CLAYMAN, *Phys. Rev. B* **60** (1999), 9782.
- [126] C. C. HOMES, T. TIMUSK, R. LIANG, D. A. BONN et W. A. HARDY, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 1645.
- [127] T. IMAI, T. SHIMIZU, H. YASNOKA, Y. UEDA et K. KOSUGE, *J. Phys. Soc. Japan* **57** (1988), 2280.
- [128] A. INO, C. KIM, M. NAKAMURA, T. YOSHIDA, T. MIZOKAWA, Z. X. SHEN, A. FUJIMORI, T. KAKESHITA, H. EISAKI et S. UCHIDA, *Phys. Rev. B* **65** (2002), 094504.
- [129] L. B. IOFFE et A. J. MILLIS, cond-mat/0112509 (2001).
- [130] I. P. IPATOVA, A. V. SUBASHIEV et V. A. VOITENKO, *Solid State Comm.* **37** (1981), 893.
- [131] T. ITOH, K. TAKENAKA et S. UCHIDA, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993), 3995.
- [132] Y. ITOH, T. MACHI, A. FUKUOKA, K. TANABE et H. YASUOKA, *J. Phys. Soc. Jpn* **67** (1998), 312.
- [133] S. S. JHA, *Nuovo Cimento* **63** (1969), 331.
- [134] P. D. JOHNSON, A. V. FEDOROV et T. VALLA, *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.* **117-118** (2001), 153.
- [135] P. D. JOHNSON, T. VALLA, A. V. FEDOROV, Z. YUSOF, B. O. WELLS, Q. LI, A. R. MOODENBAUGH, G. D. GU, N. KOSHIZUKA, C. KENDZIORA, S. JIAN et D. G. HINCKS, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001), 177007.
- [136] J. D. JORGENSEN, O. CHMAISSEM, J. L. WAGNER, W. R. JENSEN, B. DANROWSKI, D. G. HINCKS et J. F. MITCHELL, *Physica C* **282** (1997), 97.
- [137] D. L. KAISER, F. HOLTZBERG, B. A. SCOTT et T. R. MCGUIRE, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987), 1040.

- [138] A. KAMINSKI, preprint (2003).
- [139] A. KAMINSKI, S. ROSENKRANZ, H. FRETWELL, J. C. CAMPUZANO, Z. Z. LI, H. RAFFY, W. G. CULLEN, H. YOU, C. G. OLSON, C. M. VARMA et H. HOECHST, *Nature* **416** (2002), 610.
- [140] M. KANG, G. BLUMBERG, M. V. KLEIN et N. N. KOLESNIKOV, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 4434.
- [141] B. KEIMER, N. BELK, R. J. BIRGENEAU, A. CASSANHO, C. Y. CHEN, M. GREVEN, M. A. KASTNER, A. AHARONY, Y. ENDOH, R. W. ERWIN et G. SHIRANE, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 14034.
- [142] C. KENDZIORA, R. J. KELLEY et M. ONELLION, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 727.
- [143] C. KENDZIORA et A. ROSENBERG, *Phys. Rev. B* **52** (1995), R9867.
- [144] T. K. KIM, A. A. KORDYUK, S. V. BORISENKO, A. KOITZSCH, M. KNUPFER, H. BERGER et J. FINK, cond-mat/0303422 (2003).
- [145] M. V. KLEIN et S. B. DIERKER, *Phys. Rev. B* **29** (1984), 4976.
- [146] M. KÄLL, M. OSADA, M. KAKIHANA, L. BÖRJESSON, T. FRELLO, J. MADSEN, N. H. ANDERSEN, R. LIANG, P. DOSANJH et W. N. HARDY, *Phys. Rev. B* **57** (1998), 14072.
- [147] Y. KOIKE, Y. IWABUCHI, S. HOSOYA, N. KOBAYASHI et T. FUKASE, *Physica C* **159** (1989), 105.
- [148] Z. KONSTANTINOVIC, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 2000.
- [149] A. A. KORDYUK, S. V. BORISENKO, M. S. GOLDEN, S. LEGNER, K. A. NENKOV, M. KNUPFER, J. FINK, H. BERGER, L. FORRÒ et R. FOLLATH, *Phys. Rev. B* **66** (2002), 014502.
- [150] V. N. KOSTUR et G. M. ELIASBERG, *JETP Lett.* **53** (1991), 391.
- [151] G. KOTLIAR, *Phys. Rev. B* **37** (1988), 3664.
- [152] G. KOTLIAR et J. LIU, *Phys. Rev. B* **38** (1988), 5142.
- [153] R. KUBO, *Rep. Prog. Theor. Phys.* **29** (1966), 255.
- [154] A. LANZARA, P. V. BOGDANOV, X. J. ZHOU, S. A. KELLAR, D. L. FENG, E. D. LU, T. YOSHIDA, H. ELSAKI, A. FUJIMORI, K. KISHIO, J. SHIMOYAMA et T. NODA, *Nature* **412** (2001), 510.
- [155] R. B. LAUGHLIN, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 1726.
- [156] ———, *Adv. Phys.* **47** (1998), 943.
- [157] P. A. LEE, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 1887.
- [158] ———, *Physica C* **317-318** (1999), 194.
- [159] P. A. LEE et N. NAGAOSA, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 5621.
- [160] E. LIEB et D. C. MATTIS, *J. Math. Phys.* **3** (1962), 749.
- [161] H. L. LIU, G. BLUMBERG, M. V. KLEIN, P. GUPTASARMA et D. G. HINCKS, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), 3524.

- [162] R. P. S. M. LOBO, N. BONTEMPS, D. RACAH, Y. DAGAN et G. DEUTSCHER, *Europhys. Lett.* **55** (2001), 854.
- [163] A. G. LOESER, Z.-X. SHEN, D. S. DESSAU, D. S. MARSHALL, C. H. PARK, P. FOURNIER et A. KAPITULNIK, *Science* **273** (1996), 325.
- [164] A. G. LOESER, Z. X. SHEN, M. C. SCHABEL, C. KIM, M. ZHANG, A. KAPITULNIK et P. FOURNIER, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 14185.
- [165] J. W. LORAM, J. L. LUO, J. R. COOPER, W. Y. LIANG et J. L. TALLON, *Physica C* **341-348** (2000), 831.
- [166] J. W. LORAM, K. A. MIRZA, J. R. COOPER et W. Y. LIANG, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 1740.
- [167] J. W. LORAM, K. A. MIRZA, J. R. COOPER et J. L. TALLON, *Physica C* **282-287** (1997), 1405.
- [168] K. B. LYONS, P. A. FLEURY, L. F. SCHNEEMEYER et J. V. WASZCZAK, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988), 732.
- [169] G. D. MAHAN, *Many-particle physics*, Plenum Press, 1990.
- [170] D. MANSKE, K. B. BENNEMANN, C. T. RIECK et D. FAY, *Physica C* **317-318** (1999), 543.
- [171] D. S. MARSHALL, D. S. DESSAU, A. G. LOESER, C. H. PARK, A. Y. MATSUURA, J. N. ECKSTEIN, I. BOZOVIC, P. FOURNIER, A. KAPITULNIK, W. E. SPICER et Z. X. SHEN, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 4841.
- [172] T. MASUI, M. LIMONOV, H. UCHIYAMA, S. LEE, S. TAJIMA et A. YAMANAKA, *cond-mat/0308130* (2003).
- [173] N. D. MATHUR, F. M. GROSCHE, S. R. JULIAN, I. R. WALKER, D. M. FREYE, R. K. W. HASELWIMMER et G. G. LONZARICH, *Nature* **394** (1998), 39.
- [174] J. J. MCGUIRE, M. WINDT, T. STARTSEVA, D. COLSON et V. VIALLET-GUILLEN, *Phys. Rev. B* **62** (2000), 8711.
- [175] W. L. MCMILLAN et J. M. ROWELL, *Superconductivity*, in PARKS [201], 1969.
- [176] P. MENDELS, J. BOBROFF, G. COLLIN, H. ALLOUL, M. GABAY, J. F. MARUCCO, N. BLANCHARD et B. GRENIER, *Europhys. Lett.* **46** (1999), 678.
- [177] J. MESOT, M. R. NORMAN, H. DING, M. RANDEIRA, J. C. CAMPUZANO, A. PARAMEKANTI, H. M. FRETWELL, A. KAMINSKI, T. TAKEUCHI, T. YOKOYA, T. SATO, T. TAKAHASHI, T. MOCHIKU et K. KADOWAKI, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 840.
- [178] A. J. MILLIS, H. MONIEN et D. PINES, *Phys. Rev. B* **42** (1990), 167.
- [179] N. MIYAKAWA, P. GUPTASARMA, J. F. ZASADZINSKI, D. G. HINCKS et K. E. GRAY, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998), 157.
- [180] H. MONIEN et A. ZAWADOWSKI, *Phys. Rev. B* **41** (1990), 8798.
- [181] H. A. MOOK, P. DAI, S. M. HAYDEN, G. AEPPLI, T. G. PERRING et F. DOGAN, *Nature* **395** (1998), 580.
- [182] A. MOORADIAN, *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968), 1102.

- [183] D. MUNZAR et M. CARDONA, Phys. Rev. Lett. **90** (2003), 77001.
- [184] J. G. NAENI, X. K. CHEN, J. C. IRWIN, M. OKUYA, T. KIMURA et K. KISHIO, Phys. Rev. B **59** (1999), 9642.
- [185] N. NAGAOSA et P. A. LEE, Phys. Rev. B **43** (1991), 1233.
- [186] ———, Phys. Rev. B **45** (1992), 966.
- [187] R. NEMETSCHKEK, R. HACKL, M. OPEL, R. PHILIPP, M. T. BÉAL-MONOND, J. B. BIÉRI, K. MAKI, A. ERB et E. WALKER, Eur. Phys. J. B **5** (1998), 495.
- [188] R. NEMETSCHKEK, M. OPEL, C. HOFFMANN, P. F. MÜLLER, R. HACKL, H. BERGER, L. FORRO, A. ERB et E. WALKER, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 4837.
- [189] M. R. NORMAN, Phys. Rev. B **61** (2000), 14751.
- [190] M. R. NORMAN, H. DING, M. RANDEIRA, J. C. CAMPUZANO, T. YOKOYA, T. TAKAHASHI T. TAKEUCHI, T. MOCHIKU, K. KADOWAKI, P. GUPTASARMA et D. G. HINCKS, Nature **392** (1998), 157.
- [191] M. R. NORMAN, A. KAMINSKI, J. MESOT et J. C. CAMPUZANO, Phys. Rev. B **63** (2001), 140508.
- [192] S. OHSUGI, Y. KITAOKA, K. ISHIDA et K. ASAYAMA, J. Phys. Soc. Jpn **60** (1991), 2351.
- [193] N. P. ONG, Y. F. YAN et J. M. HARRIS, CCAST symposium on High-Tc Superconductivity and the C60 Family (1994).
- [194] S. ONO, Y. ANDO, F. F. BALAKIREV, J. B. BETTS et G. S. BOEBINGER, Phys. Rev. Lett. **85** (2000), 638.
- [195] F. ONUFRIEVA et P. PFEUTY, Phys. Rev. B **65** (2002), 054515.
- [196] M. OPEL, Thèse de doctorat, T. U. München, 2000.
- [197] M. OPEL, R. HACKL, T. P. DEVEREAUX, A. VIROSZTEK, A. ZAWADOWSKI, A. ERB, E. WALKER, H. BERGER et L. FORRO, Phys. Rev. B **60** (1999), 9836.
- [198] M. OPEL, R. NEMETSCHKEK, C. HOFFMANN, R. PHILIPP, P. F. MÜLLER, R. HACKL, I. TÜTTÖ, A. ERB, B. REVAZ, E. WALKER, H. BERGER et L. FORRO, Phys. Rev. B **61** (2000), 9752.
- [199] J. ORENSTEIN et A. J. MILLIS, Science **288** (2000), 468.
- [200] E. OSQUIGUIL, M. MAENHOUDT, B. WUYTS, Y. BRUYNSERAEDE, D. LEDERMAN et I. K. SCHULLER, Phys. Rev. B **49** (1994), 3675.
- [201] R. D. PARKS (ed.), *Superconductivity*, Dekker, New York, 1969.
- [202] W. E. PICKETT, Rev. Mod. Phys. **61** (1989), 433.
- [203] D. PINES et V. BARZYKIN, Phys. Rev. B **52** (1995), 13585.
- [204] D. PINES et P. NOZIÈRES, *The theory of quantum liquids*, Addison-Wesley, 1966.
- [205] P. M. PLATZMAN, Phys. Rev. **139** (1965), 379.
- [206] D. POILBLANC et T. M. RICE, Phys. Rev. B **39** (1989), 9749.
- [207] M. R. PRESLAND, J. L. TALLON, R. S. LIU et N. E. FLOWER, Physica C **176** (1991), 95.

- [208] C. PROUST, E. BOAKNIN, R. W. HILL, L. TAILLEFER et A. P. MACKENZIE, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002), 147003.
- [209] A. PUCHKOV, D. N. BASOV et T. TIMUSK, *J. Phys. Cond. Matt.* **8** (1996), 10049.
- [210] C. V. RAMAN et K. S. KRISHNAN, *Nature* **121** (1928), 501.
- [211] M. RANDERIA, *Varenna Lectures*, cond-mat/9710223 (1997).
- [212] M. RANDERIA, N. TRIVEDI, A. MOREO et R. T. SCALETTAR, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992), 2001.
- [213] C. RENNER, B. REVAZ, J. Y. GENOUD, K. KADOVAKI et O. FISHER, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998), 149.
- [214] D. REZNIK, S. L. COOPER, M. V. KLEIN, W. C. LEE, D. M. GINSBERG, A. A. MAKSIMOV, A. V. PUCHKOV, I. I. TARTAKOVSKII et S. W. CHEONG, *Phys. Rev. B* **48** (1993), 7624.
- [215] T. M. RICE, *Les Houches*, Session LVI (1991).
- [216] G. RICKAYZEN, *Green's function methods in condensed matter physics*, Academic Press, 1980.
- [217] T. M. RISEMAN, J. H. BREWER, K. D. CHOW, W. N. HARDY et R. F. KIEFL, S. R. KREITZMAN, R. LIANG, W. A. MACFARLANE, P. MENDELS, G. D. MORRIS, J. RAMMER, J. W. SCHNEIDER, C. NIEDERMAYER et S. L. LEE, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 10569.
- [218] F. ROONING, C. KIM, D. L. FENG, D. S. MARSHALL, A. G. LOESER, L. L. MILLER, J. N. ECKSTEIN, I. BOZOVIC et Z. X. SHEN, *Science* **282** (1998), 2067.
- [219] J. ROSSAT-MIGNOT, L. P. REGNAULT, P. BOURGES, C. VETTIER, P. BURLET et J. Y. HENRY, *Frontiers in solid state sciences vol. 1*, World Scientific, Singapour, 1993.
- [220] J. ROSSAT-MIGNOT, L. P. REGNAULT, C. VETTIER, P. BOURGES, P. BURLET, J. BOSSY, J. Y. HENRY et G. LAPERTOT, *Physica C* **185** (1991), 86.
- [221] S. SACHDEV, *Science* **288** (2000), 475.
- [222] A. SACUTO, J. CAYSSOL, D. COLSON et P. MONOD, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 7122.
- [223] A. SACUTO, D. COLSON, A. FORGET et J. CAYSSOL, *Physica C* **341** (2000), 2253.
- [224] A. SACUTO, R. COMBESCOT, N. BONTEMPS, C. A. MÜLLER, V. VIALLET et D. COLSON, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 11721.
- [225] A. F. SANTANDER-SYRO, R. P. S. M. LOBO, N. BONTEMPS, Z. KONSTANTINOVIC, Z. LI et H. RAFFY, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), 097005.
- [226] D. J. SCALAPINO, *Superconductivity*, p. 449, in PARKS [201], 1969.
- [227] ———, *Phys. Rep.* **250** (1995), 329.
- [228] D. J. SCALAPINO, E. LOH JR et J. E. HIRSCH, *Phys. Rev. B* **34** (1986), 8190.
- [229] D. J. SCALAPINO et S. R. WHITE, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 8222.
- [230] A. SCHILLING, M. CANTONI, J. D. GUO et H. R. OTT, *Nature* **363** (1993), 56.
- [231] J. R. SCHRIEFFER, *Theory of superconductivity*, Perseus Books, Reading, 1964.

- [232] H. J. SCHULTZ, *J. Phys. France* **50** (1989), 2833.
- [233] J. F. SCOTT, R. F. LEHENY, J. P. REMEIKI et A. R. SWEEDLER, *Phys. Rev. B* **2** (1970), 3883.
- [234] B. S. SHASTRY et B. I. SHRAIMAN, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990), 1068.
- [235] ———, *Int. J. Mod. Phys. B* **5** (1991), 365.
- [236] Z. X. SHEN, D. S. DESSAU, B. O. WELLS, D. M. KING, W. E. SPICER, A. J. ARKO, D. MARSHALL, L. W. LOMBARDO, A. KAPITULNIK, P. DICKINSON, S. DONIACH, J. DiCARLO, A. G. LOESER et C. H. PARK, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993), 1553.
- [237] Z. X. SHEN, A. LANZARA, S. ISHIHARA et N. NAGAOSA, cond-mat/0108381 (2001).
- [238] Z. X. SHEN et J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 1771.
- [239] E. Ya. SHERMAN, C. AMBROSCH-DRAXL et O. V. MISOCHKO, *Phys. Rev. B* **65** (2002), 140510.
- [240] E. Ya. SHERMAN, R. LI et R. FEILE, *Phys. Rev. B* **52** (1995), R15757.
- [241] E. Ya. SHERMAN et O. V. MISOCHKO, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 104520.
- [242] Y. SIDIS, P. BOURGES, H. F. FONG, B. KEIMER, L. P. REGNAULT, J. BOSSY, A. IVANOV, B. HENNION, P. GAUTIER-PICARD, G. COLLIN, D. L. MILIUS et I. A. AKSAY, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), 5900.
- [243] M. SIGRIST et T. M. RICE, *Z. Phys. B* **68** (1987), 9.
- [244] P. M. SINGER et T. IMAI, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), 187601.
- [245] J. A. SKINTA, T. R. LEMBERGER, T. GREIBE et M. NAITO, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), 207003.
- [246] T. STROHM et M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **55** (1997), 12725.
- [247] S. SUGAI et T. HOSOKAWA, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 1112.
- [248] P. E. SULEWSKI, P. A. FLEURY, K. B. LYONS et S. W. CHEONG, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 3864.
- [249] M. SUTHERLAND, D. G. HAWTHORN, R. W. HILL, F. RONNING, S. WAKIMOTO, H. ZHANG, C. PROUST, E. BOAKNIN, C. LUPIEN, L. TAILLEFER, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY, R. GAGNON, N. E. HUSSEY and T. KIMURA, M. NOHARA et H. TAKAGI, *Phys. Rev. B* **67** (2003), 174520.
- [250] K. TAKENAKA, K. MIZUHASHI, T. TAKAGI et S. UCHIDA, *Phys. Rev. B* **50** (1994), 6534.
- [251] T. TAKEUCHI, T. YOKOYA, S. SHIN, K. JINNO, M. MATSUURA, T. KONDO, H. IKUDA et U. MIZUTANI, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **114-116** (2001), 629.
- [252] M. TAKIGAWA, P. C. HAMMEL, R. H. HEFFNER et Z. FISK, *Phys. Rev. B* **39** (1989), 7371.
- [253] J. L. TALLON et J. W. LORAM, *Physica C* **349** (2001), 53.
- [254] O. TCHERNYSHYOV, M. R. NORMAN et A. V. CHUBUKOV, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 144507.

- [255] D. R. TILLEY, *Z. Phys.* **254** (1972), 71.
- [256] T. TIMUSK et B. STATT, *Rep. Prog. Phys.* **62** (1999), 61.
- [257] M. TINKHAM, *Group theory and quantum mechanics*, McGraw-Hill, 1964.
- [258] J. B. TORRANCE, Y. TOKURA, A. I. NAZZAL, A. BEZINGE, T. C. HUANG et S. S. P. PARKIN, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988), 1127.
- [259] J. M. TRANQUADA, J. D. AXE, N. ICHIKAWA, A. R. MOODENBAUGH, Y. NAKAMURA et S. UCHIDA, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 338.
- [260] J. M. TRANQUADA, D. E. COX, W. KUNNMANN, H. MOUDDEN, G. SHIRANE, M. SUENAGA, P. ZOLLIKER, D. VAKNIN, S. K. SINHA, M. S. ALVAREZ, A. J. JACOBSON et D. C. JOHNSTON, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988), 156.
- [261] J. M. TRANQUADA, B. J. STERNLIEB, J. D. AXE, Y. NAKAMURA et S. UCHIDA, *Nature* **375** (1995), 561.
- [262] C. C. TSUEI et J. R. KIRTLEY, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 182.
- [263] C. C. TSUEI, J. R. KIRTLEY, C. C. CHI, L. S. YU-JAHNES, A. GUPTA, T. SHAW, J. Z. SUN et M. B. KETCHEN, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994), 593.
- [264] Y. J. UEMURA, *Physica C* **282-287** (1997), 194.
- [265] Y. J. UEMURA, G. M. LUKE, B. J. STERNLIEB, J. H. BREWER, J. F. CAROLAN, W. N. HARDY, R. KADONO, J. R. KEMPTON, R. F. KIEFL, S. R. KREITZMAN, P. MULHERN, T. M. RISEMAN, D. LI. WILLIAMS, B. X. YANG, S. UCHIDA, H. TAKAGI, J. GOPALAKRIDHMAN, A. W. SLEIGHT, M. A. SUBRAMANIAN, C. L. CHIEN, M. Z. CIEPLAK, GANG XIAO, V. Y. LEE, B. W. STATT, C. E. STRONACH, W. J. KOSSLER et X. H. YU, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989), 2317.
- [266] C. VARMA, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 3538.
- [267] C. VARMA, P. B. LITTLEWOOD, S. SCHMITT-RINK, E. ABRAHAMS et A. E. RUCKENSTEIN, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989), 1996.
- [268] F. VENTURINI, M. OPEL, T. P. DEVEREAUX, J. K. FREERICKS, I. TÛTTO, B. REVAZ, E. WILKER, H. BERGER, L. FORRO et R. HACKL, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002), 107003.
- [269] F. VENTURINI, R. HACKL et U. MICHELUCCI, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003), 146701.
- [270] F. VENTURINI, U. MICHELUCCI, T. P. DEVEREAUX et A. P. KAMPF, *Phys. Rev. B* **62** (2000), 15204.
- [271] F. VENTURINI, M. OPEL, R. HACKL, H. BERGER, L. FORRO et B. REVAZ, *cond-mat/0110439* (2001).
- [272] V. VIALLET-GUILLEN, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 1998.
- [273] A. VIROSZTEK et J. RUVALDS, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 1657.
- [274] J. VOIT, *Rep. Prog. Phys.* **57** (1994), 977.
- [275] M. VOJTA, Y. ZHANG et S. SACHDEV, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 4940.
- [276] D. R. WAKE, F. SLAKEY, M. V. KLEIN, J. P. RICE et D. M. GINSBERG, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 3728.

- [277] W. W. WARREN JR, R. E. WALSTEDT, G. F. BRENNERT, R. J. CAVA, R. TYCKO, R. F. BELL et G. DABBAGH, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989), 1193.
- [278] T. WATANABE, T. FUJII et A. MATSUDA, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 2113.
- [279] X. G. WEN et P. A. LEE, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 503.
- [280] F. WENGER et M. KÄLL, *Phys. Rev. B* **55** (1997), 97.
- [281] P. J. WHITE, Z. X. SHEN, C. KIM, J. M. HARRIS, A. G. LOESER, P. FOURNIER et A. KAPITULNIK, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 15669.
- [282] P. A. WOLFF, *Phys. Rev. Lett.* **16** (1966), 225.
- [283] ———, *Phys. Rev.* **171** (1968), 436.
- [284] D. A. WOLLMAN, D. J. VAN HARLINGEN, W. C. LEE, D. M. GINSBERG et A. J. LEGGETT, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 2134.
- [285] K. YAMADA, 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 et Y. J. KIM, *Phys. Rev. B* **57** (1998), 6165.
- [286] T. YOSHIDA, X. J. ZHOU, T. NAKAMURA, S. A. KELLAR, P. V. BOGDANOV, E. D. LU, A. LANZARA, Z. HUSSAIN, A. INO, T. MIZOKAWA, A. FUJIMORI, H. EISAKI et Z. X. SHEN et T. KAKESHITA, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 220501.
- [287] F. YU, M. B. SALAMON, A. J. LEGGETT, W. C. LEE et D. M. GINSBERG, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), 5136.
- [288] P. Y. YU et M. CARDONA, *Fundamentals of semiconductors*, Springer, 1996.
- [289] Z. M. YUSOF, B. O. WELLS, T. VALLA, A. V. FEDOROV, P. D. JOHNSON, Q. LI, C. KENDZIORA, S. JIAN et D. G. HINCKS, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), 167006.
- [290] J. ZAAANEN et O. GUNNARSON, *Phys. Rev. B* **40** (1989), 7391.
- [291] J. ZAAANEN, G. A. SAWATZKY et J. W. ALLEN, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), 418.
- [292] S. ZAGOULAEV, P. MONOD et J. JÉGOUDEZ, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 10474.
- [293] D. ZANCHI et H. J. SCHULTZ, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 9509.
- [294] J. F. ZASADZINSKI, L. OZYUZER, N. MIYAKAWA, K. E. GRAY, D. G. HINCKS et C. KENDZIORA, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001), 067005.
- [295] A. ZAWADOWSKI et M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **42** (1990), 10732.
- [296] F. C. ZHANG et T. M. RICE, *Phys. Rev. B* **37** (1988), 3759.
- [297] S. C. ZHANG, *Science* **275** (1997), 1089.
- [298] X. J. ZHOU, M. CARDONA, C. W. CHU et Q. M. LIN, S. M. LOUREIRO et M. MA-REZIO, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 6137.