



**HAL**  
open science

**“Un gap peut en cacher un autre” Une exploration de la phase supraconductrice des cuprates par sonde Raman électronique**

Mathieu Le Tacon

► **To cite this version:**

Mathieu Le Tacon. “Un gap peut en cacher un autre” Une exploration de la phase supraconductrice des cuprates par sonde Raman électronique. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2006. Français. NNT: . tel-00116838

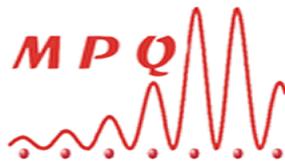
**HAL Id: tel-00116838**

**<https://theses.hal.science/tel-00116838v1>**

Submitted on 28 Nov 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.



Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 7

Mathieu Le Tacon

“Un gap peut en cacher un autre”  
Une exploration de la phase supraconductrice des  
cuprates par sonde Raman électronique

Soutenue publiquement le 13/11/2006 devant le jury composé de :

Julien BOBROFF	Examineur
Philippe BOURGES	Rapporteur
Antoine GEORGES	Président du Jury
Bernard JUSSERAND	Examineur
Joël MESOT	Rapporteur
Dimitri RODITCHEV	Examineur
Alain SACUTO	Directeur de thèse



## Remerciements

*Il y a dans tout travail de thèse, une part d'aventure et de folie : on ne sait jamais trop a priori ou cela va nous mener, ni même si l'on en sortira tout à fait sain d'esprit. Un facteur décisif dans l'accomplissement de ce travail est clairement humain, et je tiens ici à adresser mes plus sincères remerciements à Nicole Bontemps, qui dirige le laboratoire de Physique du Solide de l'ESPCI, au sein duquel j'ai passé ces 3 années inoubliables. Je remercie également Vincent Berger qui dirige le laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques auquel je suis aussi affilié.*

*Je remercie très chaleureusement Antoine Georges pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. J'ajouterai par ailleurs que ce fut pour moi un immense honneur de pouvoir interagir au cours de ces années avec un théoricien de cette envergure : ce travail doit vraiment beaucoup aux nombreuses discussions que nous avons eues et aux éclaircissements qu'il a su apporter sur des points décidément trop nombreux pour être énumérés ici. Merci encore ! Philippe Bourges et Joël Mesot ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, et se sont parfaitement acquittés de cette tâche, bien que le temps qui leur était imparti pour cela fût grandement limité par les méandres de l'administration universitaire : qu'ils trouvent ici toute ma gratitude. Je remercie également Dimitri Roditchev et Bernard Jusserand pour leur présence au sein du jury et leurs remarques constructives qui auront permis d'améliorer la qualité du présent manuscrit. La présence de Julien Bobroff au sein de ce jury me tenait particulièrement à cœur. J'ai eu la chance de suivre ses enseignements au Magistère d'Orsay et c'est à ses côtés (ainsi qu'à ceux de Safia Ouazi qui faisait alors sa thèse) que j'ai pu m'initier à la très riche physique des cuprates lors de mon stage de DEA : merci pour tout ! Enfin, pour finir ce tour des membres de jury, je me dois d'adresser toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Alain Sacuto. Merci tout d'abord de m'avoir proposé ce sujet de thèse passionnant dans ce contexte idyllique, merci d'avoir supporté avec le sourire mes sautes d'humeur récurrentes, et merci enfin pour cet enthousiasme qui semble sans limite, mais aussi pour ces nombreuses remarques et critiques, parfois agaçantes, mais toujours constructives, qui m'ont permis de mener à bien ce projet !*

*Rien dans ce travail n'aurait été possible sans la gentillesse, mais surtout les supers échantillons, de Dorothee Colson et Anne Forget : merci à toutes les deux pour votre grande disponibilité !*

*J'ai eu le privilège de pouvoir aller embêter régulièrement Philippe Monod dont l'étendue et la diversité des connaissances ne cessent de me surprendre : merci mille fois pour toute ces discussions enrichissantes sur la Physique et son histoire, les astuces de manip et la bonne littérature. De l'autre côté du couloir je ne peux pas oublier Ricardo Lobo, qui a également su répondre patiemment à toutes mes questions aussi bien sur la physique que l'informatique (et qui a toujours une blague à dégainer, même si elle est parfois... disons douteuse). Un énorme merci à Yann Gallais qui a su m'initier aux subtilités du T64000, ainsi qu'à Maximilien Cazayous, qui comme Alain, a su encaisser, avec sourire et philosophie, mes "coups de gueule". J'ai partagé durant ces 3 années la merveilleuse ambiance décontractée du thésarium avec tout un tas de thésards, post-docs et stagiaires : Sako, Alexandre Z., Sébastien, Eric, William (courage, plus que deux*

ans !), Yannick, Damien, Jan, Adel. Merci à vous tous, ainsi qu'aux nombreux thésards d'autres labos que j'ai pu reconstruire à diverses occasions, Benoît, Stéphane, Guillaume, Nicolas, Alexandre P., Nada, Imen, et tant d'autres qui m'excuseront je l'espère, de les avoir oubliés ici (désolé)!!! Merci également à l'ensemble des personnels du laboratoire, et notamment Suzanne et Bogdan pour leur grande disponibilité et leur gentillesse !

Du point de vue scientifique, j'ai grandement apprécié les nombreuses discussions avec Gaby Kotliar, Henri Alloul, Yvan Sidis, Florence Rullier-Albenque, Andrés Santander-Syro, Philippe Mendels, Arlette Trokiner, Benoît Douçot, Peter Hirshfeld, Tom Devereaux, et enfin Eugène Sherman, que je tiens plus particulièrement à remercier ici pour sa précieuse aide et l'incroyable patience dont il a su faire preuve à mon égard lors de mes tentatives de calcul de réponse Raman.

J'ai eu la chance de pouvoir enseigner durant les deux dernières années de ma thèse, et je tiens à remercier Jérôme Lesueur et Dominique Bonin pour m'avoir donné cette opportunité, Nicolas Bergeal qui m'a formé au TP de radioactivité et Jean-Baptiste de la Caillerie pour ses encouragements et son soutien depuis la salle d'en face !

Un petit mot pour ma famille qui m'a toujours soutenu : mes parents, mes frangins, Florence, Michel et tous les autres, et l'ensemble de mes amis, qui s'ils s'aventurent un jour à lire ces quelques lignes, savent qu'ils sont trop nombreux pour tous être cités ici ! Mes derniers remerciements vont finalement à ma Flo, pour tout et le reste, ainsi que pour cette incroyable nuit de relecture du présent manuscrit !

Je terminerai en ne remerciant pas les différentes sociétés qui se sont succédées à la maintenance de l'ascenseur du bâtiment J, elles savent pourquoi !

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 20 ans de recherche sur les cuprates</b>	<b>5</b>
1.1 Le phénomène de supraconduction . . . . .	5
1.1.1 Historique de la supraconductivité . . . . .	5
1.1.2 Supraconductivité non conventionnelle . . . . .	11
1.2 Les cuprates . . . . .	13
1.2.1 Le diagramme de Phase - Généralités . . . . .	14
1.2.2 Cuprates à dopage nul : isolants de Mott . . . . .	15
1.2.3 Evolution avec le dopage de l'état "normal" des cuprates . . . . .	17
1.2.4 L'état supraconducteur des cuprates . . . . .	31
1.3 Propositions théoriques . . . . .	41
1.3.1 Demi-remplissage et structure de bande . . . . .	41
1.3.2 Isolants de Mott dopés et modèles en couplage fort . . . . .	42
1.3.3 Liquide de Fermi et corrélations électroniques : quelques modèles en couplage faible . . . . .	45
1.3.4 Transition de phase quantiques . . . . .	46
1.4 Objectifs du présent travail de thèse . . . . .	48
<b>2 Diffusion Raman et cuprates</b>	<b>49</b>
2.1 Diffusion Raman électronique . . . . .	50
2.1.1 Petit historique : la diffusion inélastique de la lumière . . . . .	50
2.1.2 Susceptibilité Raman dans un cristal : les principaux résultats . . . . .	51
2.1.3 Vertex Raman dans les cuprates . . . . .	53
2.2 Applications . . . . .	54
2.2.1 Etat métallique . . . . .	54
2.2.2 Etat Supraconducteur . . . . .	56
2.3 Le Raman dans les cuprates : état des lieux . . . . .	62
2.3.1 L'isolant de Mott . . . . .	62
2.3.2 Etat normal et pseudogap . . . . .	63
2.3.3 L'état supraconducteur . . . . .	68
2.4 Objectifs de la thèse : Méthodologie et choix des échantillons . . . . .	72

<b>3</b>	<b>Dispositif expérimental</b>	<b>73</b>
3.1	Dispositif expérimental . . . . .	73
3.1.1	L'enjeu expérimental . . . . .	73
3.1.2	Chemin optique : de la source à l'échantillon . . . . .	75
3.1.3	Détection et analyse de la lumière diffusée par l'échantillon . . . . .	75
3.2	Cryogénie . . . . .	79
3.3	Les Mesures . . . . .	81
3.3.1	Acquisition des données . . . . .	81
3.3.2	Analyse des données . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Cristaux étudiés</b>	<b>89</b>
4.1	HgBa <sub>2</sub> CuO <sub>4+δ</sub> . . . . .	91
4.1.1	Synthèse . . . . .	91
4.1.2	Dopage . . . . .	92
4.1.3	L'art délicat du polissage ... . . . .	94
4.1.4	Phonons de Hg-1201 . . . . .	96
4.2	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> . . . . .	97
4.2.1	Propriétés et synthèse de YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> (Y-123) pur . . . . .	97
4.2.2	YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> (Y-123Ni) . . . . .	99
4.2.3	YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> (Y-123Zn) . . . . .	100
4.2.4	Phonons de Y-123 . . . . .	101
<b>5</b>	<b>Phase supraconductrice de HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub></b>	<b>107</b>
5.1	Dopage optimal . . . . .	107
5.1.1	Continuum électronique . . . . .	107
5.1.2	Effets de résonance . . . . .	109
5.2	Influence du dopage sur l'état supraconducteur de Hg-1201 . . . . .	111
5.2.1	Echantillons sous-dopés . . . . .	111
5.2.2	Echantillons sur-dopés . . . . .	118
5.2.3	Bilan : dépendance avec le dopage des réponses B <sub>1g</sub> et B <sub>2g</sub> dans Hg-1201 . . . . .	121
5.3	2 échelles d'énergie dans l'état supraconducteur . . . . .	122
5.3.1	Echec d'une description de type BCS . . . . .	122
5.3.2	Réponse Raman d'un supraconducteur en présence d'interactions . . . . .	125
5.3.3	Excitations de basse énergie nodales . . . . .	128
5.3.4	Description phénoménologique du sous-dopage . . . . .	130
5.4	Discussion . . . . .	133
5.4.1	Evolution de l'amplitude du gap aux anti-noeuds . . . . .	133
5.4.2	Physique des quasiparticules nodales . . . . .	134
5.4.3	Perte de cohérence . . . . .	135
5.4.4	Pseudogap et Gap supraconducteur : un gap peut en cacher un autre. . . . .	136
5.4.5	Confrontation avec quelques idées théoriques . . . . .	138
5.5	Résumé - Conclusion du Chapitre . . . . .	140

<b>6</b>	<b>Exploration de la phase supraconductrice par les impuretés</b>	<b>141</b>
6.1	Problématique . . . . .	141
6.2	Effets de résonance . . . . .	142
6.3	Effets des impuretés sur les réponses $B_{1g}$ et $B_{2g}$ . . . . .	144
6.3.1	Réponse Raman dans la symétrie $B_{1g}$ . . . . .	144
6.3.2	Réponse Raman dans la symétrie $B_{2g}$ . . . . .	149
6.4	Impuretés & gap dans l'état supraconducteur . . . . .	150
6.4.1	Effet d'impuretés sur le gap des supraconducteurs conventionnels	151
6.4.2	Le cas des cuprates . . . . .	151
6.4.3	Petit modèle théorique . . . . .	153
6.4.4	Réponse anti-nodale et gap supraconducteur . . . . .	159
6.5	Conclusion du chapitre . . . . .	161
<b>7</b>	<b>Réponse <math>A_{1g}</math> des cuprates</b>	<b>163</b>
7.1	Problématique . . . . .	163
7.2	Effets de résonance . . . . .	164
7.2.1	Effets de résonance sur la réponse $A_{1g}$ de Y-123 . . . . .	164
7.2.2	Effets de résonance sur la réponse $A_{1g}$ de Hg-1201 . . . . .	164
7.3	Effets des impuretés sur la réponse $A_{1g}$ . . . . .	167
7.3.1	Effet des impuretés . . . . .	167
7.3.2	Dépendance en fonction de la température . . . . .	170
7.4	Effets du dopage . . . . .	174
7.5	Origine du pic $A_{1g}$ . . . . .	178
7.5.1	Indépendance entre les pics $A_{1g}$ et $B_{2g}$ . . . . .	178
7.5.2	Indépendance entre les pics $A_{1g}$ et $B_{1g}$ . . . . .	178
7.5.3	Confrontation de nos données aux modèles théoriques existant pour la réponse $A_{1g}$ . . . . .	179
7.6	Conclusion du chapitre . . . . .	186
	<b>Conclusion Générale - Perspectives</b>	<b>187</b>
<b>A</b>	<b>Conversion des unités de spectroscopie</b>	<b>189</b>
<b>B</b>	<b>Dérivation de la susceptibilité Raman</b>	<b>191</b>
B.1	cas général . . . . .	191
B.1.1	Section efficace de diffusion . . . . .	191
B.1.2	Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière . . . . .	193
B.1.3	Diffusion inélastique de la lumière . . . . .	196
B.2	cas des cristaux . . . . .	199
B.2.1	Susceptibilité Raman . . . . .	199
B.2.2	Vertex Raman . . . . .	200
B.2.3	Fonction de réponse Raman . . . . .	203

<b>C</b>	<b>Dalcul explicite de quelques susceptibilitésRaman</b>	<b>205</b>
C.1	Quelques rappels sur les fonctions de Green . . . . .	205
C.2	Etat métallique . . . . .	206
C.2.1	Expression de la fonction de réponse Raman . . . . .	206
C.2.2	Cas du gaz d'électrons . . . . .	206
C.2.3	Effet d'impuretés . . . . .	207
C.3	Etat Supraconducteur . . . . .	208
<b>D</b>	<b>Dérivation de l'équation 5.2</b>	<b>211</b>
	<b>Références</b>	<b>213</b>



# Introduction

La supraconductivité est l'un des rares phénomènes physiques mis en évidence expérimentalement au début du siècle dernier qui occupe encore de nos jours un important volume de la publication scientifique et des activités de recherche fondamentale. Près de cinquante années ont été nécessaires à l'élaboration d'une théorie satisfaisante qui rende compte de ce phénomène dans les métaux et les alliages simples : c'est la théorie BCS, du nom de ses découvreurs en 1957, J. Bardeen, L. Cooper et J. Schrieffer. Pourtant, la communauté des physiciens du solide n'a pu rester dans l'illusion qu'elle comprenait parfaitement la supraconduction que quelques courtes années : exploitant de fond en comble les richesses du tableau périodique dans les conditions les plus extrêmes de température et de pression, de nombreuses nouvelles familles de composés supraconducteurs, des organiques aux fermions lourds, ont rapidement été découvertes. Pour l'essentiel, la supraconductivité de ces nouveaux matériaux est dite *non-conventionnelle*, au sens où elle demeure, à ce jour, largement incomprise dans le cadre de la théorie BCS.

C'est certainement avec la découverte des oxydes de cuivre - les cuprates - supraconducteurs en 1986 par G. Bednorz et A. Müller, qu'eut lieu la véritable révolution dans le domaine. S'il faut bien reconnaître que vingt ans après la découverte des cuprates, leurs applications technologiques sont beaucoup plus limitées que les espoirs soulevés, la richesse de leur physique semble sans limite et la diversité des phénomènes dont ils sont le siège ne cessent de surprendre. Les ingrédients à l'origine de l'opulence du diagramme de phase des cuprates sont connus : les variations de la densité de porteurs de charges au sein de ces composés (le *dopage*), auxquelles se mêle un subtil mélange de basse dimensionnalité et de fortes corrélations électroniques. Tout ceci permet l'exploration, du magnétisme aux liquides de Fermi, des transitions métal-isolant aux points critiques quantiques, de nombreux problèmes les plus fondamentaux de la physique du solide contemporaine, auxquels l'étude des cuprates apporte un éclairage nouveau.

L'engouement sans précédent qu'on suscité dès 1986 ces matériaux a engendré un bénéfice énorme pour la recherche : de nouveaux concepts et outils théoriques sont introduits, les méthodes expérimentales comme par exemple la photoémission résolue en angle ou la microscopie à effet tunnel, sont perfectionnées, affinées à l'extrême pour le plus grand profit de nombreux domaines de recherche adjacents. Pourtant, de nombreuses questions demeurent aujourd'hui encore sans réponse, au premier rang desquelles l'origine de l'appariement des électrons en paires de Cooper qui conduit à cette supraconductivité possédant encore à ce jour les plus hautes températures de transition  $T_c$  connues (165 K sous pression pour  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ).

Expérimentalement, il existe de nombreuses manières d'aborder l'étude des cuprates : la compréhension de la nature de leur état dit "normal", au dessus de  $T_c$ , ou de leur évolution avec le dopage d'un état métallique étrange à un isolant de Mott à transfert de charge en sont quelques exemples. Nous avons choisi, durant ce travail de thèse, de nous concentrer principalement sur l'état supraconducteur de ces matériaux. L'anisotropie de l'appariement des électrons (on parle de symétrie  $d$  du paramètre d'ordre supraconducteur) dans les cuprates est connue depuis une dizaine d'années, mais n'est pas à proprement parler incompatible avec la théorie BCS : elle ne fait que traduire l'anisotropie de l'interaction à l'origine de l'appariement des électrons. En revanche, il n'existe pas de réponse expérimentale claire à la question de savoir si l'ensemble des caractéristiques du condensat supraconducteur est descriptible par cette théorie, ou son extension en couplage fort (théorie de Migdal-Eliashberg).

L'une des voies à explorer pour cela est la caractérisation des échelles d'énergie qui gouvernent le condensat, que nous allons étudier via la diffusion inélastique de la lumière (Effet Raman) par les excitations électroniques. La diffusion Raman électronique permet de sonder les fluctuations de la densité électronique, et possède en outre une résolution dans l'espace réciproque, qui rend possible une mesure de la dynamique des charges dans différentes régions de la surface de Fermi.

J'ai étudié par cette méthode deux systèmes modèles : le cuprate monoplan  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  et le biplan  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Sur le premier système, je me suis essentiellement intéressé aux effets du dopage, qui est le paramètre en fonction duquel les propriétés physiques des cuprates évoluent de la manière la plus spectaculaire. Ceci m'a permis de mettre en évidence l'existence dans le condensat supraconducteur de deux échelles d'énergie, révélant son incompatibilité avec une simple description BCS-Migdal-Eliashberg. Dans la seconde famille, j'ai étudié l'effet d'impuretés magnétiques et non-magnétiques sur ces deux échelles d'énergie.

La première échelle d'énergie concerne les quasiparticules situées autour des axes principaux de l'espace réciproque (régions antinodales). Elle est habituellement associée à l'amplitude maximale du gap supraconducteur, malgré son énergie visiblement non liée à la température critique des cuprates. Nos travaux suggèrent fortement qu'il s'agit plutôt de la signature dans l'état supraconducteur, de l'ouverture sur la surface de Fermi du "pseudogap", un gap partiel dans les excitations de basses énergie mis en évidence par de nombreuses techniques expérimentales au dessus de  $T_c$ , mais dont l'origine (ordre de charge ? de spin ? paires de Cooper préformées ?) ne fait toujours pas l'objet d'un consensus. Le gap supraconducteur suit remarquablement la  $T_c$  et n'est visible que proche des régions nodales où il s'annule : il constitue la seconde échelle d'énergie dont mes mesures ont permis la mise en évidence.

Ce manuscrit a été divisé en 7 chapitres. Dans le premier, j'ai réalisé une introduction aux principaux concepts nécessaires à la description du phénomène de supraconduction, puis, d'un point de vue qui se veut essentiellement expérimental, à la physique des cuprates. Le second chapitre présente les bases de l'outil d'investigation utilisé lors de ce travail, la diffusion Raman, ainsi qu'un certain nombre de ces apports à la recherche dans le domaine des cuprates. Les chapitres 3 et 4 sont consacrés aux aspects purement expérimentaux : la mise en oeuvre d'une expérience de diffusion Raman pour

le premier, la description des échantillons utilisés dans cette étude dans le second. J'ai finalement choisi de présenter mes résultats expérimentaux ainsi que les analyses et discussions s'y rapportant dans 3 chapitres distincts : le chapitre 5 concerne la mise en évidence des deux échelles d'énergie dans le cuprate  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , le chapitre 6, l'effet des impuretés sur ces deux échelles d'énergie, et enfin, le chapitre 7 se concentre sur l'étude d'un mode collectif actif en diffusion Raman.



# Chapitre 1

## 20 ans de recherche sur les cuprates

### 1.1 Le phénomène de supraconduction

Les manifestations à l'échelle macroscopique d'effets quantiques, comme par exemple le magnétisme ou encore l'émission LASER, sont toujours impressionnantes et ont donné lieu à nombre d'applications technologiques dont nous profitons tous aujourd'hui. La supraconductivité, dont la découverte en 1911 est bientôt centenaire, n'est pas en reste avec une variété d'applications allant des filtres hyperfréquences utilisés dans les antennes relais pour téléphones portables aux puissants aimants de l'imagerie médicale, en passant par les magnétomètres ultra-sensibles à SQUID. Du point de vue fondamental, près de cinquante années ont été nécessaires à la compréhension et à la description microscopique de ce phénomène dans les métaux et alliages. La théorie BCS et ses raffinements en couplage fort (Migdal-Eliashberg) ont permis de décrire, avec une précision inégalée en physique des électrons en interaction, la supraconductivité dans ces matériaux. Nous nous proposons ici, après un bref historique, de rappeler les caractéristiques principales de cette supraconductivité dite conventionnelle. Nous présenterons ensuite un certain nombre de composés, surprenants pour certains, découverts depuis une trentaine d'années, et qui présentent une supraconductivité aux propriétés "non-conventionnelles", dont la compréhension est, nous le verrons, loin d'être achevée. Nous détaillerons finalement les propriétés singulières de l'une de ces familles de supraconducteurs, les oxydes de cuivre, ou cuprates, qui présentent, à ce jour, les températures de transition supraconductrice les plus élevées. Leur découverte fête, en cette année 2006, ses 20 ans, et bien entendu, les cuprates ne feraient pas l'objet de la présente thèse s'ils avaient livré depuis lors tous leurs secrets.

#### 1.1.1 Historique de la supraconductivité

##### 1.1.1.1 Mise en évidence expérimentale du phénomène de supraconduction

*Quelle est la résistivité d'un métal à température nulle ?* Cette question, très simple en apparence, soulevait au début du siècle dernier une vive controverse entre J. Dewar et W. Thomson (lord Kelvin), respectivement persuadés qu'elle était nulle (on avait alors affaire à un conducteur parfait) ou infinie (isolant parfait). C'est dans le

but d'y répondre que le groupe de K. Onnes à Leiden aux pays bas s'est acharné à liquifier l'Helium, avant d'y parvenir à l'été 1908. Une fois achevée la caractérisation de ce liquide, des mesures de résistivité et de chaleur spécifique furent entreprises systématiquement sur l'ensemble des métaux purs disponibles, et dans un communiqué à l'académie d'Amsterdam daté du 28 Avril 1911, Onnes rapporte "avec la plus grande réserve" les mesures de son étudiant G. Holst montrant que la résistance du mercure<sup>1</sup>, à la précision de l'expérience près, s'annule. Il fut bientôt découvert que c'était le cas pour un nombre important d'éléments simples du tableau périodique (essentiellement non magnétiques, voir la figure 1.1).

La seconde grande avancée expérimentale dans ce domaine est due à W. Meissner et R. Ochsenfeld, qui mirent en évidence en 1933 l'effet portant le nom du premier : la réponse d'un supraconducteur à l'application d'un champ magnétique est la génération d'un supercourant, confiné à la surface du supraconducteur, qui induit un champ magnétique inverse au champ appliqué (tant que sa valeur reste inférieure à un champ critique  $H_c$ ). Le champ magnétique se retrouve ainsi parfaitement exclus du volume du matériau supraconducteur.

L'état supraconducteur se caractérise ainsi doublement par **la disparition de toute résistance électrique** (conduction parfaite) et par **l'expulsion d'un champ magnétique** de son volume (diamagnétisme parfait) (voir figure 1.2). La température critique  $T_c$  est la température à laquelle se produit la transition supraconductrice.

IA												0																								
1	H																2	He																		
2	3	Li	4	Be											5	6	7	8	9	10																
3	11	Na	12	Mg	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VII	IB	IIB	13	14	15	16	17	18																		
4	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	Y	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
5	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
6	55	Cs	56	Ba	*La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	
7	87	Fr	88	Ra	+Ac	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Uub	113	Uut	114	Uuq	115	Uup	116	Uuh	117	Uus	118	Uuo	
*Lanthanide		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																					
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																					
+Actinide		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																					
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																					

FIG. 1.1: Elements du tableau périodique présentant le phénomène de supraconduction (en bleu à pression ambiante et en vert sous haute pression. Source : [http://superconductors.free.fr/table\\_elements.php](http://superconductors.free.fr/table_elements.php).)

<sup>1</sup>On notera au passage que le mercure étant liquide à température ambiante, il suffit pour faire de bons contacts électriques, d'y plonger des fils.

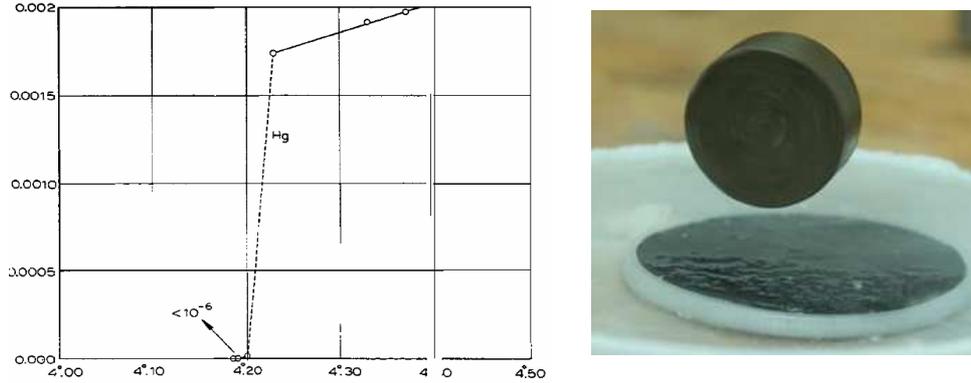


FIG. 1.2: Illustration des deux phénomènes caractéristiques de l'état supraconducteur : l'annulation de la résistivité (nous montrons ici la première transition supraconductrice mesurée dans le mercure par G. Holst) et l'effet Meissner (dont une conséquence est la lévitation d'un aimant<sup>3</sup> au-dessus d'une pastille d'YBaCuO supraconducteur).

### 1.1.1.2 Phénoménologie de l'état supraconducteur : des frères London à Ginzburg-Landau

Une fois ces faits expérimentaux établis, les frères London purent élaborer dès 1935 une théorie phénoménologique, dont les équations,

$$\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E} \quad (1.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{j} = -\frac{n_s e^2}{mc} \vec{H} \quad (1.2)$$

L'équation 1.1 décrit la conduction parfaite, et l'équation 1.2, une fois combinée aux équations de Maxwell, rend compte du diamagnétisme parfait. La quantité  $n_s$  représente ici la *densité suprafluide*, i.e. la densité des électrons dans l'état supraconducteur (si on note  $n$  la densité électronique totale, la densité d'électrons non-appariés est donnée par  $n - n_s$ ). On introduit en général la grandeur

$$\Lambda = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}} \quad (1.3)$$

appelée *longueur de pénétration de London*, qui est, comme le montre la figure 1.3, la longueur caractéristique sur laquelle le champ magnétique pénètre dans le supraconducteur (ou de manière équivalente, l'épaisseur sur laquelle se propagent les supercourants depuis la surface, dans l'état supraconducteur) : on constate naturellement que plus la densité d'électrons supraconducteurs augmente  $n_s$ , plus l'écrantage du champ magnétique est efficace.

<sup>3</sup>Seuls les supraconducteurs de type II, voir la partie 1.1.1.2, autorisent, via le piégeage du flux magnétique de l'aimant par les vortex, une lévitation stable.

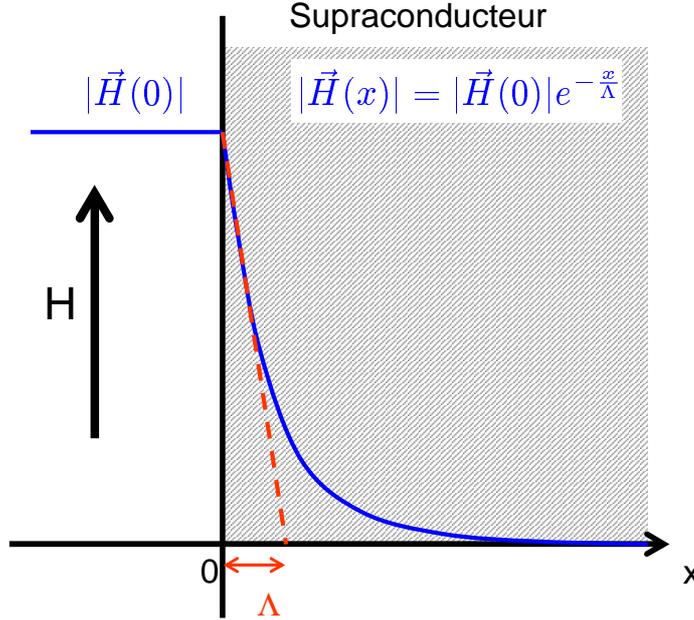
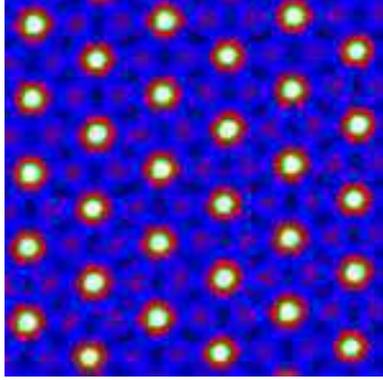


FIG. 1.3: Pénétration d'un champ magnétique dans un supraconducteur

En 1950, V. Ginzburg et L. Landau ont postulé que la phase supraconductrice était caractérisée au point  $\vec{r}$  de l'espace réel par un paramètre d'ordre complexe  $\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|e^{i\varphi}$  s'annulant à  $T_c$ . La théorie dite de Ginzburg-Landau n'est rien d'autre qu'une application de l'ensemble des résultats de la théorie de Landau des transitions de phases, à la transition supraconductrice<sup>4</sup>. Une expression de la densité d'énergie libre  $f$  est écrite en fonction des paramètres  $|\psi(\vec{r})|^2$  et  $|\nabla\psi(\vec{r})|^2$ , puis minimisée par une méthode variationnelle qui aboutit à un jeu d'équations décrivant l'état supraconducteur (voir par exemple Tinkham (1996)). La symétrie brisée lors de la transition supraconductrice est l'invariance de jauge : l'état supraconducteur est macroscopiquement cohérent et possède une phase  $\varphi$  unique. Physiquement,  $|\psi(\vec{r})|^2$  représente la densité superfluide locale  $n_S(\vec{r})$ . L'approche macroscopique et phénoménologique de Ginzburg et Landau permet ainsi de généraliser l'ensemble des résultats des frères London au cas d'une phase supraconductrice non homogène spatialement. Outre la longueur de pénétration de London (équation 1.3), une autre longueur caractéristique, dite *de cohérence* et notée  $\xi$ , apparaît dans le traitement de la supraconductivité par la théorie de Ginzburg-Landau.  $\xi$  correspond à la distance minimale sur laquelle le paramètre d'ordre supraconducteur  $|\psi(\vec{r})|$  peut s'établir. L'état supraconducteur est ainsi caractérisé par deux longueurs :  $\Lambda$  et  $\xi$ , dont  $\Lambda$ . Abrikosov a montré en 1957 que leurs valeurs relatives déterminaient deux types de comportements distincts en présence d'un champ magnétique. Dans la situation où  $\xi > \Lambda$ , on parle de supraconducteurs de type-I, qui présentent un effet Meissner parfait jusqu'à la destruction de la supraconductivité au champ critique  $H = H_c$ . Dans le cas contraire  $\xi < \Lambda$ , on parle de supraconducteurs de type-II. Ces derniers présentent un effet Meissner parfait jusqu'à un champ  $H_{c1}$ , avant d'entrer pour  $H_{c1} < H < H_{c2}$  dans un état mixte dans lequel le champ magnétique va pénétrer dans le

<sup>4</sup>qui est une transition du second ordre

supraconducteur sous forme de tubes de rayon  $\sim \xi$  appelés vortex. La supraconductivité est finalement détruite à  $H_{c2}$ . Il existe de nombreuses méthodes pour détecter ces vortex, comme par exemple la microscopie à effet tunnel (voir la figure 1.4) ou la diffraction de neutrons (prédiction de de Gennes (de Gennes et Matricon 1964), presque immédiatement confirmée expérimentalement (Cribier 1964)).



**FIG. 1.4:** Visualisation d'un réseau de vortex d'Abrikosov par spectroscopie tunnel sur le supraconducteur NbSe<sub>2</sub> par l'équipe de S. Davis (<http://people.ccmr.cornell.edu/jc-davis/stm/results/nbse2/>). Comme nous le verrons plus loin, la conductance tunnel mesurée par cette technique permet de mesurer la densité d'états  $\rho(E)$ , notamment au niveau de Fermi  $E = E_F$ . Dans l'état supraconducteur,  $\rho(E_F)$  devient nulle, contrairement à ce qui se passe dans le coeur des vortex où  $\rho(E_F)$  retrouve sa valeur de l'état normal ce qui conduit au contraste observé dans la présente image.

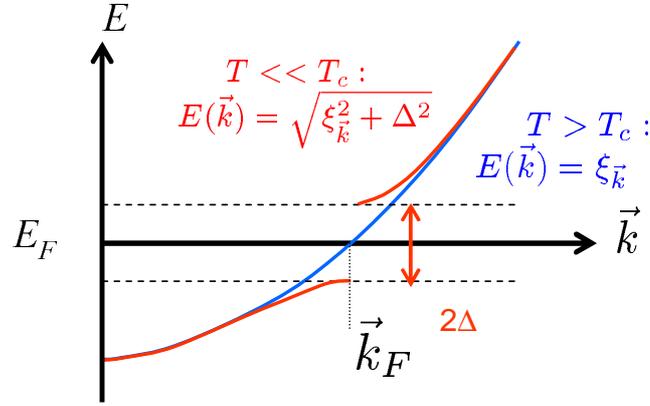
### 1.1.1.3 Une explication microscopique : la théorie BCS

C'est durant cette même année 1957, décidément décisive pour la compréhension du phénomène de supraconduction, que trois théoriciens américains, J. Bardeen, L. Cooper et J. Schrieffer élaborent une théorie microscopique de la supraconductivité, justifiant *a posteriori* les approches phénoménologiques décrites précédemment. C'est la *théorie BCS*. L'idée maîtresse de cette théorie est, qu'à température suffisamment basse, un système de fermions quantiquement dégénérés présente une instabilité en présence d'une interaction attractive, si petite soit elle. Le nouvel état fondamental du système est alors constitué de *paires de Cooper*, états liés de deux fermions proches du niveau de Fermi, et peut être décrit par une fonction d'onde macroscopique qui s'identifie au paramètre d'ordre de Ginzburg-Landau  $\psi$  :

$$|\psi\rangle = \prod_{|\vec{k}| \leq \mathbf{k}_F} (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k},\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger) |0\rangle \quad (1.4)$$

Dans l'expression précédente,  $|0\rangle$  représente l'état du vide, et  $c_{\vec{k},\uparrow}^\dagger$  l'opérateur création (défini en seconde quantification) d'un électron de spin up et de moment  $\vec{k}$ . On a par ailleurs :  $|u_{\vec{k}}|^2 + |v_{\vec{k}}|^2 = 1$ , où  $|v_{\vec{k}}|^2$  (resp.  $|u_{\vec{k}}|^2$ ) représente la probabilité que la paire de Cooper ( $\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow$ ) soit occupée (resp. non occupée). Une prédiction clé de cette théorie est l'existence dans le spectre des excitations électroniques de tels systèmes,

d'un "gap"  $\Delta(\vec{k})$  qui correspond à l'énergie gagnée par chaque électron dans l'état lié (voir la figure 1.5).



**FIG. 1.5:** Représentation schématique de la dispersion  $E(\vec{k})$  dans un métal normal ( $\xi_{\vec{k}} \sim |\vec{k}|^2$ ) et dans un supraconducteur. La prédiction clé de la théorie BCS concerne l'existence dans les excitations électroniques d'une bande interdite de largeur  $2\Delta$  autour du niveau de Fermi. La relation de dispersion dans l'état supraconducteur devient alors :  $E_{\vec{k}} = \sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}$ .

Dans les supraconducteurs conventionnels, métaux et alliages, l'interaction responsable de la condensation des électrons est l'interaction électron-phonon, les paires de Cooper résultant sont des états singulets de moment total nul, et le gap supraconducteur est isotrope. Ce dernier a été mis en évidence expérimentalement dans les mesures de chaleur spécifique dans un premier temps (voir par exemple Phillips (1959)), suivies de près par des mesures d'effet tunnel (Giaver (1960), voir figure 1.6). Conformément à la théorie BCS, l'amplitude du gap à température nulle est simplement reliée à la température critique par la relation  $\Delta(0) = 1.76k_B T_c$ . Pour l'essentiel, les 30 années qui suivirent BCS furent consacrées à la vérification expérimentale des divers aspects de cette théorie, à ses raffinements tels que la théorie de Migdal-Eliashberg<sup>5</sup> (1960) ou les travaux du groupe de P.G. de Gennes à Orsay (notamment sur les problèmes liés à la taille finie des supraconducteurs (de Gennes 1966), à la création de dispositif à base de supraconducteurs (jonctions Josephson, Squids ...) et à la recherche de composés possédant la température critique la plus élevée possible.

Avant 1986, le composé  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  détenait le record avec une  $T_c$  de 23.4 K (Testardi 1974). Notons qu'il ne s'agit pas du composé présentant la température critique la plus haute liée à un mécanisme BCS, puisqu'en 2000 a été "redécouvert"  $\text{MgB}_2$  (Nagamatsu 2000), de  $T_c = 39$  K dont l'ensemble des propriétés semble parfaitement explicable dans le contexte de la théorie BCS, dans sa version à 2 bandes (Choi 2002).

<sup>5</sup>Dans le cas où le couplage électron-phonon devient très fort, on observe des déviations singulières à la théorie BCS, comme par exemple dans le comportement en fonction de la température du champ critique dans le plomb ou le mercure (Swihart 1965).

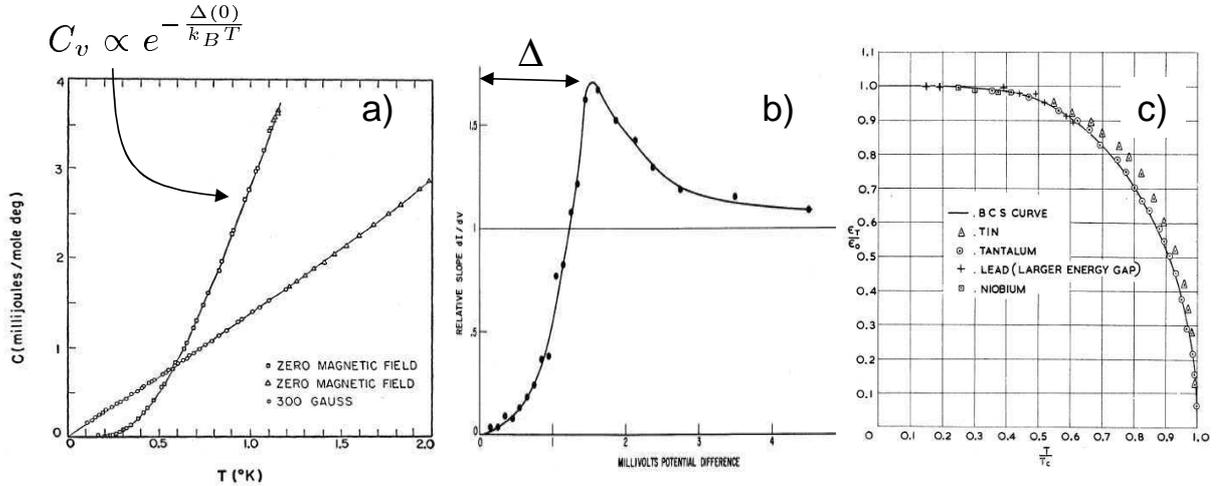


FIG. 1.6: Quelques manifestations expérimentales du gap dans les supraconducteurs conventionnels : a) le comportement "activé" de la capacité calorifique de l'Aluminium à basse température  $C_v \propto e^{-\frac{\Delta(T=0)}{k_B T}}$ , qui redevient "normal", c'est à dire linéaire en température, lorsque la supraconductivité est détruite à l'aide d'un champ magnétique (ici 300 G) (Phillips 1959), b) dérivée  $dI/dV$  de la caractéristique du Pb supraconducteur mesurée à 1.3 K par spectroscopie tunnel (jonctions Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pb, Giaever (1960)) : cette quantité est proportionnelle à la densité d'états, constante dans l'état normal, est fortement renormalisée près du niveau de Fermi ( $V=0$ ) lors de l'ouverture du gap et c) comparaison de la dépendance en température de l'amplitude du gap mesurée par spectroscopie tunnel dans divers composés (Sn, Nb, Ta et Pb) avec la prédiction théorique de la théorie BCS (Townsend et Sutton 1962).

### 1.1.2 Supraconductivité non conventionnelle

Avant de parler des composés auxquels nous nous sommes directement intéressés au cours de ce travail, il convient de remarquer qu'il existe un certain nombre de composés découverts depuis la fin des années 70, non nécessairement métalliques à haute température, et qui présentent une supraconductivité non conventionnelle. Il existe plusieurs façons de définir cette "non conventionnalité"; ce que nous entendons ici par non conventionnel se rapporte au mécanisme d'appariement, qui peut être le fait d'interactions autres que l'interaction électron-phonon<sup>6</sup> (la seule condition nécessaire étant qu'elle soit attractive). Il peut en particulier s'agir de mécanismes purement électroniques comme par exemple la répulsion coulombienne écrantée (Kohn 1965) ou les fluctuations magnétiques (Berk 1966). Les paires de Cooper peuvent (ou doivent) alors posséder un moment orbital non nul (symétries p, d, f ...)<sup>7</sup>. Parmi les composés présentant une supraconductivité non conventionnelle établie ou fortement suggérée par l'expérience, citons les supraconducteurs organiques (ex : les molécules BEDT-TTF ou

<sup>6</sup>En réalité, une définition plus rigoureuse de la non-conventionnalité de la supraconductivité existe (Sigrist 1991) : elle implique que la transition supraconductrice brise au moins une symétrie en plus de la "conventionnelle" invariance de jauge. Ceci implique qu'une supraconductivité médiée par des phonons n'est pas nécessairement conventionnelle.

<sup>7</sup>la fonction d'onde totale du système devant être anti-symétrique, si le moment orbital des paires de Cooper est impair, celles ci sont nécessairement formées d'un triplet de spin.

$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$   $T_c^{max} \sim 10K$ . Voir (Jérôme 2004) pour une revue.), certains composés à Fermions lourds tels que  $\text{CeCuSi}_2$  ou  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  (les interactions sont si fortes dans ces composés que la masse effective des électrons peut y augmenter jusqu'à 2 voire 3 ordres de grandeur,  $T_c^{max} \sim 1 - 2K$ , voir Heffner (1996) pour une revue), les cobaltates, récemment découverts ( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , qui deviennent supraconducteurs lorsqu'on les hydrate ( $T_c^{max} \sim 5K$ , Takada (2003))) ou certains composés à base de carbone (graphite intercalés tels que  $\text{C}_6\text{Yb}$  ou  $\text{C}_6\text{Ca}$  ( $T_c^{max} \sim 12K$ , Weller (2005))). De nouveaux composés supraconducteurs sont ainsi régulièrement découverts (ex.  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  dont la supraconductivité coexiste avec une onde de densité de charge (Morosan 2006)).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux cuprates supraconducteurs, archétype des supraconducteurs non conventionnels découverts en 1986 par G.J. Bednorz et K.A. Müller (Bednorz et Müller 1986). Bien qu'il en existe deux sortes, dits *dopés électrons* et *dopés trous* possédant de nombreux points communs, nous ne parlerons dans la suite que des derniers, les cuprates dopés trous, qui possèdent à ce jour les températures critiques les plus élevées connues. Les cuprates ont fait couler beaucoup d'encre, mais malgré un volume de publication inégalé dans l'histoire des sciences ( $\sim 10^4$  publications par an depuis près de 20 ans!), l'origine et les mécanismes de cette fameuse supraconductivité à haute température critique ne font toujours l'objet d'aucun consensus, et reste à l'aube du XXI<sup>ème</sup> siècle l'un des défis majeurs de la physique de la matière condensée. Nous allons tenter dans ce qui suit de montrer au lecteur la richesse de ces matériaux, ainsi que les raisons pouvant expliquer ce qui pourrait être - à tort - perçu comme un échec de la communauté des physiciens du solide à appréhender pleinement les phénomènes physiques dont ils sont le siège. En effet, si ces composés sont loin d'avoir révélé tous leurs secrets, l'engouement dont ils ont bénéficié conjugué à la complexité du problème ont conduit à introduire de nouveaux concepts théoriques et de nouvelles techniques expérimentales (ou un perfectionnement des techniques déjà existantes) dont peuvent maintenant bénéficier l'ensemble des physiciens du solide (ex : la photoémission résolue en angle (ARPES)).

## 1.2 Les cuprates

*Nous introduisons ici brièvement le diagramme de phase des cuprates, ainsi que les quelques éléments qui font l'objet d'un consensus. Nous revenons ensuite plus en détails sur l'évolution, telle qu'elle a été vue au travers des différentes techniques expérimentales, des propriétés électroniques des cuprates avec le dopage et la température, pour finalement passer brièvement en revue les grandes classes de modèles théoriques développées ces 20 dernières années pour cerner cette physique hors du commun.*

Les cuprates appartiennent à une classe importante de composés chimiques : les oxydes de métaux de transition. Ils tirent leur nom du point commun à tous ces composés, la présence d'un ou de plusieurs plans  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire qui gouvernent manifestement leur physique, puisque malgré les fortes différences qui peuvent exister entre les différentes familles, tous cuprates possèdent un diagramme de phase similaire (même si pour la plupart d'entre eux, seule une partie de ce diagramme est accessible. Voir le chapitre 4).

Ces matériaux tirent l'essentiel de leurs nombreuses propriétés de la dualité ionique/covalente des liaisons Cuivre-Oxygène. L'aspect ionique permet une description relativement simple et générale de la structure de ces composés (le rayon ionique de l'oxygène ne va dépendre que de sa valence et de sa coordinance dans la maille, quelque soit la nature des ions l'entourant), tandis que l'aspect covalent, c'est à dire la mise en commun de certains électrons, est à l'origine de leurs propriétés électroniques remarquables.

Les difficultés à appréhender ces propriétés sont doubles. Dans un premier temps, comme nous le verrons dans la partie 1.3, il s'agit du point de vue théorique de systèmes extrêmement complexes, du fait notamment de leur basse dimensionnalité et des fortes corrélations entre électrons au sein des plans  $\text{CuO}_2$ . Le second point concerne les aspects expérimentaux (*cf.* partie suivante). Après que la synthèse des cuprates eût été bien contrôlée (il s'agit de composés non-stoechiométriques, ce qui d'une part complique considérablement leur synthèse chimique, et d'autre part les rend par essence relativement désordonnés, ce qui ne simplifie rien.) de nombreux phénomènes physiques ont été découverts. Ceux qui font aujourd'hui l'objet d'un consensus sont finalement relativement peu nombreux, au regard de ceux qui semblent spécifiques soit à une technique expérimentale, soit à une famille de cuprates. Car c'est bien là tout le coeur du problème : la diversité des résultats obtenus ces 20 dernières années tient essentiellement au fait qu'il existe de nombreuses familles de cuprates<sup>8</sup> et qu'aucune d'entre elle n'est étudiable par l'ensemble des techniques expérimentales à la disposition des physiciens. Nous reviendrons plus spécifiquement sur les variétés de cuprates et leurs spécificités dans le chapitre 4. Nous allons plutôt nous attacher dans l'immédiat à décrire les caractéristiques qui semblent communes à l'ensemble des familles.

---

<sup>8</sup>au sein desquelles existe par ailleurs d'importantes disparités au niveau de la température critique, dont la dépendance avec le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  n'est toujours pas comprise.

### 1.2.1 Le diagramme de Phase - Généralités

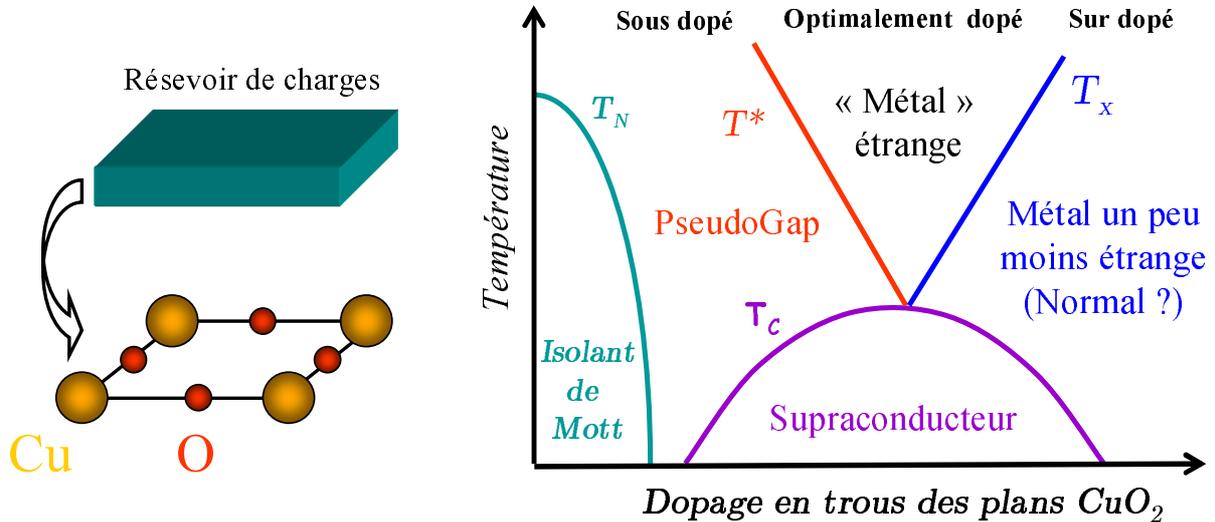


FIG. 1.7: A gauche : représentation schématique d'un cuprate, qui peut idéalement se résumer à un ensemble de plans  $\text{CuO}_2$  entourés de réservoirs de charges permettant de faire varier le nombre de porteurs de charge au sein de ces plans. A droite : Diagramme de phase générique des cuprates.

Les propriétés fascinantes et singulières des cuprates apparaissent lorsque l'on fait varier le nombre de porteurs de charge au sein des plans  $\text{CuO}_2$ . Ceci est rendu possible par la présence de part et d'autre des plans  $\text{CuO}_2$ , de plans "réservoirs" dont il est possible de varier la charge via des substitutions cationiques (comme c'est le cas dans  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ou dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  par exemple) aussi bien que par ajout d'oxygène ( $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $\text{TlBa}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ). Ce mécanisme, illustré très grossièrement sur la figure 1.7 et qui permet de contrôler la densité de porteurs de charge (en l'occurrence des trous, dans les composés qui nous intéressent ici) des plans  $\text{CuO}_2$  est appelé le *dopage*.

La partie droite de la figure 1.7 représente les quelques propriétés sur lesquelles la communauté des physiciens des électrons fortement corrélés est parvenue à un consensus : la présence d'une phase isolante antiferromagnétique à dopage nul (qui correspond à la situation où tous les Cu ont une configuration électronique  $3d^9$ , soit un trou par site Cu ; on parle aussi de demi-remplissage) avec une température de Néel  $T_N$  qui diminue lorsque l'on augmente le nombre de trous dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Il est étonnant de constater à quel point une très faible concentration de trous additionnels suffit à détruire l'ordre antiferromagnétique : par exemple, dans le cas pour  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , une substitution cationique des  $\text{La}^+$  par des  $\text{Sr}^{2+}$  à hauteur de 2% suffit ! Ce qui est à l'origine de l'engouement sans précédent des physiciens pour les cuprates est bien évidemment l'apparition pour un dopage proche de 5% d'une phase supraconductrice possédant les plus hautes températures critiques connues à ce jour ( $T_c = 135$  K pour le composé  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  à pression ambiante, 165 K sous 31 GPa (Gao 1994)). Comme la température de Néel, la température critique de la transition supraconductrice dépend

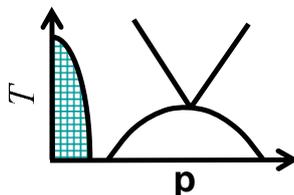
fortement du dopage, aussi divise t'on le diagramme de phase en 3 régions :

- ★ une région dite “sous-dopée” dans laquelle  $T_c$  va augmenter avec le dopage
- ★ une région “optimalement dopée” autour de la zone dans laquelle  $T_c$  est maximale
- ★ et enfin, une région “sur-dopée” dans laquelle  $T_c$  va diminuer avec le dopage.

Si l'on continue à doper les cuprates à partir de la région surdopée, on fini par détruire complètement la supraconductivité, et il semble que ces composés tendent à devenir, du moins à suffisamment basse température “de bons métaux”, *i.e.* des matériaux possédant un certain nombre de caractéristiques compatibles avec le paradigme du Liquide de Fermi (partie 1.2.3.3)<sup>9</sup>.

L'un des points les plus débattus est certainement la nature de l'état dit “normal” au dessus du dôme supraconducteur, et concerne le mécanisme via lequel ce qui semble être un bon métal à fort dopage devient un isolant antiferromagnétique à dopage nul. Nous verrons que ceci se caractérise par l'apparition de propriétés expérimentales “anormales”, et ce dès le régime optimalement dopé (partie 1.2.3.1). Les effets les plus spectaculaires concernant la phase normale se produisent au dessus de la région sous-dopée et sont regroupés sous le terme devenu générique de “pseudogap”, qui correspond essentiellement, à la perte, sous une certaine température  $T^*$  supérieure à  $T_c$  (et augmentant au fur et à mesure que le dopage diminue) d'un certain nombre d'excitations de basses énergie (partie 1.2.3.2). Enfin, nous présenterons les résultats existant pour la phase supraconductrice (partie 1.2.4) notamment en nous posant la question de savoir si le condensat supraconducteur peut ou non être décrit par la théorie BCS. Nos études sur ce condensat ont permis de révéler l'existence d'une échelle d'énergie jusqu'alors non-observée dans l'état supraconducteur et réouvrent ce débat. Il est important de noter que l'origine de la supraconductivité dans les cuprates, ainsi que le lien qu'elle entretient avec la phase pseudogap sont toujours l'objet d'intenses controverses au sein de la communauté des cuprates. Nous allons maintenant détailler un certain nombre de résultats expérimentaux - à l'exception de ceux obtenus par diffusion Raman, qui feront l'objet d'une section entière dans le chapitre suivant - qui ont permis l'obtention du diagramme de phase générique de la figure 1.7.

## 1.2.2 Cuprates à dopage nul : isolants de Mott



Alors qu'un simple calcul de structure de bande prévoit pour les cuprates à dopage nul un état métallique (voir aussi partie 1.3), il a été mesuré expérimentalement dès

<sup>9</sup>Il faut cependant noter que la ligne de cross-over  $T = T_x$  sur la figure 1.7 est symbolique, fictive : il n'existe pas réellement, du moins à ce jour, comme dans le cas de la phase pseudogap de température de transition sous laquelle on passe d'un métal étrange à un bon métal, mais les quelques preuves expérimentales du comportement métallique des cuprates dans cette gamme de dopages sont suffisantes pour découper en 3 régions l'état normal des cuprates.

1987, quasi-simultanément par des mesures de susceptibilité magnétique (Johnston 1987), de rotation du spin des muons ( $\mu - SR$ , Uemura (1987)), et de diffraction de neutrons (Vaknin 1987), que l'état fondamental des cuprates à dopage nul est un isolant antiferromagnétique (voir la figure 1.8-C). Il s'agit de ce que l'on appelle un isolant de Mott<sup>10</sup> (par opposition à un isolant de bande), conséquence directe de la compétition entre la largeur de bande de conduction, déterminée par les paramètres de transferts d'un site atomique à l'autre, et la forte interaction coulombienne sur site Cu, renforcée par la localisation des orbitales  $3d$ .

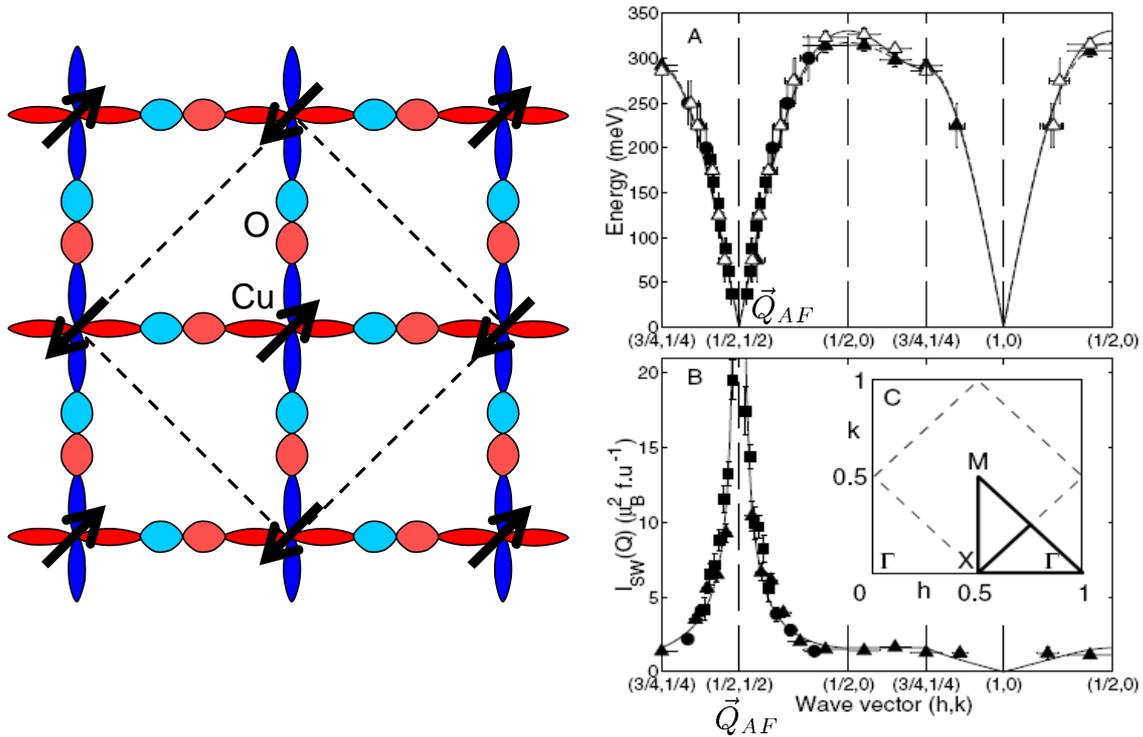


FIG. 1.8: A gauche : Représentation de la maille élémentaire (doublée par rapport à la maille cristallographique) dans la phase antiferromagnétique dans les cuprates à dopage nul. A droite : mesures par diffusion inélastique des neutrons de la dispersion (A) et de la dépendance avec le moment de l'intensité (B) d'une onde de spin dans le cuprate  $\text{LaCu}_2\text{O}_4$  (Coldea 2001). Cette excitation élémentaire centrée au vecteur d'onde  $\vec{Q}_{AF}$  (noté  $(1/2, 1/2)$  ici) est caractéristique du doublement de la maille élémentaire résultant de l'ordre antiferromagnétique.

A dopage nul, c'est l'interaction coulombienne qui domine, et défavorise fortement le déplacement des électrons qui se retrouvent ainsi localisés sur les sites Cu. Ils sont de plus couplés entre eux via des mécanismes de super-échange (Anderson 1959) favorisant la mise en place d'un ordre antiferromagnétique qui possède des températures de Néel  $T_N$  de l'ordre de quelques centaines de Kelvin. Les premières estimations de la constante  $J$  de couplage antiferromagnétique entre les spins ont été obtenues par

<sup>10</sup>Il s'agit en réalité d'un isolant de Mott à transfert de charge. Nous détaillerons ce point à la section 1.3.1

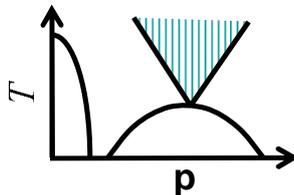
diffusion Raman électronique (voir section 2.3.1), puis confirmées par neutrons :  $J \sim 100\text{-}130$  meV selon les composés<sup>11</sup>. Comme nous l'avons déjà mentionné, un faible dopage de l'ordre de quelques % de trous supplémentaires par plan  $\text{CuO}_2$  suffit à détruire complètement l'ordre antiferromagnétique. Nous allons maintenant décrire les propriétés à haute température (c'est à dire au dessus de  $T_c$ ) des cuprates dopés, et leur évolution avec le dopage.

### 1.2.3 Evolution avec le dopage de l'état "normal" des cuprates

Un des ingrédients ayant largement contribué à l'avènement de la théorie BCS est une bonne connaissance de la nature de la phase métallique à haute température, canonicement décrite par la théorie du liquide de Fermi de Landau. Il est ainsi souvent suggéré qu'une condition préalablement nécessaire à la découverte du mécanisme de l'appariement des paires de Cooper dans les cuprates, est une bonne compréhension de la nature profonde de leur état "normal". La communauté des physiciens du solide s'est très rapidement rendu compte que cet état normal déviait singulièrement d'un état métallique standard : si les calculs classiques de type fonctionnelle de densité permettent d'obtenir avec une grande précision la structure de bande des cuprates, tout ce qui concerne leurs réponses spectrales, fortement renormalisées par les corrélations électroniques, très importantes dans ces matériaux du fait de la proximité de la phase isolante de Mott (Pickett 1989), n'est absolument pas appréhendé par ces méthodes.

D'autre part, les déviations des propriétés de l'état normal des cuprates à celles d'un métal standard sont fortement dépendantes du dopage : il semble en effet que plus celui-ci augmente, plus les cuprates tendent à devenir de bons liquides de Fermi. S'il existe des descriptions correctes des deux parties extrêmes du diagramme de phase, la phase isolante et la phase métallique, les mécanismes qui sous-tendent le passage de l'un vers l'autre sont loin d'être compris. Nous nous proposons ici de rappeler les caractéristiques expérimentales des différentes phases de l'état normal des cuprates et leurs évolutions de la région sous-dopée à la région surdopée du diagramme de phase.

#### 1.2.3.1 le métal étrange



On désigne usuellement par le terme de "métal étrange" la phase à haute température<sup>12</sup> dans les régions sous- et optimalement dopées du diagramme de phase des

<sup>11</sup>Il s'agit d'énergies d'échange parmi les plus importantes connues. Ramenées à une température elles correspondent à  $\sim 1500K$ , ce qui explique l'existence de fortes corrélations antiferromagnétiques bien au dessus de  $T_N$ .

<sup>12</sup>typiquement au dessus d'une certaine température  $T^*$  que nous définirons dans la section suivante

cuprates. Le caractère métallique provient du fait que dans cette région, les cuprates possèdent une surface de Fermi, compatible avec la structure de bande obtenue par une description de type liaisons fortes (voir figure 1.9 et section 1.3).

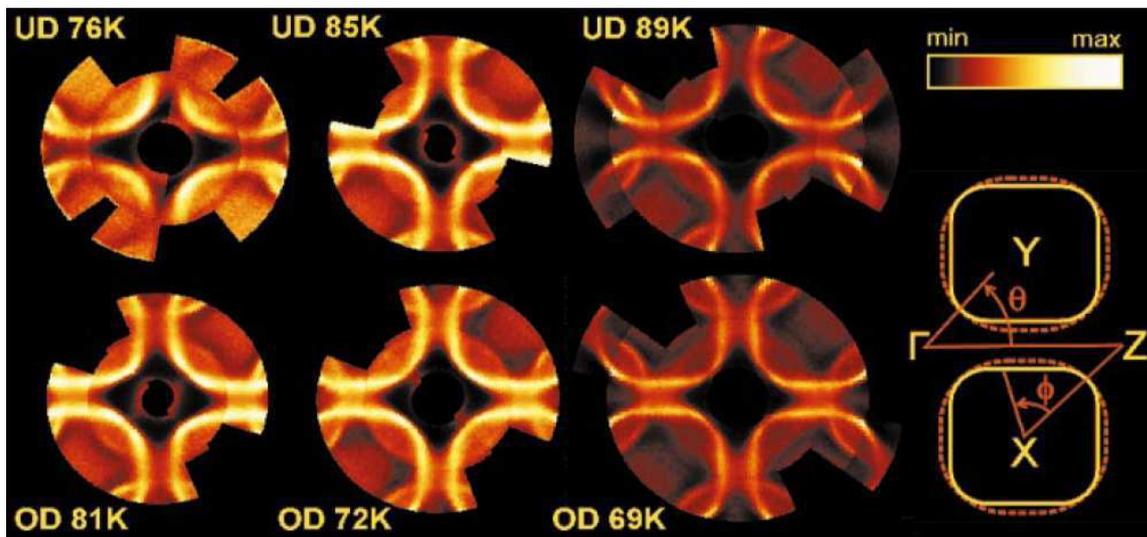


FIG. 1.9: Mesures par ARPES à 300 K de la surface de Fermi du cuprate (Pb)-Bi2212 à différents dopages (Kordyuk 2002), du sous-dopé avec une  $T_c$  de 76 K (UD76K) au surdopé avec une  $T_c$  de 69K (OD69K). L'intensité maximale sur chaque figure correspond à aux points de l'espace réciproque d'énergie  $E = E_F$ . Un dédoublement de la surface de Fermi (*bilayer splitting* en anglais) dû à la présence de deux plans  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire dans ce composé et représenté schématiquement à droite de la figure, est également observable sur ces spectres.

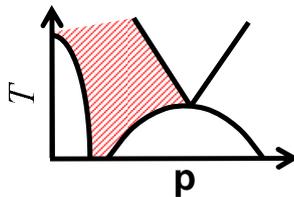
Le caractère "étrange" de cette phase métallique provient de ses propriétés marginales, de transport dans un premier temps : linéarité de la résistivité dans les plans  $\text{CuO}_2$ ,  $\rho_{ab}$ , en fonction de la température qui ne présente par ailleurs aucun signe de la saturation attendue dans la limite de Ioffe-Rigell, lorsque le libre parcours moyen devient de l'ordre de la maille élémentaire (Gurvitch et Fiory 1987)<sup>13</sup>, le comportement singulier de la constante de Hall  $R_H$  ou du pouvoir thermoélectrique (voir Cooper (1996) pour une revue), et finalement une légère déviation à la loi de Wiedemann-Franz<sup>14</sup> (Bel 2004). Les mesures spectroscopiques montrent également des propriétés marginales, comme la présence d'un continuum électronique dans la réponse Raman s'étendant au delà d'1 eV (Bozovic (1987) et section 2.3.2 de ce mémoire), le comportement "non-Drude" de la conductivité optique qui décroît en  $\omega^{-\alpha}$ , avec  $\alpha \sim 0.7$  dans l'infrarouge moyen (El Azrak 1994), alors qu'on attendrait  $\alpha \sim 2$  dans un liquide

<sup>13</sup>dans la direction perpendiculaire à ces plans, les cuprates sont de très mauvais conducteurs : le rapport d'anisotropie  $\rho_{ab}/\rho_c$  peut atteindre  $10^5$  dans les cuprates à base de bismuth (voir par exemple Martin (1990), Watanabe (1997))

<sup>14</sup>qui stipule qu'à une température donnée, le ratio de la conductivité électrique sur la conductivité thermique est une constante universelle, appelée nombre de Lorentz  $L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}$ . C'est l'un des tests les plus robustes du Liquide de Fermi (Bel 2004)

de Fermi, ou encore des "quasiparticules" extrêmement amorties<sup>15</sup> (si tant est que l'on puisse réellement définir des quasiparticules tant leur relaxation est importante, voir Damasceli (2003) pour une revue). Enfin, les mesures de magnétisme rapportent dans cette région la présence de corrélations antiferromagnétiques entre les sites de cuivre. Cela se manifeste par exemple via une augmentation du rapport  $1/^{63}T_1T$  lorsque la température diminue, mesuré par RMN du  $^{63}\text{Cu}$  dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (alors que ce rapport reste constant pour les noyaux O et Y, conformément à ce qui est attendu pour un métal non corrélé (Hammel 1989)), mais aussi et surtout dans les mesures de susceptibilité magnétique effectuées par diffusion inélastique des neutrons. Ces dernières mesures montrent que l'amplitude des corrélations magnétiques, centrées autour du vecteur d'onde antiferromagnétique  $\vec{Q}_{AF} = (\pi, \pi)$  dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , et proche de ce vecteur d'onde dans LSCO, sont typiquement 10 fois plus intenses dans un cuprate optimalement dopé (on mesure des fluctuations de quelques dizaines de  $\mu_B^2/eV$  à basse énergie  $\hbar\omega \leq 50\text{meV}$ ), que celles attendues dans un métal paramagnétique normal (de l'ordre de  $1/t \sim 2 - 4eV$  pour les cuprates, voir Bourges (1996), (1998) et (2003)).

### 1.2.3.2 la phase pseudogap



Nous allons maintenant nous intéresser à ce qui est certainement le problème le plus apparemment débattu de toute la physique des cuprates : l'ouverture d'un "pseudogap" sous une température  $T^* > T_c$  dans la phase sous-dopée des cuprates. Le terme "pseudogap" est un terme générique qui désigne une suppression partielle des excitations de basse énergie (aussi bien pour les charges que pour les spins), et s'oppose à un "vrai gap" qui supprime totalement les excitations au niveau de Fermi. La plupart des méthodes expérimentales de la physique du solide ont permis de mettre en évidence ce pseudogap, parfois aussi appelé "gap de l'état normal", et nous allons dans ce qui suit, rapidement passer en revue les résultats expérimentaux les plus marquants, et les diverses températures  $T^*$  dont il est question ci-dessous. Si elles ne sont pas strictement identiques d'une expérience à l'autre, ces températures sont essentiellement toutes du même ordre de grandeur, et possèdent une dépendance similaire en fonction du dopage :  $T^*$  augmente lorsqu'on sous-dope depuis le dopage optimal (voir la figure 1.10 ci-dessous)

<sup>15</sup>le temps de vie des quasiparticules est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique de l'interaction électron-phonon, soit environs  $10^{-7}\text{s}$  (Santander-Syro 2002<sub>b</sub>)

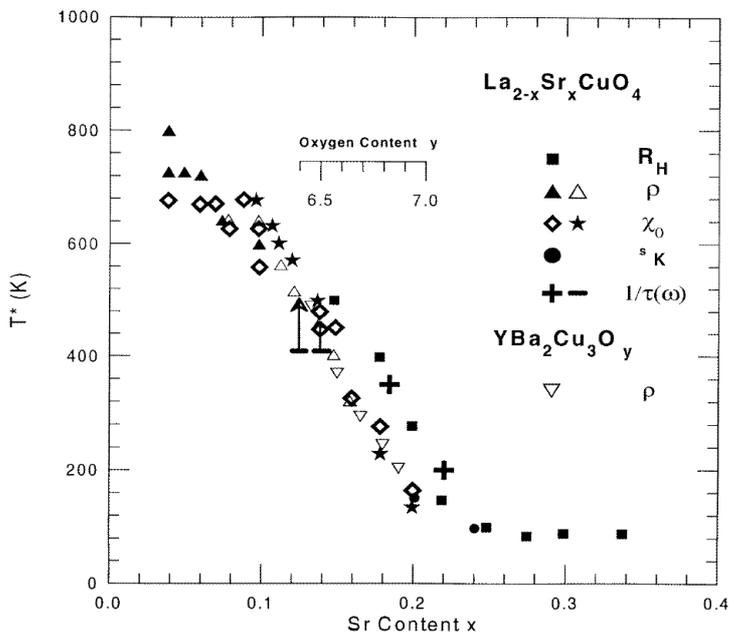


FIG. 1.10: Evolution avec le dopage de la température d'ouverture du pseudogap  $T^*$  dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , mesurée à l'aide de différentes techniques expérimentales : transport, effet hall, conductivité optique et RMN (Timusk et Statt 1999).

**Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et Quadrupolaire (NQR)** Les premières évidences expérimentales de l'apparition du pseudogap sont dues aux mesures de résonance nucléaire qui ont montré une diminution de la susceptibilité électronique dynamique au vecteur d'onde antiferromagnétique  $\vec{Q}_{AF} = (\pi, \pi)$ ,  $\chi''(\vec{Q}_{AF}, \omega)$  (mesures de  $1/^{63}T_1T$  du  $^{63}\text{Cu}$ , Warren (1989)) et de la susceptibilité électronique statique uniforme  $\chi''(\vec{q} = 0, \omega = 0)$  (mesure du Knight shift de  $^{89}\text{Y}$  (Alloul 1989) et de  $^{17}\text{O}$  (Takigawa 1991)). Ces effets sont résumés sur la figure 1.11. Il faut cependant noter que les températures d'ouverture du pseudogap à  $\vec{Q}_{AF}$  sont systématiquement inférieures à celle de l'ouverture du pseudogap à  $\vec{q} = 0$  (souvent notée  $T_p$  ou  $T^0$ ), ce qui fait suggérer à certains auteurs que ces deux crossover pourraient correspondre à deux phénomènes physiques distincts (par exemple : diminution de la densité d'états à  $T^0$  puis ouverture d'un gap de spin dans les excitations magnétiques à  $T^*$  (Timusk et Statt 1999)).

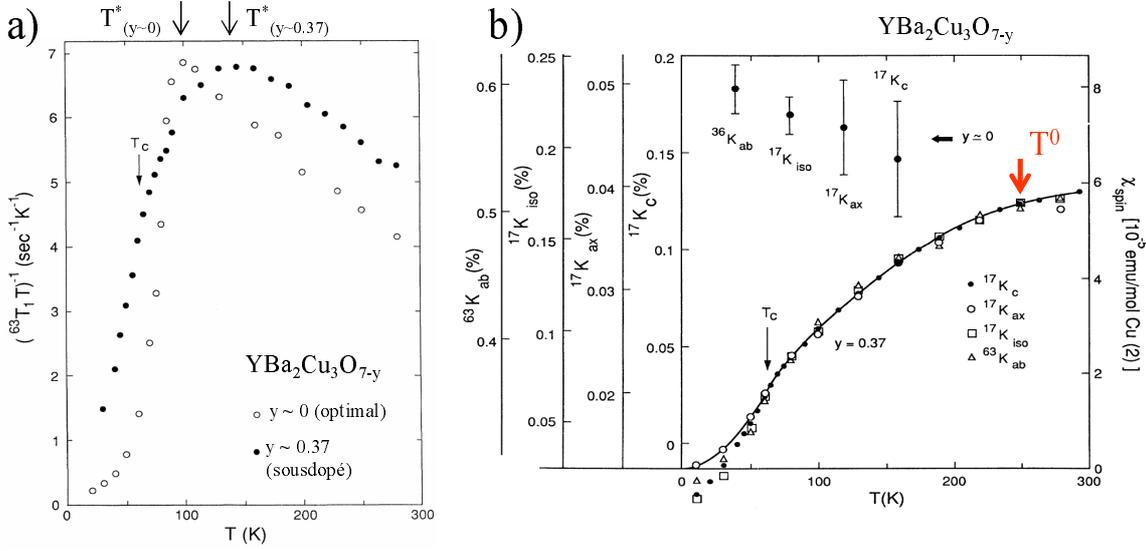


FIG. 1.11: a) Temps de relaxation spin-réseau  $(^{63}T_1T)^{-1}$  obtenues pour le  $^{63}\text{Cu}(2)$  dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  pour un dopage proche de l'optimal ( $y \sim 0$ ) et largement sous-dopé ( $y = 0.37$ ) : la température  $T^*$  d'ouverture du pseudogap à  $\vec{Q}_{AF}$  correspond au décrochage de  $(^{63}T_1T)^{-1}$ , qui est directement proportionnel à la susceptibilité électronique dynamique  $\chi''(\vec{Q}_{AF}, \omega)$  (constante dans un métal normal). b) Dépendance en température du Knight Shift des noyaux  $^{89}\text{Y}$  et  $^{17}\text{O}$  (mesuré ici avec différentes orientations du champ magnétique) dans l'échantillon  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  sous-dopé ( $y = 0.37$ ). Cette quantité, proportionnelle à la susceptibilité magnétique uniforme statique diminue sous  $T^0$ , température d'ouverture du pseudogap à  $\vec{q} = 0$ . A titre de comparaison, la valeur de chacun de ces Knight Shifts dans l'échantillon optimalement dopé, essentiellement indépendante de la température, est donnée. Toutes ces figures sont adaptées de Takigawa (1991).

**Diffusion inélastique des neutrons** La diffusion inélastique des neutrons est la seule technique, hormis la RMN, permettant de mesurer l'évolution en fonction de la température et du dopage de la susceptibilité magnétique à  $\vec{Q}_{AF}$ . Ces mesures montrent un clair renforcement des fluctuations magnétiques à ce vecteur d'onde (figure 1.12-a), l'apparition de fluctuations magnétiques incommensurables à haute énergie, ainsi qu'une perte de poids spectral dans la susceptibilité de spin, en dessous d'une température  $T^* > T_c$  (notamment à basse énergie, voir la figure 1.12-b), compatible quoique parfois légèrement inférieure à celle mesurée par RMN du  $^{63}\text{Cu}$ , dans l'état normal des cuprates sous-dopés (Bourges (1998), (2003)). Enfin, des mesures récentes de diffusion de neutrons polarisés en spin dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ont permis de mettre en évidence l'apparition d'un signal magnétique supplémentaire  $I_{mag}$  dans les pics de Bragg magnétiques dans la phase pseudogap, associé à un ordre magnétique préservant la symétrie de translation dans les cuprates (boucles de courant), et dont la température d'apparition coïncide avec l'apparition de la phase pseudogap (Fauqué 2006).

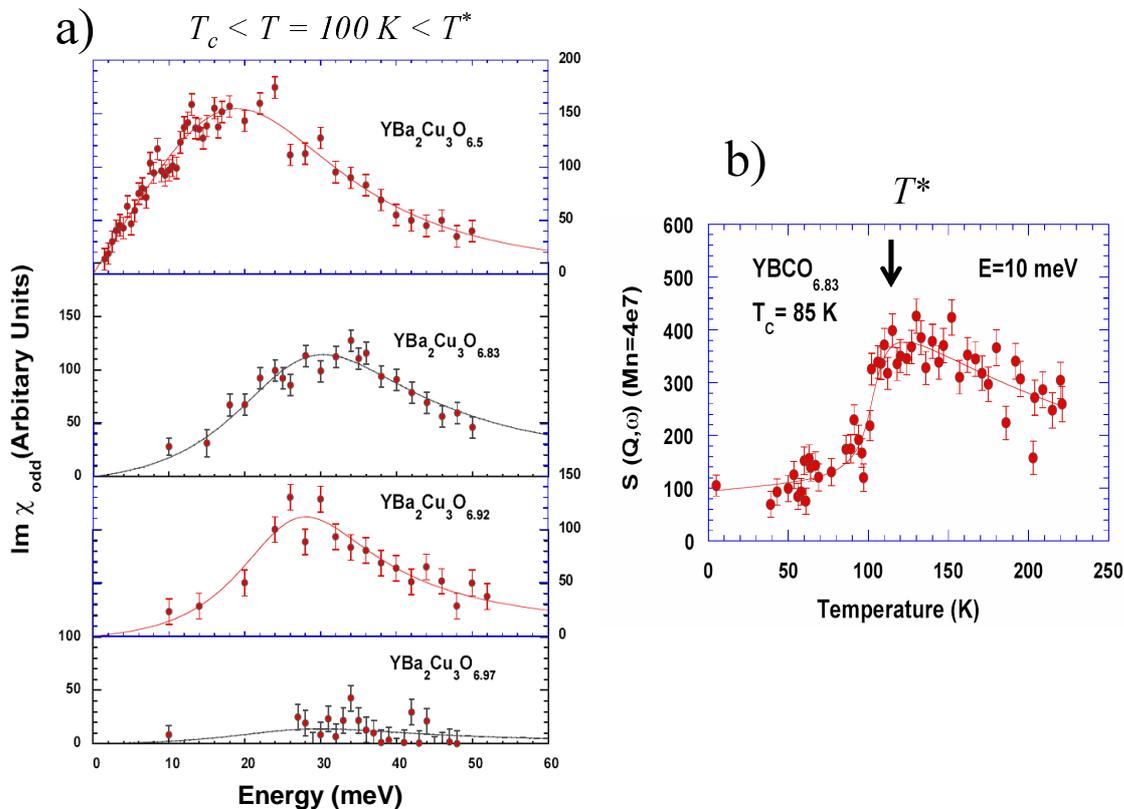


FIG. 1.12: a) Renforcement des fluctuations magnétiques à  $\vec{Q}_{AF}$  dans la phase pseudogap du cuprate  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  avec le sous-dopage (susceptibilité magnétique mesurée à  $T = 100 \text{ K}$  situé au dessus de  $T_c$ , mais en dessous du  $T^*$  mesuré par exemple en RMN Bourges (2003)). b) Perte, pour  $T < T_N^*$  du signal magnétique mesuré à basse énergie (ici  $10 \text{ meV}$ ) par diffusion inélastique des neutrons dans un échantillon  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  sous-dopé ( $x = 0.83$ ).

**Effet Hall et résistivité dans les plan  $\text{CuO}_2$  :** Une dépendance en température de la constante de Hall  $R_H$ , qui ne dépend *a priori* que de la concentration en porteurs de charge et est donc inattendue dans un métal normal, se produit dans LSCO (Nishikawa (1993), Hwang (1994)) et Y-123 (Wuyts 1995) à une température  $T^* > T_c$  augmentant avec le sous-dopage des cuprates (voir figure 1.10). On observe également dans ces échantillons à cette même température une déviation systématique par rapport au comportement linéaire de la résistivité à fréquence nulle dans le plan  $\rho_{ab}$ , observé à plus haute température (Ito 1993). Plus récemment, l'équipe de Y. Ando a proposé comme critère la courbure de la résistivité  $d^2\rho_{ab}/dT^2$ , à partir de laquelle il réalise des "cartes" (voir la figure 1.13), et définit une température caractéristique de pseudogap comme le passage d'une courbure positive à négative des courbes de résistivité (Ando 2004).

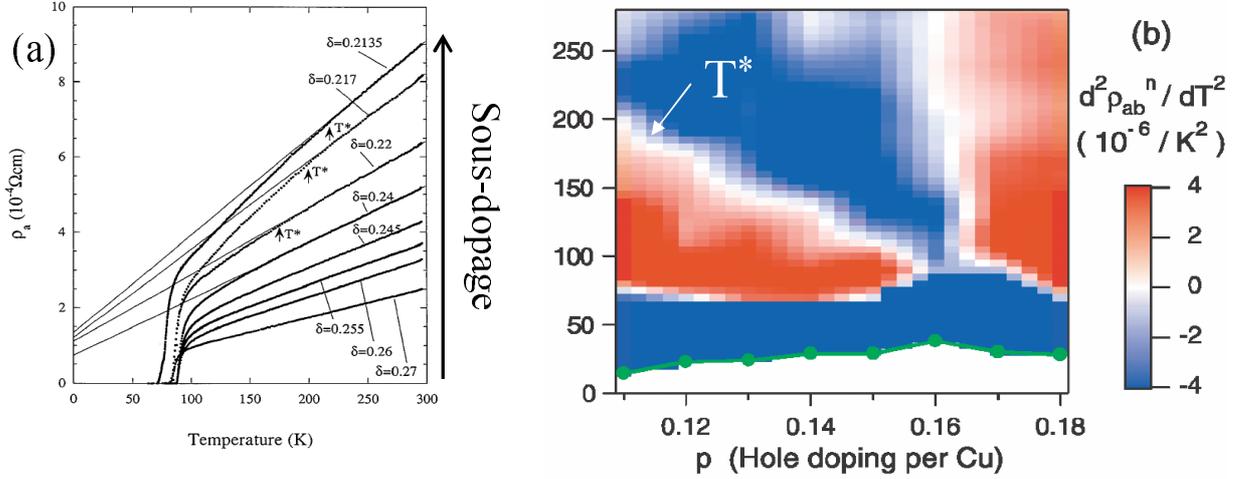


FIG. 1.13: a) Dépendance avec la température de la résistivité du cuprate Bi-2212 à plusieurs dopages : la température à laquelle la résistivité  $T^*$  dévie de la linéarité augmente fortement avec le sous-dopage (Watanabe 1997). b) Carte représentant l'évolution de la courbure de la résistivité<sup>17</sup>  $d^2\rho_{ab}/dT^2$  avec la température et le dopage dans le cuprate Bi-2201 (Ando 2004) : la température de crossover  $T^*$  correspondant à l'ouverture du pseudogap est celle à laquelle  $d^2\rho_{ab}/dT^2$  change de signe.

**Conductivité Optique dans les plans  $\text{CuO}_2$  :** Il n'existe pas à proprement parler de réelle signature de l'ouverture du pseudogap dans la conductivité optique des plans  $\text{CuO}_2$ . On n'observe notamment pas, comme on pourrait s'y attendre, de perte de poids spectral<sup>18</sup> du fait de la diminution de la densité d'états - et donc du poids des excitations électroniques - lors de l'ouverture du pseudogap (Santander-Syro (2002<sub>a</sub>), (2002<sub>b</sub>)). Ceci est essentiellement dû au fait que l'optique sonde préférentiellement les directions  $(\pi, \pi)$  de l'espace réciproque (Devereaux 2003) et que comme nous le verrons plus loin, le pseudogap s'ouvre principalement dans les directions  $(\pi, 0)$  et  $(0, \pi)$ . Une diminution du taux de diffusion dynamique  $\Gamma(\omega) = 1/\tau(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \text{Re}(\frac{1}{\sigma(\omega)})$  extrait d'une analyse de la conductivité optique dans le cadre d'un "modèle de Drude étendu" est cependant observée dans la phase pseudogap (voir Basov (2005) pour une revue) : ceci correspond avec une augmentation du temps de vie  $\tau(\omega)$  des quasiparticules (Hwang 2004), cohérente avec la diminution du nombre de canaux de diffusion pour les quasiparticules, qu'entraîne l'ouverture du pseudogap.

**Conductivité(s) perpendiculairement aux plans  $\text{CuO}_2$  (selon l'axe  $c$ ) :** Qu'il s'agisse du transport continu ou à fréquence finie (optique), une signature spectaculaire de l'ouverture du pseudogap est observée lorsque l'on mesure ces quantités perpendiculairement aux plans  $\text{CuO}_2$ . Les mesures de résistivité selon l'axe  $c$   $\rho_c$  ont en effet

<sup>17</sup>le "n" dans le  $d^2\rho_{ab}/dT^2$  sur la figure signifie simplement que toutes les courbes de résistivités ont été normalisées à leur valeur à 300 K

<sup>18</sup>défini idéalement comme l'intégrale de la conductivité optique entre 0 et  $\infty$ . En pratique, c'est un poids spectral partiel entre deux fréquences finies que l'on mesure.

mis en évidence dans les cuprates sous-dopés la transition d'un régime "métallique" à haute température vers un régime isolant se produisant à une température dont la valeur et la dépendance avec le dopage semblent compatibles avec les  $T^*$  extraits des mesures de RMN ou de neutrons (panneau gauche de la figure 1.14 et Takenaka (1994)). De la même façon, la conductivité optique selon l'axe  $c$ ,  $\sigma_c(\omega)$  "voit" une nette perte du poids spectral qui commence bien au dessus de  $T_c$  pour les échantillons sous-dopés (panneau droit de la figure 1.14 et Homes (1993)). La réduction de poids spectral observée dans  $\sigma_c(\omega)$  est naturellement (ou plutôt heureusement) compatible avec celle vue par Knight shift, ces deux quantités étant par ailleurs proportionnelles à la densité d'états au niveau de Fermi.

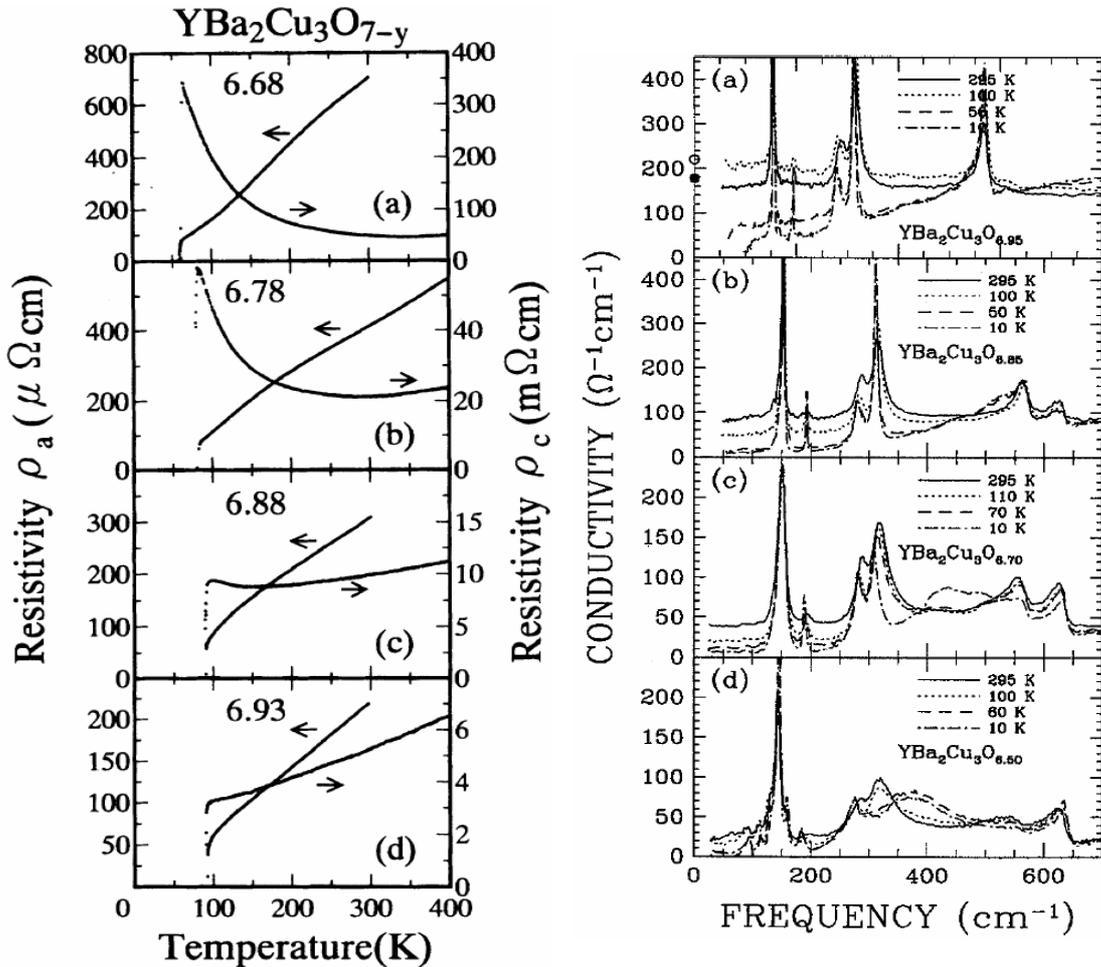


FIG. 1.14: Panneau droit : dépendance avec la température de la résistivité dans le plan et selon l'axe  $c$  pour le cuprate Y-123 à différents dopages (Takenaka 1994). Une claire transition isolant-métal est mesurée dans la résistivité selon l'axe  $c$ ; panneau gauche : conductivité optique selon l'axe  $c$  à différentes températures, pour divers dopages du cuprate Y-123 (Basov (2005) adapté de Homes (1995)) : on observe une perte de poids spectral dans la conductivité à basse fréquence lorsque la température diminue, qui est d'autant plus importante que l'échantillon est sous-dopé.

**Chaleur spécifique** Le coefficient  $\gamma$  dans la chaleur spécifique électronique ( $C_e = \gamma T$ ) est une grandeur thermodynamique qui permet également de mesurer la densité d'états au niveau de Fermi. Les mesures obtenues sur YBaCuO (figure 1.15 et Loram (1993), Loram (1997)) montrent que cette quantité est pratiquement indépendante de la température jusqu'à la transition supraconductrice à  $T_c$  dans les composés optimalement dopés, comme on peut s'y attendre pour un métal normal. En revanche, ce n'est vrai qu'à haute température pour les composés sous-dopés qui voient leur  $\gamma$  diminuer de  $T^*$  à  $T_c$  (alors que cette quantité semble faiblement dépendante du dopage à 280 K, figure 1.15-b), conformément à ce qui est attendu dans le cadre de la perte d'états au niveau de Fermi à l'ouverture du pseudogap.

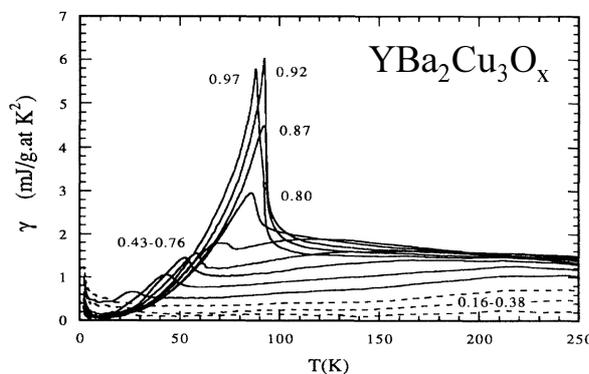


FIG. 1.15: Evolution du coefficient linéaire en température  $\gamma$  de la chaleur spécifique électronique du cuprate Y-123 pour une large gamme de dopages (Loram 1993).  $\gamma$  est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi et donc indépendant de la température dans un métal normal, ce qui est observé jusqu'à  $T_c$  dans les composés proches du dopage optimal. En revanche, on observe une nette diminution de cette quantité à partir d'une température  $T^*$  dans les composés sous dopés.

### Conductivité thermique

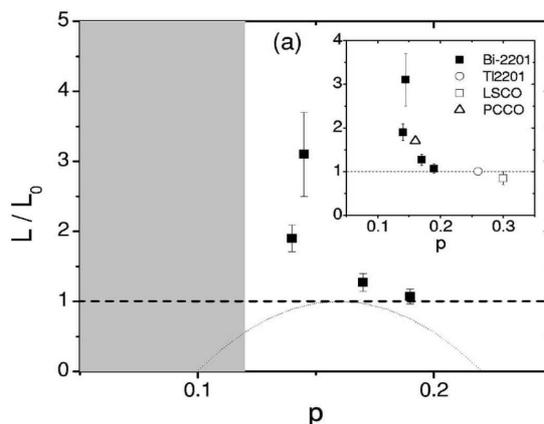
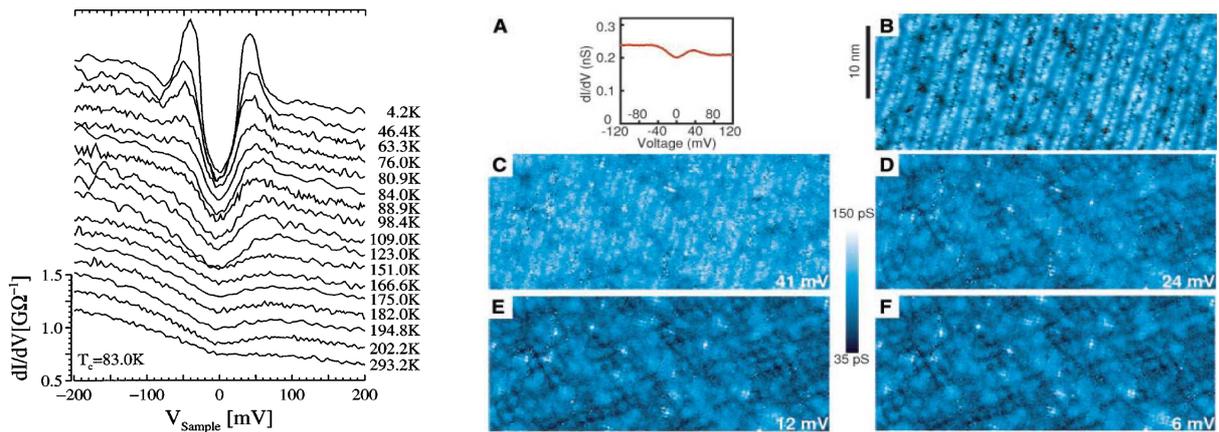


FIG. 1.16: Evolution en fonction du dopage du nombre de Lorentz  $L = \frac{\kappa}{\sigma T}$  dans le cuprate Bi-2201 ( $\kappa$  et  $\sigma$  sont respectivement les conductivités thermique et électrique).  $L$  est ici normalisé à sa valeur dans un liquide de Fermi  $L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}$ . On dévie fortement de cette valeur dans la partie sous-dopée du diagramme de phase.

Les mesures de conductivité thermique qui montraient un faible écart à la loi de Wiedemann-Franz pour les cuprates optimalement dopés, voient cet écart augmenter violemment dans la partie sous-dopée du diagramme de phase (Proust 2005) (figure 1.16), du fait d'un excès de conductivité thermique par rapport à la conductivité électrique. Ceci peut aussi bien être une conséquence de l'effet des interactions électrons-électrons qui augmentent à l'approche de la phase isolante et renormalisent différemment les deux types de conductivité, que de la présence d'inhomogénéités (Bel 2004). Si ces mesures ne permettent pas de déterminer une température d'ouverture du pseudogap, elles mettent clairement en évidence les fortes déviations au liquide de Fermi dans cette phase.

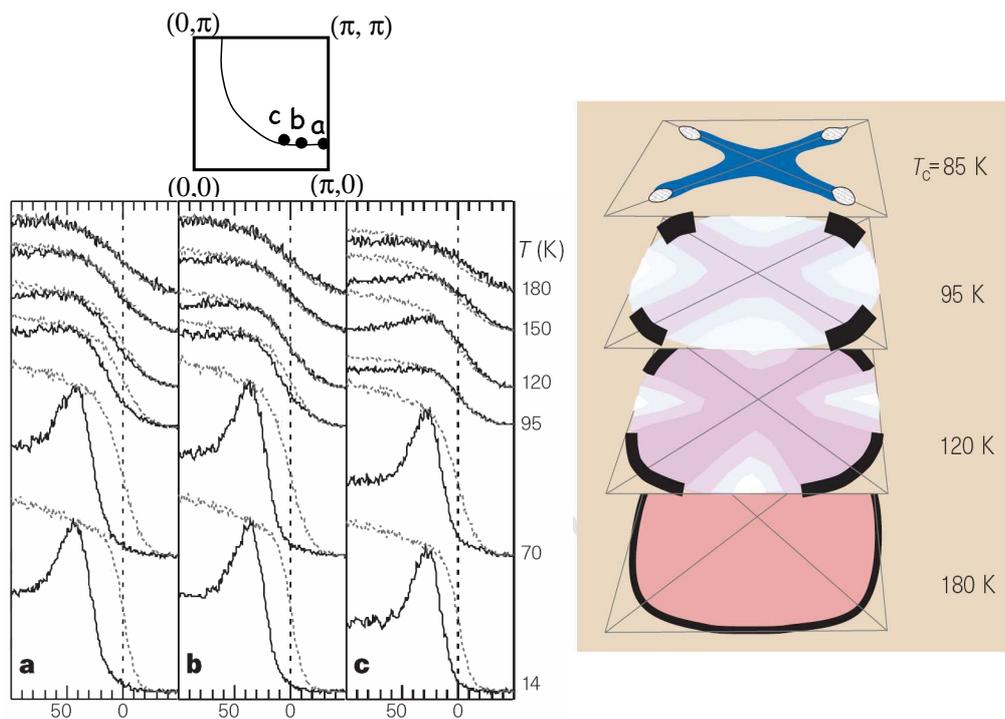
**Spectroscopie tunnel** Les mesures spectroscopiques d'effet tunnel (réalisées soit à l'aide avec un microscope à effet tunnel (STM) ou de jonctions planaires) permettent de mesurer la densité d'états. Les mesures STM à haute température sont à chaque fois un tour de force expérimental, et relativement peu de résultats existent.



**FIG. 1.17:** Panneau gauche : évolution des spectres de conductance tunnel dans Bi-2212 sous-dopé. On voit se former une déplétion au niveau de Fermi, caractéristique de l'ouverture d'un gap, bien au dessus de  $T_c$  (Renner 1998). Panneau droit : A) spectre de conductance tunnel à 100 K dans Bi-2212, B) image topologique de la surface du Bi-2212 à 100 K montrant la superstructure du réseau, C) à F) cartes de conductances obtenues à différents bias : on voit apparaître une modulation de la densité électronique le long des axes CuO (Vershinin 2004).

Les mesures de Renner (1998) ont permis de montrer l'existence d'une déplétion dans la densité d'états au niveau de Fermi survenant bien au dessus de  $T_c$  dans un échantillon sous-dopé (panneau gauche de la figure 1.17), observation faite également à la même période sur les mesures de jonctions tunnel par le groupe de Miyakawa (1998). Des mesures plus récentes du groupe d'A. Yazdani, réalisées avec une résolution atomique sur de "grandes" échelles (quelques dixièmes de microns), ont mis en évidence dans la phase pseudogap l'apparition d'un ordre de charge à un vecteur d'onde incommensurable avec le réseau (d'amplitude proche de  $4-5a$ , ou  $a$  représente la taille d'un plan  $\text{CuO}_2$ , panneau gauche de la figure 1.17 et Vershinin (2004)).

**Photoémission Résolue en Angle (ARPES)** Il est difficile d'observer en ARPES un pic de cohérence des quasiparticules dans l'état normal d'un échantillon sous-dopé. En revanche, on remarque que le "front" de la réponse mesurée par cette technique, situé au niveau de Fermi à haute température, se décale vers les basses énergies dans les directions  $(\pi, 0)$  et  $(0, \pi)$  de l'espace réciproque (Ding 1996<sub>a</sub>).



**FIG. 1.18:** Panneau gauche : intensité du photocourant dans Bi-2212 sousdopé ( $T_c = 85$  K), en fonction de la température dans différentes parties de la surface de Fermi. On voit s'ouvrir un gap dès l'état normal ( $T = 120$  K), et dans les directions  $(\pi, 0)$  et  $(0, \pi)$  en premier. Panneau droit : représentation schématique de la destruction de la surface de Fermi dans les cuprates sous-dopés (entière au dessus de  $T^*$ , formation d'arcs dont la taille diminue entre  $T^*$  et  $T_c$ , jusqu'à devenir des points à  $T = 0$  (Norman 1998).

La perte d'états au niveau de Fermi mesurée par STM est donc également vu par ARPES, mais l'information supplémentaire fournie par cette dernière est que l'ouverture du pseudogap est anisotrope, et possède, comme nous le verrons dans la partie 1.2.4, la même symétrie  $d$  que le gap supraconducteur. Cependant, contrairement au gap supraconducteur, l'ouverture du pseudogap n'est que partielle sur la surface de Fermi, qui prend alors à  $T < T^*$  une forme d'arcs déconnectés (Norman 1998), dont la taille ne dépend, d'après de très récentes mesures, que du ratio  $T/T^*$  (Kanigel). L'amplitude maximale du pseudogap, mesurée dans les directions  $(\pi, 0)$  et  $(0, \pi)$  augmente linéairement lorsque le dopage diminue, de manière très similaire à  $T^*$  (voir par exemple (Ino 1998)). On notera finalement que l'origine de la formation des arcs et de l'ouverture du pseudogap est encore un sujet très débattu, et aucun consensus clair n'a émergé quant à l'existence ou non, par exemple, de la formation d'un ordre de charge dans les directions  $(\pi, 0)$  et  $(0, \pi)$ , comme le suggèrent les données de STM (McElroy

(2005), McElroy (2006), Chatterjee (2006) pour Bi-2212 ou Hanaguri (2004) et Shen (2005)) pour  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ .

### 1.2.3.3 Surdopage des cuprates : vers un bon métal ?

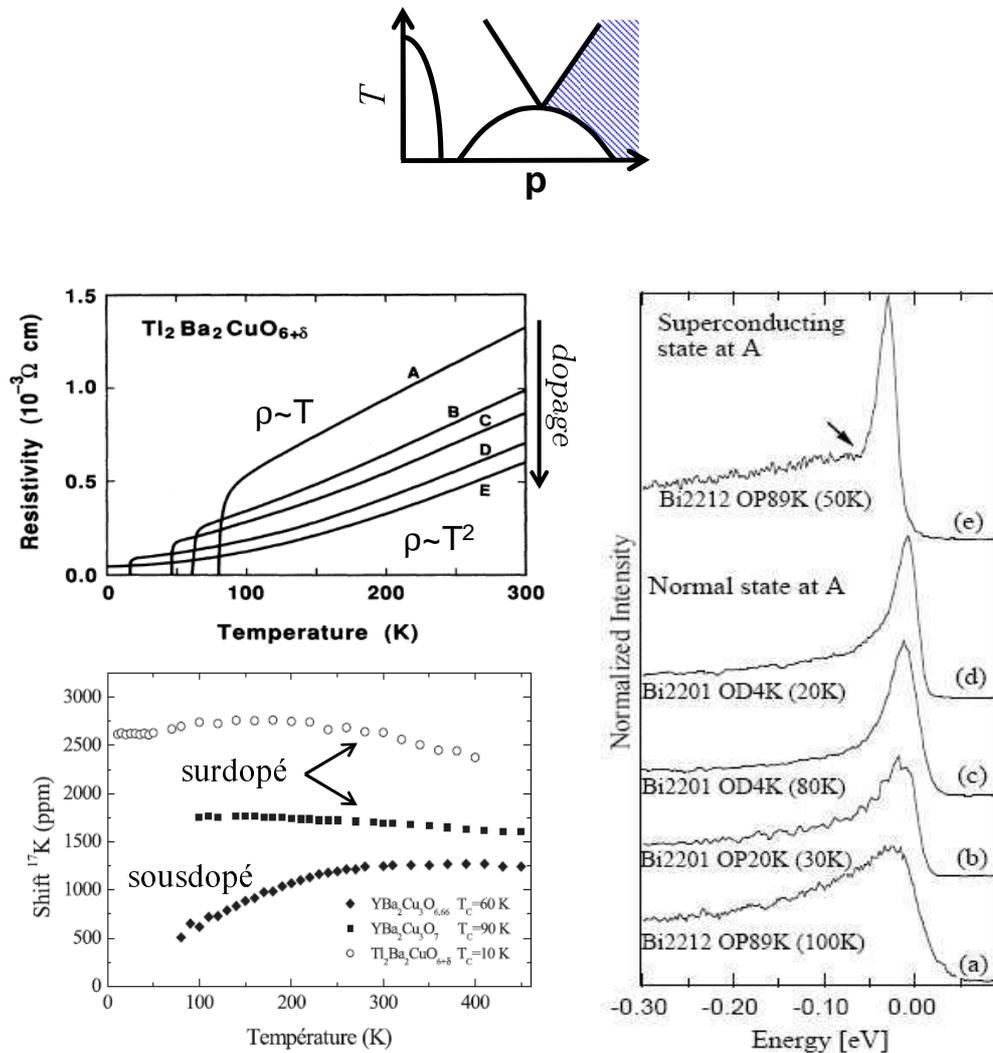


FIG. 1.19: En haut, à gauche : évolution de la résistivité avec le dopage dans le composé Tl-2201, du dopage optimal (A,  $T_c = 85 \text{ K}$ ) où elle est linéaire avec la température, au fort surdopage (E, plus supraconducteur) où elle tend à devenir quadratique, conformément aux attentes pour un liquide de Fermi (Kubo 1991). En bas, à gauche : le Knight shift mesuré par RMN de  $^{17}\text{O}$ , proportionnel à la partie réelle de la susceptibilité magnétique uniforme  $\chi'(\vec{q} = 0, \omega)$  est pratiquement indépendante de la température dans les échantillons surdopés Y-123 ( $T_c = 90 \text{ K}$ ) et Tl-2201 ( $T_c = 10 \text{ K}$ ) : c'est une susceptibilité de type Pauli, attendue pour un système d'électrons ou quasiparticules indépendantes (Bobroff 2005). À droite : Evolution de l'intensité du photocourant en fonction de l'énergie du photoélectron, dans la partie surdopée du diagramme de phase. Les courbes obtenues dans l'état normal montrent clairement un pic de cohérence de quasiparticules qui se renforce avec le surdopage (Kaminski 2000).

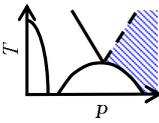
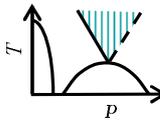
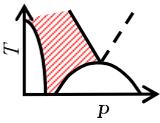
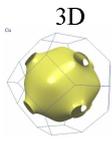
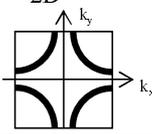
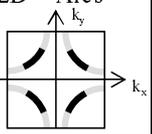
Pour des dopages au delà du dopage optimal, un certain nombre d'indications expérimentales<sup>19</sup> laissent penser que l'on a affaire à un état normal se rapprochant d'un bon liquide de Fermi. Parmi elles, citons : une susceptibilité magnétique indépendante de la température de type Pauli (Bobroff (1997), (2005)), la disparition des fluctuations magnétiques à  $\vec{Q}_{AF}$  (Pailhès 2004), une dépendance quadratique de la résistivité<sup>20</sup> en fonction de la température (Kubo 1991), une surface de Fermi cohérente à 3 dimensions (dont l'obtention s'est faite récemment conjointement par une technique de volume, les oscillations de magnéto-résistance résolues en angle (Hussey 2003), et de surface, l'ARPES (Platé 2005)), la linéarité de la chaleur spécifique électronique avec la température (Loram 1997), la validité de la loi de Wiedmann-Franz (Proust 2002), et finalement des pics de quasiparticules cohérentes au niveau de Fermi vu par ARPES (Kaminski 2000). Quelques unes de ces propriétés sont illustrées sur la figure 1.19.

---

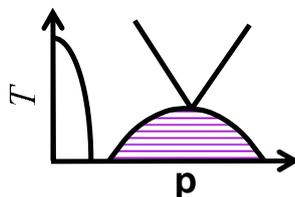
<sup>19</sup>limitées par le fait que peu de familles de cuprates permettent d'accéder à un fort surdopage, voir figure 4.1

<sup>20</sup>en fait les mesures existantes dans les composés surdopés montrent un exposant de la résistivité en fonction de la température supérieur à 1, et donc avec une courbure positive, sans être réellement quadratique (1.3-1.4..)

**En résumé** Pour finir cette section, nous proposons un rapide résumé sous la forme d'un tableau des propriétés expérimentales d'un liquide de Fermi que nous comparons à celles des différentes parties du diagramme de phase des cuprates composant leur "état normal", de la partie surdopée, la plus proche d'un liquide de Fermi à la phase pseudogap.

	Liquides de Fermi	Cuprates Surdopés	Cuprates optimalement dopés	Cuprates sousdopés
				
Surface de Fermi	3D 	3D 	2D 	2D - Arcs 
Résistivité	$\rho_{ab} \sim T^2$	$\rho_{ab} \sim T^2$	$\rho_{ab} \sim T$	$\rho_{ab} \sim T^\alpha, \alpha < 1$
Résistivité axe c	$\rho_c \sim T^2$	?	$\rho_c \sim T$	Comportement isolant
Coefficient de Hall $R_H = E_y/J_x B$	$R_H \sim -1/n = c^{1c}$	$R_H \sim \text{constant}$	$R_H$ augmente	$R_H$ augmente
Conductivité Optique	Taux de diffusion $\Gamma \sim \omega^2$	$\Gamma \sim \omega^\alpha$ $\alpha > 1$	Conductivité $\sigma_{ab} \sim \omega^{0.77}$ $\Gamma \sim \omega$	Diminution de $\Gamma$ à basse fréquence
Conductivité Optique axe c	$\sigma_c \sim \omega^2$	?	$\sigma_c \sim c^{1c}$	Perte de poids spectral
Coefficient $\gamma$ de la chaleur spécifique électronique ( $\gamma = C_v/T$ )	Constant avec T	Constant avec T	$\sim$ constant avec T (légère décroissance)	Diminue avec T
Loi de Wiedmann-Franz ( $T \rightarrow 0$ )	Vérifiée	Vérifiée	Légèrement violée (excès de conductivité thermique)	Non valable
Susceptibilité statique uniforme $\chi'(q=0, \omega=0)$ $^{17}K, ^{89}K$	Pauli (constante avec T)	$\sim$ constant	$\sim$ constant	diminue avec T
Susceptibilité statique à $Q_{AF} = (\pi, \pi)$ ( $^{63}T_1 T$ ) $^{-1} \alpha \chi''(Q_{AF}, \omega=0)$	Korringa (constante avec T)	$\sim$ constant (légère augmentation)	$\sim$ constant (légère augmentation)	diminue avec T
$\chi''(Q_{AF}, \omega)$ (neutrons)	Pas de corrélations à $Q_{AF}$	Pas de corrélations à $Q_{AF}$	Apparition d'un signal à $Q_{AF}$ : corrélations	Augmentation du poids spectral des corrélations quand p diminue

### 1.2.4 L'état supraconducteur des cuprates



#### 1.2.4.1 Evolution de la température critique

Après avoir passé en revue les propriétés de l'état normal des cuprates, nous allons nous focaliser sur ce qui est connu de la phase supraconductrice. Celle-ci apparaît pour un dopage en trou proche de 5% et sa  $T_c$  augmente jusqu'au dopage optimal (16%) avant de diminuer et s'annuler autour de 30%. Une bonne approximation de la dépendance du rapport de la  $T_c$  sur la  $T_c$  au dopage optimal ( $T_c^{max}$ ) en fonction du dopage est donnée par la loi dite de Presland-Tallon (Presland 1991), comme le montre la figure 1.20-a <sup>21</sup> :

$$\frac{T_c}{T_c^{max}} = 1 - 82.6 \times (p - 0.16)^2 \quad (1.5)$$

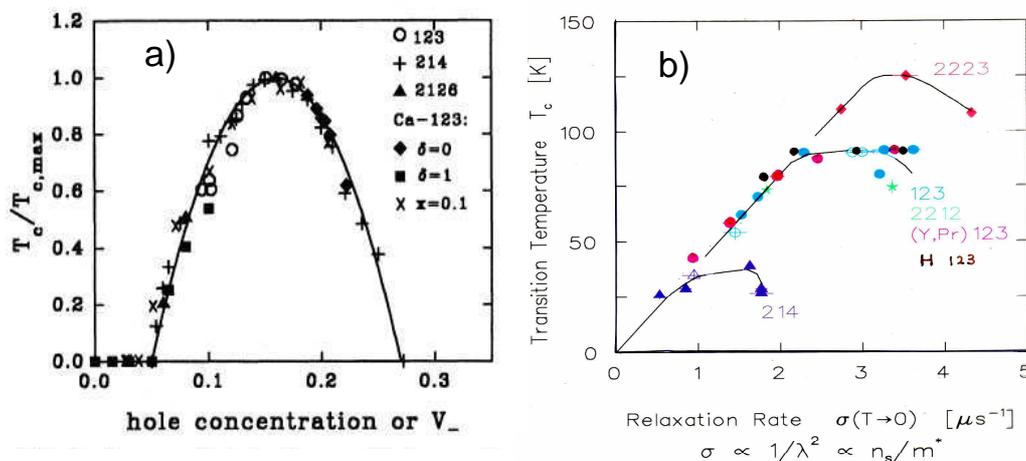


FIG. 1.20: a) Dépendance de la température critique avec le dopage (Tallon 1995) et b) dépendance de  $T_c$  avec la densité suprafluide  $\rho_S$ , proportionnelle au taux de relaxation du spin des muons  $\sigma$  (Uemura 1989).

L'observation de l'effet Josephson dans des jonctions à base de cuprates a rapidement permis d'établir que les porteurs de charges dans l'état supraconducteur étaient, comme dans les supraconducteurs conventionnels, des paires de Cooper (Estève 1987). La densité suprafluide, *i.e.* la densité d'électrons condensés en paires de Cooper, à température nulle est proportionnelle à la température critique  $T_c$  dans le régime sous-dopé

<sup>21</sup>Notons que cette loi n'est pas valable pour le cuprate  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dont la courbe  $T_c=f(p)$  s'éloigne singulièrement de cette loi quadratique, pour une raison encore débattue, autour de  $p = 0.12$  (Liang 2005)

(expériences de  $\mu$ -SR : Uemura (1989), figure 1.20-b). Il existe cependant de nombreuses évidences que l'appariement des quasiparticules dans l'état supraconducteur est tout à fait non conventionnel, au premier rang desquelles on trouve la symétrie du gap.

### 1.2.4.2 La symétrie du paramètre d'ordre

L'idée selon laquelle dans des matériaux fortement corrélés, l'appariement pouvait se faire via les fluctuations magnétiques ou autres mécanismes purement électroniques a conduit à envisager la possibilité d'un gap supraconducteur de symétrie  $d$  dans les cuprates, par ailleurs suggérée très tôt par le comportement anormal du temps de relaxation spin-réseau du  $^{63}\text{Cu}$  dans Y-123 (Imai 1988). Cette idée a été rapidement confortée par les effets importants sur la  $T_c$  d'impuretés non-magnétiques telles que le Zn ( $\Delta T_c \sim -10\text{K}/\%Zn$ ), qui ont à priori un effet nul sur un supraconducteur de type  $s$  : leurs effets ne se font sentir que si le gap supraconducteur est anisotrope (Abrikosov 1989). La présence de noeuds dans le gap fut observée expérimentalement par le groupe de W. Hardy (Hardy 1993) qui a pu observer à l'aide de mesures de longueur de pénétration que la densité d'états de quasiparticules non supraconductrices augmentait linéairement avec la température. Dans le cas conventionnel d'un gap de type  $s$  isotrope, on attend une croissance exponentielle (comportement thermiquement activé) de cette densité d'états. Dans le cas des cuprates si elle augmente linéairement, c'est parce que l'énergie de liaison de certaines paires de Cooper est nulle (noeuds) : elles peuvent ainsi être brisées par une excitation arbitrairement faible, comme l'agitation thermique à basse température.

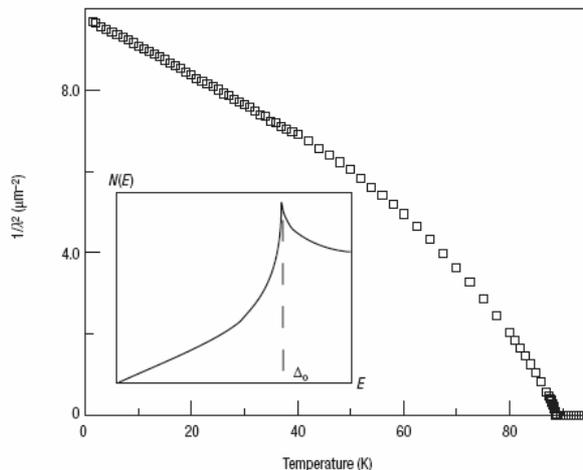


FIG. 1.21: Dépendance en température de  $1/\lambda^2$  ( $\lambda$  est la longueur de pénétration déduite des mesures de micro-ondes (Bonn 2006)). Cette quantité est proportionnelle à la densité superfluide, dont le comportement linéaire à basse température est la signature de la présence d'une densité d'états  $N(E)$  non nulle quelque soit l'énergie  $E$  pour un gap de symétrie  $d$  (figure en insert)).

Simultanément, les premières indications de la forte anisotropie du gap supraconducteur étaient fournies par l'ARPES (Shen (1993))<sup>22</sup> : ces expériences, et bien d'autres encore (comme par exemple les différences entre les réponses Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ , cf partie 2.3.3) sont autant d'indices en faveur d'une symétrie  $d$  du paramètre d'ordre. Ces mesures, même si elles possèdent une résolution angulaire dans l'espace réciproque, ne sont sensibles qu'à l'amplitude du gap et ne peuvent donc pas clairement faire la distinction entre une symétrie  $d$  et une symétrie  $s$  fortement anisotrope (cf figures 1.22-b et -c).

Il a ainsi fallu réelement attendre les conclusions des mesures sensibles à la phase de ce paramètre d'ordre pour conclure à cette symétrie  $d$ <sup>23</sup> : la phase d'un gap supraconducteur de type  $d$  varie de  $\pm\pi$  lors d'une rotation d'un angle  $\pi/4$  le long de la surface de Fermi, tandis qu'elle ne change pas dans le cas d'une symétrie  $s$ .

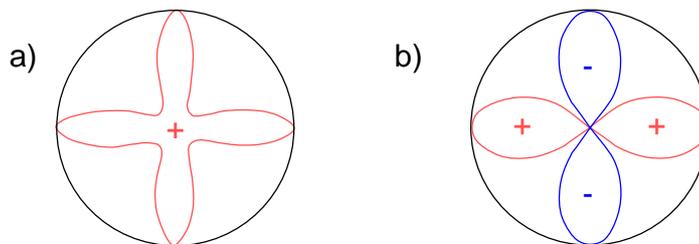


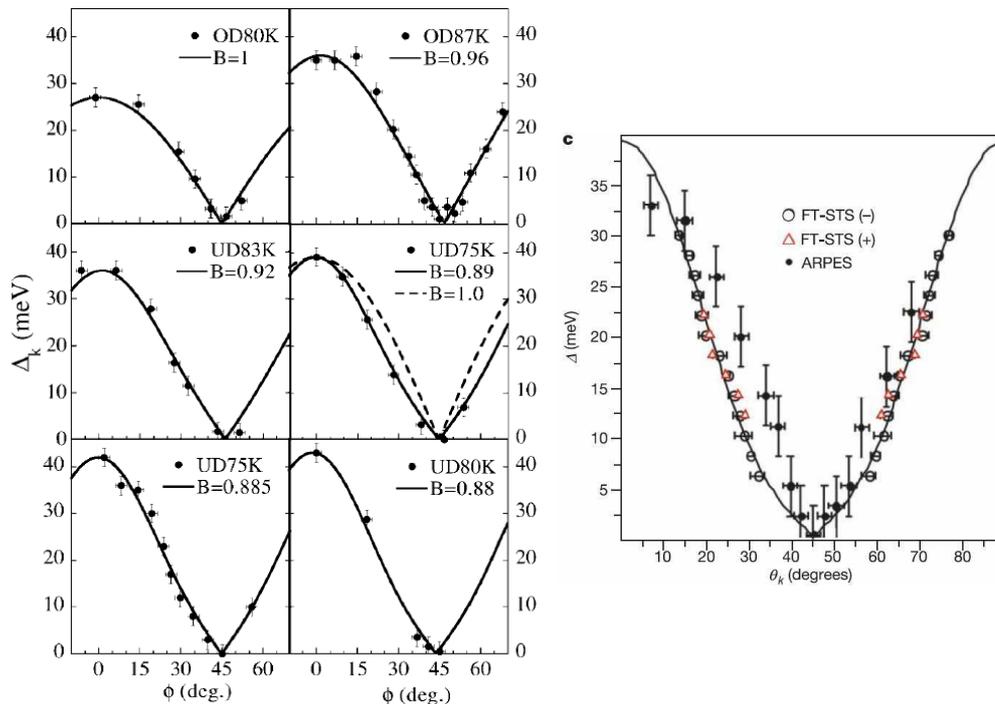
FIG. 1.22: a) représentation schématique d'un gap  $s$  anisotrope et b) représentation schématique d'un gap  $d_{x^2-y^2}$

Les expériences dites de “corner SQUID” (voir l'article de Van Harlingen (1995) pour une revue) ainsi que celles de tricristal (Tsuei 1997) ((Tsuei 2000) pour une revue) ont définitivement permises d'établir le caractère purement  $d_{x^2-y^2}$  des composés optimalement dopés tétraogonaux (ex : Tl-2201), et la présence d'une faible composante  $s$  dans les composés présentant une légère distorsion orthorhombique (ex : Y-123) optimalement dopés. La question de l'évolution de la symétrie du gap avec le dopage a récemment été réglée : les expériences de tricristal ont démontré que la symétrie  $d_{x^2-y^2}$  persistait à tous les dopages (Tsuei 2004).

Finalement il est intéressant de noter que dans certains échantillons légèrement sous-dopés, les mesures résolue en angle de l'amplitude du gap supraconducteur en ARPES (Mésot (1999), Borisenko (2002)) aussi bien qu'en spectroscopie tunnel (après transformation de Fourier pour obtenir les informations relatives à l'espace réciproque, McElroy (2003)) ne sont pas directement ajustables par la forme la plus simple pour un gap de symétrie  $d$ ,  $\Delta(\phi) \propto \cos(2\phi)$  : des termes d'ordres supérieurs ( $\cos(6\phi)$ ) sont nécessaires.

<sup>22</sup>Il a encore fallu attendre quelques années pour observer directement les noeuds en ARPES (Ding 1996b)

<sup>23</sup>La géométrie du gap compatible avec l'anisotropie du gap dans les plans  $\text{CuO}_2$  est plus précisément celle d'une orbitale  $d_{x^2-y^2}$



**FIG. 1.23:** Déviation de la forme  $\cos(2\phi)$  du gap  $d$ -wave des cuprates vu par ARPES (à gauche, Mésot (1999)), et par FT-STM (à droite, McElroy (2003)). Dans les deux cas l'ajustement est réalisé avec une fonction  $\Delta(\phi) = \Delta_0(B\cos(2\phi) + (1-B)\cos(6\phi))$ ,  $B < 1$ .

### 1.2.4.3 Amplitude du gap supraconducteur

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.1, la théorie BCS en couplage faible donne une relation entre l'amplitude du gap  $\Delta_0$  et la température critique  $T_c$  du supraconducteur : elle prévoit un rapport  $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 3.52$  pour un supraconducteur de symétrie  $s$ , qui passe à 4.28 dans le cas  $d$ -wave. Différentes techniques permettent de mesurer l'amplitude de ce gap, au premier rang desquelles l'ARPES, les spectroscopies tunnel (STM, jonctions) et la diffusion Raman (*cf* chapitre suivant). Comme il est de loin le cuprate le mieux adapté aux techniques de surface (il se clive facilement), c'est naturellement que les premières mesures systématiques de l'amplitude du gap en fonction du dopage ont été réalisées sur Bi-2212.

**Spectroscopie Tunnel** L'ouverture du gap dans l'état supraconducteur est directement observable par spectroscopie tunnel, qui permet de balayer la densité d'états autour du niveau de Fermi. Lorsque le gap s'ouvre, deux pics de cohérence font leur apparition de part et d'autre du niveau de Fermi sur les caractéristiques tunnel  $dI/dV$ . L'écart entre ces deux pics est directement proportionnel à  $2\Delta$ . Les mesures de Miyakawa (1998) montrent que dans la phase surdopée (voir la figure 1.24),  $2\Delta$  semble tendre raisonnablement vers la valeur prédite par la théorie BCS. En revanche, on constate que dans la phase sous-dopée, non seulement le ratio du gap à la  $T_c$  s'éloigne très nettement de la valeur BCS (on peut arriver jusqu'à des valeurs de  $8-10k_B T_c$  pour  $2\Delta$ !!)

mais qu'en plus les pics de cohérence s'élargissent et voient leur intensité fortement chuter.

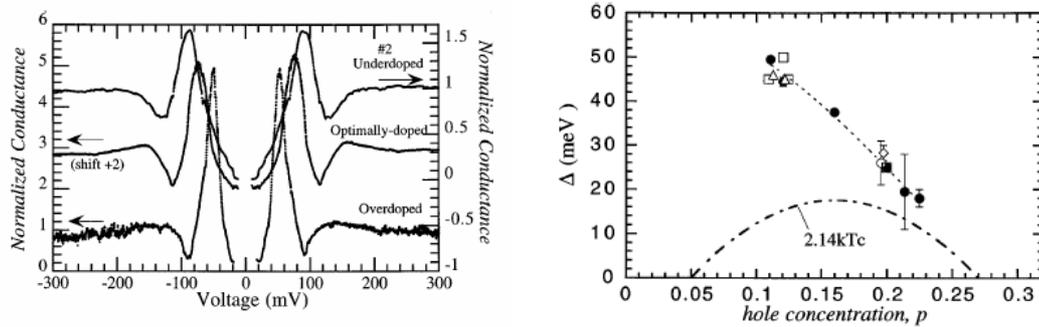


FIG. 1.24: Evolution de l'amplitude du gap supraconducteur dans Bi-2212 avec le dopage (Miyakawa 1998). a) Conductance tunnel  $dI/dV$ , proportionnelles à la densité d'états, dans trois échantillons du surdopé au sousdopé (jonctions supra/isolant/supra). On voit augmenter l'écart entre les pics des cohérence,  $2\Delta$  lorsqu'on sousdope. b) Bilan de l'évolution de l'amplitude du gap avec le dopage les symboles fermés correspondent aux mesures sur les jonctions, les symboles ouverts à des mesures d'ARPES ou de STM.

Les mesures de spectroscopie tunnel utilisant un STM plutôt que des jonctions ont par ailleurs permis de réaliser de véritables cartes de la distribution de l'amplitude du gap à la surface des cuprates, révélant de forte inhomogénéités dans Bi-2212 (Cren 2000). Il semble que ces inhomogénéités se renforcent dans le régime sous-dopé (McElroy (2005) - figure 1.25). La question de savoir s'il ne s'agit que d'effets de surface ou encore si elles sont uniquement liées à cette famille de cuprate est encore ouverte (le lecteur trouvera une intéressante discussion à ce propos dans Bobroff (2005)).

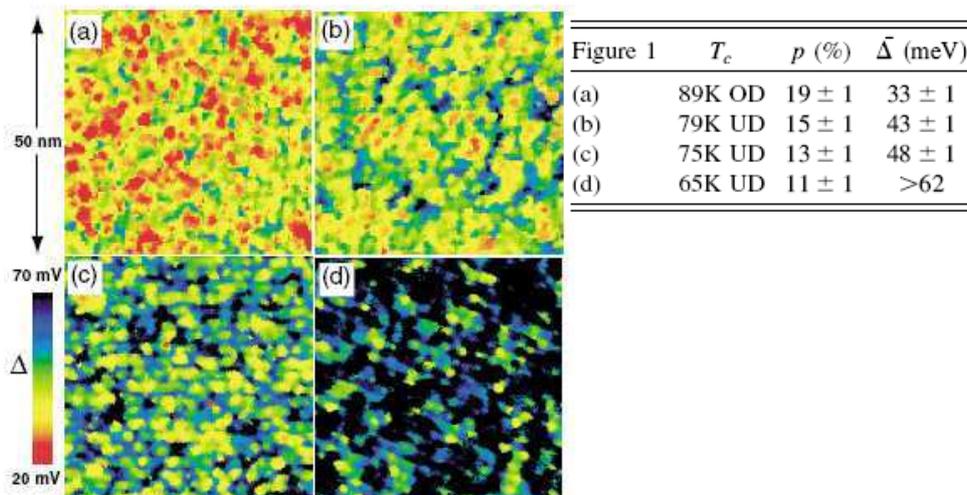
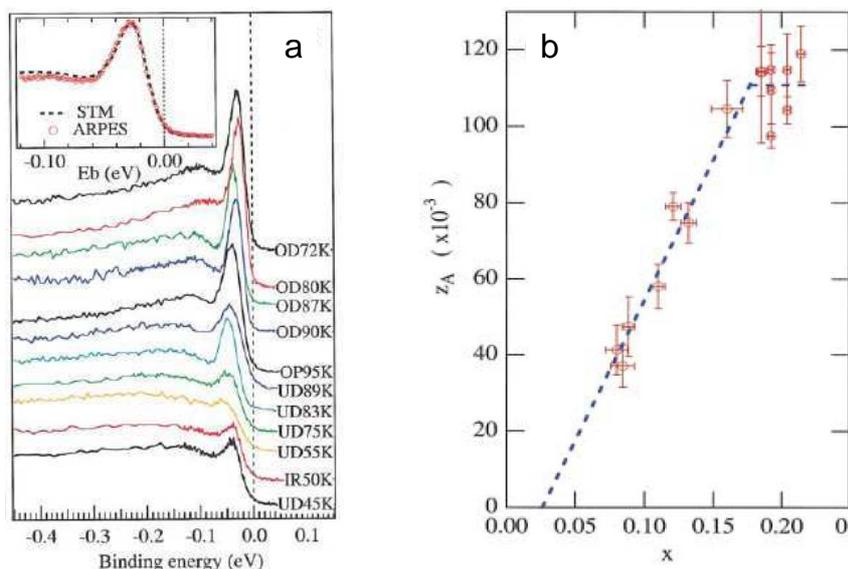


FIG. 1.25: Distribution spatiale de l'amplitude du gap supraconducteur mesuré par STM (McElroy 2005) pour 4 échantillons de Bi-2212 à 4 dopages différents : a) échantillon optimalement dopé ( $T_c = 89$  K), b, c, et d) échantillons sous-dopés de  $T_c$  respectives 79 K, 75 K et 65 K (les différentes couleurs correspondent aux différentes amplitudes mesurées pour le gap, voir l'échelle à gauche de la figure).

**ARPES** Les mesures d'ARPES (Ding 2001), qui permettent de mesurer la convolution de la densité d'états par la probabilité d'occupation de ces états à une température donnée (la distribution de Fermi-Dirac), ont également montré une augmentation de l'amplitude du gap supraconducteur avec le sous dopage (Campuzano 1999), ainsi qu'une perte de cohérence des quasiparticules dans les directions  $(0, \pi)$  de l'espace réciproque, les régions *anti-nodales* dans lesquelles l'amplitude du gap est maximale (voir figure 1.26). On remarque au passage que l'ARPES, qui mesure une moyenne de l'amplitude du gap dans le volume sondé par les photons qu'elle utilise, montre un excellent accord avec les techniques de tunneling (insert de la figure 1.26-a)). La qualité des surfaces des autres familles de cuprates telles que  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$  rendent plus difficiles les mesures spectroscopiques par l'une ou l'autre de ces techniques, mais les quelques résultats existant semblent cohérents avec ceux que nous venons de décrire (voir Yoshida (2003) pour  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  par exemple).



**FIG. 1.26:** a) Evolution avec le dopage des spectres de photoémission mesurés dans la direction  $(\pi, 0)$  de l'espace réciproque. On observe une nette diminution du poids spectral  $z_A$  du pic de cohérence relativement à l'ensemble du spectre, lorsqu'on sous-dope (l'évolution avec le dopage de  $z_A$  est reportée sur la figure b)) (Ding 2001).

#### 1.2.4.4 Dynamique de spin dans l'état supraconducteur

Une autre caractéristique de l'état supraconducteur des cuprates concerne leur dynamique de spins. Nous avons vu qu'il existait d'importantes fluctuations magnétiques dans l'état normal, au vecteur d'onde antiferromagnétique  $\vec{Q}_{AF}$  pour les énergies inférieures à 60 meV. Ces fluctuations sont fortement renormalisées au passage de la température critique : une résonance apparaît à l'énergie  $\omega_R = 5k_B T_c < 2\Delta$  (à tous les dopages présentant la supraconductivité) au vecteur d'onde  $\vec{Q}_{AF}$ . Dans une approche itinérante, cette résonance est associée à une excitation (triplet) collective de spins. Elle possède une dispersion vers les hautes énergies, mais aussi, du fait que son énergie soit inférieure à celle de l'amplitude du gap supraconducteur anisotrope, vers les

basse énergies. Les fluctuations magnétiques sont par ailleurs stoppées à basse énergie par un gap de spin (figure 1.27). La résonance a été observée dans toutes les familles de cuprates sur lesquelles de la diffusion de neutrons sont réalisables ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ), à l'exception de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , dans lequel les fluctuations demeurent incommensurables aussi bien dans l'état normal que dans l'état supraconducteur. L'interprétation exacte de ce mode collectif et son rôle dans l'établissement de la supraconductivité restent largement controversés.

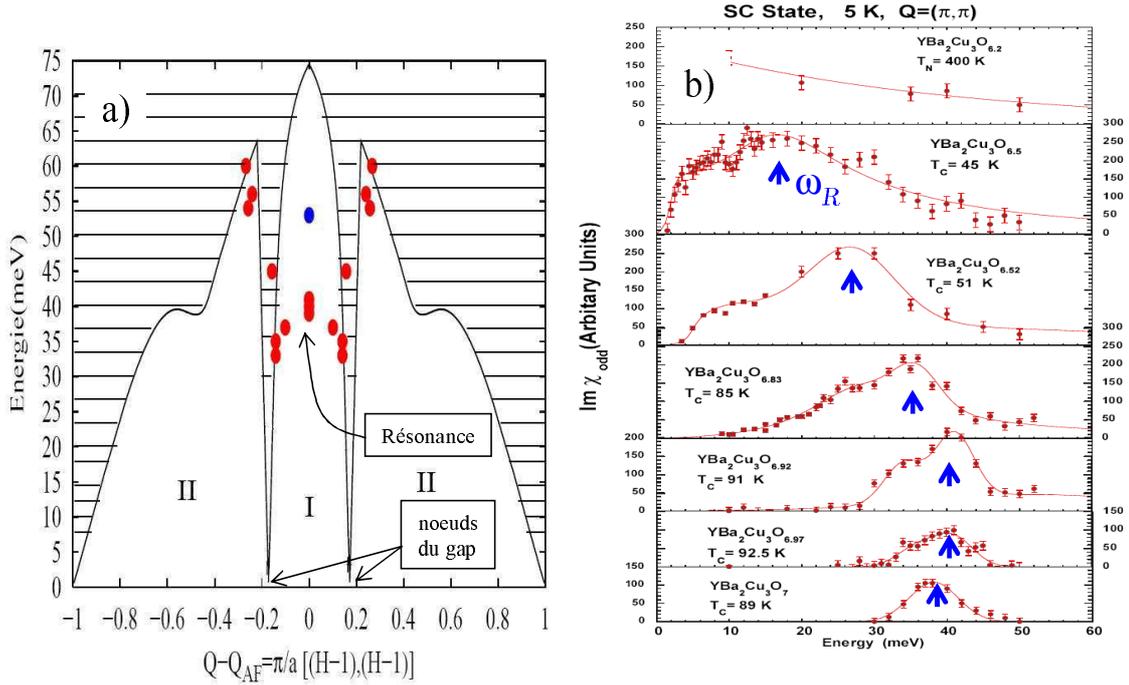


FIG. 1.27: a) Dispersion des excitations magnétiques autour du vecteur d'onde antiferromagnétique  $\vec{Q}_{AF} = (\pi, \pi)$  : les points rouges correspondent à l'énergie maximum de la susceptibilité magnétique pour un vecteur d'onde donné. La zone rayée représente la limite du continuum des excitations électroniques, gapées (par un gap anisotrope) dans l'état supraconducteur (Pailhès 2004). Le point bleu correspond à la composante "optique" de la résonance, récemment découverte dans les cuprates possédant 2 plans  $\text{CuO}_2$  par mailles élémentaire (Pailhès 2003). b) Evolution avec le dopage de la susceptibilité magnétique à  $\vec{Q}_{AF} = (\pi, \pi)$ . On remarque que l'intensité de la réponse magnétique totale se renforce quand on sous-dope, mais le poids spectral de la résonance à  $\vec{Q}_{AF}$ , qui correspond à l'intensité magnétique gagnée au passage de  $T_c$  est en revanche essentiellement constant (Fong 2000). L'énergie de la résonance  $\omega_R$ , indiquée par les flèches, suit  $5k_B T_c$  (Bourges 2003).

**Effet des impuretés sur le spectre des excitations magnétiques** L'effet des impuretés sur le condensat supraconducteur a été utilisé comme révélateur des fortes corrélations électroniques : un nuage de polarisation antiferromagnétique se forme autour d'une impureté qu'elle soit magnétique (Ni), ou non (Zn, Zagoulaev (1995)) dans l'état normal des cuprates. L'extension spatiale caractéristique de cette polarisation est proche de la longueur de cohérence (quelques mailles (Bobroff 2005)).

Des mesures de RMN ont permis d'établir qu'elle survivait dans l'état supraconducteur (Ouazi 2006). Une polarisation paramagnétique supplémentaire liée à l'apparition d'une densité d'états non nulle autour de l'impureté, et compatible avec celle observée par spectroscopie tunnel (Pan 2000), s'y superpose dans le cas où l'impureté est non-magnétique.

L'effet des impuretés sur la résonance neutrons a également été reporté (voir Fong (1999<sub>a</sub>) et Sidis 2000 et 2001). La figure 1.28 montre les spectres de différence entre les intensités neutrons mesurées au vecteur d'onde antiferromagnétique  $\vec{Q}_{AF}$  dans les états supraconducteur et normal, dans le système Y-123 pur ainsi que pour 2 échantillons substitués au Zn et au Ni. L'évolution de l'intensité magnétique mesurée à  $\vec{Q}_{AF}$  en fonction de la température est également reportée.

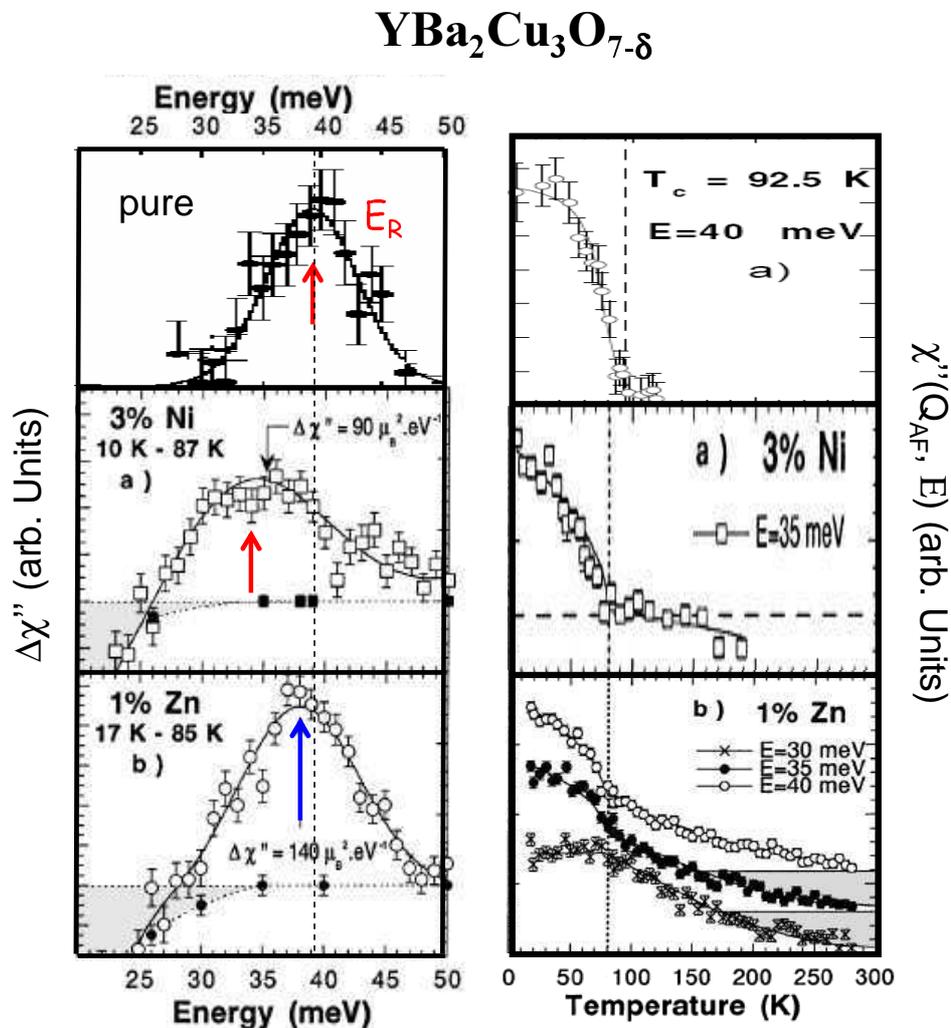


FIG. 1.28: A gauche : évolution de la résonance neutrons dans Y-123 en présence d'impuretés magnétiques (Ni) ou non magnétiques (Zn). A droite : évolution de l'intensité de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de Y-123, mesurée à  $\vec{Q}_{AF}$  à l'énergie du maximum de la résonance, en fonction de la température. Ces figures sont tirées de Sidis (2000) et (2001).

Un élargissement ainsi qu'un déplacement de la résonance sont observés dans le cas de l'impureté magnétique ; le ratio  $\frac{\omega_R}{k_B T_c} = 5$  se conserve. Dans le cas des substitutions au Zn, un déplacement du pic de résonance est également observé, mais celui-ci est d'amplitude moindre que dans le cas des substitutions au Ni, alors même que la diminution de  $T_c$  était plus importante. D'autre part, dans le cas des substitutions par des impuretés non-magnétiques, l'intensité de la résonance diminue fortement jusqu'à disparition totale pour des concentrations supérieures à 2% (Sidis 2001).

En ce qui concerne l'évolution de l'intensité magnétique à  $\vec{Q}_{AF}$  en fonction de la température, on remarque qu'elle est similaire dans le cas des échantillons pur et substitués au Ni : dans les deux cas, la réponse magnétique à  $\vec{Q}_{AF}$  est essentiellement le fait de la résonance, et apparaît pour  $T < T_c$ . La situation est différente dans le cas des substitutions au Zn, pour lesquelles nous voyons qu'un fort continuum d'excitations à  $\vec{Q}_{AF}$  est présent bien au dessus de  $T_c$ . Il correspond à l'apparition de fluctuations antiferromagnétiques incohérentes (Fong 1999<sub>a</sub>) dans l'état normal ; l'apparition de la résonance à  $T_c$  est marquée par la présence d'un point d'inflexion.

**En résumé** Pour terminer nous résumons dans le tableau ci-dessous quelques unes des propriétés remarquables de l'état supraconducteur des cuprates, au regard de celles attendues pour un supraconducteur BCS conventionnel.

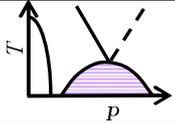
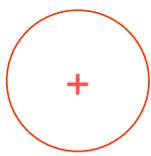
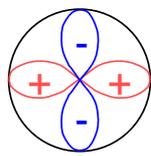
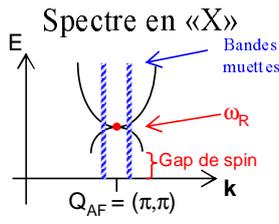
	Supraconducteur conventionnel (BCS)	Cuprate 
$T_c$	Déterminée par l'intensité $V$ du potentiel d'interaction e-/phonon $k_B T_c = 1.14 \omega_D e^{-1/(NFV)}$	$T_c^{max}$ déterminée par ? $T_c \sim T_c^{max} (1 - 82.6(p - 0.16)^2)$
Symétrie du gap	$s$ 	$d$ 
Amplitude du gap	Proportionnelle à $T_c$ $\Delta = 3.52 k_B T_c$	Contrôlée par ? $\Delta/T_c$ augmente lorsqu'on sous-dope !
Longueurs caractéristiques	Al (type I) $\Lambda \sim 300 \text{ \AA}$ $\xi \sim 10000 \text{ \AA}$	Nb (type II) $\Lambda \sim 4500 \text{ \AA}$ $\xi \sim 400 \text{ \AA}$
Densité superfluide	Comportement thermiquement activé : $\rho_S \sim e^{-\Delta/k_B T}$	Tous de type II : $\Lambda \sim 1000 \text{ \AA}$ $\xi \sim 10 - 20 \text{ \AA}$
Excitations magnétiques	Pas de corrélations magnétiques	Décroissance linéaire $\rho_S \sim 1 - T/T_c$ ( $T \rightarrow 0$ )
Effet des Impuretés	Magnétiques : Diminution de $T_c$ et $\Delta$  Non magnétiques : Aucun effet sur $T_c$ (gap $s$ )	Excitations magnétiques : Spectre en «X» 
	Magnétiques et non magnétique : Diminution de $T_c$  Polarisation magnétique induite Effets sur $\Delta$ ??	

FIG. 1.29: Quelques caractéristiques des états supraconducteurs de supraconducteurs conventionnels, et des cuprates.

## 1.3 Quelques propositions théoriques pour décrire les cuprates

Comme nous avons pu le constater dans la partie précédente, les cuprates sont le siège d'une myriade de phénomènes expérimentaux aussi variés qu'étonnants. Aussi n'est-il finalement pas très surprenant qu'aucun des modèles théoriques proposés à ce jour, pourtant nombreux, ne parvienne à rendre compte de manière satisfaisante de l'ensemble des propriétés physiques et de la richesse du diagramme de phase de ces composés. La plupart de ces modèles peut en revanche se targuer de décrire convenablement une petite région du diagramme de phase, et un certain nombre de résultats expérimentaux. Plutôt que de réaliser ici une revue exhaustive de l'ensemble des modèles proposés pour décrire les cuprates, tâche de toute façons bien trop fastidieuse et hors-propos en ce qui concerne le présent mémoire, nous nous contenterons de décrire brièvement quelques unes des théories phares du domaine, en renvoyant le lecteur intéressé à des références plus complètes. Un bon point de départ dans ce genre de discussion, est en général la description la plus simple qui soit des cuprates : leur structure de bande, qui nous le verrons, s'avère rapidement insuffisante.

### 1.3.1 Demi-remplissage et structure de bande

La configuration électronique des ions  $\text{Cu}^{2+}$  des plans  $\text{CuO}_2$  est  $3d^9$ , celle des oxygènes  $2p^6$ . L'environnement octogonal ou tétraédrique, selon les composés, des ions  $\text{Cu}^{2+}$  lève la dégénérescence de leurs orbitales d, stabilisant ainsi les 3 orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ ), qui sont donc remplies. Une légère distortion Jahn-Teller de l'octaèdre ou de la pyramide va avoir pour effet de stabiliser l'orbitale  $d_{z^2-r^2}$ , et finalement l'électron restant se retrouve dans l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ , pointant vers les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  des oxygènes adjacents (voir figure 1.30). De la même façon la dégénérescence des orbitales  $2p^6$  de l'oxygène est levée dans le champ cristallin (on obtient trois niveaux, habituellement notés  $\sigma$ ,  $\pi_{\perp}$  et  $\pi_{\parallel}$ ). Du fait de leur recouvrement, les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  du cuivre et  $\sigma$  de l'oxygène s'hybrident légèrement (la liaison CuO possède, comme nous l'avons déjà signalé, le double caractère ionique-covalent). Le calcul de la structure de bande des cuprates, prenant en compte dans chaque maille élémentaire l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  du cuivre et les deux orbitales p de l'oxygène qui la recouvrent, permet d'obtenir une structure à 3 bandes (liante, non-liante et anti-liante), la dernière étant à demi-remplie. En fait de métaux, nous savons que les cuprates sont, à dopage nul, des isolants de Mott à transfert de charge <sup>24</sup>. Ceci est du à la répulsion coulombienne (canoniquement notée  $U$ ) entre électrons dans les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  du cuivre, relativement localisées, qui n'est absolument pas négligeable par rapport à la largeur des bandes ( $\sim t$ ).

---

<sup>24</sup>Avec une telle structure de bande le transfert d'une charge du Cu vers l'O est énergétiquement plus favorable que la double occupation du site Cu

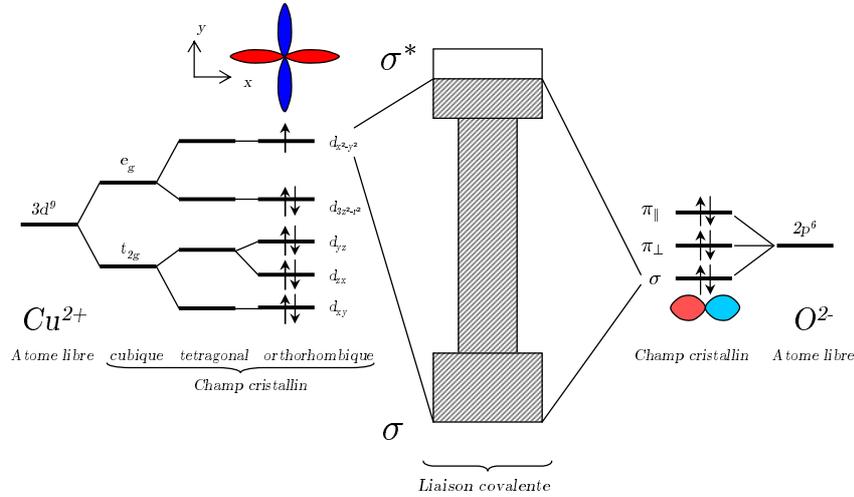


FIG. 1.30: Représentation schématique de la levée de dégénérescence des orbitales 3d du Cuivre et 2p de l'oxygène dans le champ cristallin. On a représenté au centre l'hybridation des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  du cuivre et  $\sigma$  de l'oxygène (adapté de Pickett (1989)).

Une description complète d'un plan  $\text{CuO}_2$  dans l'état isolant de Mott à transfert de charge se fait en considérant le hamiltonien de Heisenberg à 2 dimensions. La question de l'évolution de cet état avec le dopage en trou de plans  $\text{CuO}_2$  est alors posée, et il existe essentiellement 2 manières d'aborder le problème. La première consiste simplement à considérer l'évolution de site en site du trou supplémentaire, en tenant compte des diverses répulsions coulombiennes sur site et des intégrales de transfert d'un site à l'autre. Il faut alors partir du modèle de Hubbard à 3 bandes (Emery 1987) : c'est l'approche dite de couplage fort. Une deuxième approche consiste au contraire à se placer à fort dopage, dans la partie du diagramme de phase semblant pouvoir être décrite par un métal plus conventionnel, voire un liquide de Fermi, dans lequel les corrélations électroniques sont suffisamment faibles pour être traitées en perturbations. On se déplace alors vers la partie sous-dopée du diagramme en augmentant le poids de ces corrélations électroniques (approche en couplage faible). Dans tous les cas, le challenge consiste, en ce qui concerne l'état normal, à modéliser la transition d'un état métallique vers un état isolant, en prenant en compte l'apparition du pseudogap, mais aussi et surtout l'apparition de la supraconductivité. La grande question est de savoir si le pseudogap est un précurseur ou la signature d'un ordre en compétition avec la supraconductivité. Notons finalement qu'une dernière grande famille d'approches théoriques pour modéliser le diagramme de phase des cuprates existe, celle qui est liée à l'existence d'un point critique quantique (section 1.3.4).

### 1.3.2 Isolants de Mott dopés et modèles en couplage fort

Résoudre l'hamiltonien de Hubbard à 3 bandes est bien évidemment une tâche très ardue, aussi l'idée que l'essentiel de la physique à basse énergie était capturé par un modèle utilisant un Hamiltonien effectif à une bande s'est rapidement imposée (Zhang et Rice 1988). Dans l'approche de Zhang et Rice, un trou additionnel résonne sur les

4 sites oxygène entourant un atome de cuivre, et se couple à son spin, formant un singulet (le singulet de Zhang et Rice, par ailleurs mis en évidence expérimentalement par ARPES polarisé en spin (Brookes 2001)). En se focalisant uniquement sur les singulets de plus basse énergie, on obtient un modèle à une bande effective, qui devient, dans la limite  $U \rightarrow \infty$ , le fameux modèle  $t - J$  :

$$H = \mathcal{P} \left[ - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right] \mathcal{P} \quad (1.6)$$

L'opérateur  $\mathcal{P}$  est un opérateur de projection qui exclu de l'espace des états propres du système les doubles occupations,  $t$  est l'intégrale de transfert du site  $i$  au site  $j$  (c'est la largeur de bande) et  $J$  est la constante d'échange  $J = 4t^2/U$ .  $n_i$  est le nombre d'électrons au site  $i$  (0 ou 1 puisque la double occupation est exclue). Ce modèle cache derrière une apparente simplicité, une physique extrêmement riche. Il a ainsi été exhaustivement étudié et sert de point de départ pour de nombreuses théories (pour une revue récente, voir Lee (2006)). Parmi les modèles les plus utilisés, on trouve le modèle RVB (pour *Resonating Valence Bond* - paires de valence résonantes) d'Anderson. D'autres modèles en couplage fort supposent l'existence d'un ordre en compétition avec la supraconductivité. Nous allons en dire quelques mots.

**RVB et paires préformées** Introduit dès 1987 par Anderson, ce modèle est basé sur l'existence d'une séparation entre les degrés de liberté de spin et de charge (réalisée à l'aide d'une méthode de boson esclave) de l'électron dans un isolant de Mott dopé : ce modèle ne décrit pas la phase isolante, mais pourrait s'appliquer à faible dopage, une fois achevée la destruction de l'antiferromagnétisme. Les travaux successifs de Kotliar et Liu (1988) et Nagaosa et Lee (1992) ont permis d'arriver au diagramme de phase RVB bien connu (figure 1.31).

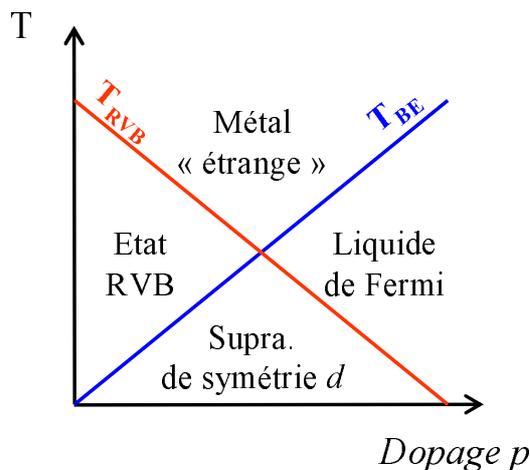
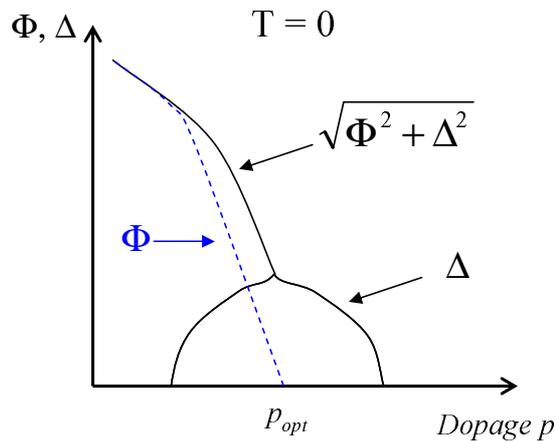


FIG. 1.31: Diagramme de phase dans l'approche RVB. Pour  $T < T_{RVB}$ , des singulets de spins sont formés, condensant sous la forme d'un supraconducteur de symétrie  $d$  sous  $T_{BE}$  (Nagaosa et Lee 1992).

La phase métal étrange est décrite comme un état dans lequel spin et charge sont totalement séparés, et leurs excitations incohérentes. Pour une température  $T < T_{RVB}, T > T_{BE}$ , les spins s'apparient sous forme de dimères, et on décrit l'état fondamental du système comme une superposition quantique de l'ensemble des singulets possibles : un gap de spin, correspondant à l'énergie nécessaire pour briser un de ces dimères apparaît. Il est identifié au pseudogap. Pour  $T < T_{BE}, T > T_{RVB}$ , les excitations de charges deviennent cohérentes (les bosons-esclaves qui portent la charge subissent une condensation de Bose-Einstein qui confère aux quasiparticules un poids spectral fini) et l'on obtient un liquide de Fermi. Enfin pour  $T < T_{BE}, T < T_{RVB}$ , un supraconducteur de type  $d$  se forme, suite à la condensation des spins en dimères à laquelle se superpose la cohérence des charges. Il existe un certain nombre de modèles qui considèrent qu'on trouve dans la phase pseudogap non pas des paires de spins, mais de véritables paires de Cooper, qui fluctuent de manière trop importante pour que s'établisse la cohérence de la phase supraconductrice (voir par exemple Randeria (1992)). L'appariement et la condensation supraconductrice sont alors deux phénomènes différents. Ces paires préformées, pas plus que l'état RVB n'ont cependant été détectées expérimentalement.

**Ordres en compétition** L'autre grande famille de modèles en couplage fort examine la possibilité que la forme du dôme supraconducteur soit lié à une compétition entre l'état supraconducteur et une autre forme d'ordre à longue distance. Parmi les plus régulièrement invoquées, on trouve les modèles faisant intervenir des courants orbitaux (onde de densité de charge de symétrie  $d$ , brisure de l'invariance par renversement du temps) ou encore les stripes.



**FIG. 1.32:** Ordre en compétition avec la supraconductivité : cas d'une onde de densité de charge de symétrie  $d$ . A  $T = 0$ , le paramètre d'ordre associé à l'onde de densité  $\Phi$  s'annule près du dopage optimal, ou le paramètre d'ordre supraconducteur  $\Delta$  est maximal. Le gap dans la dispersion des quasiparticules à  $T = 0$  vaut alors  $\sqrt{\Delta^2 + \Phi^2}$  (Chakravarty 2001). Ce type de diagramme se généralise à l'ensemble des théories de la phase pseudogap faisant intervenir un ordre en compétition avec la supraconductivité.

L'onde de densité de charge de symétrie  $d$  (DDW pour  $d$ -density wave) correspond à une modulation de la densité de charge au sein des plans  $\text{CuO}_2$  possédant cette

symétrie (Chakravarty 2001). Dans ce cadre, le pseudogap est en réalité un vrai gap dont l'amplitude correspond au paramètre d'ordre associé à la transition établissant l'onde de densité, et qui décroît avec le dopage jusqu'à s'annuler pour une certaine valeur critique. L'établissement de la supraconductivité, médié ici par l'interaction d'échange n'est énergiquement favorable qu'à basse température, ou fort dopage (voir figure 1.32). Une des conséquences de cette phase DDW est la présence de courants orbitaux induisant un magnétisme *a priori* mesurable (antiferromagnétisme orbital), mais non détecté à ce jour.

Un autre type d'ordre souvent invoqué est celui des stripes. Celles-ci correspondent à des ségrégations dans l'espace réel entre des zones de forte densité de charge, et des zones de densité plus faible, qui prennent la forme de rubans. Elles peuvent aussi bien être statiques que fluctuantes (voir (Kivelson 2003) pour une revue récente sur le sujet), et bien que leur réalité ne fasse plus de doute dans un certain nombre de cuprates (Tranquada 1995), leur universalité dans l'ensemble des cuprates semble loin d'être acquise (Hinkov 2004).

### 1.3.3 Liquide de Fermi et corrélations électroniques : quelques modèles en couplage faible

L'approche décrite ici est radicalement différente des précédentes puisqu'elle utilise comme point de départ un métal auquel seront ajoutées les corrélations électroniques de manière perturbative. Nous avons vu que dans la phase "métal étrange", ainsi que dans la partie surdopée du diagramme de phase une description en termes de quasiparticules semblait redevenir valable, et qu'il était possible de mesurer une surface de Fermi (section 1.2.3). La relation de dispersion correspondante est correctement décrite par des modélisations de type liaisons fortes (Norman (1995), (2000), (2001)) :

$$\xi(\vec{k}) = \epsilon_{\vec{k}} - \mu = \sum_{i=1}^5 t_i \eta_i(\vec{k}) - \mu \quad (1.7)$$

où les fonctions  $\eta_i$  correspondent à différentes harmoniques de la zone de Brillouin sont explicitées dans le tableau ci-dessous ( $a$  représente le paramètre de maille d'un plan  $\text{CuO}_2$  carré) :

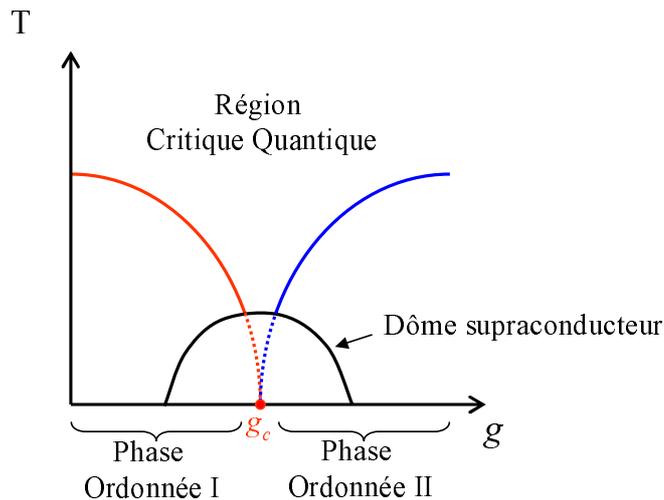
$i$	$\eta_i(\vec{k})$
1	$\frac{1}{2}(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$
2	$\cos(k_x a)\cos(k_y a)$
3	$\frac{1}{2}(\cos(2k_x a) + \cos(2k_y a))$
4	$\frac{1}{2}(\cos(2k_x a)\cos(2k_y a) + \cos(k_x a)\cos(2k_y a))$
5	$\cos(2k_x a)\cos(2k_y a)$

et  $\mu$  représente le potentiel chimique. Le nombre de porteurs de charge est donné par l'aire de la surface de Fermi. On peut en général se contenter des deux premières harmoniques pour modéliser simplement la surface de Fermi (modèle  $t - t'$ ).

Des modèles phénoménologiques tels que celui du liquide de Fermi presque antiferromagnétique (NAFL, pour Nearly Antiferromagnetic Fermi Liquid Millis (1990)) ou le liquide de Fermi avec emboîtement NFL (pour Nested Fermi Liquid, Viosztek et Ruvalds (1990)) utilisent une forme particulière de la susceptibilité ou de la surface de Fermi pour un certain nombre de caractéristiques de l'état normal cuprates, dont le transport mais surtout l'essentiel du spectre des fluctuations (antiferro-)magnétiques. Ce sont par ailleurs ces mêmes fluctuations qui sont responsables de l'appariement anisotrope des électrons dans l'état supraconducteur. Le point négatif est que ces modèles ne prédisent pas explicitement l'apparition de la phase pseudogap, enfant terrible des fortes interactions.

### 1.3.4 Transition de phase quantiques

Enfin, quelques mots sur les transitions de phases quantiques, qui ne sont rien d'autre que des transitions de phases thermodynamiques se produisant à température nulle. Un point critique quantique (QCP pour quantum critical point) sépare deux phases ordonnées (liquide de Fermi et une autre phase, comme par exemple une onde de densité de charge (Castellani 1995), une phase DDW (Chakravarty 2001), ou des courants orbitaux microscopique ne brisant pas l'invariance par translation, mais pas celle par retournement du sens du temps, du système (Varma (1997), Varma (2006))<sup>25</sup>), contrôlées par un paramètre  $g$  (le dopage?). A température finie, ces deux phases ordonnées sont séparées par une région "critique quantique" à laquelle on identifie généralement la phase "métal étrange" des cuprates. Dans cette région du diagramme de phase, la température est le seul paramètre contrôlant les excitations électroniques de basse énergie (voir figure 1.33 ci-dessous).



**FIG. 1.33:** Diagramme de phase caractéristique d'une transition de phase quantique, contrôlée par le paramètre  $g$ . A  $T = 0$ , on passe d'une phase ordonnée I, à une seconde phase ordonnée lorsque  $g$  devient supérieur à  $g_c$ .

<sup>25</sup>Le signal magnétique récemment détecté par diffusion de neutrons dans la phase pseudogap semble compatible avec l'existence de tels courants (Fauqué 2006), contrairement à ceux prédits par la phase DDW.

Un modèle phénoménologique de cette région critique quantique auquel il est très souvent fait référence est celui du liquide de Fermi marginal (MFL pour Marginal Fermi Liquide (Varma 1989)), initialement introduit pour rendre compte des propriétés de transport anormales des cuprates (et du continuum électronique vu en diffusion Raman, voir chapitre suivant). La température  $T$  étant le seul paramètre important, des comportements en lois d'échelle pour des quantités telles que la self energy des quasiparticules sont ainsi attendues. De telles observations ont été reportées mais demeurent largement controversées (Valla (1999), Van der Marel (2003)). Signalons enfin, que dans les scénarios basés sur la présence d'un QCP, ce sont les interactions singulières entre les quasiparticules à son approche du QCP qui pourraient être responsables de l'appariement des électrons et de l'émergence de la supraconductivité (Castellani 1997).

## 1.4 Objectifs du présent travail de thèse

Nous avons pu le voir, l'état "normal" des cuprates est loin de répondre aux critères usuels de "normalité" définis par la théorie du liquide de Fermi. Ce n'est cependant pas le cas dans toutes les parties du diagramme de phase : sur plusieurs points les cuprates surdopés semblent se comporter comme de bons métaux. En revanche, la situation se dégrade considérablement à mesure que le dopage diminue et que l'on s'approche de la transition métal-isolant qui se produit dans la partie très sous-dopée du diagramme de phase. La phase supraconductrice n'est pas en reste et semble étrange à plusieurs points de vue. L'un des points les moins intuitifs concerne certainement la dépendance avec le dopage de l'amplitude maximale du gap supraconducteur. Dans le cadre d'une description du condensat superfluide par la théorie BCS, on s'attend en effet à ce que l'énergie de liaison des paires de Cooper soit d'autant plus importante que la température critique est élevée ( $2\Delta = 4.28 k_B T_c$  pour un gap BCS de symétrie  $d$ ) : il apparaît donc paradoxal que l'énergie de liaison des paires mesurée en ARPES ou spectroscopie tunnel croisse dans la région sous-dopée du diagramme de phase tandis que la température critique diminue ! Il est alors légitime de se poser la question de la signification physique de ce gap, et de son lien avec la transition supraconductrice. Dans ce travail de thèse, je me suis particulièrement intéressé à cette phase supraconductrice, à son évolution de la partie (légèrement) surdopée à la partie sousdopée du diagramme de phase, et aux échelles d'énergies qui la caractérisent. La technique expérimentale que j'ai utilisée à cette fin est la diffusion Raman électronique : il s'agit de la seule sonde expérimentale de la dynamique des charges possédant une résolution dans l'espace réciproque. J'ai ainsi pu mettre en évidence l'existence dans l'état supraconducteur du régime sous-dopé des cuprates, de deux échelles d'énergies : l'une associée aux régions de l'espace réciproque où l'amplitude du gap de symétrie  $d$  est maximale (régions antinodales) et qui augmente lorsque la  $T_c$  diminue dans la partie sous-dopée du diagramme de phase, conformément aux observations faites par ARPES et spectroscopie tunnel, et l'autre, associée aux régions nodales (régions situées autour des noeuds du gap supraconducteur) qui suit  $T_c$  (chapitre 5). Alternativement aux variations du niveau de dopage, il est possible dans les supraconducteurs à haute température critique de faire varier  $T_c$  à l'aide d'impuretés magnétiques ou non-magnétiques. J'ai donc utilisé ce moyen pour approfondir la caractérisation de ces deux échelles d'énergie dans l'état supraconducteur (chapitre 6). Enfin, la diffusion Raman nous permet de sonder l'ensemble de la surface de Fermi, et ce faisant de détecter une excitation électronique précédemment associée à la résonance neutrons (Gallais 2002). Nous discuterons la pertinence de cette assertion en nous basant sur de nouvelles données expérimentales, concernant aussi bien l'effet des impuretés que celui du dopage (chapitre 7). Il est bien entendu nécessaire dans un premier temps d'introduire les principes de la diffusion Raman électronique (chapitre 2) et ses apports à l'étude des cuprates. Nous expliciterons également la mise en oeuvre expérimentale de la diffusion Raman électronique (chapitre 3), et décrirons finalement les cristaux que nous avons étudié (chapitre 4), avant de présenter nos résultats expérimentaux.

## Chapitre 2

# La diffusion Raman électronique : principe et apports à l'étude des cuprates

Les processus d'interaction entre une onde électromagnétique dont la longueur d'onde est proche du visible et la matière (au sens large, il peut s'agir d'un atome, d'une molécule, d'un cristal etc...) sont nombreux. Nous en avons schématisé quelques uns sur la figure 2.1 : l'onde peut tout simplement être absorbée en excitant le système, ou engendrer l'émission d'un "photoélectron" si son énergie est supérieure au travail de sortie d'un électron. Le processus auquel nous nous sommes intéressés durant ce travail de thèse est un processus de diffusion. La diffusion de la lumière peut se produire avec (diffusion élastique, ou Rayleigh) ou sans (diffusion inélastique ou Raman) changement de la longueur d'onde de l'onde incidente. Le processus correspondant, quantiquement parlant revient à exciter le système dans un état qui peut être virtuel ou réel (on parle alors de diffusion résonante), système qui se désexcitera en émettant un nouveau photon. Si le photon ainsi émis a une énergie différente de celle du photon incident, par conservation de l'énergie, le système diffuseur est excité : il peut s'agir aussi bien de transition de l'état initial vers des niveaux vibrationnels ou rotationnels d'énergie différentes dans une molécule, que la création d'un mode de vibration (phonon) dans un cristal, d'un exciton (une paire électron-trou dans un semiconducteur) ou bien encore de la brisure d'une paire de Cooper (dans un supraconducteur). C'est ce type de processus, et plus particulièrement ceux mettant en jeu la diffusion inélastique de la lumière par des degrés de liberté purement électroniques du système diffuseur (la diffusion Raman électronique) que nous nous sommes attachés à étudier dans les cuprates supraconducteurs.

Après un bref historique de la diffusion Raman, nous rappellerons les principes de base de la diffusion Raman électronique, ainsi que les principaux résultats nécessaires à la compréhension de ce mémoire (la dérivation complète de la réponse Raman est donnée en annexe). Nous verrons ensuite comment cette technique peut s'appliquer à l'étude des supraconducteurs et passerons enfin en revue ses principaux apports à l'étude des cuprates.

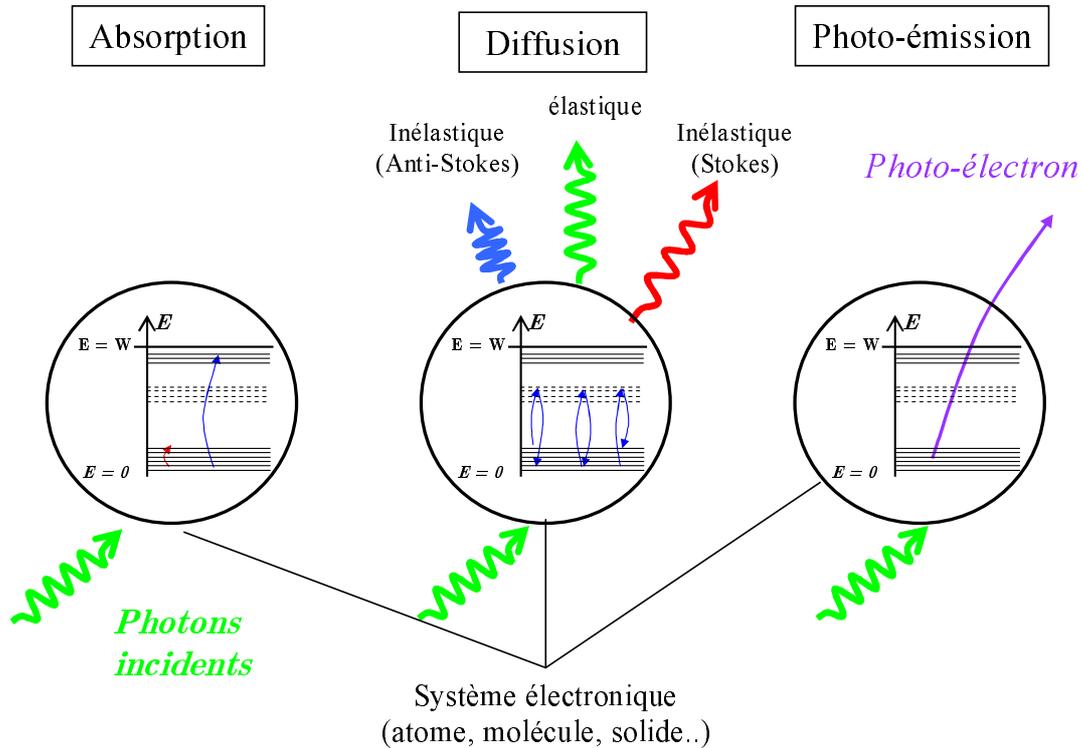


FIG. 2.1: Représentation schématique de quelques processus d'interaction lumière-matière : l'absorption, lorsque la fréquence du photon incident coïncide avec l'énergie d'une transition électronique, la diffusion : le photon incident est absorbé et excite le système électronique dans un état qui peut être réel ou virtuel, puis un photon est réémis à une énergie qui peut être identique (on parle alors de diffusion élastique), supérieure (diffusion inélastique, processus anti-Stokes) ou inférieure (diffusion inélastique, processus Stokes) à celle du photon incident. Enfin si l'énergie du photon incident est supérieure au travail de sortie  $W$ , on a un phénomène de photoémission, un électron est éjecté du système.

## 2.1 Diffusion Raman électronique

### 2.1.1 Petit historique : la diffusion inélastique de la lumière

La diffusion inélastique de la lumière, c'est à dire la diffusion de la lumière avec une variation de sa longueur d'onde, a été découverte simultanément (et indépendamment) par Raman<sup>1</sup> et Krishnan en 1928, dans des liquides organiques d'une part, et par Landsberg et Mandelstam dans le quartz, d'autre part. L'interprétation physique de cet effet dans le cadre de la mécanique quantique est très simple : en créant (resp. annihilant) une excitation élémentaire du système, le photon incident cède (resp. gagne) de l'énergie. Il peut s'agir par exemple d'excitations vibrationnelles ou rotationnelles dans une molécule, d'excitons ou de phonons dans un solide. L'idée qu'un tel effet puisse être utilisé afin d'étudier le gap dans les supraconducteurs est à peu près aussi vieille que

<sup>1</sup>C'est ce nom que l'histoire choisira d'associer à l'effet, qui valu à Raman de recevoir, seul, le prix nobel de Physique en 1930 pour cette découverte.

la prédiction du gap (Abrikosov et Fal'kovskii 1961), mais il faudra attendre les années 80 pour que les dispositifs expérimentaux aient une sensibilité suffisante pour pouvoir observer l'ouverture du gap dans l'état supraconducteur de  $2H-NbSe_2$  (Sooryakumar et Klein 1980), via son couplage à une onde de densité de charge. Les premières observations directes de la diffusion inélastique de la lumière par des paires de Cooper ont été réalisées quelques années plus tard dans les composés  $Nb_3Sn$  et  $V_3Si$  (voir par exemple Dierker (1983)). Comme nous le verrons dans ce qui suit, c'est avec l'étude des cuprates supraconducteurs que s'est réellement révélée la puissance de la diffusion Raman, qui permet de mesurer la dynamique des quasiparticules dans différentes parties de la surface de Fermi.

### 2.1.2 Susceptibilité Raman dans un cristal : les principaux résultats

Nous résumons ici les principaux résultats du calcul de la susceptibilité Raman, détaillé dans l'annexe B.

Lors d'une expérience de diffusion Raman, on illumine un matériau d'une lumière monochromatique de fréquence  $\omega_I$  et de vecteur d'onde  $\vec{\kappa}_I$  : les photons incidents vont transmettre au système une énergie  $\omega$ , le *déplacement Raman*<sup>2</sup>, et un moment  $\vec{q}$ . Ils seront diffusés, par conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, avec une énergie  $\omega_S = \omega_I - \omega$  et un moment  $\vec{\kappa}_S = \vec{\kappa}_I - \vec{q}$ .

Considérons un flux incident  $\Phi_I$  de photons d'énergie  $\omega_I$  et de vecteur d'onde  $\vec{\kappa}_I$  (notons que l'énergie du photon et son vecteur d'onde sont reliés par la relation  $\omega_I = |\vec{\kappa}_I|/c$ ) sur un ensemble de  $\mathcal{N}$  électrons, initialement dans l'état  $|i\rangle$  (d'énergie  $\epsilon_i$ ). En introduisant la *section efficace différentielle* de diffusion Raman  $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$ , le nombre de photons  $dN$  diffusés dans l'angle solide  $d\Omega$  par unité de temps et quelque soit leur énergie est donné par (voir figure 2.2) :

$$dN = \Phi_I \left\{ \int d\omega \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right\} d\Omega \quad (2.1)$$

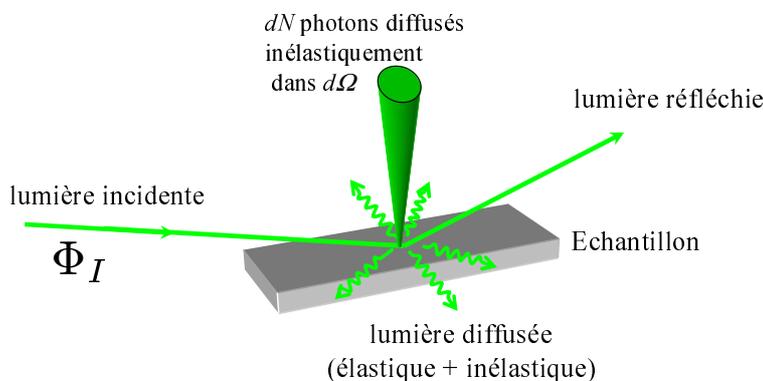


FIG. 2.2: Représentation schématique de la géométrie de diffusion.

<sup>2</sup>qui peut être positif (processus Stokes) ou négatif (processus anti-Stokes).

Le processus de diffusion étant isotrope,  $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$  l'est également. Par conséquent, l'intensité  $I(\omega)$  mesurée par le détecteur, proportionnelle au nombre de photons  $dN$  arrivant à sa surface, est directement proportionnelle à  $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$ . Physiquement, cette quantité représente la probabilité qu'un photon d'énergie initiale  $\hbar\omega_I$  soit diffusé inélastiquement dans un angle solide  $d\Omega$  avec une énergie comprise entre  $\hbar\omega_S$  et  $\hbar\omega_S + \hbar d\omega$ .

Nous dérivons dans l'annexe B l'expression suivante pour cette quantité, lorsque le milieu diffuseur est un solide cristallin :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = r_0^2 \frac{\omega_{\vec{k}_S}}{\omega_{\vec{k}_I}} \tilde{S}(\vec{q}, \omega) \quad (2.2)$$

où  $S(\vec{q}, \omega)$  est une fonction de corrélation densité effective-densité effective, appelée *facteur de structure dynamique*.

$$\tilde{S}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}_\gamma(-\vec{q}, t) \tilde{\rho}_\gamma(\vec{q}, 0) \rangle \quad (2.3)$$

La Diffusion Raman électronique permet donc de mesurer les fluctuations de cette densité effective  $\tilde{\rho}_\gamma(\vec{q})$ , qui n'est rien d'autre qu'un opérateur densité électronique ( $\rho(\vec{q}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}}$ ) modulé par le *vertex Raman*  $\gamma_{\vec{k}}(\vec{e}_{\mu_S}, \vec{e}_{\mu_I}, \vec{q})$  :

$$\tilde{\rho}(\vec{q}) = \sum_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}}(\vec{e}_{\mu_S}, \vec{e}_{\mu_I}, \vec{q}) c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}} \quad (2.4)$$

Le temps d'introduire la quantité la plus importante, car c'est celle qui est réelement calculable, la *réponse Raman*, et nous reviendrons sur le vertex (partie 2.1.3). Le point essentiel est que c'est ce vertex qui donne à la diffusion Raman électronique toute sa puissance, puisqu'il nous permet de choisir les parties de l'espace réciproque sur lesquelles on va mesurer les fluctuations de la densité électronique.

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, il est toujours possible de relier les fluctuations, à l'équilibre thermodynamique, à la partie imaginaire d'une fonction de réponse (ou susceptibilité (Rickayzen 1980))  $\chi''_{\gamma\gamma}(\vec{q}, \omega)$ , ici la *fonction de réponse Raman*, décrivant la dissipation dans le système électronique sous l'action du champ électromagnétique. C'est le théorème de fluctuation-dissipation :

$$\chi''_{\gamma\gamma}(\vec{q}, \omega) = \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{1 + n(\omega, T)} \tilde{S}(\vec{q}, \omega) \quad (2.5)$$

$n(\omega, T) = (e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^{-1}$  étant le facteur de Bose.

$\chi''_{\gamma\gamma}$  est ainsi directement proportionnelle à l'intensité Raman, que nous mesurons lors d'une expérience. Nous ne nous référerons plus maintenant qu'à cette quantité dans le reste du mémoire : les intensité mesurées ayant systématiquement été divisée par  $(1 + n(\omega, T))$ , sauf mention explicite du contraire.

Le calcul de la fonction de réponse Raman  $\chi_{\gamma\gamma}$  peut se faire de différentes façons, via l'équation de transport de Boltzmann par exemple (Devereaux et Einzel 1995),

ou par des techniques plus sophistiquées faisant intervenir les fonctions de Green et autres diagrammes de Feynman. D'une manière générale, ces dernières sont particulièrement adaptées au calcul des fonctions de réponse, notamment en présence de fortes corrélations électroniques ("problème à N corps"). Le développement de l'ensemble des méthodes conduisant à l'expression des fonctions de réponses exprimées à l'aide de fonctions de Green a fait l'objet de nombreux chapitres dans la bonne littérature, que le lecteur intéressé est invité à consulter (voir en particulier Rickayzen (1980) et Mahan (2000) pour des introductions complètes à ce formalisme).

### 2.1.3 Vertex Raman dans les cuprates

La diffusion Raman en sondant les corrélations dans cette densité effective, permet de mesurer la dynamique des charges. Le vertex Raman  $\hat{\gamma}(\vec{q})$ , dont l'expression générale est dérivée dans l'annexe B, est une fonction complexe. Lors d'une expérience de diffusion Raman, nous ne sommes sensibles qu'à certaines de ses composantes, données par la contraction de ce vertex par les polarisations  $(\vec{e}_{\mu_I}, \vec{e}_{\mu_S})$  des photons incidents et diffusés. Le vertex de la densité effective défini à l'équation 2.4 est ainsi donné par  $\gamma_{\alpha, \alpha'}(\vec{e}_{\mu_S}, \vec{e}_{\mu_I}, \vec{q}) = \vec{e}_{\mu_S} \cdot \hat{\gamma}_{\alpha, \alpha'}(\vec{q}) \cdot \vec{e}_{\mu_I}$ . Parmi toutes les composantes du vertex existant dans les cuprates (voir annexe B), nous ne sommes intéressés durant cette thèse qu'aux symétries  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{1g}$ . Ces fonctions, ainsi que les jeux de polarisations  $(\vec{e}_{\mu_I}, \vec{e}_{\mu_S})$  qui permettent d'y accéder, sont représentées dans l'espace réciproque, sur la figure 2.3. Elles ont été obtenues après développement du vertex total en harmoniques de la zone de Brillouin. On obtient des résultats similaires avec les harmoniques de la surface de Fermi, voir Gallais (2003).

On voit ainsi clairement sur cette figure 2.3 qu'en symétrie  $B_{1g}$ , les fluctuations de la densité électronique auxquelles nous serons sensibles ne font intervenir que les électrons localisés le long des directions principales  $((\pi, 0)$  et  $(0, \pi))$  de l'espace réciproque (régions anti-nodales dans l'état supraconducteur, *i.e.* où l'amplitude du gap est maximale), tandis qu'on sondera les excitations à  $45^\circ$  de ces dernières en symétrie  $B_{2g}$  (dans la direction  $(\pi, \pi)$ , régions nodales, *i.e.* où le gap s'annule). La symétrie  $A_{1g}$  permet quand à elle de sonder de manière isotrope l'ensemble de la surface de Fermi<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup>Nous sommes également sensibles, en principe à la symétrie  $A_{2g}$ . En réalité, seuls les opérateurs brisant l'invariance par renversement du sens du temps présents dans l'hamiltonien du système peuvent donner naissance à une contribution à la réponse Raman  $A_{2g}$  : de telles excitations ont été mesurées à très haute énergie dans la phase isolante de certains cuprates (Salamon 1995), mais ont une intensité négligeable (et négligée) dans les gammes de déplacement Raman auxquelles nous avons travaillé ( $\omega \leq 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).

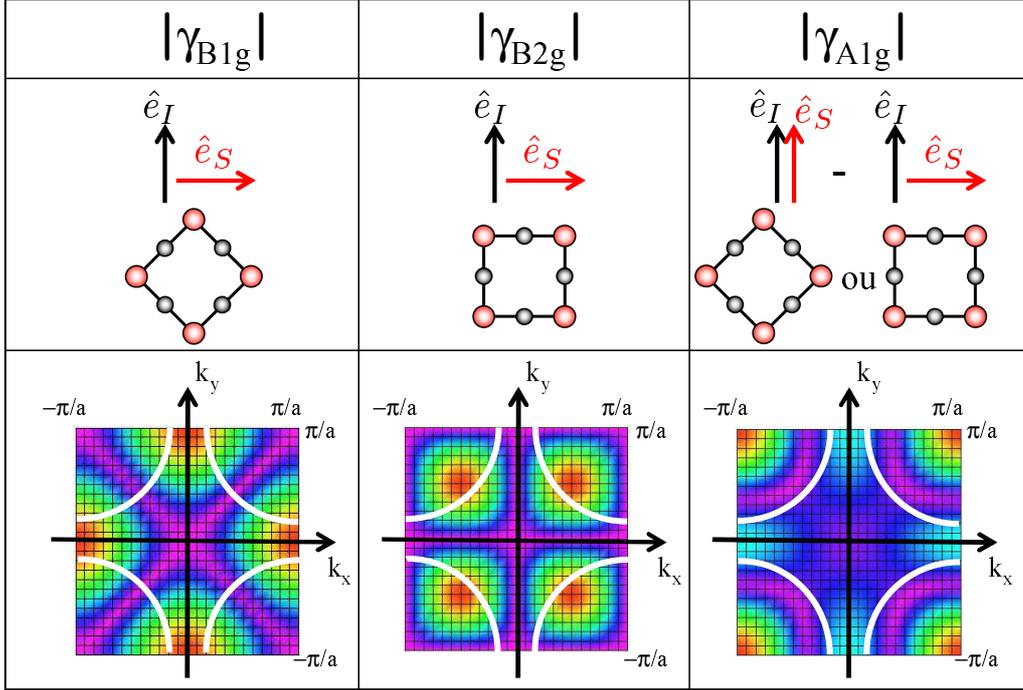


FIG. 2.3: Représentation, dans l'approximation de la masse effective, de l'intensité des vertex Raman en symétrie  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{1g}$  pour la structure de bande t-t' utilisée dans les cuprates (équation 1.7). Nous avons également indiqué l'orientation des polarisations des champs électriques incidents et diffusés dans les plans  $\text{CuO}_2$  pour sonder la réponse Raman dans ces symétries.

Nous allons maintenant illustrer notre propos en calculant explicitement la fonction de réponse Raman dans quelques cas particuliers de métaux et supraconducteurs. Nous ne donnons ici que le résultat de ces calculs, réalisées à l'aide de fonctions de Green, et dont la dérivation complète est donnée dans l'annexe C.

## 2.2 Applications

### 2.2.1 Etat métallique

#### 2.2.1.1 Cas des électrons libres - écrantage Coulombien

Commençons par le cas le plus simple qui soit, celui d'électrons libres. Comme nous le montrons dans l'annexe C, la partie imaginaire de la réponse Raman d'un tel système s'écrit :

$$\text{Im}(\chi_{\gamma\gamma}^0(\vec{q}, \Omega)) = \sum_{\vec{k}} |\gamma_{\vec{k}}|^2 (f(\Omega_{\vec{k}}) - f(\Omega_{\vec{k}+\vec{q}})) \delta(\Omega_{\vec{k}} - \Omega_{\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\Omega) \quad (2.6)$$

Dans le cas où les polarisations des champs électriques incident et diffusé sont parallèles entre elles, le vertex  $\gamma(\vec{k})$  devient indépendant de  $\vec{k}$ , et la fonction de réponse Raman devient simplement la fonction de réponse densité-densité (ou polarisabilité) du

gaz d'électrons libres et on reconnaît dans l'expression de  $\chi_{\gamma\gamma}^0 \propto \chi_{11}^0 \equiv \chi_0^4$ , la formule de Lindhart.

Le gaz d'électrons étant chargé, il est nécessaire de tenir compte de l'écrantage coulombien. La susceptibilité écrantée s'écrit alors, dans le cadre de l'approximation de la phase aléatoire (RPA, voir Pines et Nozières (1966)) :

$$\chi_{sc}(\vec{q}, \Omega) = \frac{\chi_{11}^0(\vec{q}, \Omega)}{1 - V_{\vec{q}}\chi_{11}^0(\vec{q}, \Omega)} \quad (2.7)$$

où  $V_{\vec{q}} = \frac{4\pi e^2}{q^2}$  est l'expression dans l'espace des phases du potentiel coulombien.

L'espace des phases disponible pour la création de paires électrons-trous est alors borné, et l'énergie maximale que l'onde électromagnétique peut leur transmettre est typiquement  $\vec{q} \cdot \vec{v}_F$  (Platzman (1965) et figure 2.4-a). La réponse Raman d'un tel système est donc également bornée. Une exception notable est la possibilité, même à  $\vec{q} = 0$  de créer à plus haute énergie une oscillation collective de la densité électronique : un plasmon.

Dans le cas, plus réaliste, où le métal est anisotrope, on peut réelement utiliser les polarisations pour sonder différentes régions de la surface de Fermi, et l'expression générale de la réponse Raman écrantée devient (Monien et Zawadowski 1990) :

$$\chi_{\gamma\gamma} = \chi_{\gamma\gamma}^0 - \frac{\chi_{\gamma 1}^0 \chi_{1\gamma}^0}{\chi_{11}^0} + \frac{\chi_{\gamma 1}^0 \chi_{1\gamma}^0}{(\chi_{11}^0)^2} \chi_{sc} \quad (2.8)$$

$$= \chi_{\gamma\gamma}^0 - \frac{\chi_{\gamma 1}^0 \chi_{1\gamma}^0}{V_{\vec{q}}^{-1} - \chi_{11}^0} \quad (2.9)$$

Les termes de ces expressions qui font suite à la réponse non-écrantée  $\chi_{\gamma\gamma}^0$  sont nécessaires à la conservation du nombre de particules lors des fluctuations de charge, et donc à l'invariance de jauge. Ces termes sont particulièrement importants dans le cas où le vertex Raman possède la symétrie du réseau, comme par exemple la symétrie  $A_{1g}$  dans un réseau tétragonal. Dans ce cas, le vertex étant uniforme dans l'espace réciproque, on voit très facilement que dans l'équation 2.10 le second terme écrante totalement le premier lorsque  $\vec{q} \rightarrow 0^5$  ( $V_{\vec{q}}^{-1} \rightarrow 0$ ). Si le vertex considéré n'est pas uniforme dans l'espace réciproque (*i.e.* possédant un degré de symétrie inférieur à celui du réseau, comme  $B_{1g}$  ou  $B_{2g}$  pour un groupe ponctuel  $D_{4h}$ ), il n'est jamais possible d'écranter totalement la réponse nue, en particulier dans la limite  $\vec{q} \rightarrow 0$ , où, par symétrie  $\chi_{\gamma 1,0} = \chi_{1\gamma,0} = 0$ .

<sup>4</sup> $\chi_{11}^0$  s'obtient à partir de  $\chi_{\gamma\gamma}^0$  en remplaçant chaque vertex  $\gamma$  par 1.

<sup>5</sup>c'est la limite intéressante pour traiter le cas des cuprates, le vecteur d'onde  $\vec{q}$  maximal que la lumière visible puisse transmettre au système étant systématiquement négligeable devant les vecteurs d'ondes caractéristiques de ces composés, comme le vecteur d'onde de Fermi  $\vec{k}_F$  (typiquement  $|\vec{q}| = 10^7 m^{-1}$  pour  $\lambda = 514.52 nm$  et  $|\vec{k}_F| = 10^9 m^{-1}$ )

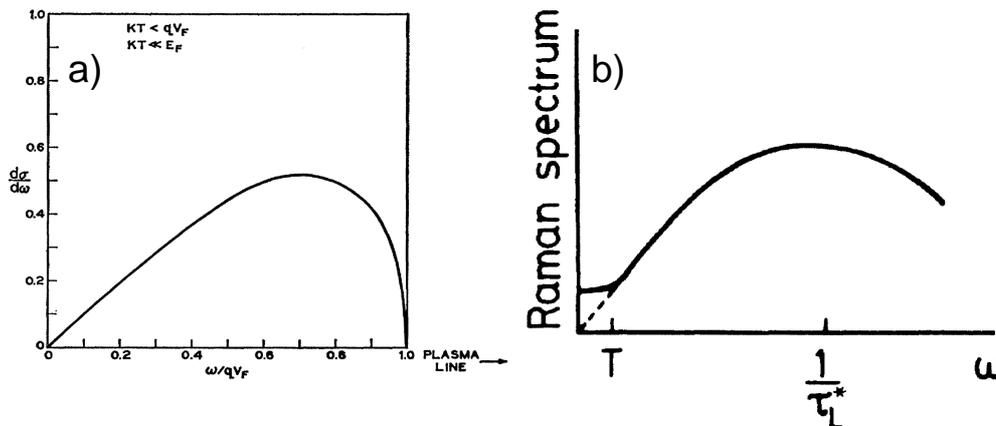


FIG. 2.4: a) Réponse Raman d'un gaz d'électrons dégénéré, un pic correspondant à une oscillation collective de la densité de charge, un plasmon, se trouve à plus haute énergie (Platzman 1965). b) Réponse Raman (en pointillés à basse énergie, la ligne en trait plein représente l'intensité non corrigée du facteur de Bose) d'un métal dans l'approximation du modèle de Drude (Zawadowski et Cardona 1990).

### 2.2.1.2 Effet d'impuretés - Modèle de Drude

L'extension du problème précédent au cas d'un métal plus réaliste se fait en traitant la présence d'impuretés. Ceci a été traité aussi bien à  $\vec{q}$  fini (Fal'kovskii 1989) que dans la limite sale  $v_F q \ll 1/\tau$ , où  $\tau$  est le temps moyen qui s'écoule entre deux collisions d'un électron avec une impureté (temps de vie). Ceci revient à traiter le cas  $\vec{q} \rightarrow 0$  (Zawadowski et Cardona 1990)). On arrive dans ce cas à (voir annexe C) :

$$\chi''(\vec{q} \rightarrow 0, \Omega) = N_F \gamma_k^2 \frac{\Omega \tau}{1 + (\Omega \tau)^2} \quad (2.10)$$

où  $N_F$  est la densité d'états au niveau de Fermi. En toute rigueur, il faut traiter le cas plus général où le potentiel diffuseur, et donc le temps de vie de l'électron et la self-energy sont anisotropes. Dans ce cas, on remplace  $\tau$  dans l'équation précédente par un temps de vie  $\tau_L^*$  effectif, qui corrige le premier des effets de diffusions dans les canaux anisotropes (Zawadowski et Cardona 1990). Une remarque importante est que la pente à basse énergie de la réponse Raman ainsi calculée est proportionnelle à  $\tau$  (ou, de manière équivalente, à l'inverse du taux de diffusion  $\Gamma$  :  $[\partial \chi''_\mu / \partial \Omega]_{\Omega \rightarrow 0} \propto \tau_\mu = \frac{1}{\Gamma_\mu}$ . L'indice  $\mu$  fait ici référence à la symétrie du vertex étudié : la diffusion Raman permet ainsi de définir un taux de diffusion associé à certaines parts de la surface de Fermi !

## 2.2.2 Etat Supraconducteur

Le traitement théorique de l'état supraconducteur est un peu plus délicat car il fait intervenir en plus des fonctions de Green de l'état normal, des fonctions de Green dites "anormales". Nous renvoyons encore une fois à l'annexe C pour tout ce qui concerne les détails du calcul en fréquences complexes.

$$\begin{aligned}
Im(\chi_{\gamma\gamma}^0(\vec{q}, \Omega)) &= \pi \sum_{\vec{k}} |\gamma_{\vec{k}}|^2 \times \\
&\left\{ \begin{aligned} &g^+(\vec{k}, \vec{q})[f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}+\vec{q}})][\delta(\hbar\Omega - (E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{q}})) - \delta(\hbar\Omega + E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{q}})] \\ &- g^-(\vec{k}, \vec{q})[1 - f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}+\vec{q}})][\delta(\hbar\Omega - (E_{\vec{k}} + E_{\vec{k}+\vec{q}})) - \delta(\hbar\Omega + E_{\vec{k}} + E_{\vec{k}+\vec{q}})] \end{aligned} \right\}
\end{aligned} \tag{2.11}$$

où l'on a posé :

$$g^\pm(\vec{k}, \vec{q}) = 2(E_{\vec{k}} \mp E_{\vec{k}+\vec{q}}) \left\{ 1 \pm \frac{\Omega_{\vec{k}} \Omega_{\vec{k}+\vec{q}} - \Delta_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}+\vec{q}}}{E_{\vec{k}} E_{\vec{k}+\vec{q}}} \right\} \tag{2.12}$$

Peut-on comme dans le cas métallique, se contenter de la limite où  $\vec{q} \rightarrow 0$ . Ce point est discuté de manière générale dans l'article de Klein et Dierker (1984). Ces auteurs concluent qu'une telle approximation est valable dans la limite d'une part si  $\Omega \lesssim \delta$  et d'autre part si  $|\vec{q}| \lesssim \delta^{-1}$ , où  $\Omega$  est la longueur de cohérence et  $\delta$  la profondeur de pénétration. Ainsi, si dans le cas d'un supraconducteur conventionnel, cette limite n'est pas justifiée, elle le devient dans le cas des cuprates. En effet, dans ces composés la longueur de cohérence est très faible (typiquement 15 Å, voir par exemple Deutscher (1995)) et la longueur de pénétration nettement plus importante (typiquement 1000 Å), ce qui valide la première condition. En travaillant avec une lumière incidente d'énergie  $\sim 2eV$ , on voit que le moment  $|\vec{q}|$  qu'on peut transmettre au système vaut au plus de l'ordre de  $10^7 m^{-1}$ , ce qui valide la seconde condition. Nous allons donc finalement encore pouvoir ne considérer que la limite  $\vec{q} \rightarrow 0$  dans le calcul de la réponse Raman, ce qui va simplifier considérablement l'expression 2.11. On obtient finalement :

$$Im(\chi_{\gamma\gamma}^0(\vec{q} = 0, \Omega)) = \pi \sum_{\vec{k}} \frac{2\Delta_{\vec{k}}^2 \gamma_{\vec{k}}^2}{E_{\vec{k}}^2} \tanh\left(\frac{E_{\vec{k}}}{2k_B T}\right) [\delta(\hbar\Omega - 2E_{\vec{k}}) - \delta(\hbar\Omega + 2E_{\vec{k}})] \tag{2.13}$$

Le terme correspondant à la première fonction  $\delta$  dans l'équation 2.13 correspond à un processus Stokes ( $\Omega > 0$ ), celui correspondant à la seconde à un processus Anti-Stokes. En se restreignant au processus Stokes, et supposant d'une part que la densité d'états proche du niveau de Fermi est lentement variable, et que l'on peut se restreindre à cette seule surface de Fermi<sup>6</sup> lors de la sommation sur l'ensemble des  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin, on peut appliquer la méthode proposée dans l'annexe de l'article de Klein et Dierker (1984) pour évaluer l'équation ci-dessus, et on arrive à :

$$\chi_{\gamma\gamma}''(\Omega) = \frac{2\pi N_F}{\hbar\Omega} \tanh\left(\frac{\hbar\Omega}{4k_B T}\right) Re \left\langle \frac{\gamma_{\vec{k}}^2 \Delta_{\vec{k}}^2}{\sqrt{\hbar\Omega^2 - 4\Delta_{\vec{k}}^2}} \right\rangle_{FS} \tag{2.14}$$

<sup>6</sup>ces excitations proches de  $\Omega_{\vec{k}} = 0$  sont formellement celles qui dominent dans l'équation 2.13

où  $N_F$  est la densité d'états au niveau de Fermi, et  $N_F \langle O(\vec{k}) \rangle_{FS} = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} O(\vec{k}) \delta(\Omega_{\vec{k}})$  moyenne l'opérateur  $O$  le long de la surface de Fermi. La réponse écrantée dans cette limite  $\vec{q} \rightarrow 0$  coïncide avec l'expression 2.10 que nous avons vue précédemment (encore une fois, cet écrantage ne sera efficace qu'en symétrie  $A_{1g}$ ).

### 2.2.2.1 Réponse d'un supraconducteur de symétrie $s$

Les réponses Raman dans les géométries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  obtenues pour un supraconducteur possédant un paramètre d'ordre  $\Delta_{\vec{k}} \equiv \Delta$  de symétrie  $s$  ont été représentées sur la figure 2.5-a). Nous voyons que cette réponse est indépendante du canal dans lequel elle est calculée, à l'intensité des vertex près (le calcul a été réalisé en utilisant la structure de bande 1.7, et l'approximation de la masse effective pour le calcul des vertex). Comme on peut intuitivement s'y attendre, l'ouverture du gap supprime tout type d'excitation électronique pour une énergie transférée inférieure à  $2\Delta$ , nécessaire à la brisure d'une paire de Cooper. C'est bien ce qui est observé expérimentalement, comme le montre la figure 2.5-b), mesurée sur le supraconducteur conventionnel  $Nb_3Sn$  (Einzel 1996).

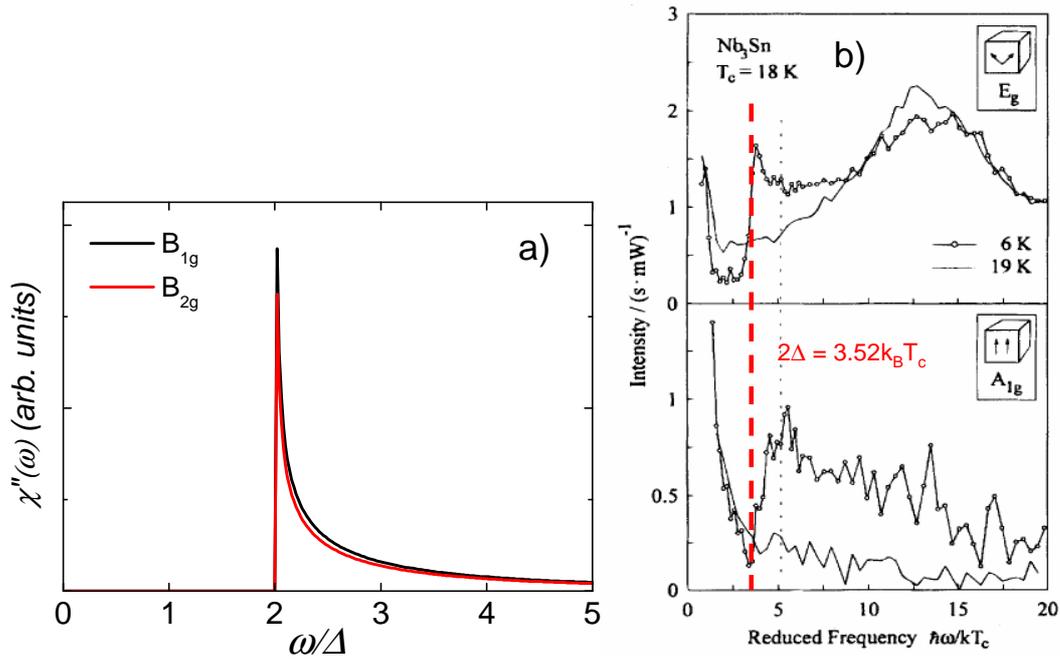


FIG. 2.5: a) réponse Raman pour un supraconducteur de type  $s$  b) réponse Raman mesurée sur le supraconducteur  $Nb_3Sn$  au dessus et en dessous de  $T_c = 18$  K (Einzel 1996).

### 2.2.2.2 Réponse d'un supraconducteur de symétrie $d_{x^2-y^2}$

De la même manière, nous avons représenté sur la figure 2.6 les réponses Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  obtenues pour un supraconducteur possédant un paramètre d'ordre  $\Delta_{\vec{k}} \equiv \Delta \cos(2\phi)$  de symétrie  $d$ . Les calculs ont ici été réalisés en utilisant l'équation 2.14 pour les courbes de la figure 2.6-a) (intégration de long de la surface de Fermi), et

l'équation 2.13 (intégration sur l'ensemble de la zone de Brillouin) pour la figure 2.6-b). Dans tous les cas, nous observons une divergence de la réponse en symétrie  $B_{1g}$  pour le déplacement Raman  $\omega = 2\Delta$ , qui correspond à l'amplitude maximale du gap supraconducteur, et une singularité plus faible à cette même énergie en symétrie  $B_{2g}$ . Les deux méthodes donnent des résultats similaires en ce qui concerne la dépendance en fonction du déplacement Raman de la réponse de basse énergie : nous obtenons dans une dépendance cubique de la réponse  $B_{1g}$  ( $\chi''_{B_{1g}}(\omega \rightarrow 0) \sim \omega^3$ ), et linéaire de la réponse  $B_{2g}$  ( $\chi''_{B_{2g}}(\omega \rightarrow 0) \sim \omega$ ). Nous verrons à la section suivante que ces prédictions théoriques, initialement dues à T. Devereaux (Devereaux 1994) sont parfaitement vérifiées dans les cuprates supraconducteurs, moyennant la prise en compte de l'effet du désordre. Avant d'aborder ce point plus en détails, nous remarquons que les réponses Raman obtenues par les 2 méthodes de calcul différent légèrement à plus haute énergie, surtout en symétrie  $B_{1g}$ , à plus haute énergie, du fait de la présence d'une singularité de Van-Hove à laquelle nous ne sommes sensibles que lors d'une intégration sur l'ensemble de la zone de Brillouin.

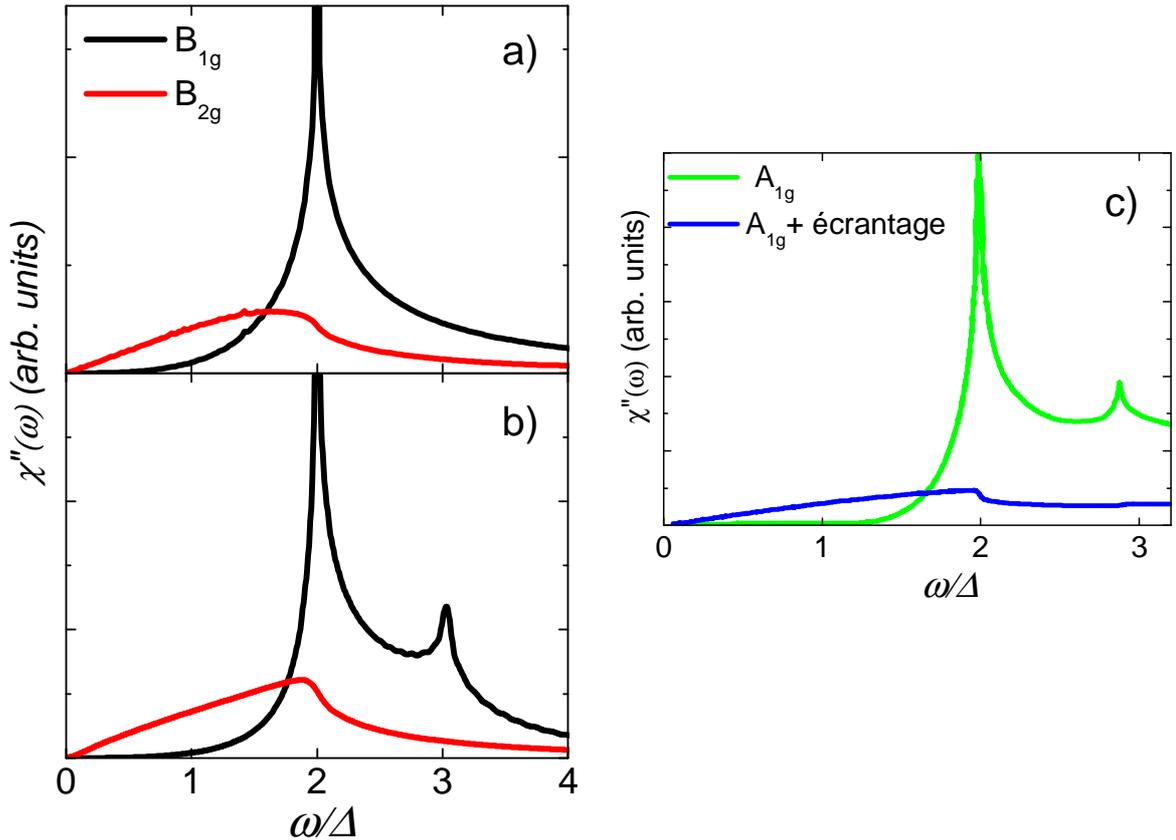


FIG. 2.6: a) Calcul des réponses Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  dans un supraconducteur de symétrie  $d$ , à l'aide de l'équation 2.14 (les vertex sont calculés à partir d'un développement de la surface de Fermi en harmoniques sphériques :  $\gamma_{B_{1g}} \propto \cos(2\phi)$  et  $\gamma_{B_{2g}} \propto \sin(2\phi)$ , ou  $\phi$ ) b) Même calcul réalisé à partir de l'équation 2.6 (les vertex sont calculés à partir de l'approximation de la masse effective et c) Calcul des réponses raman  $A_{1g}$  sans et avec prise en compte de l'écrantage (équation 2.10 à  $\vec{q} = 0$ ) dans un supraconducteur de symétrie  $d$ , toujours à partir de l'équation 2.6

La réponse  $A_{1g}$ , calculée elle aussi à l'aide de l'équation 2.13, avec ou sans prise en compte de l'écrantage dans la limite  $\vec{q} \rightarrow 0$ , est représentée sur la figure 2.13-c). Comme on peut le voir, la réponse nue est très similaire à celle calculée pour la symétrie  $B_{1g}$ , mais l'écrantage, indispensable comme nous l'avons vu dans cette symétrie, a un effet dramatique : il tue la divergence à  $2\Delta$  de la réponse, et la réponse totale obtenue devient extrêmement faible. Une légère singularité demeure à  $2\Delta$ . Il est important de noter que pour les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ , les détails de la forme du vertex ne modifient que sensiblement la réponse Raman : c'est essentiellement sa symétrie qui importe. Des calculs plus réalistes que ceux que nous avons présentés ici ont été réalisés par (Strohm et Cardona 1997), qui ont utilisé des vertex calculés *ab-initio* à partir de la structure de bande obtenue par DFT-LDA, et mènent à des conclusions similaires, que l'intégration soit faite le long de la surface de Fermi ou sur toute la zone de Brillouin. Dans le cas de la réponse  $A_{1g}$  cependant, on observe une forte dépendance de la position du pic écranté (pas de son intensité !) avec le choix détaillé de la forme du vertex (Devereaux 1996).

### 2.2.2.3 Effet des impuretés dans l'état supraconducteur

L'effet de substitutions d'impuretés dans les cuprates a très vite été envisagé comme test de la symétrie du paramètre d'ordre, notamment celui des impuretés non-magnétiques, nul sur la  $T_c$  d'un supraconducteur de type  $s$ , et non nul en cas de présence de noeuds dans le gap. Il a été très rapidement démontré la nature "unitaire" de la diffusion sur ces dernières impuretés, et leurs effets dramatiques sur la température critique et les propriétés de transport (Chien 1991). A l'instar de l'état métallique, l'effet de ces deux types d'impuretés, et plus généralement d'un potentiel diffuseur quelconque (lié par exemple aux inhomogénéités) sur la réponse Raman des cuprates a été traité théoriquement, essentiellement par T. Devereaux. Les effets de diffusion non-isotrope par une impureté non-magnétique sur un supraconducteur de symétrie  $s$  ont d'abord été pris en compte, et conduisent essentiellement à une diminution de l'amplitude du gap supraconducteur, et à un élargissement de la réponse Raman (Devereaux 1992), qui prend, comme dans l'état métallique, une forme Lorentzienne (coupée à basse énergie par le gap, voir figure 2.7). Devereaux a ensuite montré l'existence de comportements de la réponse Raman  $B_{1g}$  à basse énergie (Devereaux 1995), qualitativement différents en cas de substitution d'impuretés non-magnétiques dans un supraconducteur de symétrie  $s$  (apparition d'un gap isotrope fini) anisotrope et dans un supraconducteur de symétrie  $d$  (passage d'un comportement cubique à un comportement linéaire de la réponse Raman), suivant des études de l'effet de ces mêmes impuretés sur la densité d'état (Borkowski et Hirshfeld (1994) et Fehrenbacher et Norman (1994)). Par ailleurs, dans les deux cas on observe un élargissement de la réponse, ainsi qu'un fort amortissement de la divergence à  $2\Delta$  de la réponse  $B_{1g}$ .

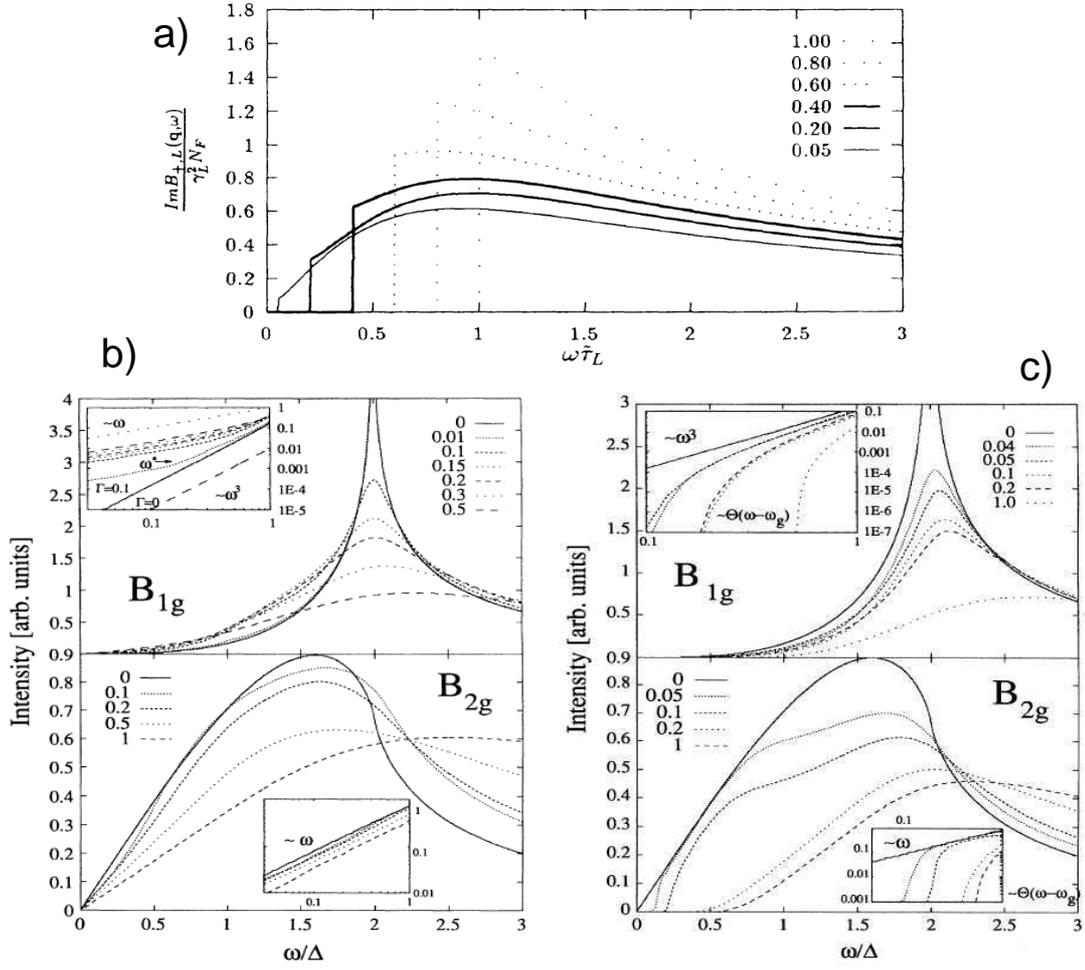


FIG. 2.7: a) Effet de la diffusion non isotrope des paires de Cooper sur une impureté non-magnétique dans un supraconducteur de type  $s$  (les fréquences sont renormalisées par le taux de diffusion effectif  $\tilde{\tau}_L$ , la légende correspond indique les valeurs de  $2\Delta(T=0)\tau_L$  pour les différentes concentrations d'impuretés). b) Effet d'un diffuseur unitaire sur les réponses Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  d'un supraconducteur de symétrie  $d$  et c) idem pour un supraconducteur de symétrie  $s$  anisotrope.

## 2.3 Le Raman dans les cuprates : état des lieux

Après avoir présenté les mécanismes de la diffusion Raman électronique (section 2.1), puis son application aux métaux et supraconducteurs (section 2.2.2), nous allons voir dans cette section ce que cette méthode expérimentale a apporté à la compréhension de la physique des cuprates. Si ses apports ont été importants pour la compréhension de ces systèmes, de nombreux points restent obscurs, et nous tâcherons (ou tenterons) dans les chapitres suivants, d'éclaircir à la lumière de nos résultats expérimentaux. La figure 2.8 présente un spectre de diffusion Raman typique mesuré sur un cuprate (il s'agit ici d'un cuprate non supraconducteur :  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ , mesuré par Y. Gallais en 2003). En plus des excitations électroniques auxquelles nous nous sommes intéressées, la diffusion Raman permet de mesurer certaines excitations magnétiques et vibrationnelles (phonons, en centre de zone ( $\vec{q} \sim 0$ ), et actifs en Raman<sup>7</sup>).

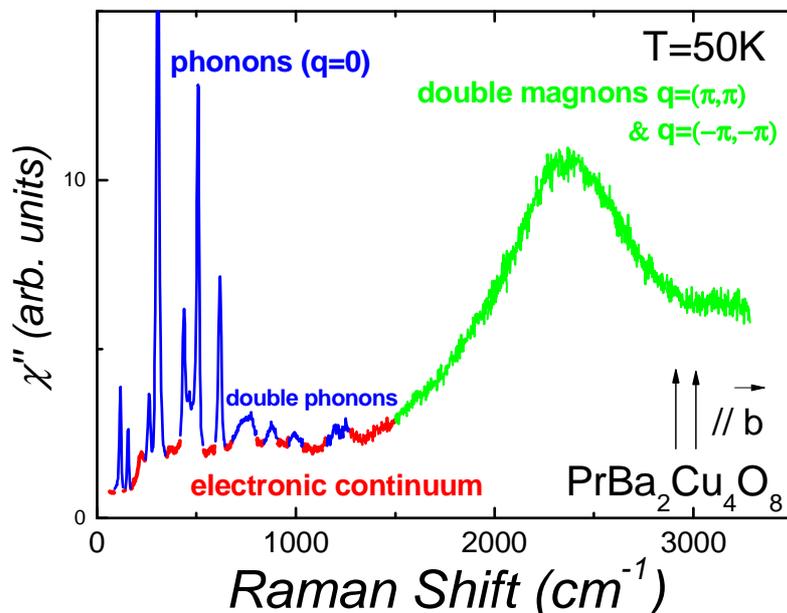


FIG. 2.8: Spectre Raman typique d'un cuprate.

### 2.3.1 L'isolant de Mott

La diffusion Raman électronique a été parmi les premières spectroscopies à permettre une estimation de la constante de couplage magnétique  $J$  des cuprates dans la phase antiferromagnétique (voir Lyons (1988), et Sugai (1988)). En effet on mesure dans cette phase en symétrie  $B_{1g}$  un pic très intense à haute énergie, et qui correspond à l'excitation de deux magnons de vecteurs d'onde  $\vec{Q}_{AF}$  et  $-\vec{Q}_{AF}$ , de sorte que le moment total transféré soit bien nul. L'énergie de ce pic vaut typiquement  $3J$ .

<sup>7</sup>Pour qu'un phonon soit actif en diffusion Raman, il faut qu'il ait les mêmes propriétés de symétrie que l'un des éléments du tenseur de polarisabilité électrique du cristal.

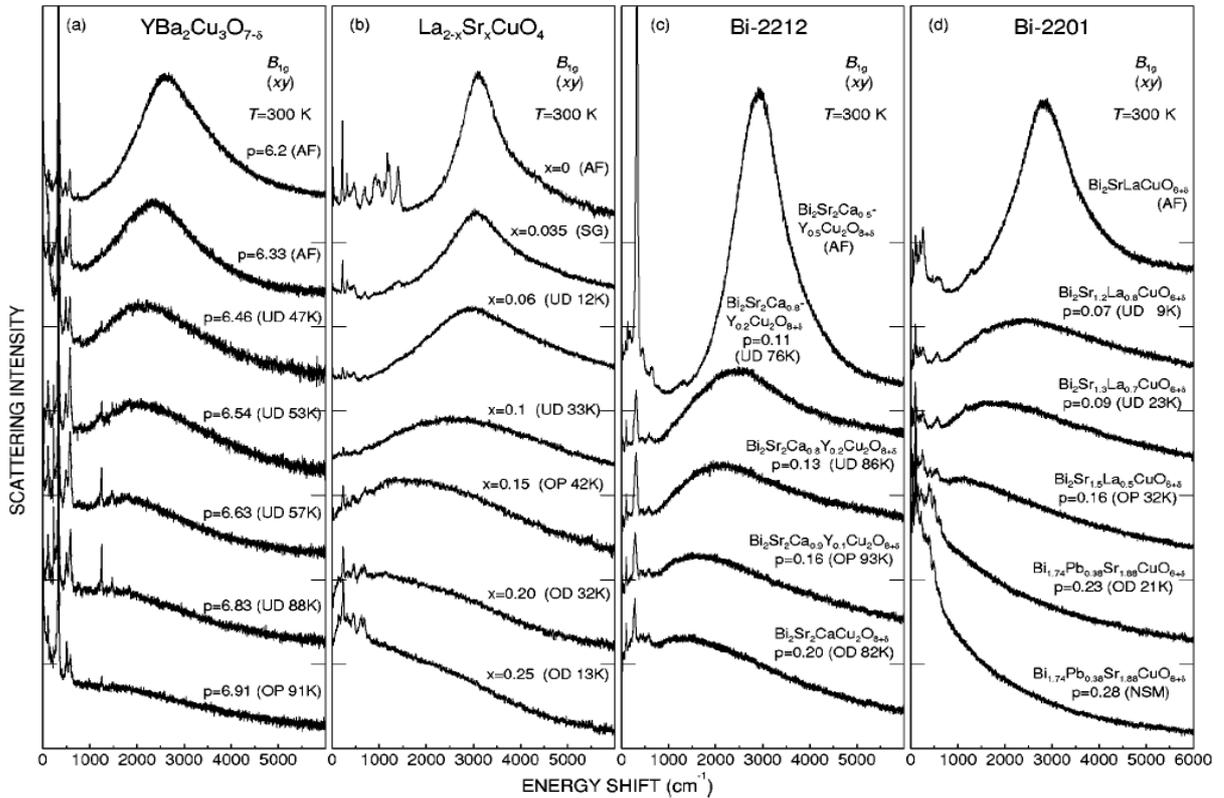


FIG. 2.9: Evolution avec le dopage du pic à 2 magnons dans quelques cuprates (Sugai 2003) : ce pic disparaît lorsque l'on passe de la phase isolante de Mott à la phase métallique en augmentant le dopage des plans  $\text{CuO}_2$ .

### 2.3.2 Etat normal et pseudogap

**Une diffusion Raman électronique étendue : le continuum électronique** Contrairement au cas métallique où l'on attend une coupure de la réponse Raman à une énergie de l'ordre de  $\vec{q} \cdot \vec{v}_F$  (cas d'électrons libres) ou une forme Lorentzienne amortie, tendant vers 0 à haute énergie (modèle de Drude), on observe dans les cuprates la présence d'un continuum électronique s'étendant jusqu'à des énergies supérieures à 1 eV (Bozovic 1987), et ce quelle que soit la symétrie. Bien entendu, une forte composante de ce continuum est liée à l'évolution en dopage du pic à 2 magnons dans la symétrie  $B_{1g}$  (voir la figure 2.9), mais sa présence dans les autres symétries lui confère une origine essentiellement électronique<sup>8</sup>. Microscopiquement il semble que l'origine de ce continuum soit intimement liée, du moins dans la partie sous-dopée du diagramme de phase, à la physique des isolants de Mott dopés, et plus particulièrement à la partie incohérente du spectre d'excitations électroniques (Shastry et Shraiman 1990). Notons que ce continuum fait partie des nombreuses propriétés "anormales" des cuprates, qui ont mené à la phénoménologie du liquide de Fermi marginal (Varma (1989) et

<sup>8</sup>Nous verrons qu'une contribution lumineuse parasite dépendant de la qualité de surface de nos échantillons peut se superposer à ce continuum.

figure 2.10). Il a finalement été récemment démontré que ce continuum pouvait être considéré, dans un métal anisotrope, comme une conséquence directe de la diffusion inélastique des quasiparticules par des fluctuations de spin (Einzel et Manske 2004).

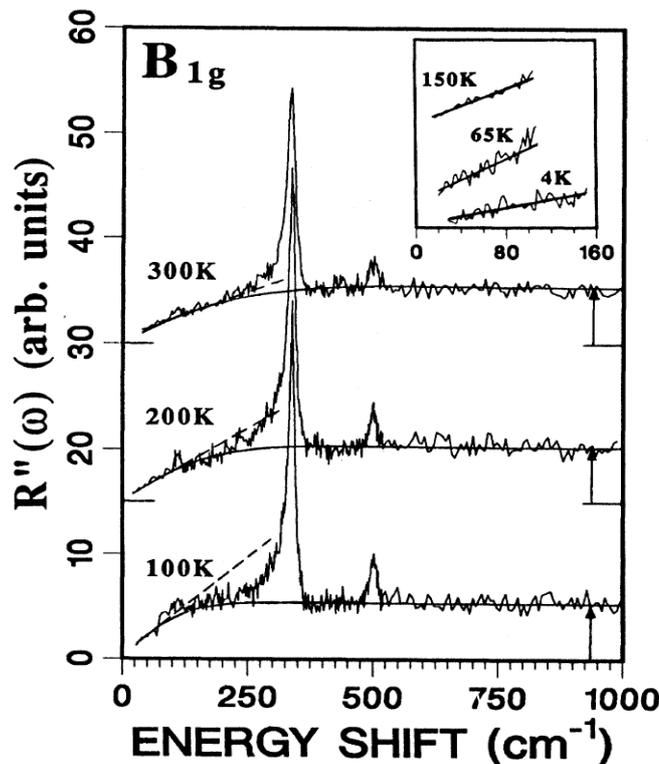


FIG. 2.10: Réponse Raman en symétrie  $B_{1g}$  du cuprate Y-123 au dopage optimal (Slakey 1991) à différentes températures dans l'état normal. L'ajustement est réalisé à l'aide d'un modèle de liquide de Fermi Marginal.

**Une dépendance en température du continuum atypique** Si l'intensité du continuum Raman est essentiellement indépendante de la température à haute énergie ( $\Omega > 800 \text{ cm}^{-1}$ ), des effets inattendus ont été mesurés à plus basse énergie.

À très basse énergie tout d'abord, l'inverse de la pente de la réponse Raman à fréquence nulle  $\Gamma_{\mu}^0(T) = [\partial\chi_{\mu}''/\partial\Omega]_{\Omega \rightarrow 0}^{-1}$  (voir partie C.2.3) permet de définir une résistivité Raman, associée respectivement aux directions  $(\pi, 0)(0, \pi)$  (symétrie  $B_{1g}$ ) ou  $(\pi, \pi)$  (symétrie  $B_{2g}$ ) de l'espace des phases. À fort dopage, les 2 résistivités  $\Gamma_{B_{1g}}^0(T)$  et  $\Gamma_{B_{2g}}^0(T)$  suivent la résistivité dc  $\rho(T)$  (figure 2.11, p = 0.23). En revanche, dans la phase sous-dopée, on observe une claire dichotomie dans la dynamique des quasiparticules aux noeuds et aux antinœuds :  $\Gamma_{B_{2g}}^0(T)$  continue à suivre  $\rho(T)$  (ce qui est bien naturel, le vertex associé au courant ayant la même symétrie que le vertex  $B_{2g}$  : autrement dit les propriétés de transport dans les cuprates sont contrôlées par les quasiparticules des directions  $(\pi, \pi)$  de l'espace réciproque). *A contrario*, on observe une augmentation de  $\Gamma_{B_{1g}}^0(T)$  avec la diminution du dopage, qui paraît cohérente avec l'apparition d'une localisation des porteurs de charge le long des directions  $(\pi, 0)$  et  $(0, \pi)$  (voir figure 2.11).

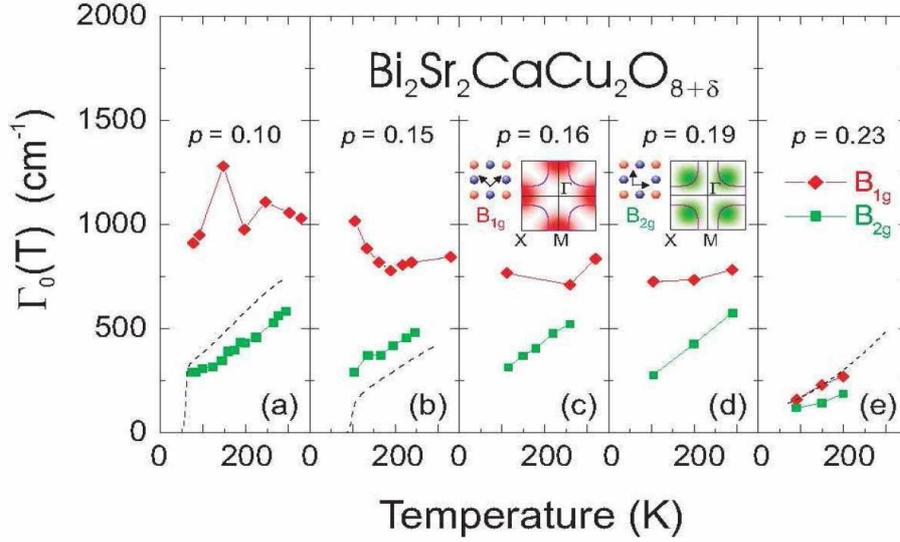


FIG. 2.11: Dépendance avec le dopage et la température des taux de diffusion dans les directions  $(\pi, \pi)$  (symétrie  $B_{2g}$ ) et  $(\pi, 0)$  et  $(0, \pi)$  ( $B_{1g}$ ) de l'espace réciproque, déterminés par l'analyse de la pente à basse énergie des réponses Raman  $B_{2g}$  et  $B_{1g}$  de l'état normal du cuprate Bi-2212. Les courbes en pointillés représentent la résistivité. A fort dopage ( $p = 0.23$ ) les taux de diffusion mesurés dans les 2 directions de l'espace réciproque suivent la courbe de résistivité. Lorsque l'on diminue le dopage, on constate que le taux de diffusion obtenu en symétrie  $B_{2g}$  conserve un comportement métallique en diminuant lorsque la température baisse, contrairement à celui associé à la réponse  $B_{1g}$ , qui augmente (Opel 2000).

Plus généralement, les réponses observées dans la phase surdopée ont un comportement métallique (augmentation de la conductivité et donc des réponses Raman à basse énergie à mesure que la température diminue). En revanche, dans la partie sous-dopée du diagramme de phase, on n'observe un tel comportement depuis la température ambiante que jusqu'à une température  $T^*$ , sous laquelle on observe un renversement de cette tendance. Le poids spectral des réponses Raman à basse énergie diminue lorsque l'on abaisse la température (Nemetschek (1997), Opel (2000), Gallais (2005)). Si cette perte de poids spectral a été initialement attribuée directement à l'ouverture du pseudogap, il convient aujourd'hui de nuancer ce propos. L'argument le plus fort en ce sens est qu'il s'agit d'un effet bien plus intense à faible dopage en symétrie  $B_{2g}$  qu'en symétrie  $B_{1g}$  (figure 2.12). Or c'est dans les régions anti-nodales que les effets de l'ouverture du pseudogap devraient être les plus forts, vu sa symétrie  $d$  (voir les récentes mesures du groupe de Campuzano (Kanigel 2006)). On n'observe au contraire rapidement plus aucune dépendance en température de la réponse  $B_{1g}$ , signature d'une transition métal-insolant non-conventionnelle (Venturini 2002<sub>a</sub>). La perte de poids spectral en symétrie  $B_{2g}$  est donc distincte du pseudogap, et peut simplement découler d'un fort couplage (augmentant avec le sous-dopage) entre les quasiparticules dans les directions  $(\pi, \pi)$  et un mode bosonique (vraisemblablement un phonon, de par sa dépendance en dopage et en température (Gallais 2006)).

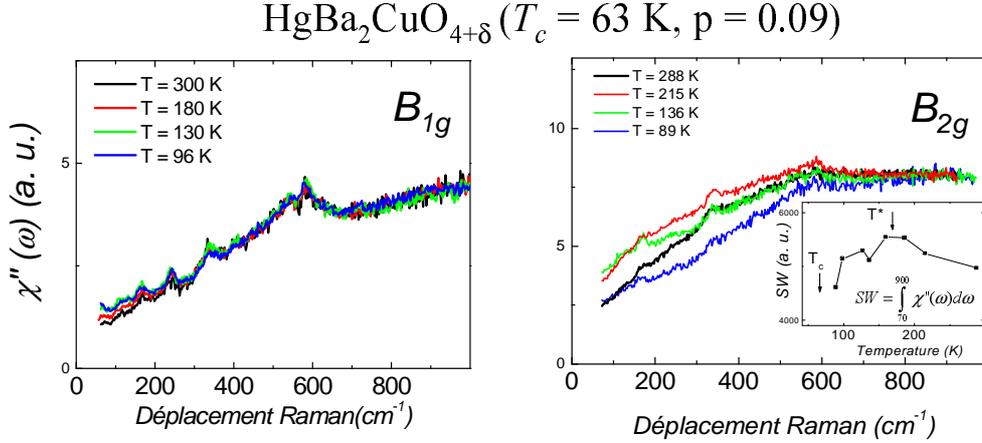


FIG. 2.12: Dépendance avec la température des réponses Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  du cuprate Hg-1201 sous-dopé ( $p = 0.09$ ). On observe un comportement métallique de la réponse Raman  $B_{2g}$  jusque  $T^*$ . Elle augmente à basse énergie, coïncident avec une diminution du taux de diffusion correspondant. Sous  $T^*$ , le poids spectral de cette réponse diminue pour les fréquences inférieures à  $800 \text{ cm}^{-1}$ . On n'observe en revanche plus aucune dépendance en température de la réponse  $B_{1g}$ .

**Ordre de charge ?** Les derniers résultats du groupe de R. Hackl ont principalement concerné la partie très sous-dopée du diagramme de phase du cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Venturini (2002<sub>b</sub>), Tassini (2005), Hackl (2006)).

Ils observent l'apparition à basse température d'une contribution de type Drude, à une fréquence caractéristique  $\Omega_c$  dépendant de la température, dans la réponse Raman de  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  en symétrie  $B_{1g}$  uniquement. Une réponse similaire est observée en symétrie  $B_{2g}$  dans  $\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CuO}_4$ , plus sous-dopé que le précédent (voir figure 2.13). Ces réponses ont été attribuées à des excitations collectives de charges en régime critique quantique, qui se manifestent sous la forme de stripes fluctuantes (voir aussi Caprara (2005)) orientés le long des axes CuO dans  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  et à  $45^\circ$  de ceux-ci dans  $\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CuO}_4$ <sup>9</sup>. Il faut en effet que les vecteurs de polarisation des champs électriques incidents et diffusés aient une projection non nulle sur le vecteur de modulation  $\vec{q}$  d'un tel ordre de charge pour être actif en Raman<sup>10</sup> (voir figure 2.13). Des résultats similaires ont été obtenus sur  $\text{Y}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  ( $p \sim 0.02$ ) (voir les données de R. Hackl dans Caprara (2005)).

<sup>9</sup>Un tel effet de réorientation des stripes a par ailleurs été observé par diffusion de neutrons pour  $x = 0.055$  dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Fujita 2002)

<sup>10</sup>En fait, un ordre de charge avec un vecteur de modulation  $\vec{q}$  fini n'est pas directement sondable par une méthode optique ( $\vec{q} \sim 0$ ), mais deux excitations de moments opposés  $+\vec{q}_c$  et  $-\vec{q}_c$  peuvent l'être, comme dans le cas du double magnon décrit précédemment

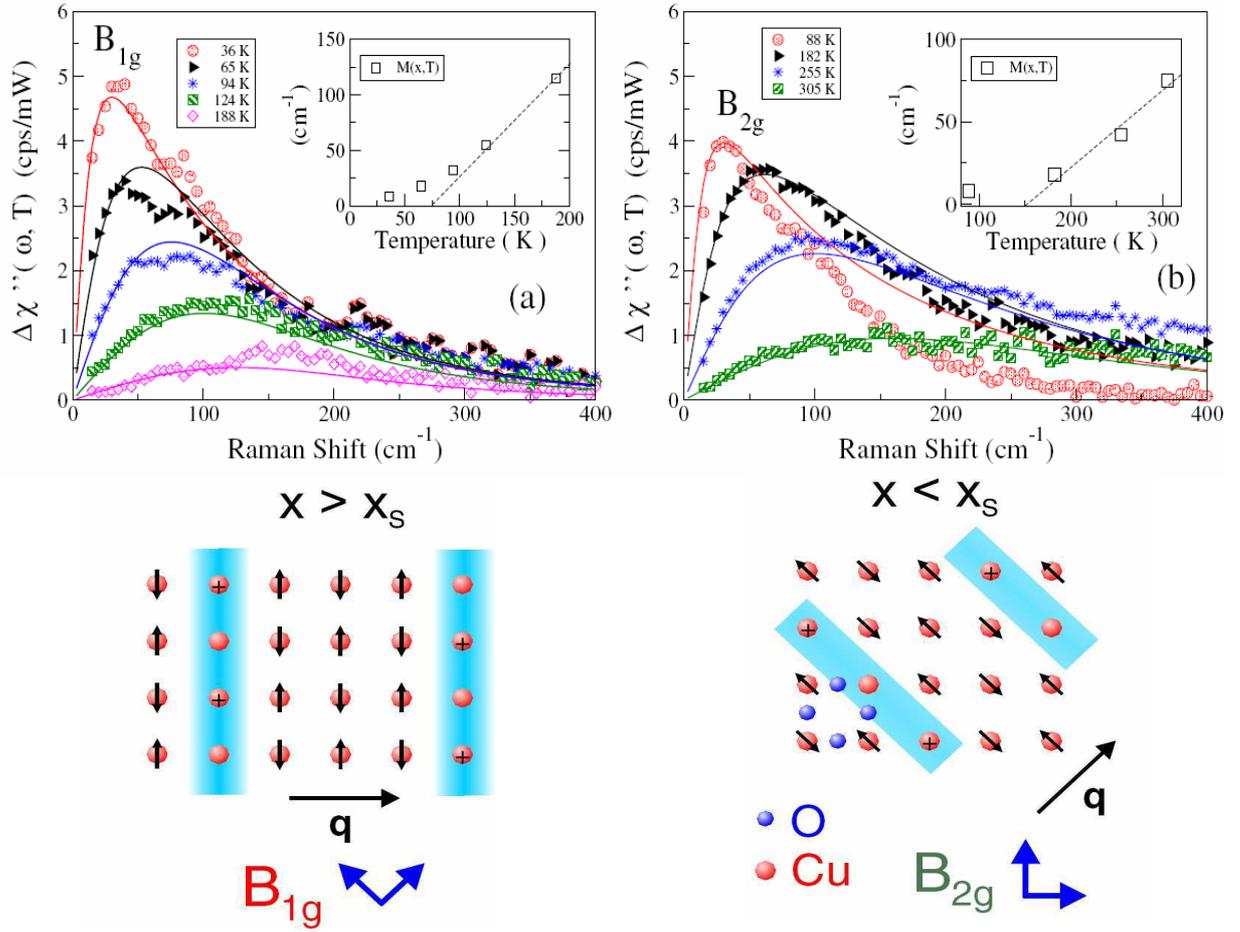


FIG. 2.13: a) Pic de conductivité de type Drude observé à basse énergie dans la réponse Raman en symétrie  $B_{1g}$  du cuprate sous-dopé  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ , à différentes températures et b) la même chose en symétrie  $B_{2g}$  dans  $\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CuO}_4$ . Les ajustements correspondent à la réponse Raman calculée par le groupe de M. Grilli (Caprara 2005). En dessous de chaque jeu de spectre est représentée, dans l'espace réel, la modulation de charges correspondante (Tassini 2005).

### 2.3.3 L'état supraconducteur

#### 2.3.3.1 Les réponses Raman dans les géométries $B_{1g}$ et $B_{2g}$

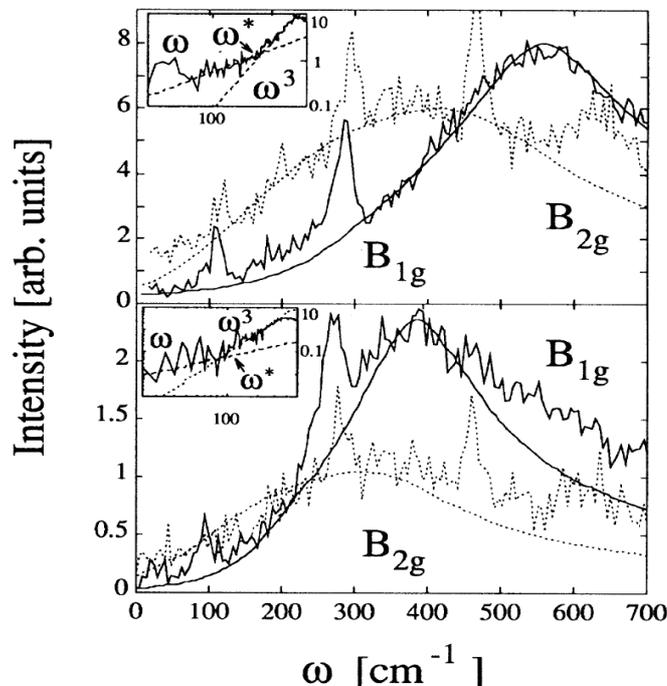


FIG. 2.14: Réponse Raman de l'état supraconducteur du cuprate  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  pour deux dopages différents dans les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ . Les lignes solides sont des ajustements obtenus à l'aide de la réponse Raman d'un supraconducteur BCS  $d$ -wave, élargi par la diffusion sur des impuretés (Devereaux 1995).

**Dopage optimal** Lors du passage de l'état normal à l'état supraconducteur dans un cuprate optimalement dopé, on observe systématiquement une forte renormalisation de l'intensité du continuum électronique à basse énergie, cohérente avec l'ouverture d'un gap. Cependant, contrairement au cas des supraconducteurs conventionnels dans lesquels plus aucune excitation d'énergie inférieure à celle du gap n'est permise, la réponse Raman à basse énergie des cuprates dans l'état supraconducteur augmente continûment. Ajoutons à ceci la forte dépendance de la renormalisation du continuum avec le choix des polarisations incidentes, et l'idée d'un gap anisotrope, voire même la présence de noeuds dans le gap ont rapidement été envisagées (Cooper (1988), Hackl (1988), Monien et Zawadowski (1989)). Nous avons vu dans la partie 2.2.2.2 que les travaux de T. Devereaux avaient prédit qu'un comportement en lois de puissance gouvernait la partie basse fréquence des réponses Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  d'un supraconducteur de symétrie  $d$  (Devereaux 1994). Ces lois de puissance, combinées à l'effet de la diffusion sur les nombreuses inhomogénéités des cuprates, permettent d'obtenir un ajustement raisonnable<sup>11</sup>, à basse énergie, des réponses  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  dans l'état supraconducteur (voir

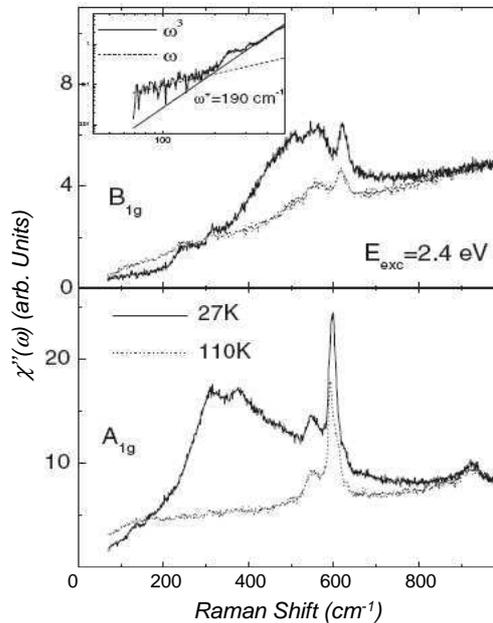
<sup>11</sup>On notera le passage, à basse fréquence en symétrie  $B_{1g}$ , d'une dépendance linéaire à une dépendance cubique de la réponse Raman.

plus loin pour le cas de la réponse  $A_{1g}$ ). Ces réponses sont ainsi pleinement compatibles avec la symétrie  $d$  du gap supraconducteur, en accord avec les mesures de longueur de pénétration ou d'ARPES déjà réalisées à l'époque (voir section 1.2.4). Pour reproduire le continuum électronique à plus haute énergie, il est nécessaire d'ajouter dans le calcul de la réponse Raman une self-energy phénoménologique de type Liquide de Fermi Marginal ( $\Sigma''(\Omega) \propto \sqrt{\Omega^2 + AT^2}$ ) (Varma 1989).

D'abord réalisées sur les systèmes  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ <sup>12</sup> optimalement dopés, les mesures Raman compatibles avec une symétrie  $d$  du paramètre d'ordre se sont rapidement étendues aux cuprates  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Chen 1994),  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$  (Kang 1996),  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Kang 1997),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (Limonov 2002),  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (Hoffmann 1994),  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Gallais 2004),  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  (Sacuto 1997) et  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (Sacuto 1998)<sup>13</sup>. Les valeurs de l'amplitude maximale  $2\Delta$  du gap extraites de ces mesures ont été reportées dans le tableau 2.16 ci-dessous, et conformément aux données d'ARPES ou de STM présentées dans la section 1.2.4, ces valeurs sont situées aux alentours de  $7-9k_B T_c$  pour le dopage optimal.

### 2.3.3.2 La réponse Raman en symétrie $A_{1g}$

Si les réponses des régions nodales ( $B_{2g}$ ) et anti-nodales ( $B_{1g}$ ) semblent effectivement compatibles avec un paramètre d'ordre supraconducteur de symétrie  $d$ , un problème se pose avec la réponse  $A_{1g}$  des cuprates dans leur état supraconducteur.



**FIG. 2.15:** Réponses Raman  $B_{1g}$  et  $A_{1g}$  de l'état supraconducteur du cuprate Hg-1201 optimalement dopé - adapté de Gallais (2004).

<sup>12</sup>En réalité les mesures sur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ne sont pas pleinement compatibles avec une symétrie  $d$ , mais plutôt avec une symétrie  $d+s$ , du fait d'une légère distorsion orthorhombique.

<sup>13</sup>Contrairement à ce que l'on peut parfois lire, il n'existe aucune donnée montrant de façon convaincante le gap supraconducteur en diffusion Raman dans le cuprate Bi-2201.

En effet, alors que la théorie prévoit (voir figure 2.6-c), principalement du fait de l'écrantage coulombien, une réponse  $A_{1g}$  relativement faible possédant une singularité autour de la valeur  $2\Delta$  mesurée en symétrie  $B_{1g}$ , on mesure souvent une réponse beaucoup plus intense que la réponse  $B_{1g}$  (figure 2.15). Par ailleurs son énergie  $\omega_{A_{1g}}$  est inférieure à celle du pic des paires brisées  $2\Delta$ , comme le montre le tableau 2.16. On mesure en général le maximum de la réponse  $A_{1g}$  à une énergie proche de  $5-6k_B T_c$ .

Cuprate	$T_c^{max}$	$2\Delta_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c}$	$\omega_{A_{1g}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\frac{\omega_{A_{1g}}}{k_B T_c}$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	93 K	560 $\text{cm}^{-1}$	8.6	330 $\text{cm}^{-1}$	5.0
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	93 K	560 $\text{cm}^{-1}$	8.6	350 $\text{cm}^{-1}$	5.4
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$	109 K	580 $\text{cm}^{-1}$	7.7	-*	-
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	37 K	200 $\text{cm}^{-1}$	7.8	130 $\text{cm}^{-1}$	5.1
$\text{TlBa}_2\text{CuO}_{6+x}$	90 K	470 $\text{cm}^{-1}$	8.0	320 $\text{cm}^{-1}$	5.4
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	102 K	720 $\text{cm}^{-1}$	10.2	430 $\text{cm}^{-1}$	6.1
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	95 K	510 $\text{cm}^{-1}$	7.9	330 $\text{cm}^{-1}$	5.1
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$	126 K	800 $\text{cm}^{-1}$	9.1	530 $\text{cm}^{-1}$	6
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$	128 K	780 $\text{cm}^{-1}$	8.9	500 $\text{cm}^{-1}$	5.7

**FIG. 2.16:** Valeurs en  $\text{cm}^{-1}$ , puis rapportées à la  $T_c$ , de la fréquence du maximum des réponses électroniques en symétrie  $B_{1g}$  et  $A_{1g}$  pour différents cuprates. Les références d'où sont tirées ces valeurs sont citées dans le texte ci-dessus. Pour chacune de ces mesures, la barre d'erreur est typiquement de  $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . \*Il y a trop de phonons superposés au continuum électronique dans Bi-2223 pour pouvoir déterminer avec une précision suffisante la valeur de  $\omega_{A_{1g}}$  (Limonov 2002).

### 2.3.3.3 Evolution des propriétés avec le dopage

On trouve dans la littérature quelques exemples de l'évolution des réponses Raman  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  avec le dopage. En ce qui concerne la réponse  $B_{1g}$ , une disparition très rapide de toute renormalisation est observée avec le sous-dopage. Selon les auteurs, la réponse  $B_{1g}$  de l'état supraconducteur des cuprates suit l'évolution du gap supraconducteur vu en ARPES ou STM (Sugai 2003), ou bien sature à 75 meV (Blumberg (1997) et (2000)). Dans tous les cas, il s'agit de réponses extrêmement faibles et élargies, dont l'analyse reste très délicate. Du côté surdopé, on a au contraire un renforcement de la renormalisation du pic  $B_{1g}$ , qui devient extrêmement intense et dont l'énergie diminue, conformément aux observations d'ARPES et de spectroscopie tunnel. La réponse  $B_{2g}$  dans l'état supraconducteur est extrêmement sensible au désordre (Gallais 2005), et devient très faible dans les échantillons dans lesquels le sous-dopage désordonne les échantillons.

Encore une fois l'analyse de ces données est controversée. Certains auteurs voient cette réponse  $B_{2g}$  augmenter lorsque le dopage diminue (Kendziora et Rosenberg 1995). D'autres, et notamment sur des échantillons tels que  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  qui ont tendance à s'ordonner lorsqu'on les sous-dope (Gallais (2003) and (2005)), observent clairement une diminution de l'énergie caractéristique de la réponse  $B_{2g}$  lorsque le dopage diminue.

Dans tous les cas, la disparition trop rapide du pic  $B_{1g}$  ne permet pas de conclure quand à l'évolution parallèle ou contraire des réponses supraconductrices en symétrie  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ .

Finalement, il existe très peu de mesures de l'évolution en fonction du dopage de la réponse électronique en symétrie  $A_{1g}$ . Celles-ci ont été réalisées par le groupe de G. Blumberg dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Liu 1999), cuprate dans lequel l'analyse de cette réponse est encore une fois compliquée du fait de sa faible intensité, mais surtout par le nombre important de phonons actifs dans cette symétrie.

#### 2.3.3.4 Effet des impuretés

Un problème très intéressant est l'effet d'impuretés magnétiques ou non-magnétiques sur les réponses Raman en symétries  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  des cuprates dans leur état supraconducteur. Il n'existe pas vraiment de données convaincantes sur l'effet de ces impuretés sur la réponse  $B_{2g}$ . Y. Gallais a mesuré cette réponse en présence d'impuretés magnétiques, et suggère sa disparition. De plus amples investigations sont cependant clairement nécessaires vu la faible intensité de la réponse  $B_{2g}$  dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  pur et le non moins faible rapport signal-sur-bruit dont il disposait alors pour faire ses mesures (Gallais 2003). Du point de vue théorique, nous avons vu que la théorie prévoyait l'existence d'une fréquence  $\omega^*$  sous laquelle on observe un comportement linéaire de la réponse de l'état supraconducteur possédant un paramètre d'ordre de symétrie  $d$  avant de retrouver, pour  $\omega > \omega^*$ , la loi cubique attendue. Ceci a pu être validé expérimentalement (voir section 2.3.3.1) dans des échantillons dans lesquels la diffusion des paires de Cooper était plus liée à la présence de désordre et d'inhomogénéités qu'à la des impuretés substituées de manière contrôlée. Dans ce dernier cadre, Y. Gallais a pu montrer, à l'aide de substitution par des impuretés magnétiques (Ni) dans Y-123, la différence de comportement des réponses  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  : tandis que l'énergie caractéristique  $\omega_{A_{1g}}$  de la première suit  $5k_B T_c$ , l'énergie  $2\Delta$  de la seconde reste, de manière tout à fait contre-intuitive<sup>14</sup>, constante. Enfin, les effets d'impuretés non-magnétiques comme le Zn restent largement controversés, surtout en ce qui concerne leur effet sur la réponse  $B_{1g}$ . Tandis que certains auteurs suggèrent que l'énergie  $2\Delta$  suit la  $T_c$  dans le cas de substitution par des impuretés Zn (Limonov 2001), d'autres au contraire le voient disparaître, interprétant ceci comme une évidence que lors de substitution de Zn,  $2\Delta \rightarrow 0$  (Martinho 2004). Ces derniers prétendent finalement que comme dans le cas des substitutions au Ni,  $\omega_{A_{1g}}$  suit  $T_c$  lors de l'introduction d'impuretés non-magnétiques dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ .

---

<sup>14</sup>On attendrait en effet que l'amplitude  $2\Delta$  du gap supraconducteur suive la  $T_c$ .

## 2.4 Objectifs de la thèse : Méthodologie et choix des échantillons

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, la diffusion Raman électronique est un outil puissant qui permet de sonder la dynamique des charges dans différentes régions de l'espace réciproque. L'évolution de cette dynamique dans l'état normal, avec le dopage, a fait l'objet de nombreuses investigations, et a permis de mettre en évidence une claire différenciation entre le comportement des quasiparticules des régions nodales et celles des régions anti-nodales de la surface de Fermi. Pour autant, il existe peu d'études systématiques de l'évolution avec le dopage de la réponse Raman dans l'état supraconducteur pour chacune des symétries  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  et les données existantes conduisent à des résultats contradictoires. La situation est la même en ce qui concerne l'effet des impuretés. Afin de répondre à la question de savoir si le condensat supraconducteur des cuprates peut être décrit par un modèle BCS de symétrie  $d$ , je me propose de réaliser ces études. Le problème majeur auquel est confronté le ramaniste désirent étudier les cuprates est la présence dans les composés les plus étudiés, comme Bi-2212, de nombreux phonons qui d'une part masquent le continuum électronique, et d'autre part le déforment en s'y couplant. Ce problème a été contourné en utilisant un système peu étudié par diffusion Raman :  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Hg-1201), qui outre le fait qu'il possède peu de phonons actifs en Raman, a le bon goût d'être purement tétraogonal et de n'avoir qu'un seul plan  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire. Ce sont les mesures en fonction du dopage qui m'ont permis de mettre en évidence l'existence de deux échelles d'énergies dans l'état supraconducteur, associées respectivement aux régions anti-nodales et nodales de l'espace réciproque. Il n'est en revanche pas très adapté en ce qui concerne les substitutions du Cu des plans  $\text{CuO}_2$  par des impuretés de manière contrôlée, du fait de la difficile synthèse de ses monocristaux. C'est donc le cuprate  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y-123) que j'utiliserai pour étudier l'effet des impuretés, qu'elles soient magnétiques ou non, sur les deux échelles d'énergie de l'état supraconducteur mises en évidence dans Hg-1201. Le dernier chapitre sera uniquement consacré à la réponse  $A_{1g}$ , et aux effets du dopage et des impuretés sur cette dernière, qui nous permettront d'en discuter l'origine.

# Chapitre 3

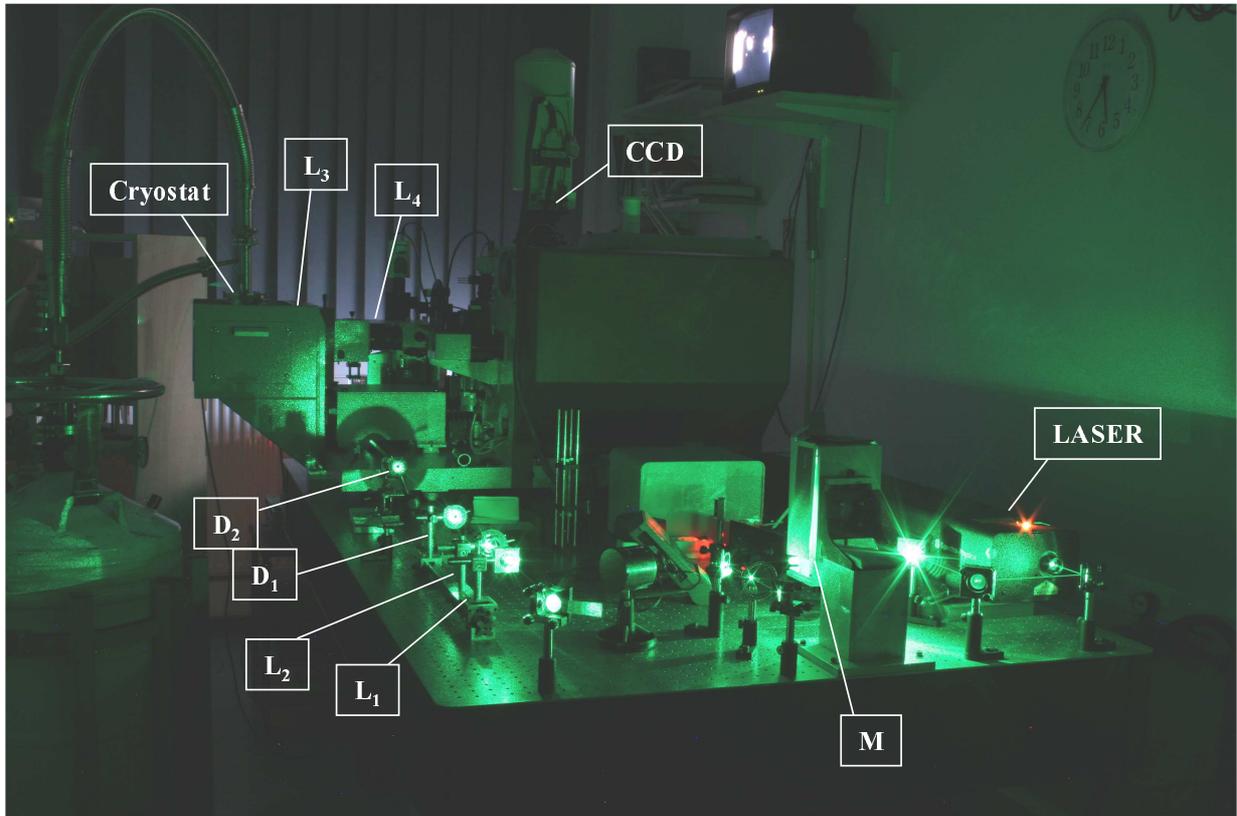
## Diffusion Raman électronique : mise en oeuvre expérimentale

*Après avoir décrit la problématique et les questions ouvertes dans la physique des cuprates, ainsi que les principes de bases de la diffusion Raman électronique, nous abordons dans cette partie la description du dispositif expérimental mis en oeuvre pour mener à bien notre étude. Dans une première section nous décrirons l'expérience de diffusion Raman en accompagnant les photons de la source (le laser) au détecteur (la caméra CCD), avant de détailler, dans une seconde section l'ensemble des conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placés pour effectuer nos mesures.*

### 3.1 Dispositif expérimental

#### 3.1.1 L'enjeu expérimental

Notre objectif est d'étudier les excitations électroniques de basse énergie par diffusion inélastique de la lumière dans les cuprates supraconducteurs. Afin d'y parvenir, nous avons dû mesurer un signal très faible (le signal Raman issu des excitations électroniques) en nous approchant le plus possible de l'énergie de la lumière diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh), qui elle, est très intense (6 à 8 ordres de grandeurs plus intense que le signal Raman qui nous intéresse!). Un dispositif permettant une réjection maximale de la diffusion Rayleigh a donc été nécessaire. L'ensemble de notre dispositif expérimental est représenté sur la figure 3.1. De leur émission par le laser jusqu'à leur détection par la caméra CCD, les photons auront parcouru près de 15 m. Nous nous attacherons dans la suite à détailler les différents éléments qu'ils rencontrent durant ce parcours.



M : Monochromateur (Prismes ou filtres interférentiels)  
 L<sub>1</sub> : lentille f = 40 mm  
 L<sub>2</sub> : lentille f = 80 mm } Expenseur de faisceau  
 L<sub>3</sub> : lentille f = 100 mm  
 L<sub>4</sub> : lentille achromatique de collection, f = 60 mm  
 L<sub>5</sub> : lentille achromatique de collection, f = 260 mm  
 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> : Diaphragmes  
 P : Polariseur  
 A : Analyseur

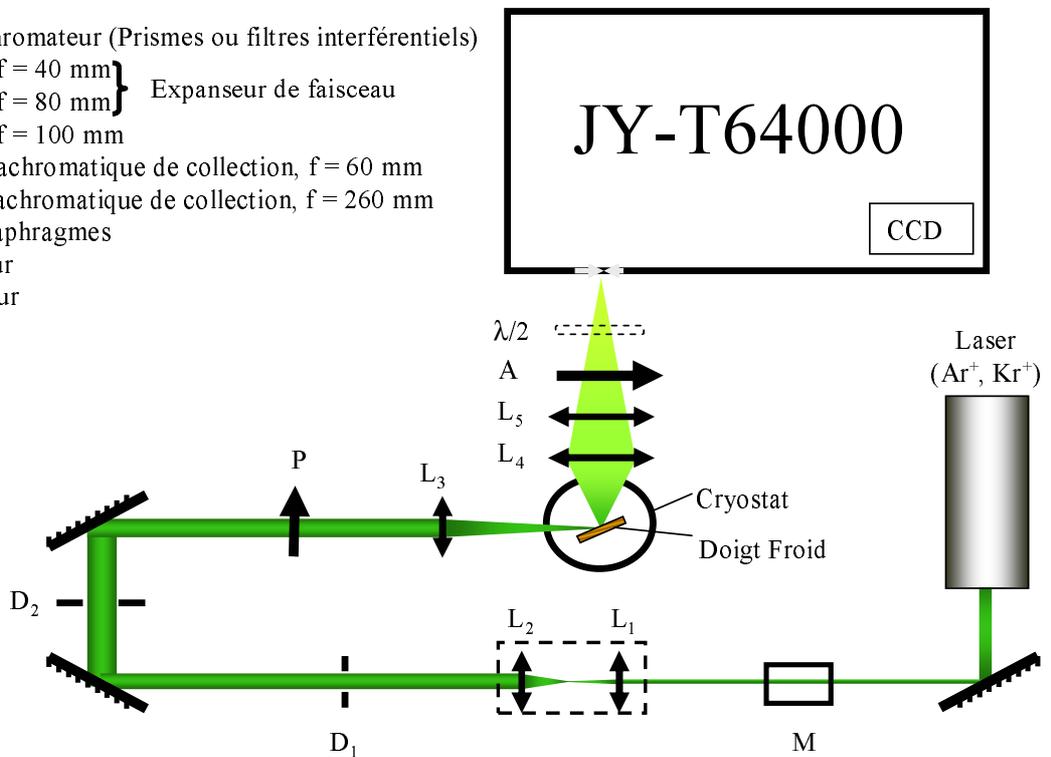


FIG. 3.1: Photo et représentation schématique de notre dispositif expérimental

### 3.1.2 Chemin optique : de la source à l'échantillon

Le chemin optique que nous décrivons ici est représenté schématiquement sur la partie basse de la figure 3.1. Nous utilisons comme source un laser Spectra Physics ( $Ar^+$ ,  $Kr^+$ ) qui possède de nombreuses raies dans le visible. Les mesures présentées dans la suite de ce mémoire ont toutes été réalisées à partir des raies bleue ( $\lambda_I = 488$  nm) et verte ( $\lambda_I = 514,52$  nm) de l'argon, et jaune ( $\lambda_I = 568$  nm) et rouge ( $\lambda_I = 647.1$  nm) du krypton. Les éventuelles raies parasites du plasma sont éliminées lors du passage du faisceau dans un monochromateur à prismes Spectrolab SL-LS (M). Avant d'être guidé vers une lentille de focalisation par un jeu de miroirs et de diaphragmes, le faisceau est élargi par un système conjugué de deux lentilles de focales 40 et 80 mm ( $L_1$  et  $L_2$ ). A la sortie de ce dispositif nous disposons d'un faisceau parallèle de 5 mm de diamètre. Cette étape est indispensable pour assurer une bonne focalisation de la lumière incidente sur l'échantillon<sup>1</sup> puisque la largeur du faisceau focalisé  $\varpi$  est inversement proportionnelle au diamètre  $d$  du faisceau incident :  $\varpi = \frac{\lambda f}{d}$ . Dans notre cas, la lentille ( $L_3$ ) qui assure cette focalisation, après que le faisceau ait été polarisé verticalement par un polariseur (P), est achromatique de focale  $f = 100$  mm.

### 3.1.3 Détection et analyse de la lumière diffusée par l'échantillon

La lumière diffusée par l'échantillon est collectée par un objectif composé de deux lentilles achromatiques de focales 60 et 260 mm ( $L_4$  et  $L_5$ ) avant d'être analysée au moyen d'un second polariseur (A). L'efficacité des réseaux, et donc de l'ensemble du dispositif, étant maximale lorsque la lumière pénètre polarisée verticalement dans le spectromètre, nous devons ajouter une lame demi-onde ( $\frac{\lambda}{2}$ ) quand nous travaillons en polarisations croisées (*i.e.* lorsque nous polarisons horizontalement la lumière diffusée, la lumière incidente étant toujours polarisée verticalement). Cette lame réduit l'intensité d'un facteur 1.2 dont il faudra tenir compte lorsque nous souhaiterons comparer les intensités des spectres obtenus en polarisations croisées avec ceux obtenus en polarisations parallèles voir section 3.3.2.2.

Au cours de cette thèse nous avons exclusivement utilisé le spectromètre Jobin-Yvon T-64000 (JY-T64000) dans sa configuration dite "triple-soustractif" (un étage prémonochromateur constitué de deux monochromateurs et un étage spectromètre), l'unique configuration qui permette d'obtenir simultanément une bonne réjection de la raie élastique et une large gamme spectrale. Les figures 3.2 (a) et (b) donnent une bonne idée du principe de fonctionnement du spectromètre en mode triple-soustractif que nous détaillons dans la suite. L'ensemble est composé de 3 réseaux holographiques ( $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ ), utilisés en configuration Czerny-Turner (un miroir sphérique concave de focale 640 mm collecte la lumière à analyser, et une fois diffractée, cette lumière est recollectée par un miroir similaire).

<sup>1</sup>Ce dernier est placé sur le doigt froid d'un cryostat dont nous détaillerons le fonctionnement un peu plus loin.

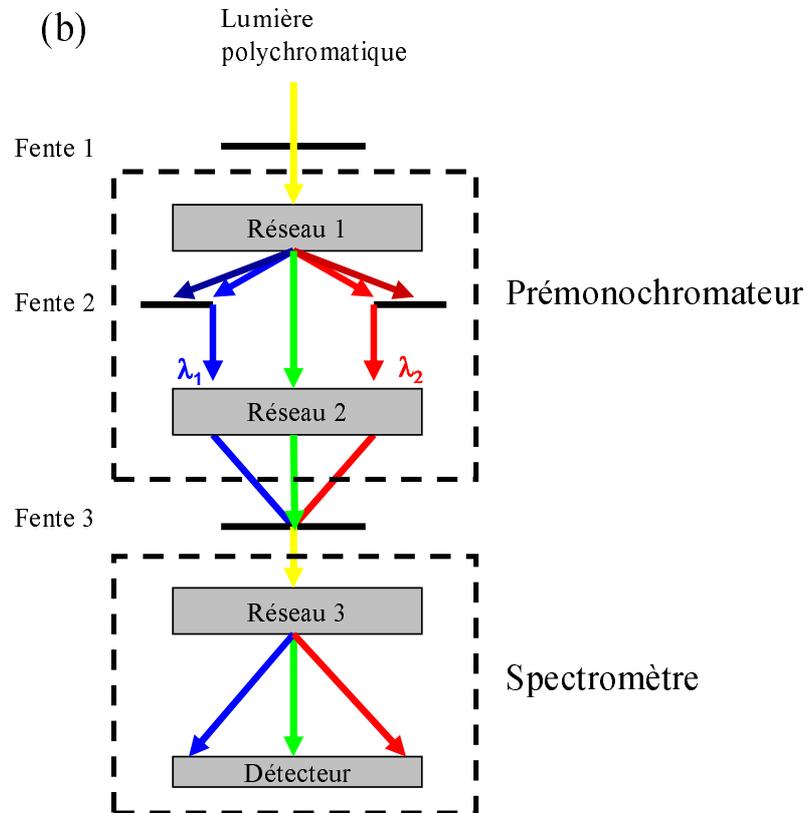
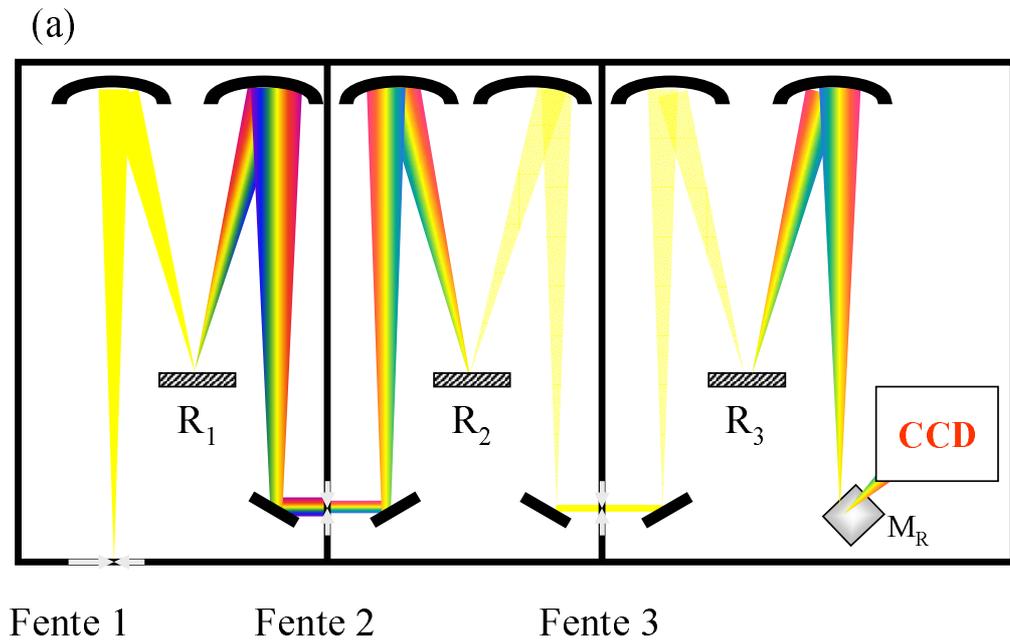


FIG. 3.2: (a) Mode triple-soustractif du JY-T64000 (b) schéma de principe du mode triple-soustractif (c) Courbe de réponse du JY-T64000

### 3.1.3.1 Prémonochromateur

Le faisceau diffusé par l'échantillon pénètre dans le spectromètre, convenablement polarisé, par la fente 1. La première étape consiste à diffracter cette lumière à l'aide du réseau  $R_1$  (1800 traits/mm) et de transmettre la lumière ainsi dispersée au travers de la fente 2. Celle-ci ne laisse passer que les photons de longueur d'onde comprise entre deux valeurs  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . C'est un réglage du prémonochromateur qui permet de déterminer la valeur médiane  $\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$  de nos spectres, tandis que la gamme spectrale à laquelle nous avons accès  $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ , est déterminée par l'ouverture de la fente 2. Plus l'ouverture de cette fente sera importante, plus la gamme spectrale accessible sera importante : pour une longueur d'onde excitatrice  $\lambda_I = 514.52$  nm et cette fente ouverte à 50 mm, on obtient typiquement une gamme spectrale de  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . Dans une deuxième étape, le faisceau est recomposé par le réseau  $R_2$  (1800 traits/mm) et transmis à l'étage spectromètre par la fente 3. Il convient de noter ici que cette gamme spectrale va évidemment varier avec la longueur d'onde de la lumière excitatrice, et qu'obtenir un spectre sur  $1000 \text{ cm}^{-1}$  peut nécessiter deux mesures. Ce point sera détaillé dans la partie 3.3.1.3.

### 3.1.3.2 Spectromètre

Le faisceau est finalement diffracté par le réseau  $R_3$ , via un miroir de renvoi  $M_R$ , sur le détecteur, une caméra CCD (2048×512 Cryogenic Back Illuminated CCD Detector) possédant un excellent rendement quantique dans le visible (proche de 95% à 500 nm). Pour augmenter le flux de photons sur le détecteur, et donc le rapport signal sur bruit pour un temps de mesure donné, on utilise un réseau de diffraction moins dispersif (600 traits/mm) que les deux précédents. Malgré cela, le signal mesuré reste extrêmement faible, aussi avons nous choisi d'effectuer un "binning" des pixels de la CCD, c'est-à-dire de moyenniser le signal obtenu par 2 pixels adjacents. Ces manipulations s'accompagnent inévitablement d'une perte de résolution qui reste cependant raisonnable à la vue de la largeur typique des signaux que nous mesurons. En diffusion Raman électronique, nous nous intéressons en effet au continuum électronique et aux larges excitations dont il est le siège (quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  au minimum) plutôt qu'aux phonons (quelques  $\text{cm}^{-1}$ ). Notre résolution expérimentale dans ces conditions est typiquement inférieure à  $10 \text{ cm}^{-1}$  (1 meV).

### 3.1.3.3 Réponse spectrale

L'efficacité des réseaux ainsi que celle de la caméra CCD dépendent fortement de la longueur d'onde de la radiation diffractée/détectée. Les réponses spectrales de ces éléments sont données sur les figures 3.3 a, b et c. Pour pouvoir analyser un spectre Raman, il convient de corriger les spectres bruts de cette réponse. Pour l'évaluer nous avons utilisé la lumière émise par un filament de tungstène chauffé à  $1767^\circ\text{C}$ , focalisée sur un diffuseur (une couche d'oxyde de manganèse  $\text{MgO}^2$  déposée sur une plaque de cuivre). La réponse spectrale de l'ensemble du dispositif est finalement obtenue après

<sup>2</sup>La magnésie utilisée en gymnastique ou en escalade...

correction par le pouvoir émissif de la source (connu car assimilable à celui d'un corps noir), de la réponse mesurée sur une large gamme de longueurs d'ondes (entre 430 et 760 nm). Le résultat est montré sur la figure 3.3 d. Notons que cette méthode ne nous donne pas la réponse absolue du spectromètre mais seulement une réponse relative. Tous les spectres corrigés présentés dans la suite de ce mémoire le seront donc en unités arbitraires.

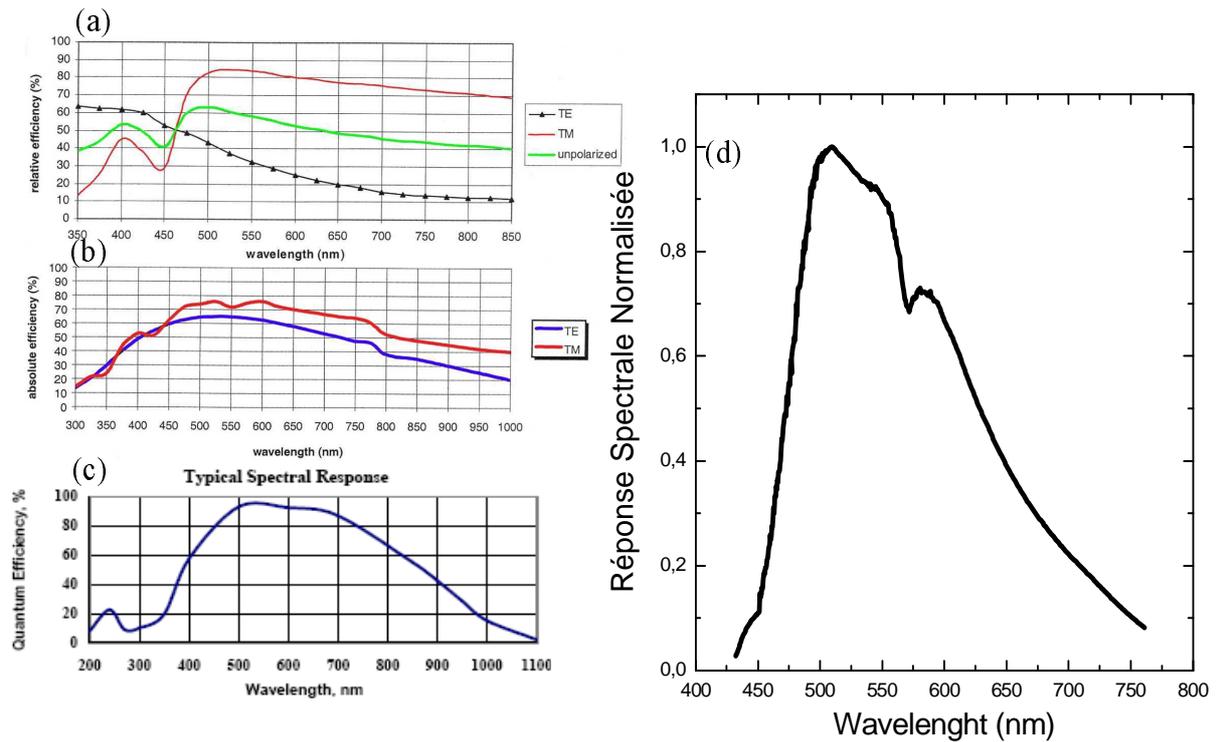


FIG. 3.3: (a) Réponse spectrale des réseaux R1 et R2 1800 traits/mm. (b) Réponse spectrale du réseau R3 600 traits/mm. (c) Réponse spectrale de la caméra CCD 2048×512 BI-Vis. (d) Réponse spectrale totale du spectromètre.

## 3.2 Cryogénie

Le monocristal à mesurer est placé dans un cryostat, conçu et réalisé lors de la thèse de Y. Gallais. Il s'agit d'un cryostat à circulation d'hélium : l'échantillon est fixé sur un doigt froid en cuivre, lequel est refroidi par contact thermique avec de l'hélium liquide s'évaporant dans des fritées de cuivre (l'*échangeur* thermique). L'hélium, dont le débit est contrôlé à l'aide d'une pompe, est amené sur les fritées depuis le bidon par une canne de transfert. La température est contrôlée par deux diodes silicium Lakeshore placées respectivement au niveau de l'échangeur et du doigt froid. L'échantillon est fixé sur le doigt froid au moyen de laque d'argent afin d'assurer un bon contact thermique ; une fois que le ou les échantillons (il a été possible de mesurer jusque 3 échantillons simultanément) ont été mis en place, l'enceinte du cryostat est immédiatement pompée à une pression de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar avant toute mise à froid du dispositif, afin de préserver leur surface.

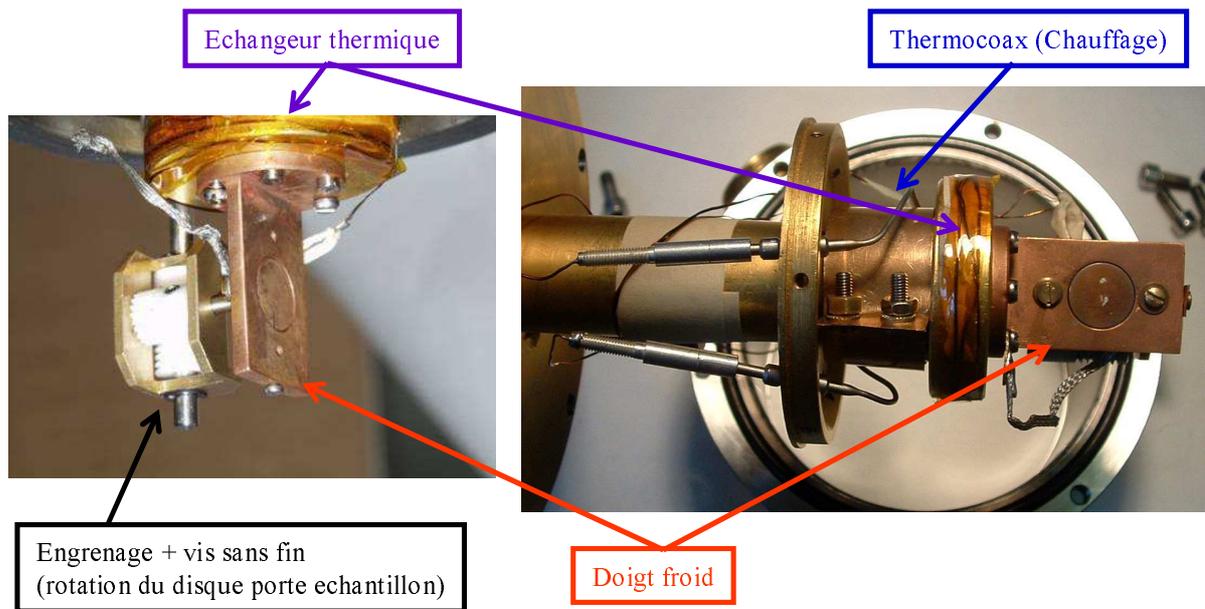


FIG. 3.4: Photos du doigt froid de notre cryostat. On distingue sur la photo de gauche le mécanisme, constitué d'une vis sans fin et d'un engrenage en teflon, permettant la rotation *in-situ* des échantillons posés sur le doigt froid. Une résistance chauffante thermocoax placée autour de l'échangeur, refroidie à l'hélium liquide, permet de contrôler la température sur le doigt froid.

L'originalité de notre cryostat est qu'il possède un mécanisme astucieux permettant la rotation autour de l'axe perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$  des échantillons (axe  $c$ ), et donc l'orientation, *in-situ*, des axes cristallographiques de ce dernier par rapport à la polarisation de la lumière incidente qui est fixe dans notre dispositif. Le mécanisme est simplement composé d'une vis sans fin et d'un engrenage en teflon, l'ensemble étant lubrifié au sulfure de molybdène afin de permettre les rotations même aux plus basses températures accessibles. Malgré le fort gradient thermique entre la vis externe

permettant à l'utilisateur d'effectuer les rotations, et le doigt froid, nous parvenons à atteindre de manière routinière sur ce dernier une température de 7 K. Ma contribution principale sur cet instrument a été d'ajouter au niveau de l'échangeur une résistance chauffante thermocoax qui permet un contrôle fin de la température sur le doigt froid (de petites oscillations d'amplitude inférieure à 0.5 K autour de la température demandée au contrôleur ITC4 (Oxford), dues essentiellement au flux d'hélium oscillant entretenu par la pompe de transfert, peuvent parfois être observées). La gamme de températures accessibles avec ce dispositif court donc de 7 à 300 K, avant correction par le chauffage du laser, dont il sera question dans la partie 3.3.1.1.

## 3.3 Les Mesures

Nous allons décrire ici les conditions dans lesquelles se sont faites les mesures que nous présentons dans la suite.

### 3.3.1 Acquisition des données

#### 3.3.1.1 Puissance laser : temps d'acquisition et chauffage

L'une des principales difficultés que l'on relève en parcourant la littérature sur les expériences de diffusion Raman concerne le chauffage local lié au spot laser. Les signaux Raman étant en général très faibles, il faut parfois augmenter la puissance du laser, ce qui a pour conséquence d'élever localement la température de l'échantillon qui peut fortement différer de celle annoncée par les capteurs logés dans le doigt froid. Le dispositif expérimental dont nous disposons permet de contourner largement cette difficulté puisque sa chaîne de détection, notamment la caméra CCD, est extrêmement sensible. Cela nous permet non seulement de réduire considérablement le temps de mesure par rapport à un photomultiplicateur monocanal (PM), mais nous donne aussi l'occasion de limiter le chauffage du au laser en limitant sa puissance. Là où une puissance de 10 mW à la surface de l'échantillon et 24 heures d'acquisition étaient nécessaires pour obtenir un spectre avec un PM, une puissance inférieure à 3 mW à la surface de l'échantillon et des acquisitions d'une demi-heure suffisent pour réaliser nos mesures. Ceci nous a permis d'effectuer de nombreuses mesures à différentes températures, qui ne sont pertinentes que si nous avons un moyen de contrôler la température effective de notre échantillon. Nous pouvons évaluer le chauffage en comparant les sections efficaces différentielles des processus Raman Stokes (lors desquels le laser transfère de l'énergie au système) et anti-Stokes (l'inverse), reliées par l'équation suivante (Hackl 1998)<sup>3</sup> :

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

dans laquelle  $\omega_L$  représente l'énergie de la lumière incidente,  $\omega$  le déplacement Raman, et  $T$  la température du système, qui est le seul paramètre ajustable de cette équation. Nous présentons l'exemple d'un tel ajustement pour le cuprate Y-123<sup>4</sup> sur la figure 3.5. Nous l'avons réalisé pour plusieurs températures entre 100 et 300 K et avons évalué la borne supérieure du chauffage à 3K. Notons que la présence de la fonction exponentielle dans l'équation 3.1 rend la réponse anti-Stokes extrêmement faible à basse température, et typiquement, la procédure d'ajustement décrite ci-dessus n'est plus applicable pour des températures inférieures à 80 K, faute de signal anti-Stokes. Nous

<sup>3</sup>Avis aux historiens de sciences germanistes : la démonstration originale de cette relation, basée sur le principe de balance détaillée, se trouve dans Placzek (1934).

<sup>4</sup>L'ajustement se fait sur les phonons de basse énergie, ce qui n'est pas réalisable sur les échantillons Hg-1201, vu leur faible activité phononique. Nous avons ainsi supposé que dans des conditions expérimentales identiques le chauffage était équivalent pour ces 2 familles de cuprates. Ceci est justifié par le fait que ces familles ont des conductivités thermiques du même ordre de grandeur ( $\sim 8-10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour Y-123 (Hagen 1989),  $\sim 3-6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour Hg-1201 (Knížek 1998)).

avons donc extrapolé le chauffage mesuré à haute température pour évaluer le chauffage à basse température. Les températures annoncées dans la suite de ce manuscrit ont toutes été corrigées de cet échauffement.

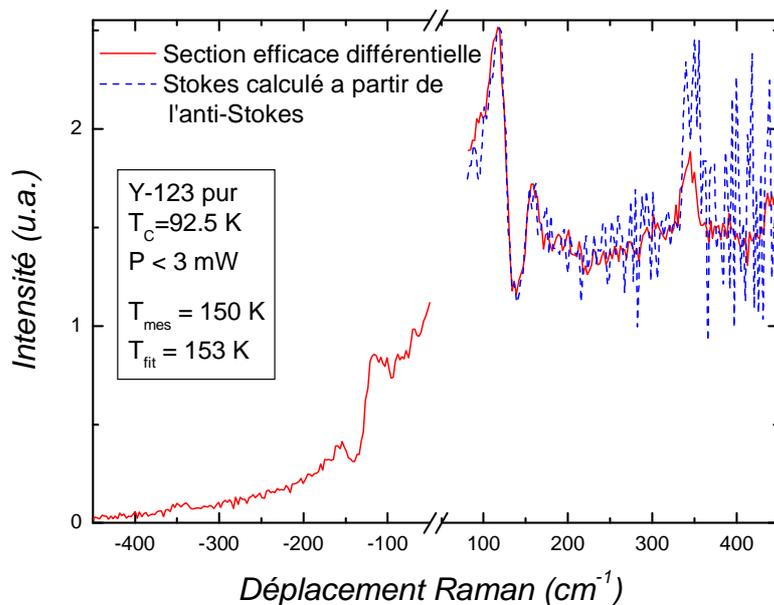


FIG. 3.5: Réponses Raman Stokes et anti-Stokes du cuprate Y-123 en symétrie  $A_{1g}$ . Les pointillés représentent le spectre anti-Stokes converti grâce à l'équation 3.1.

### 3.3.1.2 Stabilité et reproductibilité

L'intensité du signal mesuré lors d'une expérience peut dépendre fortement de la position du spot sur l'échantillon, et celle-ci peut bouger lors de mesures en fonction de la température (du fait par exemple de la dépendance du volume du doigt froid avec la température). Lorsque nous réalisons des mesures en faisant varier lentement la température, il est facile de nous assurer que nous restons toujours exactement focalisés sur le même point à la surface de l'échantillon. La reproductibilité est alors excellente : nous ne trouvons aucune dépendance de la forme ou de l'intensité du continuum électronique à haute énergie ( $\omega > 800 \text{ cm}^{-1}$ ) avec la température. En revanche, lorsque la température est changée brutalement et que nous passons rapidement, par exemple, de 10 à 100 K, une légère différence entre ces intensités à haute énergie de l'ordre de 10 % peut se produire, et une normalisation des spectres est nécessaire. Nous pouvons limiter grandement cet effet grâce à l'écran de contrôle<sup>5</sup> sur lequel nous pouvons dessiner notre échantillon et repérer précisément la position du spot.

<sup>5</sup>Une caméra (le "périscope") située derrière la fente d'entrée du spectromètre et reliée à un écran de contrôle nous permet de visualiser le spot laser sur l'échantillon. Si celui-ci est assez petit (avec des côtés de l'ordre de  $500 \mu\text{m}$ ), il est possible de le voir entièrement à l'écran

### 3.3.1.3 Plages d'énergies accessibles

La plupart des résultats que nous présentons dans la suite de ce manuscrit correspondent à des déplacements Raman allant typiquement jusque  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons vu dans la section 3.1.3.1 que c'est l'ouverture de la fente intermédiaire  $f_2$  dans la configuration triple-soustractif qui définit la taille de la plage de longueurs d'ondes  $\Delta\lambda$  mesurées. Nous sommes cependant limités à basse fréquence par la diffusion Rayleigh : si du fait de sa bonne qualité de surface nous pouvons nous approcher de l'énergie de la lumière incidente jusqu'à environ  $30 \text{ cm}^{-1}$  dans Y-123, dans Hg-1201, il est très rare que nous puissions descendre sous les  $70 \text{ cm}^{-1}$ , même après polissage. La borne supérieure de notre spectre sera déterminée par l'ouverture de la fente intermédiaire, comme nous l'avons déjà mentionné, mais aussi par la longueur d'onde de la lumière incidente. Ceci est une conséquence directe de la relation fondamentale des réseaux (équation 3.2) qui veut que sous un angle d'incidence  $\alpha$  donné, l'angle de dispersion  $\beta$  augmentera avec la longueur d'onde  $\lambda$  ( $k$  représente l'ordre de la diffraction et  $n$  le nombre de traits par unité de longueur du réseau).

$$\sin(\alpha) + \sin(\beta) = kn\lambda \quad (3.2)$$

Ainsi, la plage de longueurs d'ondes pouvant passer une ouverture donnée de la fente intermédiaire sera plus importante pour des longueurs d'ondes proches d'une raie bleue ( $\lambda_I = 488 \text{ nm}$ ) que pour celles proches d'une raie rouge ( $\lambda_I = 647.1 \text{ nm}$ ), les dernières dispersant plus que les premières. Pour une ouverture de la fente intermédiaire à  $50 \text{ mm}$ , pour une longueur d'onde incidente  $\lambda_I = 488 \text{ nm}$  nous obtenons un spectre s'étendant sur  $\Delta\omega \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$  (ce qui correspond à  $\Delta\lambda \sim 32 \text{ nm}$ ) tandis que pour  $\lambda_I = 647.1 \text{ nm}$ , le spectre ne s'étend que sur  $\Delta\omega \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\lambda \sim 26 \text{ nm}$ ). Dans ce dernier cas, nous sommes donc obligés de réaliser 2, voire 3 acquisitions centrées sur différents nombres d'ondes  $\omega_i$  pour obtenir la réponse Raman sur  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , puis de les "recomposer" via un procédé que nous allons détailler dans la partie suivante.

## 3.3.2 Analyse des données

### 3.3.2.1 Recomposition des spectres mesurés à $\lambda_I = 647.1 \text{ nm}$

La figure 3.6 illustre le procédé de recomposition mentionné ci-dessus. Nous avons eu à l'appliquer pour toutes les données obtenues pour  $\lambda_I = 647.1 \text{ nm}$ . On remarque (figure 3.6-a) que l'intensité du spectre centré sur  $\omega_1$  est supérieure d'environ 20% à celle du spectre centré sur  $\omega_2$  ( $\omega_2 > \omega_1$ ), tous réglages strictement identiques par ailleurs. Cette perte d'intensité lorsque l'on augmente la fréquence centrale du spectromètre est systématique, il est donc nécessaire de renormaliser l'un des spectres (figure 3.6-b) avant de procéder à la recomposition (figure 3.6-c). Nous avons toujours choisi les valeurs  $\omega_I$  de manière à avoir un large recouvrement entre les différents spectres, afin de permettre, comme nous pouvons le voir sur le figure 3.6-b, un excellent accord entre les spectres renormalisés. Nous avons choisi de renormaliser systématiquement le ou les spectres centrés sur les hautes fréquences (et donc de laisser intacte la partie basse

énergie). Ce point peut paraître futile étant donné le caractère relatif de l'intensité d'un spectre Raman, mais nous en comprendrons l'importance dans la prochaine section.

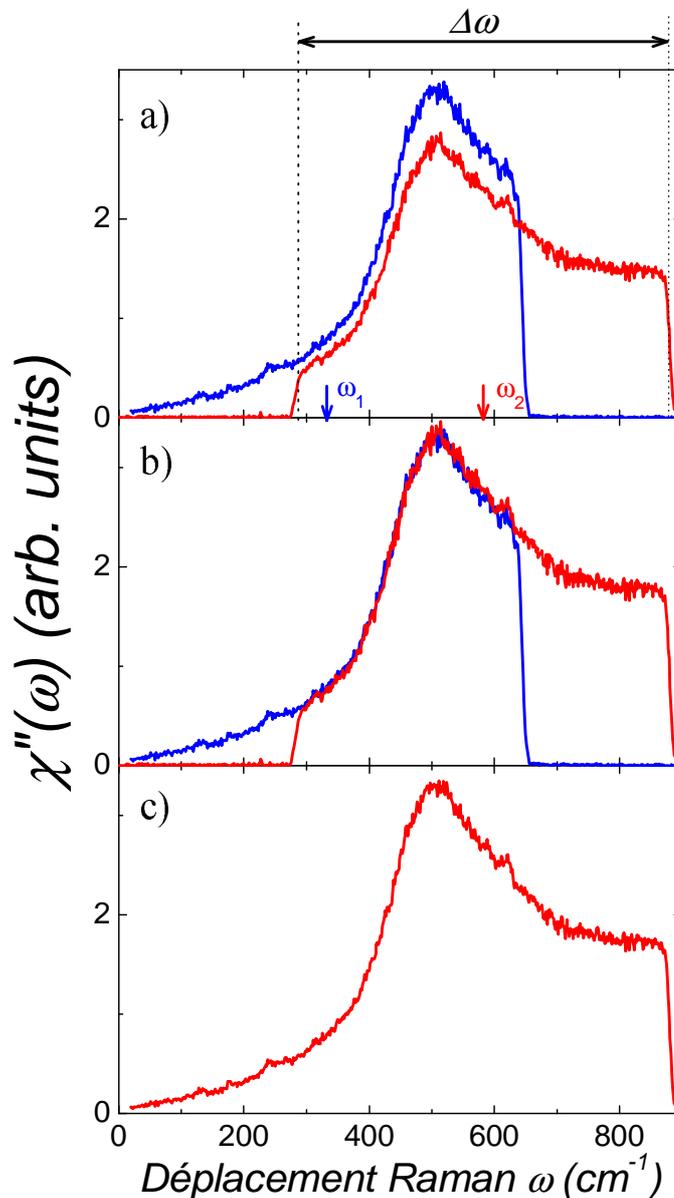


FIG. 3.6: Illustration de la recombinaison des spectres expérimentaux mesurés à  $\lambda_I = 647.1$  nm (Réponse en symétrie  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur de l'échantillon Hg95K).

### 3.3.2.2 Extraction de la composante $A_{1g}$

Nous nous sommes intéressés durant ce travail aux réponses des cuprates supraconducteurs dans les symétries  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ , or nous avons vu dans la section 2.1.3 que nos mesures effectuées avec des polarisations linéaires ne nous donnaient accès qu'aux réponses  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $A_{1g}+B_{2g}$  et  $A_{1g}+B_{1g}$  (voir aussi l'annexe B). Nous allons décrire ici en détail la procédure que nous avons utilisée pour extraire la contribution purement

$A_{1g}$ . Précisons d'abord en quoi cela présente une difficulté. Vu la géométrie de notre expérience, les spectres en symétries  $A_{1g}+B_{2g}$  et  $B_{1g}$  (respectivement  $A_{1g}+B_{1g}$  et  $B_{2g}$ ) sont obtenus lorsque les axes cristallographiques  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{b}$  de l'échantillon sont orientés à  $45^\circ$  (resp. parallèlement) par rapport à l'orientation du champ électrique de l'onde incidente<sup>6</sup>. Pour passer de l'une à l'autre de ces configurations, il est donc nécessaire de tourner l'échantillon de  $45^\circ$ , mais ce faisant, il faut en général une bonne dose de chance pour retomber exactement sur le même point de la surface : comment garantir dans ces conditions que nous soustrairons, par exemple, du spectre  $A_{1g}+B_{2g}$  l'exacte composante  $B_{2g}$  ?

Le procédé d'extraction de la composante purement  $A_{1g}$  de nos données comporte 4 étapes, illustrées par les figures 3.7 et 3.8.

1. Mesurer des réponses Raman pour les symétries  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $A_{1g}+B_{2g}$  et  $A_{1g}+B_{1g}$ , puis faire les corrections inhérentes aux changements d'optiques (présence de la lame demi-onde en polarisations croisées, qui diminue l'intensité mesurée d'un facteur 1.2).
2. Additionner les spectres obtenus en symétries  $B_{1g}$  et  $A_{1g}+B_{2g}$  d'une part,  $B_{2g}$  et  $A_{1g}+B_{1g}$  d'autre part pour obtenir les fonctions  $f_1(\omega) = \chi''_{A_{1g}+B_{2g}}(\omega) + \chi''_{B_{1g}}(\omega)$  et  $f_2(\omega) = \chi''_{A_{1g}+B_{1g}}(\omega) + \chi''_{B_{2g}}(\omega)$  toutes deux proportionnelles à  $\chi''_{A_{1g}}(\omega) + \chi''_{B_{1g}}(\omega) + \chi''_{B_{2g}}(\omega)$ .
3. Normaliser  $f_2(\omega)$  à  $f_1(\omega)$  en la multipliant par un facteur  $\alpha$  :  $f_1(\omega) = \alpha \times f_2(\omega)$ .
4. Obtenir finalement  $\chi''_{A_{1g}}(\omega)$  de deux manières :  $\chi''_{A_{1g}}(\omega) = \chi''_{A_{1g}+B_{2g}}(\omega) - \alpha \times \chi''_{B_{2g}}(\omega)$  et  $\chi''_{A_{1g}}(\omega) = \alpha \times \chi''_{A_{1g}+B_{1g}}(\omega) - \chi''_{B_{1g}}(\omega)$ . L'intensité de la fonction  $\chi''_{A_{1g}}$  ainsi obtenue est arbitraire dans l'absolu, mais se trouve dans les bonnes proportions avec celles des fonctions  $\chi''_{B_{1g}}$  et  $\chi''_{B_{2g}}$ .

Ce processus est illustré sur les figures 3.7 et 3.8. Nous voyons que les deux manières d'obtenir la fonction  $\chi''_{A_{1g}}(\omega)$  mènent à des résultats très proches (aucune normalisation supplémentaire n'a été nécessaire). Notons toutefois que si l'accord est toujours excellent en ce qui concerne la partie basse énergie des spectres ainsi obtenus ( $\omega < 700 \text{ cm}^{-1}$ ), de légères variations sur l'intensité du continuum en symétrie  $A_{1g}$  peuvent survenir (ce qui est lié au fait que le point sur lequel les mesures sont effectuées sur l'échantillon droit et l'échantillon à  $45^\circ$  peuvent être malgré tous nos efforts légèrement différents.).

---

<sup>6</sup>La polarisation de la lumière diffusée, selon qu'elle soit parallèle ou perpendiculaire à cette polarisation incidente, nous donnera accès à l'une ou l'autre de ces symétries respectivement.

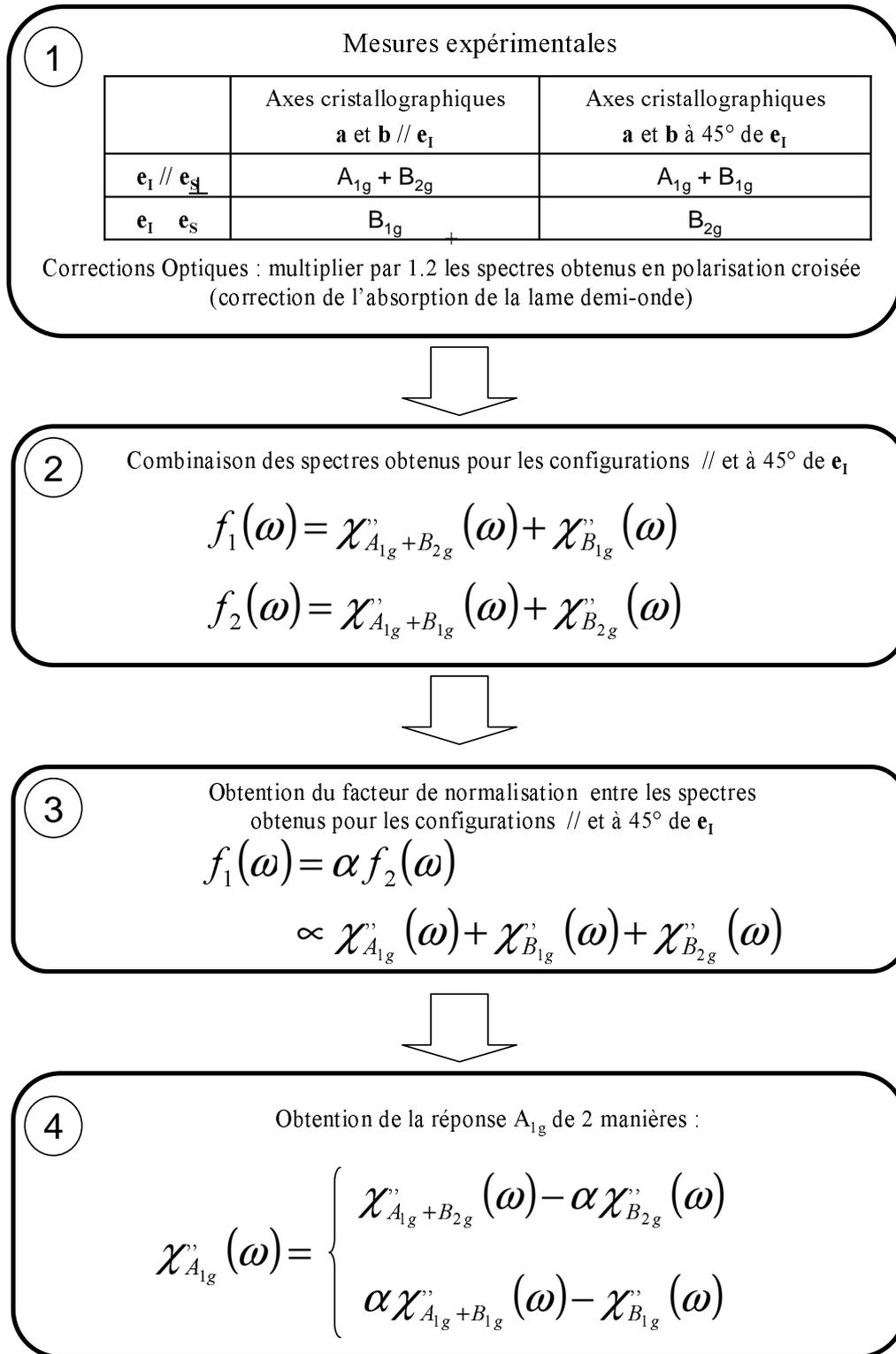


FIG. 3.7: Schéma de principe pour l'extraction de la composante de symétrie A<sub>1g</sub> de nos données expérimentales

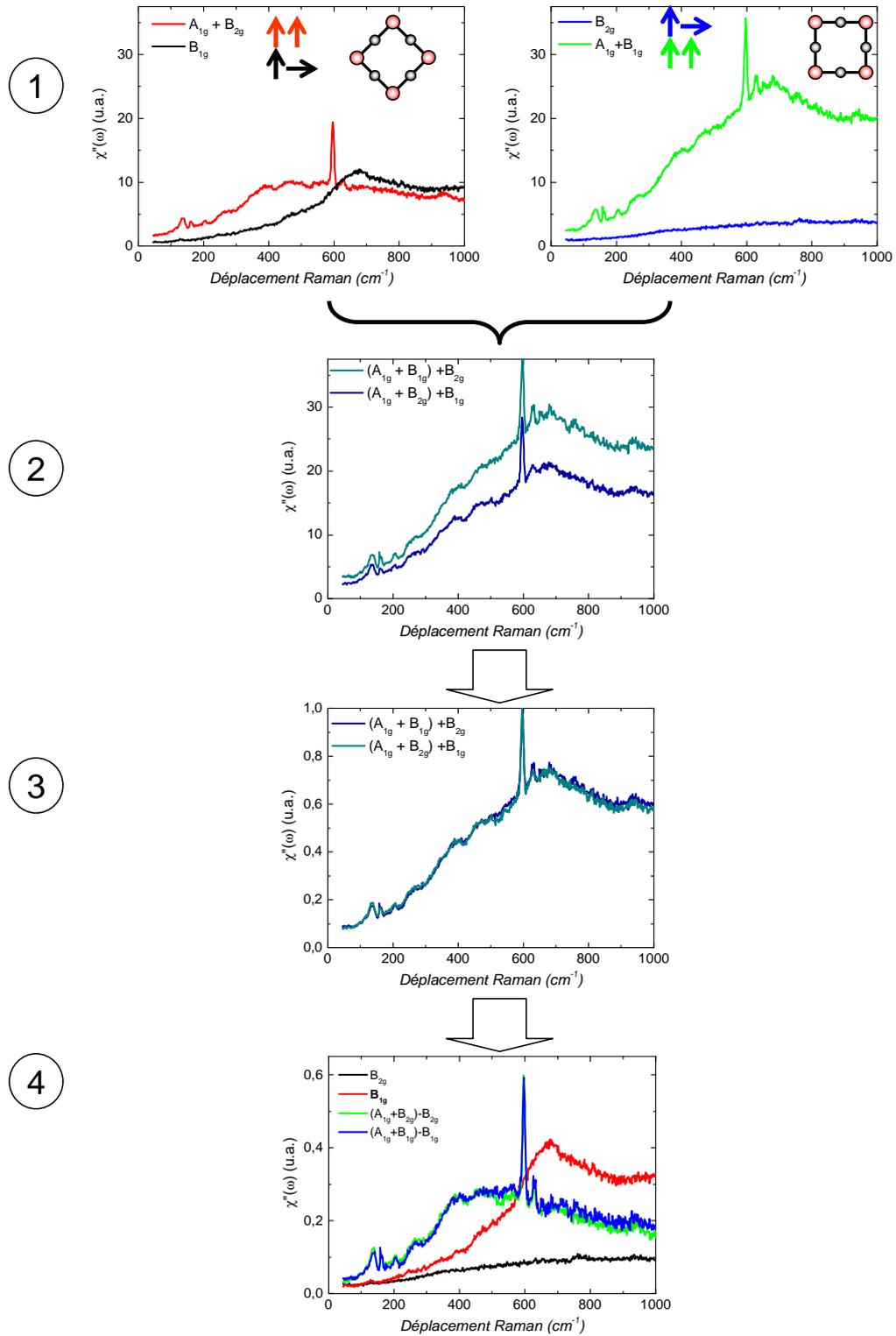


FIG. 3.8: Application de la procédure décrite figure 3.7 sur un échantillon (Hg89K dans son état supraconducteur) pour  $\lambda_I = 647.1$  nm.



## Chapitre 4

### Description des cristaux étudiés : $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Comme nous l'avons mentionné dans la partie 1.2, un des freins principaux aux avancées expérimentales dans l'étude des cuprates est la grande diversité des familles de ces composés existantes, qui ont par ailleurs leurs spécificités propres. Il est par exemple difficile d'étudier la famille à base de bismuth par des techniques telles que la résonance magnétique nucléaire ou les neutrons en raison du faible volume de ces échantillons, qui sont en revanche parfaitement adaptés aux techniques de surface comme l'ARPES ou le STM car facilement clivables. De la même façon, s'il est facile d'obtenir de gros cristaux d' $\text{YBaCuO}$ , la qualité de leur surface est en général peu satisfaisante, et tous les dopages ne lui sont pas accessibles etc... Le tableau de la figure 4.1, reproduit de l'habilitation à diriger des recherches de J. Bobroff (2005), donne une bonne idée de l'ampleur du problème. Nous présentons dans cette section les échantillons que nous avons étudié par spectroscopie Raman durant ce travail de thèse ( $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y-123) et  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Hg-1201)), tout en expliquant les motivations qui nous ont conduites à les choisir, et leurs caractéristiques ( $T_c$ , spectres de phonons ...). Notons d'ores et déjà que la nécessité de pouvoir choisir la direction de polarisation par rapport aux axes des plans  $\text{CuO}_2$  (voir chapitre 2) nous impose de travailler avec des monocristaux, qui ont tous été synthétisés par D. Colson (Service de Physique de l'Etat condensé, CEA, Saclay). Nous détaillons également la méthode de préparation des surfaces par polissage parfois nécessaire à nos mesures.

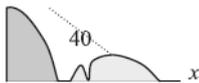
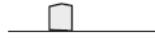
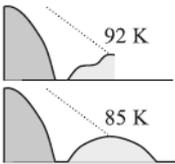
composé	nb plans /surnom	diagramme de phase	spécificités
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	1/0201		Effets structuraux liés aux tilts des octaèdres d'oxygènes, distorsion à $x = 1/8$ . Dopage inhomogène.
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$	1/2201		Homogène.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

FIG. 4.1: Quelques familles de cuprates parmi les plus étudiées, ainsi que certaines de leurs caractéristiques.

## 4.1 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Hg-1201)

La découverte de la supraconductivité dans le composé Hg-1201 est due à Putlin (1993). A ce jour, Hg-1201 a été relativement peu étudié, et pour cause : l'obtention de monocristaux de Hg-1201 reste un véritable challenge, et l'équipe de D. Colson est actuellement l'une des seules au monde capable de réaliser des monocristaux de grande qualité cristalline. Leur surface capricieuse et leur petite taille (souvent inférieure à  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ) les rendent en outre difficilement étudiables par des techniques de transport ou par diffusion inélastique des neutrons. Ils ont cependant l'immense avantage de ne posséder qu'un plan  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire (figure 4.2), un "faible" nombre d'atomes par maille élémentaire comparé aux autres cuprates (8 dans Hg-1201, à comparer aux 12 de Y-123 ou aux 15 de Bi-2212) et une symétrie purement tétragonale. Tout ceci lui confère un très faible nombre de phonons actifs en Raman. Hg-1201 se révèle donc être le candidat idéal pour une étude des propriétés purement électroniques des cuprates par diffusion Raman électronique. Leur  $T_c$  élevée (la plus haute des cuprates monoplans, voir le tableau 4.1) en font également de très bons candidats pour l'étude de la phase supraconductrice.

### 4.1.1 Synthèse

Les monocristaux de Hg-1201 sont obtenus par la technique d'auto-flux, à partir d'un mélange de poudres de BaO, HgO et CuO. La grande volatilité de HgO, ainsi que l'hygroscopie de BaO posent de fortes contraintes sur les conditions dans lesquelles se fait le mélange des poudres (travail en boîte à gants). Des pastilles de différentes compositions, obtenues à partir de ces réactifs, sont maintenues par un feuillet d'or et placées dans un creuset en Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dont la réactivité avec les réactifs employés est faible). La synthèse se fait ensuite sous vide primaire, dans une ampoule de quartz. L'ensemble est ensuite chauffé à une température de  $800^\circ\text{C}$  ( $160^\circ\text{C}/\text{h}$ ) puis à  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  jusque  $985^\circ\text{C}$ . Le tout est ensuite refroidi à  $20^\circ\text{C}/\text{h}$  jusque  $800^\circ\text{C}$ <sup>1</sup>, puis le four est coupé. Une rondelle d'alumine placée au fond du creuset permet au liquide faiblement visqueux issu de la fusion des pastilles de s'écouler au fond du creuset, ce qui favorise la croissance des cristaux. Il est maintenant possible d'obtenir de manière reproductible des cristaux de taille raisonnable (surface de  $700 \times 500 \mu\text{m}$ , pour une épaisseur variant de 20 à  $100 \mu\text{m}$ ), avec des surfaces brutes de bonne qualité.

---

<sup>1</sup>Ce palier correspond à la formation de la phase Hg-1201.

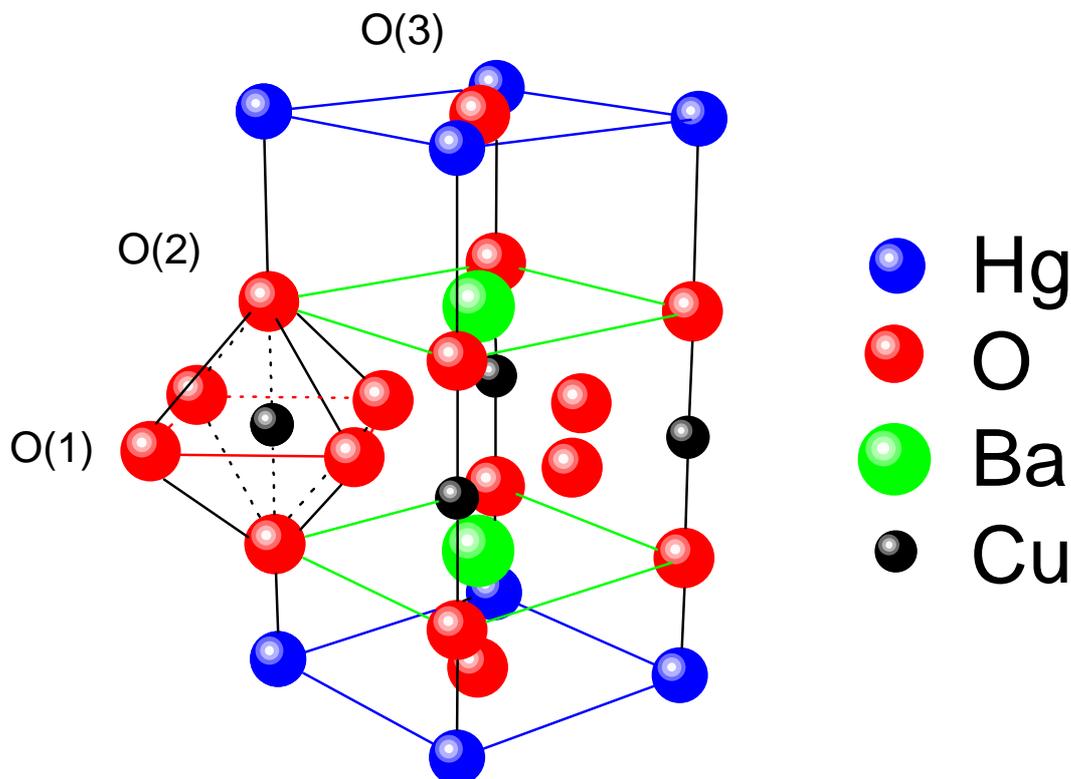
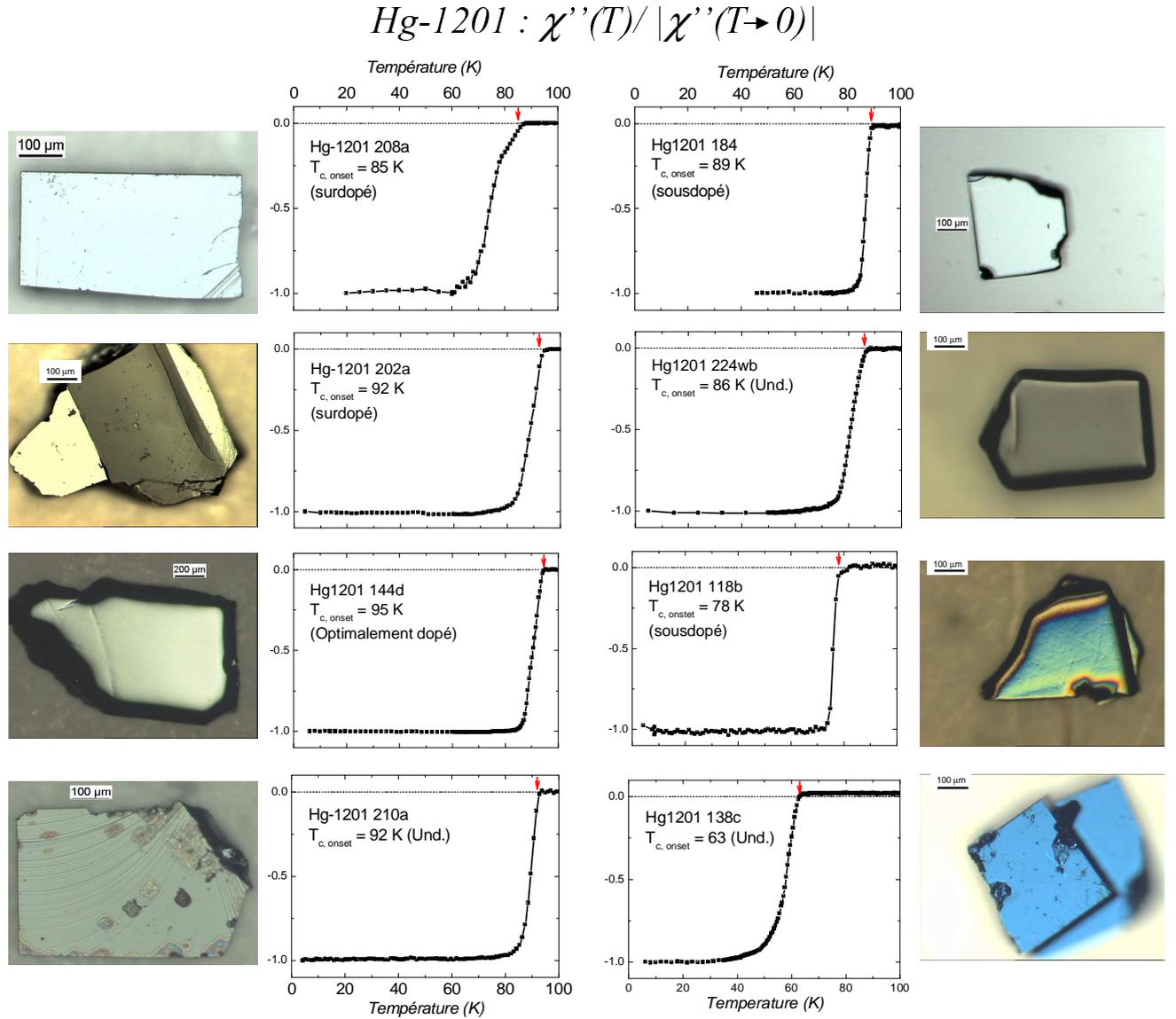


FIG. 4.2: Maille élémentaire d'Hg-1201

### 4.1.2 Dopage

Les cristaux bruts d'élaboration sont en général sous-dopés, et la température critique des échantillons d'une même fournée (ou "batch") dépend fortement du détail de la synthèse. Nous avons pu travailler avec toute une série de cristaux sous-dopés bruts possédant des  $T_c$  allant de 63 K à 92 K. Le dopage optimal ( $T_c = 95$  K) est atteint par un traitement sous flux d'oxygène pur entre 350°C et 450°C pendant une dizaine de jours, suivi d'une trempe à température ambiante. Notons que le dopage de ces composés se fait par insertion d'oxygène dans les plans HgO. Au dopage optimal, le composé  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  a une  $T_c$  de 95 K, pour une teneur en oxygène  $\delta = 0.07$ . Dans des poudres, la valeur de  $\delta$  peut être changée au moyen de recuits. Il a été montré que  $\delta$  pouvait alors prendre des valeurs allant de 0 (échantillons sous-dopés) à 0.2 (échantillons sur-dopés) (Viallet 1998) : une large gamme d'échantillons sur-dopés est ainsi couverte. Malheureusement, dans les monocristaux, la situation est plus complexe, et les recuits sous oxygène ne permettent pas de dépasser le dopage optimal. Les tentatives de recuit sous pression d'oxygène n'ont pour l'instant mené qu'à la destruction de l'échantillon. Nous ne présentons ici des résultats dans la partie sur-dopée du diagramme de phase des mercurates que pour deux échantillons, dont les surdopages ( $T_c = 92$  K et 85 K) ont été obtenus par substitution d'or en site mercure. Le mercure a une valence +2 tandis que l'or a une valence +3 : il apporte ainsi un "trou" supplémentaire aux plans  $\text{CuO}_2$ .



**FIG. 4.3:** Susceptibilité magnétique (normalisée à basse température) des échantillons de Hg-1201. Les flèches indiquent la température d'apparition du diagnéisme caractéristique de la phase supraconductrice.

Les courbes de transition magnétique mesurées au SQUID ainsi que les photographies des échantillons mesurés (polis ou non selon les cas) sont présentées sur la figure 4.3. Ces échantillons, leur  $T_c$ , ainsi que les largeurs  $\Delta T_c^2$  de leurs transitions supraconductrices et leurs niveaux de dopage estimés à partir de la loi de Presland-Tallon (eq. 1.5) sont récapitulés dans le tableau 4.1.2.

<sup>2</sup>Définie comme la plage de températures sur laquelle la susceptibilité diamagnétique de l'échantillon passe de 10 à 90% de sa valeur à saturation.

Identification	$T_c$	$\Delta T_c$	Dopage	Nom
208 a	85 K	12 K	0.195	Hg85Ksur
202 a	92 K	8 K	0.18	Hg92Ksur
144 d	95 K	5 K	0.16	Hg95K
210 a	92 K	5 K	0.14	Hg92K
184	89 K	3 K	0.132	Hg89K
224wb	86 K	6 K	0.126	Hg86K
118b	78 K	3 K	0.11	Hg78K
138c	63 K	10 K	0.096	Hg63K

FIG. 4.4: Récapitulatif des échantillons Hg-1201 mesurés

### 4.1.3 L'art délicat du polissage ...

Une condition *sine qua non* pour réussir à mesurer un signal de diffusion inélastique de la lumière à de faibles déplacements Raman, c'est-à-dire à des énergies très proches de celle de la lumière incidente, est d'avoir des échantillons possédant de "belles" surfaces. Qu'entendons nous ici par "belle" ?

Les cristaux de Hg-1201 peuvent avoir des surfaces brutes d'élaboration de bonne qualité, mais elles ont une fâcheuse tendance à s'oxyder avec le temps, soit directement à l'air, soit suite aux cycles thermiques inhérents aux mesures à basse température. Ceci donne lieu à l'apparition de phases parasites se manifestant par la présence de phonons supplémentaires sur nos spectres Raman, ou par l'apparition d'un continuum électronique, d'origine luminescent, pouvant masquer la réponse électronique de notre système. Pour remédier à ce problème, nous devons préparer les surfaces de ces échantillons<sup>3</sup>, qui sont par ailleurs très durs à cliver. Une procédure de polissage à sec que nous allons maintenant décrire a été mise au point précédemment par A. Sacuto pour contrer ce problème (Sacuto 2000<sub>a</sub>). L'échantillon est fixé sur un disque de verre à l'aide de cire d'abeille, puis est poli manuellement avec de la pâte diamantée déposée sur un feutre de polissage. Nous pouvons utiliser des pâtes diamantées possédant différentes tailles de grains allant de 5  $\mu\text{m}$  à  $\frac{1}{10}$   $\mu\text{m}$  selon l'état initial de la surface (dans tous les cas le polissage final se fait avec la pâte à  $\frac{1}{10}$   $\mu\text{m}$ ). La finition se fait en passant l'échantillon sur un feutre de polissage vierge de toute pâte diamantée. Une dernière étape (délicate!) consiste à retirer l'échantillon de la cire d'abeille sans le salir, car aucun nettoyage à l'acétone n'est possible pour Hg-1201. En effet, l'acétone lorsqu'il s'évapore refroidit légèrement la surface de l'échantillon sur laquelle la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère va ensuite se condenser, et réellement "attaquer" la surface. L'échantillon ainsi poli est ensuite fixé sur le doigt froid du cryostat à l'aide de laque d'argent, et placé immédiatement sous vide.

<sup>3</sup>A quelques exceptions près tous les échantillons de Hg-1201 que nous avons mesurés durant ce travail de thèse ont du être polis.

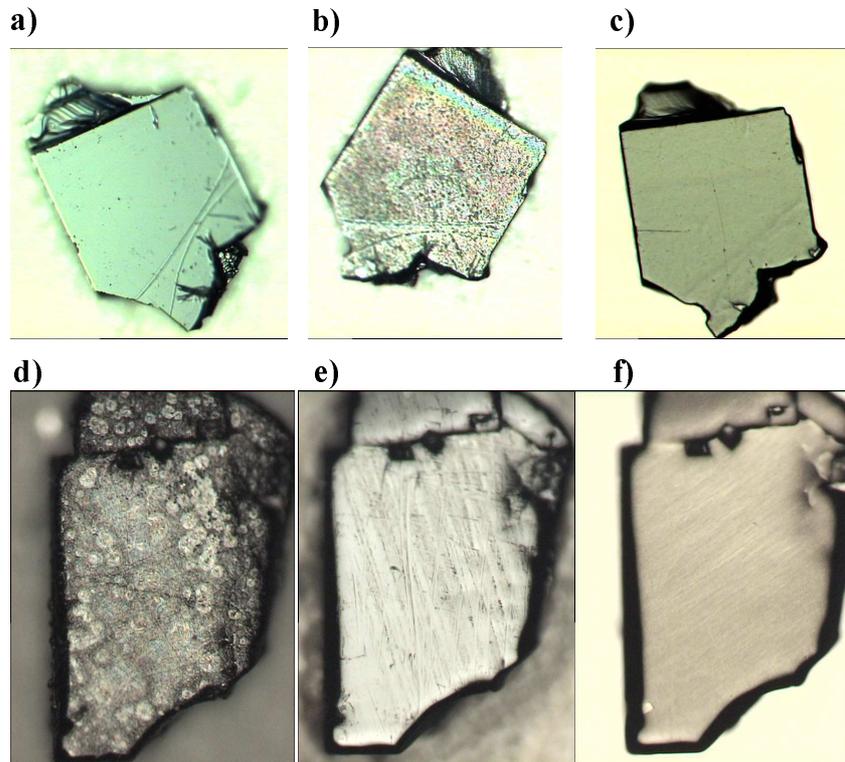


FIG. 4.5: Exemples de polissages. (a) échantillon de Hg-1201 (batch 202) brut (b) le même échantillon après un cycle thermique, la surface s'est fortement dégradée (c) échantillon après polissage (d) échantillon de Hg-1201 (batch 118) s'étant dégradé au cours du temps (e) le même échantillon en cours de polissage (f) le résultat final.

La figure 4.5 illustre parfaitement les difficultés auxquelles nous sommes confrontés lors de mesures sur les cristaux de Hg-1201. Le premier cas est celui d'un échantillon brut possédant une surface exploitable (fig. 4.5-a), qui s'est dégradé<sup>4</sup> suite à un cycle thermique (fig. 4.5-b), et a donc eu besoin d'être poli pour poursuivre les mesures (fig. 4.5-c). Le second cas est celui d'un échantillon qui s'est lentement dégradé au cours du temps<sup>5</sup> (fig. 4.5-d). Un polissage a donc été nécessaire pour pouvoir l'étudier (figs. 4.5-e et -f).

**Extraction d'une contribution luminescente parasite** Nous avons pu vérifier que le polissage n'altérait pas la réponse Raman de nos échantillons, qu'elle soit phononique ou électronique. Tout son intérêt réside dans le fait qu'il permet de réduire considérablement le signal de diffusion élastique. En revanche, il subsiste quasiment toujours sur nos spectres une faible contribution parasite, probablement d'origine luminescente. A basse énergie, l'intensité de cette contribution augmente linéairement avec le déplacement Raman, et est en général très faible (typiquement 1 photon/s à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , pour  $\lambda_I = 514,52 \text{ nm}$ ), ce qui n'altère en rien l'analyse de nos données en

<sup>4</sup>Des mesures de micro-Raman ont montré que ces dégradations étaient principalement dues à la formations de phases parasites telles que  $\text{BaCuO}_2$  ou encore  $\text{HgO}$ , voir aussi la partie 4.1.4.

<sup>5</sup>Les échantillons sont conservés dans un dessiccateur.

symétrie  $A_{1g}$ , dans laquelle l'intensité du continuum électronique à haute énergie est typiquement 20 fois plus importante que celle de la luminescence. En revanche, dans les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ , obtenues à l'aide de polariseurs croisés, elle peut être nettement moins négligeable, surtout lorsque, comme nous le verrons dans la partie 5.3, nous nous intéresserons à la valeur de la pente à basse énergie de la réponse  $B_{2g}$ . Ce signal parasite dépend fortement de la qualité de la surface de l'échantillon mesuré et varie donc légèrement d'un polissage à l'autre. Elle est en revanche indépendante de l'orientation de l'échantillon par rapport à la polarisation de la lumière incidente, comme le montre la figure 4.6-a. La figure 4.6-b représente les mêmes spectres, après soustraction de cette contribution<sup>6</sup>.

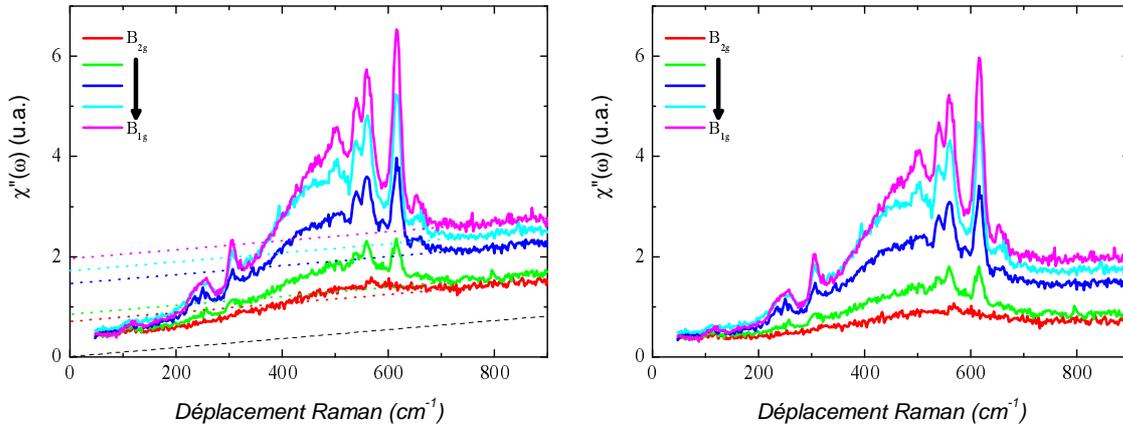


FIG. 4.6: a) spectres Raman bruts mesurés sur l'échantillon Hg95K ( $\lambda_I = 514.52$  nm). On passe de la symétrie  $B_{1g}$  à la symétrie  $B_{2g}$  en tournant progressivement l'échantillon par rapport à la polarisation de la lumière incidente. On observe la présence d'une contribution linéaire indépendante du canal de diffusion. b) les mêmes après soustraction de la contribution luminescente parasite.

#### 4.1.4 Phonons de Hg-1201

Une des raisons pour laquelle nous avons choisi d'étudier le cuprate Hg-1201 est sa faible activité phononique. En effet, une analyse de théorie des groupes pour ce cuprate purement tétragonal dans le cas où il est parfaitement ordonné (composition stoechiométrique), ne prévoit pour la symétrie  $A_{1g}$  que 2 modes de vibrations actifs en Raman, liés au mouvement selon l'axe  $c$  des  $Ba^{2+}$  et des oxygènes O(2) qui appartiennent aux plans BaO (Oxygènes apicaux) (Krantz 1994). Il n'existe en effet aucun phonon actif en Raman lié au plan  $CuO_2$ , car il s'agit d'un plan de symétrie dans le composé Hg-1201. Les vibrations du Ba sont à l'origine d'une très petite structure autour de  $160$   $cm^{-1}$ , tandis que celles des O(2) ont la contribution la plus importante du spectre avec un pic très intense vers  $595$   $cm^{-1}$ . Néanmoins sur notre échantillon optimalement dopé la situation semble un peu plus complexe (voir la figure 4.7), puisque l'on note la présence de quelques autres phonons, que l'on retrouve simultanément sur nos spectres en symétrie  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$ . On en attendrait en effet aucune dans cette dernière symétrie, pour une

<sup>6</sup>On peut s'assurer que la pente à basse énergie de la réponse  $B_{2g}$  extraite après cette soustraction, pour le même échantillon mesuré après différents polissages reste toujours la même.

structure parfaite. Ils sont principalement liés au désordre causé par la présence des oxygènes “dopants” dans les plans HgO (pour ceux entre 500 et 600  $\text{cm}^{-1}$  (Zhou 1996)), mais aussi à la présence de phases parasites<sup>7</sup> telles que  $BaCuO_2$  ou encore  $HgO$ <sup>8</sup> pour ceux à 620 ou 315  $\text{cm}^{-1}$  (Sacuto 2000<sub>b</sub>).

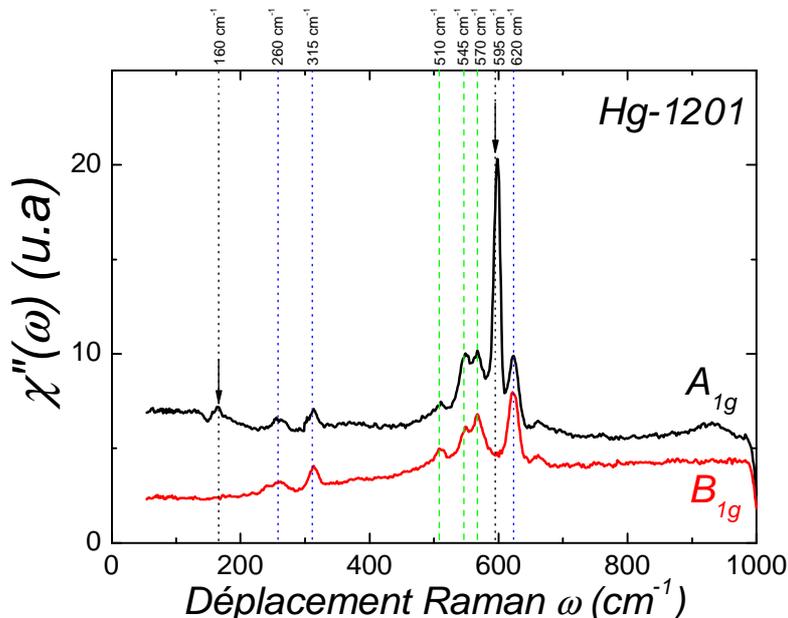


FIG. 4.7: Modes de vibration de l'échantillon Hg95K à  $T = 100$  K en symétries  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$ .

## 4.2 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123)

Le choix du cuprate Y-123 s'est imposé à nous afin de compléter l'étude sur l'analogie entre le mode Raman  $A_{1g}$  et la résonance neutron découverte, via des substitutions de cuivre par des impuretés magnétiques (Ni, de spin  $S=1$ ) dans ce composé, par Y. Gallais (2002, 2003). Nous présentons ici de nouvelles mesures sur ces composés, mais leurs synthèses et leurs propriétés (pur ou substitué au Ni) étant bien décrites dans (Gallais 2003) nous nous contenterons d'en rappeler les grandes lignes (sections 4.2.1 et 4.2.2). Nous insisterons en revanche un peu plus sur la partie spécifique de ce travail de thèse qui a consisté à valider cette analogie à l'aide de substitution par des impuretés non-magnétiques (Zn) dans Y-123. La synthèse de ces composés sera décrite dans la section 4.2.3.

### 4.2.1 Propriétés et synthèse de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123) pur

La découverte d'Y-123 par l'équipe de C.W. Chu en 1987 (Wu 1987) marque un tournant important dans l'étude de la supraconductivité puisque pour la première

<sup>7</sup>La présence de telles phases parasites peut être liée soit à des oxydations de la surface, soit à leur inclusion au sein du monocristal.

<sup>8</sup>L'oxyde de mercure, à ne pas confondre avec les plans réservoirs dont on a parlé plus haut.

fois une transition supraconductrice au dessus de la température de liquéfaction de l'azote (77 K) est observée. Y-123 figure depuis parmi les cuprates les plus étudiés, ce qui est notamment dû au fait que sa synthèse, qu'il soit pur ou substitué (impuretés magnétiques, calcium), est très bien maîtrisée et permet d'obtenir de manière routinière des cristaux de grande qualité. La maille élémentaire de ce composé est représentée sur la figure 4.8.

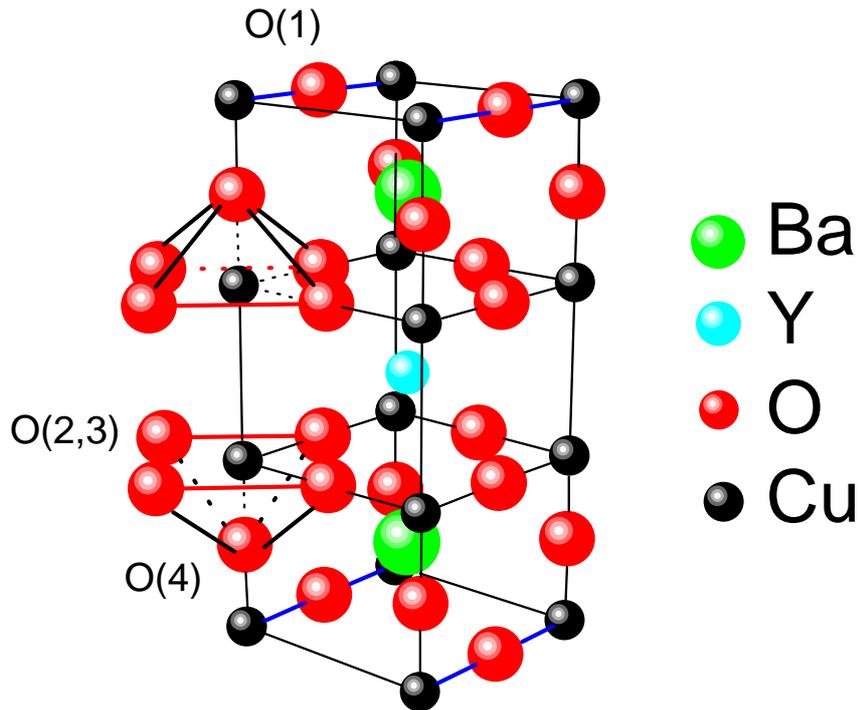


FIG. 4.8: Maille élémentaire d'Y-123

Y-123 possède 2 plans  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire et son dopage se fait par addition d'oxygène en site O(1), dans les chaînes  $\text{CuO}$  situées de part et d'autre de ce biplan<sup>9</sup>. Une large gamme de dopage, allant de la phase antiferromagnétique ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , chaînes  $\text{CuO}$  vides) à un état légèrement sur-dopé ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , chaînes  $\text{CuO}$  pleines) est ainsi accessible. Il est possible de le sur-doper plus en substituant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  à l' $\text{Y}^{3+}$  (ce point est très bien détaillé dans (Pailhès 2004)). Notons qu'une conséquence de ce mécanisme de dopage anisotrope est le passage d'une symétrie purement tétragonale d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x < 0.3$ ) à une symétrie orthorhombique ortho-I pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Entre les deux, il n'existe pas moins de 4 types de phases orthorhombiques ordonnées<sup>10</sup> (ortho-II, ortho-III, ortho-V et ortho-VIII) (Andersen 1999).

Le composé pur que nous avons étudié ici est optimalement dopé ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ ) et a une  $T_c$  de 92.5 K. Ces échantillons étaient maclés, c'est-à-dire formés de micro-

<sup>9</sup>Par convention, les chaînes sont orientées selon l'axe  $\mathbf{b}$ .

<sup>10</sup>Une phase ortho- $n$  correspond à une chaîne complètement remplie, répartie avec une périodicité de  $n \times a$  selon l'axe  $\mathbf{a}$ .

domaines orientés à  $90^\circ$  les uns des autres<sup>11</sup> (Sacuto 1992) (les chaînes CuO de deux domaines adjacents sont orthogonales). Les monocristaux d'Y-123 ont été obtenus par l'équipe de D. Colson par la méthode d'auto-flux (Kaiser 1987) à partir de poudres de Y-123, en utilisant  $BaCuO_2$  et CuO comme fondants. Le dopage optimal est atteint après un recuit de 10 jours sous 1 atm d' $O_2$  à  $420^\circ C$ .

#### 4.2.2 $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_{7-\delta}$ (Y-123Ni)

La synthèse d'Y-123Ni se fait en ajoutant du Ni métallique aux poudres précédentes, et les conditions de recuit pour obtenir un dopage optimal sont similaires à celles du composé pur. Le Ni, de configuration électronique  $4s^23d^8$  est magnétique ( $S = 1$ ), mais de valence +2 comme le Cu, et ne modifie donc pas le dopage du composé dans lequel il est substitué. Nous avons remesuré les échantillons étudiés par Y. Gallais (2003) mais dans de meilleures conditions expérimentales (spectromètre, détecteur ... voir section 3.3). Les courbes correspondant à leurs transitions magnétiques, réalisées avec un magnétomètre à SQUID sous un champ de 20 Oe sont présentées dans la figure 4.9.

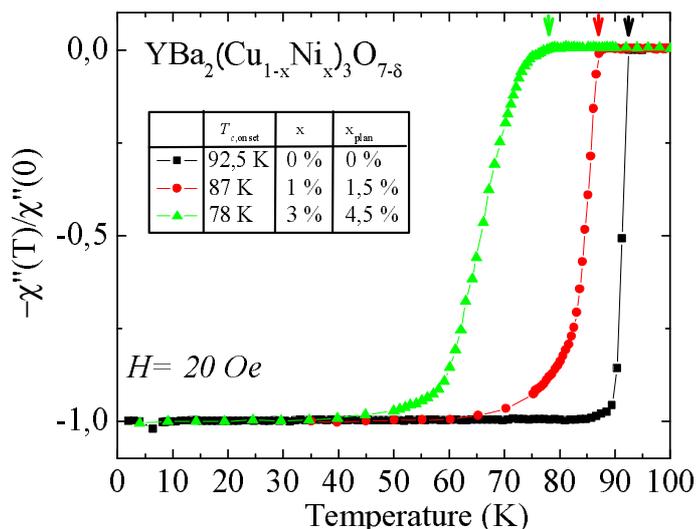


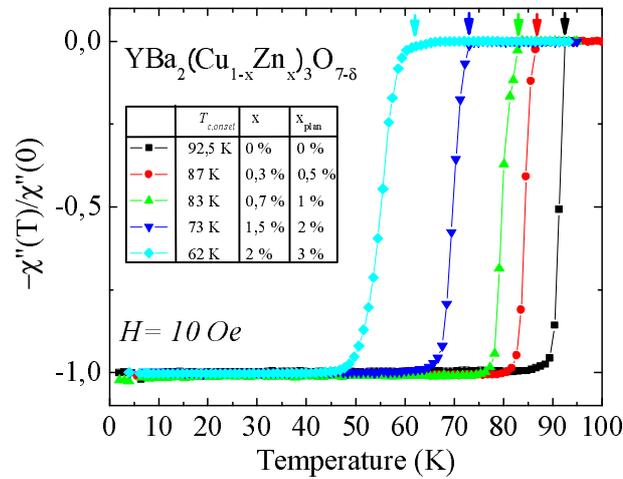
FIG. 4.9: Susceptibilité magnétique (normalisée à basse température) des échantillons de Y-123 substitués au Ni. Les flèches indiquent la température d'apparition du diamagnétisme caractéristique de la phase supraconductrice.

Les températures de transition mesurées sont respectivement pour les 2 échantillons substitués au Ni de 87 K et 78 K (les transitions s'élargissent au fur et à mesure que l'on ajoute des impuretés, donc du désordre), nous les appellerons donc en conséquence Y123Ni87K et Y123Ni78K dans le reste de cette thèse. Notons que dans la figure ci-dessus, nous avons indiqué la concentration totale d'impureté Ni ( $x$ ), et que la notation  $x_{plan}$  correspond au cas où l'ensemble des Ni seraient substitués uniquement dans les plans  $CuO_2$  (la situation quant à l'éventuelle substitution de Ni dans les chaînes CuO n'est toujours pas claire (Homes 1999)).

<sup>11</sup>L'apparition de ces macles témoigne de la forte anisotropie des coefficients optiques selon les axes a et b dans Y-123.

### 4.2.3 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123Zn)

Le Zn (de configuration électronique  $4s^23d^{10}$ ) est l'impureté non-magnétique la plus simple à substituer au Cu dans un cuprate, pour des raisons évidentes de rayon ionique (73 pm pour le Cu, 74 pour le Zn) et de valence (2+ comme le Cu). Ce type de substitutions a été exhaustivement étudié dans les cuprates. Leurs effets sur le magnétisme des phases normale et supraconductrice sont nombreux, et seront détaillés dans une autre partie. Notons cependant que les études par diffusion inélastique des neutrons (Sidis 1996, 2000) ont mis en évidence d'importants effets sur la résonance neutron : une étude par diffusion Raman de cristaux d'Y-123 ainsi substitués constitue donc un bon test du lien entre la résonance neutrons et le mode Raman  $A_{1g}$ .



**FIG. 4.10:** Susceptibilité magnétique (normalisée à basse température) des échantillons de Y-123 substitués au Zn. Les flèches indiquent la température d'apparition du diamagnétisme caractéristique de la phase supraconductrice.

Il a été montré que pour de faibles concentrations (inférieures à 4%, comme ce sera le cas pour nous) le Zn se substituait complètement dans les plans  $\text{CuO}_2$  (Mahajan 1994), sans en modifier le dopage. Cette dernière condition est bien entendue cruciale dans l'étude de ces composés. Pour des concentrations de Zn plus élevées, une substitution dans le site Cu(1) des chaînes est possible. Les monocristaux de Y-123 substitués au Zn ont été obtenus par la méthode d'autoflux à partir des mêmes poudres que pour Y-123 pur, à ceci près qu'aux fondants  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$ , de l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  a été rajouté. La croissance est faite grâce au traitement thermique suivant : on chauffe jusqu'à  $1015^\circ\text{C}$  ( $150^\circ\text{C}/\text{h}$ ), puis après un palier de 4h, on refroidit à  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  jusqu'à  $880^\circ\text{C}$ , puis à  $150^\circ\text{C}/\text{h}$  jusqu'à l'ambiante. Le dopage optimal s'obtient par une procédure de recuit de l'échantillon dans un tube scellé en présence d'une pastille de céramique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  chauffé en 4 h à  $650^\circ\text{C}$ , puis refroidi après 1 h, d'abord jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  ( $-50^\circ\text{C}/\text{h}$ ), et enfin jusqu'à température ambiante ( $-5^\circ\text{C}/\text{h}$ ). Finalement, les échantillons sont conservés 8 jours sous 1 atm d' $\text{O}_2$  à  $300^\circ\text{C}$ . Les concentrations en Zn des différents cristaux ont été déterminées par microsonde électronique (microsonde de Castaing). La figure 4.10 présente les mesures de la  $T_c$  de nos différents échantillons par magnétométrie SQUID sous un champ de 10 Oe.

## 4.2.4 Phonons de Y-123

### 4.2.4.1 Y-123 pur

Nous allons décrire ici l'activité phononique du cuprate Y-123. Il a été montré que du fait de la très faible orthorhombicité de Y-123, la plupart de ses phonons appartiennent au groupe d'espace  $D_{4h}^1$  (associé à une symétrie tétragonale) plutôt que  $D_{2h}$ . Nous avons reproduit ci-dessous le tableau 4.1 de la thèse de Y. Gallais qui liste ces modes normaux ainsi que leurs énergies<sup>12</sup>. En réalité, du fait de la distorsion orthorhombique, les phonons à 120, 150 et 500  $\text{cm}^{-1}$  de symétrie  $A_{1g}$  transparaissent sur les spectres en symétrie  $B_{1g}$  (voir figure 4.11-a), et le phonon à 340  $\text{cm}^{-1}$  apparaît sur les spectres en symétries  $A_{1g}$  et  $B_{2g}$ . Une série d'autres phonons situés à 550, 590 et 630  $\text{cm}^{-1}$  est aussi visible dans les symétries  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$ . Le mode à 580  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au mouvement en opposition de phase selon l'axe  $\mathbf{b}$  des oxygènes O(1) (Iliev 1996) des chaînes CuO, tandis que les phonons à 550 et 630  $\text{cm}^{-1}$  sont liés au désordre dans ces mêmes chaînes. On les voit en effet disparaître dans la phase ordonnée Ortho-II<sup>13</sup>, comme le montre la figure 4.11-b.

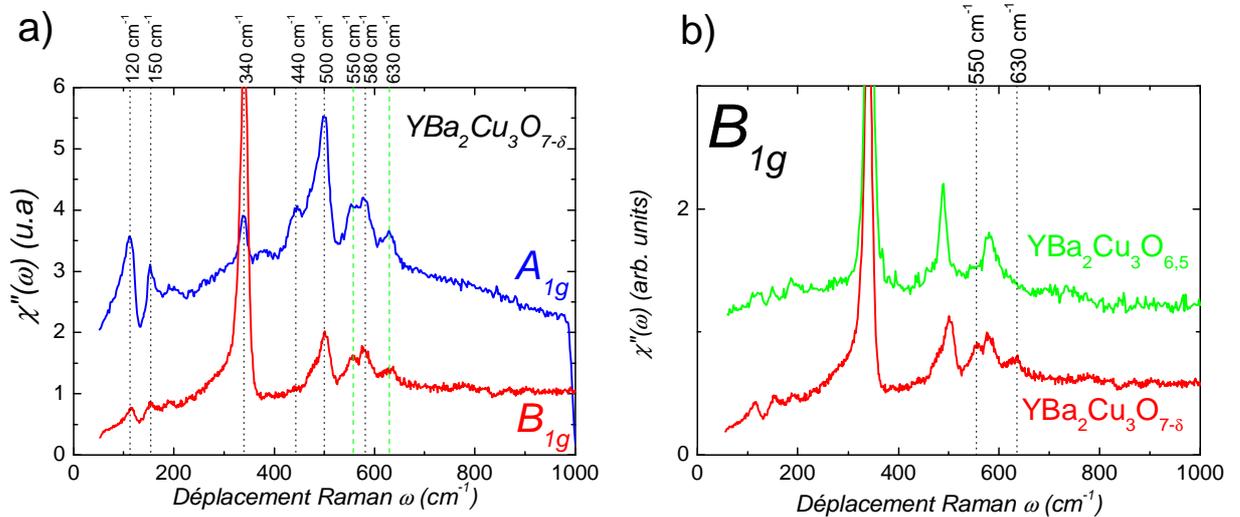


FIG. 4.11: a) Modes de vibration de l'échantillon Y-123 optimalement dopé, à  $T = 100$  K, dans les symétries  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$ . b) Comparaison des phonons en symétrie  $B_{1g}$  des cuprates Y-123 optimalement dopé et Ortho-II.

<sup>12</sup>Les énergies mesurées expérimentalement sont en très bon accord avec les calculs de dynamique de réseau.

<sup>13</sup>Nous avons pu mesurer le spectre des phonons d'un cristal d' $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ , fourni par T. Timusk. La surface étant de trop mauvaise qualité nous n'avons pas réussi à obtenir de bons signaux électroniques.

Fréquence	Symétrie ( $D_{4h}^1$ )	Atomes
120 $\text{cm}^{-1}$	$A_{1g}$	Ba selon l'axe $c$
150 $\text{cm}^{-1}$	$A_{1g}$	Cu (plans $\text{CuO}_2$ ) selon l'axe $c$ , en phase
340 $\text{cm}^{-1}$	$B_{1g}$	O(2,3) (plans $\text{CuO}_2$ ) selon l'axe $c$ , en opposition de phase
440 $\text{cm}^{-1}$	$A_{1g}$	O(2,3) (plans $\text{CuO}_2$ ) selon l'axe $c$ , en phase
500 $\text{cm}^{-1}$	$A_{1g}$	O(4) (plans BaO) selon l'axe $c$ , en phase

FIG. 4.12: Fréquence des modes normaux actifs en Raman de Y-123 dans les symétries  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$

#### 4.2.4.2 Effet des impuretés

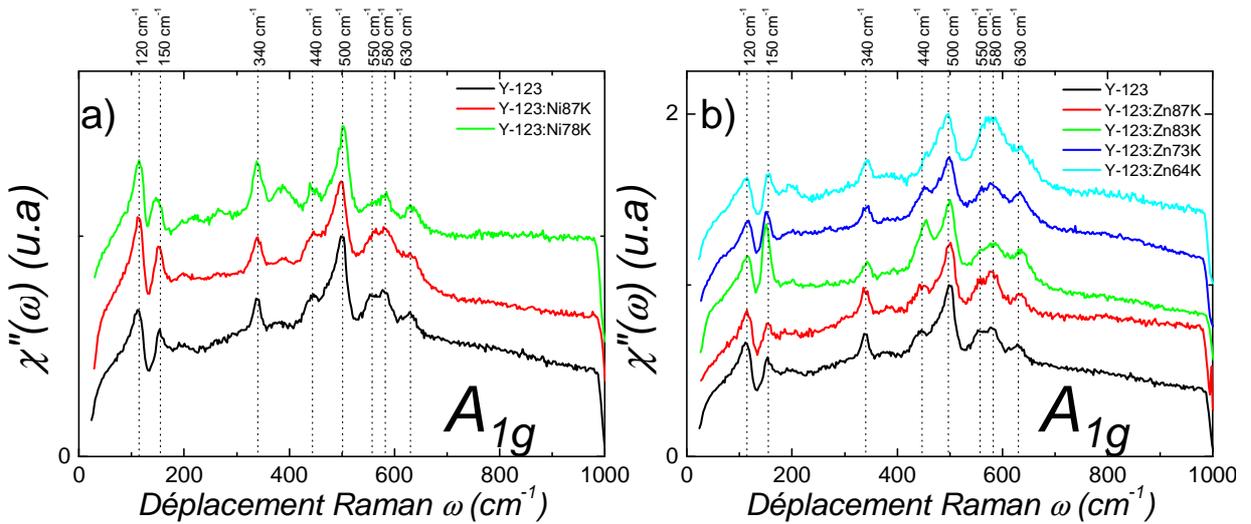


FIG. 4.13: Comparaison des phonons en symétrie  $A_{1g}$  du cuprates Y-123 lors de substitutions par des impuretés magnétiques (a) ou non-magnétiques (b).

Nous constatons sur la figure 4.13 que tous les phonons restent à la même position dans les échantillons substitués que dans le cristal pur (leur intensité peut cependant varier d'un échantillon à un autre). Des études précédemment menées (voir les travaux d'Altendorf et de Chen (1993)) ont montré que la position de ces phonons, en particulier celle du phonon à  $340\text{cm}^{-1}$ , dépendait fortement du dopage dans le composé Y-123. Leur position constante nous confirme donc bien que la concentration en oxygène dans les échantillons substitués est la même que dans l'échantillon pur. Sachant que les ions Ni et Zn ont la même valence que le Cu ( $2+$ ) et ne changent donc pas la concentrations en porteurs de charge dans les plans  $\text{CuO}_2$ , ceci constitue une preuve indépendante du fait que nous travaillons bien toujours au dopage optimal.

#### 4.2.4.3 Soustraction des phonons

Ce point est l'un des plus délicats en ce qui concerne l'analyse des données de Y-123. L'intensité ainsi que le profil des différents phonons peuvent *a priori* dépendre de la température, ou être renormalisés au passage de la  $T_c$ . Nous allons discuter ici les avantages et les inconvénients d'une soustraction de la contribution de ces phonons.

**Réponse  $A_{1g}$**  Nous présentons dans la figure 4.14 un exemple d'une telle soustraction dans la symétrie  $A_{1g}$  de l'échantillon Y-123. La principale difficulté consiste à connaître la forme exacte du continuum à l'énergie du phonon. Le cas du pic à  $340\text{ cm}^{-1}$  est en ce sens exemplaire, puisque, ce phonon étant isolé, il est très facile d'extrapoler la forme du continuum autour de son énergie. Nous avons utilisé, en plus d'une lorentzienne pour le phonon lui-même, un ajustement gaussien (respectivement linéaire) pour l'état supraconducteur (resp. normal) du continuum. Le cas des autres phonons est autrement plus complexe et peut prêter, comme nous allons le voir, à confusion. Dans un premier temps, nous constatons que les 2 phonons de basse énergie ( $120\text{ cm}^{-1}$  et  $150\text{ cm}^{-1}$ ) sont fortement asymétriques du fait d'un important couplage avec le continuum électronique. Le couplage déforme aussi bien le phonon en lui conférant un profil de "Fano" plutôt qu'un profil Lorentzien, que le continuum<sup>14</sup>, rendant ainsi très incertaine une éventuelle étude de la pente à basse énergie de la réponse  $A_{1g}$ . Le groupe de phonons le plus complexe à traiter est celui des 5 phonons d'énergies entre  $450$  et  $630\text{ cm}^{-1}$ , qui, du fait de leurs énergies proches, forment quasiment un continuum sur presque  $200\text{ cm}^{-1}$ . Les extraire nécessite de fortes hypothèses sur la forme du continuum électronique, ce qui peut conduire à supprimer ou tout du moins à sous-évaluer une éventuelle contribution purement électronique dans ces gammes d'énergies. D'autre part, nous voyons par exemple que le phonon à  $450\text{ cm}^{-1}$  a une forte dépendance en température : ne pas le soustraire ajoute donc à la réponse purement électronique, ainsi sur-évaluée, une contribution phononique parasite. Le moyen le plus simple d'étudier l'effet de l'apparition de la phase supraconductrice sur la réponse Raman de nos cristaux consiste à soustraire la réponse de l'état normal à la réponse de l'état supraconducteur, en traçant la fonction  $\Delta\chi(\omega) = \chi_S''(\omega) - \chi_N''(\omega)$ . Nous voyons sur la figure 4.14 que la principale contribution électronique de la réponse  $A_{1g}$  se situe autour de  $330\text{ cm}^{-1}$ , dans une gamme d'énergie où, par chance, ne se trouve qu'un seul phonon. Nous constatons que la soustraction de ce dernier n'influe pas sur la position du large pic électronique, et qu'elle se révélera donc inutile lorsqu'il s'agira d'étudier les effets d'impuretés sur la position de ce pic. La plus grande prudence sera en revanche de mise lorsqu'il s'agira d'interpréter les phénomènes prenant place à des énergies plus élevées, où les nombreux phonons, délicats à soustraire, masquent le continuum électronique.

<sup>14</sup>Il s'agit là d'un cas très général de déformation d'un mode discret par un continuum électronique (Fano 1961).

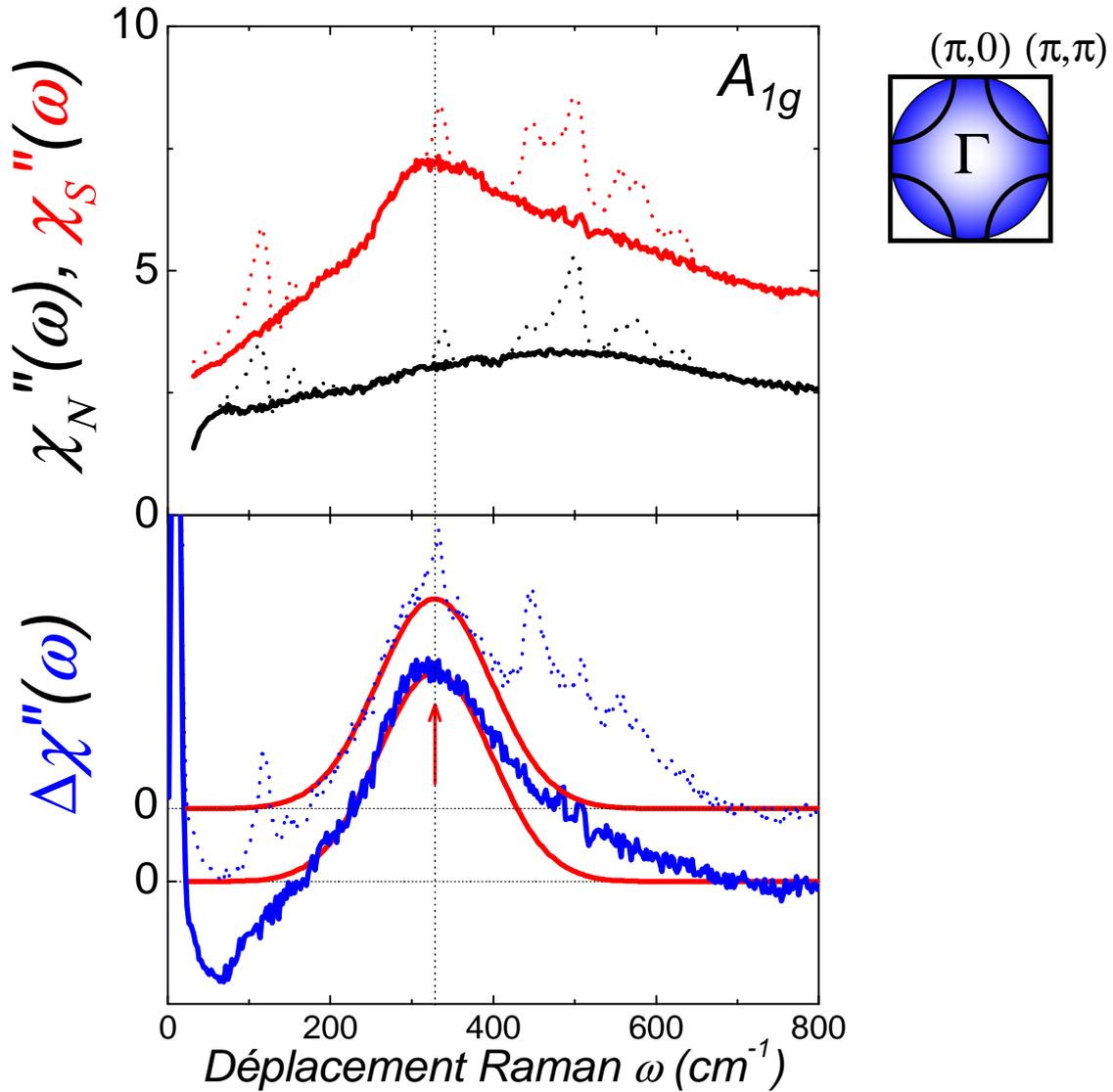


FIG. 4.14: Panneau haut : soustraction des phonons des spectres Raman mesurés dans la symétrie  $A_{1g}$  ( $\lambda_I = 514.52$  nm) dans les états normal (courbe noire) et supraconducteur (courbe rouge - les spectres ont été décalés pour plus de clarté) du cuprate Y-123 optimalement dopé ( $T_c = 93$  K). En pointillés sont représentés chacun de ces spectres avant la soustraction des phonons.

Panneau bas : soustraction de la contribution des phonons à la fonction  $\Delta\chi''(\omega) = \chi''_S(\omega) - \chi''_N(\omega)$ , mesurée dans la symétrie  $A_{1g}$  pour Y-123 optimalement dopé. La réponse obtenue avant (resp. après) soustraction est tracée en traits pleins (resp. pointillés, avec un décalage pour plus de clarté.). Chacune de ces réponses a été ajustée à l'aide d'une gaussienne.

**Réponse  $B_{1g}$**  En ce qui concerne la soustraction des phonons de la réponse  $B_{1g}$ , nous allons seulement nous intéresser aux 4 modes de vibrations aux énergies 500, 550, 580 et  $630\text{cm}^{-1}$ , car eux seuls sont manifestement superposés à la réponse électronique du condensat superfluide dans cette symétrie.

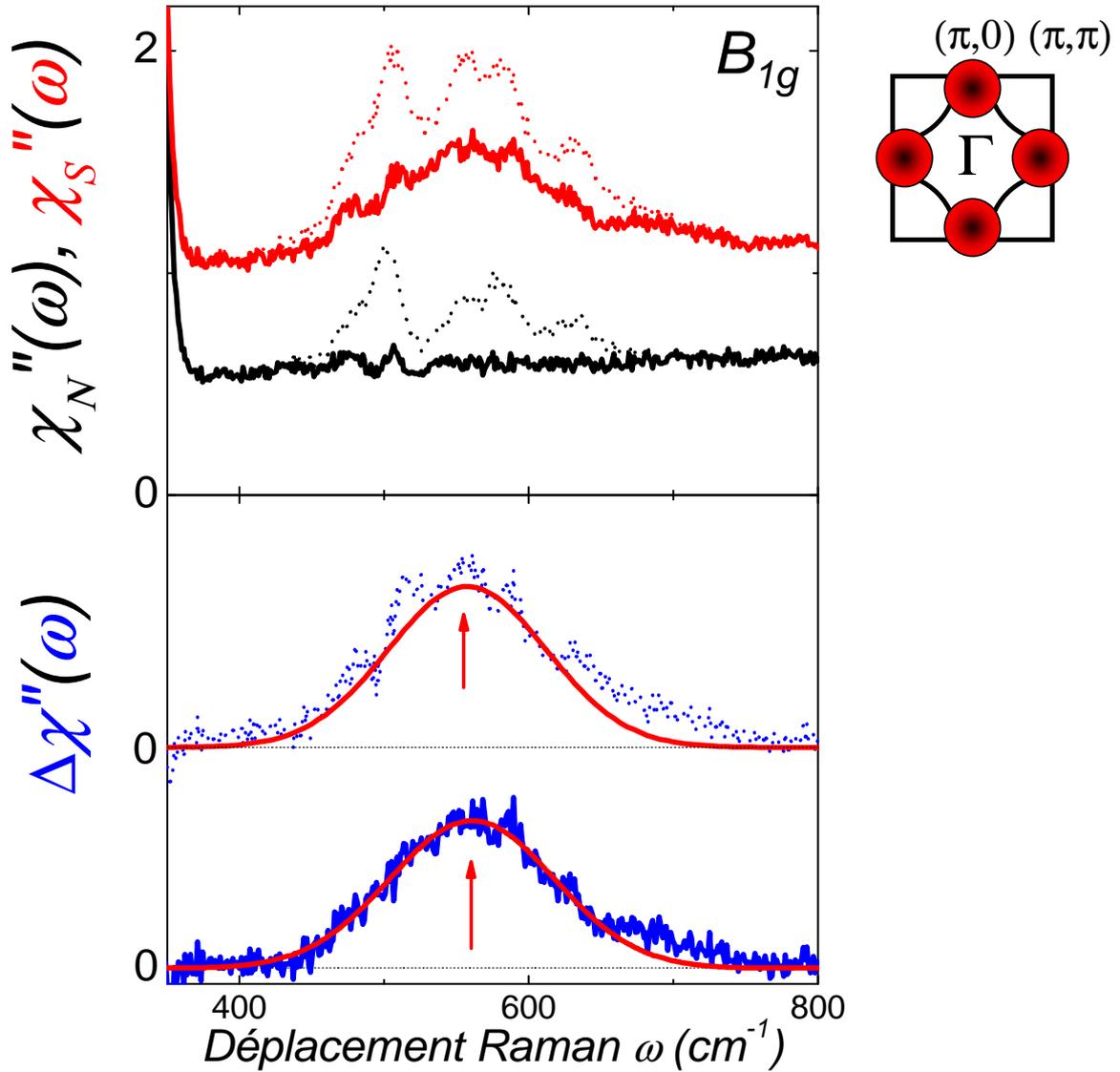


FIG. 4.15: Panneau haut : soustraction des phonons des spectres Raman mesurés dans la symétrie  $B_{1g}$  ( $\lambda_I = 514.52$  nm) dans les états normal (courbe noire) et supraconducteur (courbe rouge - les spectres ont été décalés pour plus de clarté) du cuprate Y-123 optimalement dopé ( $T_c = 93$  K). En pointillés sont représentés chacun de ces spectres avant la soustraction des phonons.

Panneau bas : soustraction de la contribution des phonons à la fonction  $\Delta\chi(\omega) = \chi''_S(\omega) - \chi''_N(\omega)$ , mesurée dans la symétrie  $B_{1g}$  pour Y-123 optimalement dopé. La réponse obtenue avant (resp. après) soustraction est tracée en traits pleins (resp. pointillés, avec un décalage pour plus de clarté.). Chacune de ces réponses a été ajustée à l'aide d'une gaussienne.

Comme précédemment, nous avons réalisé un ajustement lorentzien pour chacun de ces 4 phonons, en les superposant à un background linéaire pour la phase normale, gaussien pour la phase supraconductrice. Les intensités des phonons sont légèrement différentes entre la phase normale et la phase supraconductrice, mais leurs positions restent identiques, à l'exception de celle du phonon à  $500 \text{ cm}^{-1}$  dont la position varie légèrement différente (elle augmente d'environ  $4 \text{ cm}^{-1}$  à basse température). Les résultats de cette soustraction sont présentés sur la figure 4.15. Sur la partie basse de cette figure, nous comparons les fonctions  $\Delta\chi(\omega) = \chi_S''(\omega) - \chi_N''(\omega)$  avec et sans soustraction des phonons. La position du maximum de cette fonction varie seulement de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est négligeable vu la largeur des pics concernés ( $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  à mi-hauteur). Nous considérerons donc superflue la soustraction de ces phonons dans la suite de cette thèse.

# Chapitre 5

## Evolution des propriétés de la phase supraconductrice de $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ avec le dopage

Le coeur de notre travail de recherche porte sur l'étude de la dynamique des charges dans l'état supraconducteur des cuprates, et de son évolution en fonction du dopage et de substitution d'impuretés. Dans ce chapitre, nous nous focalisons principalement sur les réponses Raman électronique des régions anti-nodales (où l'amplitude du gap est maximale) et nodales (dans lesquelles le gap s'annule) de la surface de Fermi, dont nous étudions la dépendance avec le dopage dans le composé Hg-1201. Nous présentons dans un premier temps les résultats obtenus sur l'échantillon Hg95K optimalement dopé, en insistant sur la dépendance de sa réponse avec la longueur d'onde de la lumière incidente. L'exploitation des données obtenues dans ce cas nous permet d'optimiser l'étude, nettement plus délicate, de la réponse des composés sous-dopés. Il nous a été possible de suivre pour la première fois, sans ambiguïté l'évolution de la réponse Raman électronique des régions anti-nodales des cuprates avec le sous-dopage. Nous présentons également quelques résultats obtenus sur deux échantillons légèrement sur-dopés. Nous concluons finalement ce chapitre en démontrant que la dynamique des charges dans l'état supraconducteur des cuprates sous-dopés est incompatible avec une approche de type BCS dans laquelle le condensat supraconducteur n'est contrôlée que par une seule échelle d'énergie, l'amplitude du gap supraconducteur.

### 5.1 Echantillon optimalement dopé

Commençons à nous intéresser à la structure de la réponse Raman du cuprate Hg-1201 optimalement dopé (Hg95K) dans les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ .

#### 5.1.1 Continuum électronique

Comme nous le voyons sur la figure 5.1, la réponse totale de l'état normal, pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_I = 514.52$  nm (à laquelle la réponse du spectromètre est

la meilleure), est constituée d'un ensemble de raies étroites correspondant aux modes de vibrations actifs en Raman (voir partie 4.1.4) superposées à un continuum d'excitations électroniques dont l'intensité varie selon la symétrie étudiée. Dans la symétrie  $B_{1g}$ , qui sonde les fluctuations de charge dans les directions  $(0, \pi)$  et  $(\pi, 0)$  de l'espace réciproque (régions anti-nodales), le continuum électronique est fortement renormalisé à basse énergie lorsque l'on pénètre dans la phase supraconductrice. Une renormalisation plus faible est observée dans les directions  $(\pi, \pi)$  (régions nodales) que sonde la symétrie  $B_{2g}$ . Conformément à ce qui est attendu en présence d'un gap de symétrie  $d$ , on observe un comportement cubique en  $B_{1g}$  et linéaire en symétrie  $B_{2g}$  à basse énergie<sup>1</sup>, dans l'état supraconducteur. Avant d'aller plus loin dans l'analyse de ces données, nous allons voir que l'effet de résonance peut être avantageusement utilisé pour éliminer sans efforts des phonons parasites.

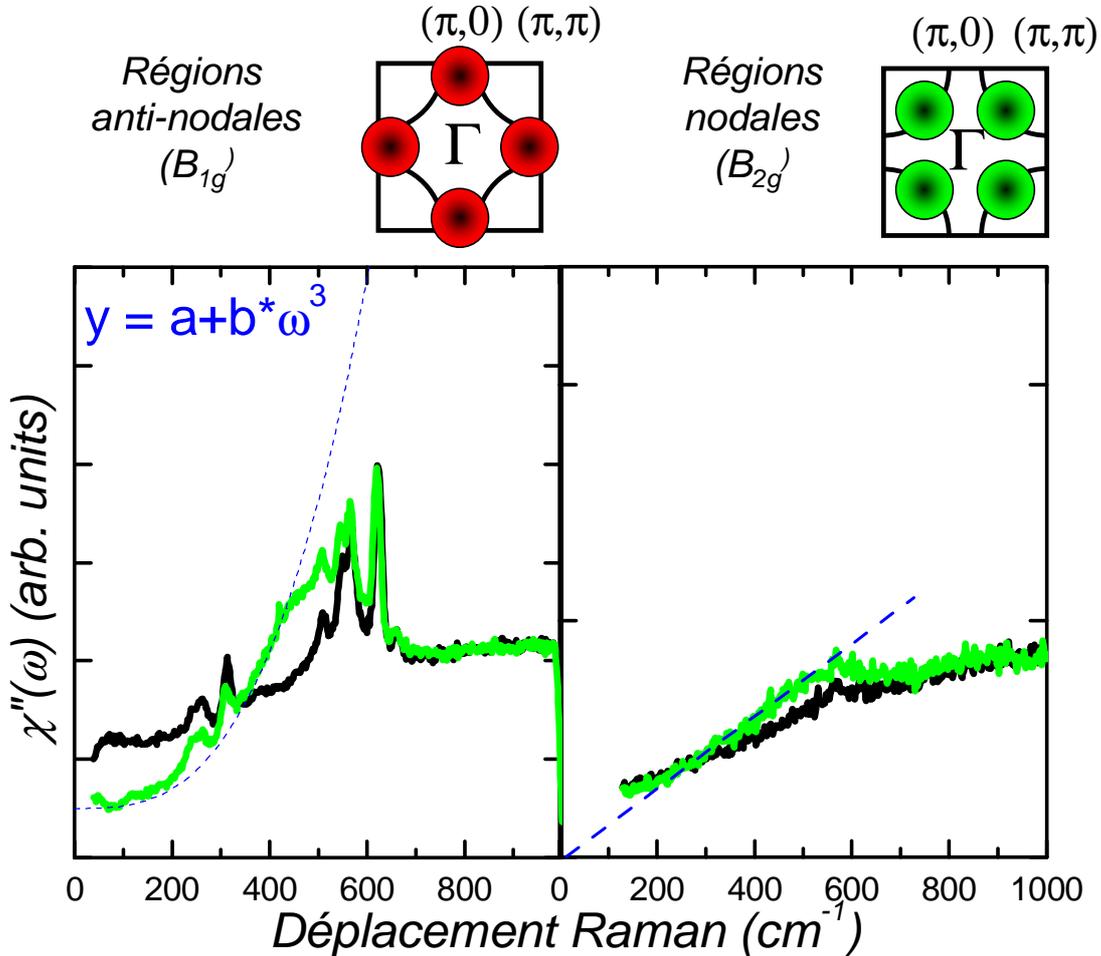


FIG. 5.1: Réponse Raman du cuprate Hg-1201 optimalement dopé ( $T_c = 95$  K) dans les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ . La longueur d'onde des photons incidents est  $\lambda_I = 514.52$  nm.

<sup>1</sup>La réponse en symétrie  $B_{2g}$  est ici entachée par une forte diffusion Rayleigh à basse énergie du fait la qualité médiocre de la surface de cet échantillon, même après polissage.

### 5.1.2 Effets de résonance

Nous avons déjà mentionné qu'une de nos principales motivations pour travailler sur les cuprates à base de mercure est le faible nombre de phonons actifs en Raman qu'ils possèdent. En contrepartie, la surface de ces composés a une fâcheuse tendance à se dégrader, ce qui peut donner lieu à l'apparition de phases parasites et à de nouveaux phonons leur correspondant (voir partie 4.1.4). Un choix judicieux de la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_I$  nous permet d'une part d'éliminer ces phonons parasites, et d'autre part d'amplifier la contribution électronique du signal à laquelle nous nous intéressons. Le panneau gauche de la figure 5.2 présente les réponses Raman dans l'état normal et supraconducteur de l'échantillon Hg95K dans la symétrie  $B_{1g}$  pour différentes longueurs d'ondes excitatrices  $\lambda_I$  : 488 (bleu), 514.52 (vert), 568 (jaune) et 647.1 nm (rouge). Nous constatons immédiatement que, par rapport à  $\lambda_I = 514.52$  nm (voir les spectres correspondants sur les figures 5.1 et 5.2), travailler à la longueur d'onde  $\lambda_I = 488$  nm n'est pas un excellent choix si l'on souhaite étudier uniquement le continuum électronique. L'intensité de la grande majorité des phonons augmente en effet fortement, masquant ainsi l'essentiel de la réponse électronique. En revanche, l'effet inverse se produit pour la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_I = 568$  nm à laquelle la plupart des phonons parasites disparaissent. La renormalisation du continuum électronique au passage dans l'état supraconducteur se renforce dans le canal  $B_{1g}$  par rapport à la mesure à  $\lambda_I = 514.52$  nm, et cette tendance est accentuée pour  $\lambda_I = 647.1$  nm, longueur d'onde à laquelle la réponse  $B_{1g}$  "explose" littéralement. Nous avons indiqué par des pointillés la position des maxima des pics de l'état supraconducteur pour la réponse  $B_{1g}$ , et nous n'observons pas de claire dépendance de l'énergie de ces pics en fonction de la longueur d'onde incidente, comme cela a pu être précédemment reporté dans la littérature pour d'autres systèmes, notamment par Misochko (2000) sur Bi-2212 ( $\omega_{B_{1g}}$  augmente quand  $\lambda_I$  diminue) et Kang (1996) sur Tl-2201 ( $\omega_{B_{1g}}$  semble diminuer quand  $\lambda_I$  diminue).

Pour illustrer les effets de résonance dans le canal  $B_{2g}$ , nous avons représenté sur le panneau droit de la figure 5.2 les réponses dans cette symétrie, dans les états normal et supraconducteur, d'un cuprate sous-dopé ( $T_c \sim 86K$ ), pour lequel la renormalisation du continuum est plus importante qu'au dopage optimal. Contrairement au cas des excitations anti-nodales, il ne semble pas y avoir dans cette symétrie de réels avantages à travailler à une longueur d'onde différente de celle pour laquelle la réponse du dispositif expérimental est la meilleure (514.52 nm).

En conclusion, nous pouvons faire varier la longueur d'onde d'excitation selon la symétrie que nous avons à étudier afin d'obtenir le meilleur compromis entre l'intensité du continuum électronique et celle des phonons. En ce qui concerne la symétrie  $B_{1g}$ , nous avons tout intérêt à travailler à 647.1 nm vu l'augmentation de l'intensité du signal à cette longueur d'onde. Nous verrons dans la partie 5.2.1.1 que cela devient extrêmement avantageux pour les échantillons sous-dopés. Pour la symétrie  $B_{2g}$  en revanche, on ne trouve pas de réels avantages à travailler à 568 ou 647.1 nm, les acquisitions étant plus longues du fait de l'efficacité moindre du spectromètre dans ces gammes de longueur d'ondes (voir partie 3.1.3.3) et plusieurs d'entre elles étant nécessaires à l'obtention d'un spectre complet (voir partie 3.3.2.1), pour une renormalisation entre

les états normal et supraconducteur du même ordre de grandeur voire plus faible qu'à 514.52 nm.

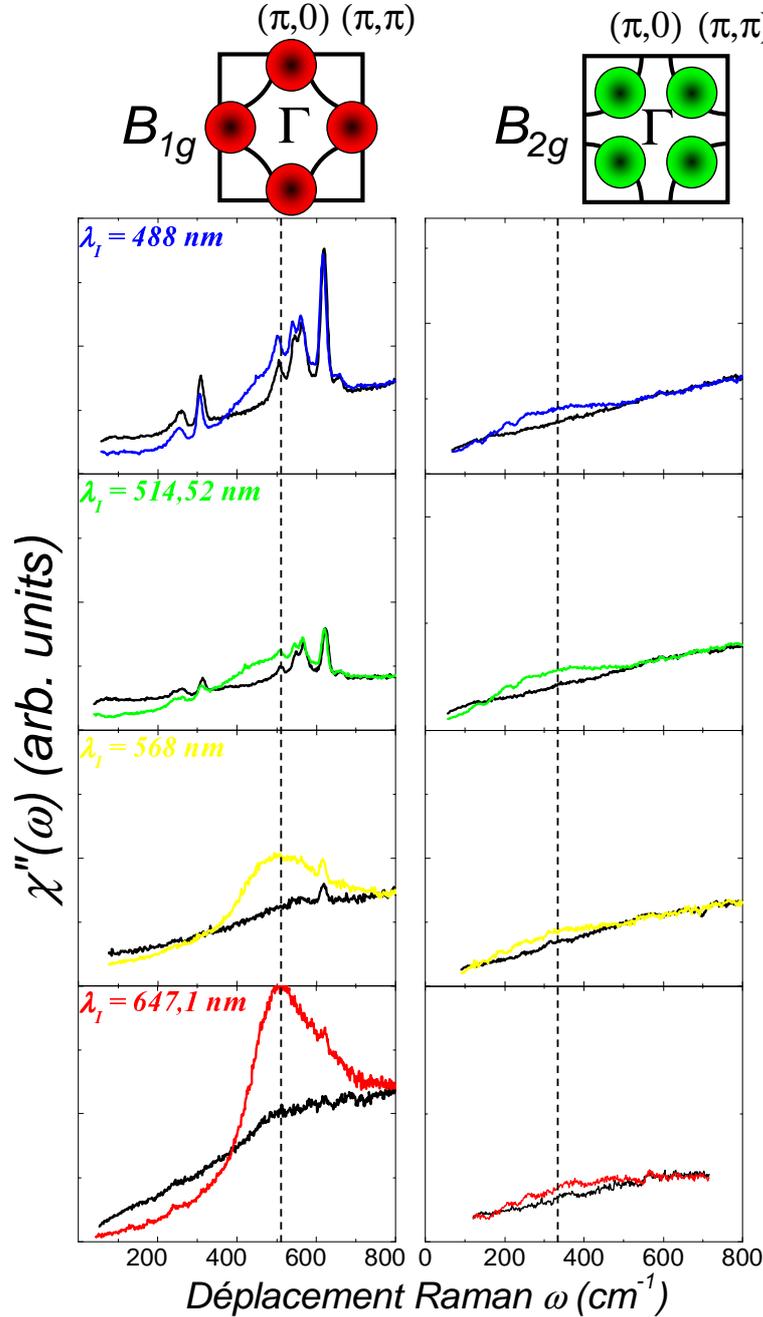


FIG. 5.2: Réponse Raman en symétrie  $B_{1g}$  (panneau gauche) des états normaux ( $T \simeq 100$  K, courbes noires) et supraconducteurs ( $T \simeq 10$  K) du cuprate optimalement dopé Hg95K, pour différentes longueurs d'onde d'excitation. On remarque que la renormalisation du continuum est nettement plus intense pour  $\lambda_I = 647.1$  nm, que pour les autres. A cette longueur d'onde par ailleurs, on ne voit plus aucun phonon. Sur le panneau droit sont représentées, pour ces mêmes longueurs d'ondes, les réponses  $B_{2g}$  des états normaux ( $T \simeq 100$  K, courbes noires) et supraconducteurs ( $T \simeq 10$  K) d'un cuprate sous-dopé ( $T_c \sim 86$ K).

## 5.2 Influence du dopage sur la dynamique des charges dans l'état supraconducteur de Hg-1201

### 5.2.1 Echantillons sous-dopés

Commençons notre étude de l'influence du dopage par la partie la plus étudiée du diagramme de phase - qui est aussi la plus controversée - la partie "sous-dopée", à laquelle on accède depuis le dopage optimal en diminuant le nombre de porteurs de charge dans les plans  $\text{CuO}_2$ . précédemment, Y. Gallais avait étudié les échantillons sous-dopés Hg78K et Hg63K pour une longueur d'onde incidente  $\lambda_I = 514.52$  nm. Nous complétons ici ses résultats en présentant des mesures sur des échantillons avec des dopages intermédiaires. Profitant d'un dispositif expérimental plus sensible que celui dont il disposait à l'époque (notre détecteur CCD possède un meilleur rendement quantique, notamment aux grandes longueurs d'ondes, dans le rouge), nous avons pu réaliser nos expériences avec diverses longueurs d'ondes (514.52 et 647.1 nm), et ainsi bénéficier des effets de résonance mis en évidence dans la partie 5.1.2. cela a permis de lever la plupart des zones d'ombres des mesures pionnières de Y. Gallais, en suivant pas à pas l'évolution, très rapide avec le dopage, de la dynamique des quasiparticules dans les régions nodales (symétrie  $B_{2g}$ ) et anti-nodales (symétrie  $B_{1g}$ ) de la surface de Fermi des cuprates sous-dopés.

#### 5.2.1.1 Effet de résonance sur la réponse Raman des régions anti-nodales ( $B_{1g}$ )

Parmi les résultats importants de la thèse de Y. Gallais figuraient la suppression du pic à  $2\Delta$  en symétrie  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur des cuprates sous-dopé Hg78K et Hg63K, pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_I = 514.52$  nm. Nous avons montré que la réponse Raman électronique des cuprates dans cette symétrie pouvait être fortement amplifiée dans Hg95K par un effet de résonance, en travaillant à une longueur d'onde  $\lambda_I = 647.1$  nm. Qu'en est-il pour les cuprates sous-dopés ? Les réponses  $B_{1g}$  de 3 composés sous-dopés (Hg92K, Hg89K et Hg78K) pour les 2 longueurs d'ondes d'excitation  $\lambda_I = 514.52$  et 647.1 nm sont présentées sur la figure 5.3. Notons au passage la très faible activité phononique de ces cristaux, qui témoigne de l'absence des phases parasites observées dans l'échantillon optimalement dopé. Nous observons une très rapide suppression de la réponse supraconductrice en symétrie  $B_{1g}$  avec le sous-dopage à  $\lambda_I = 514.52$  nm, comme en témoigne le spectre de Hg92K pour lequel seule une très faible renormalisation du continuum électronique est observée au passage de  $T_c$ . En revanche, en travaillant avec la raie laser à 647.1 nm, nous observons un effet de résonance similaire à celui précédemment obtenu au dopage optimal, qui va nous permettre de suivre l'évolution du pic  $B_{1g}$  avec le sous-dopage (voir section suivante). Nous pouvons cependant d'ores et déjà confirmer la disparition totale de la réponse anti-nodale du condensat superfluide dans l'échantillon Hg78K, et ainsi confirmer l'observation initialement faite par Y. Gallais. Comme nous l'avons déjà signalé, peu d'effet de résonance ont été observés pour la réponse  $B_{2g}$  (voir le panneau droit de la figure 5.2), dont nous

présenterons les spectres pour la seule longueur d'onde excitatrice  $\lambda_I = 514.52 \text{ nm}$ .

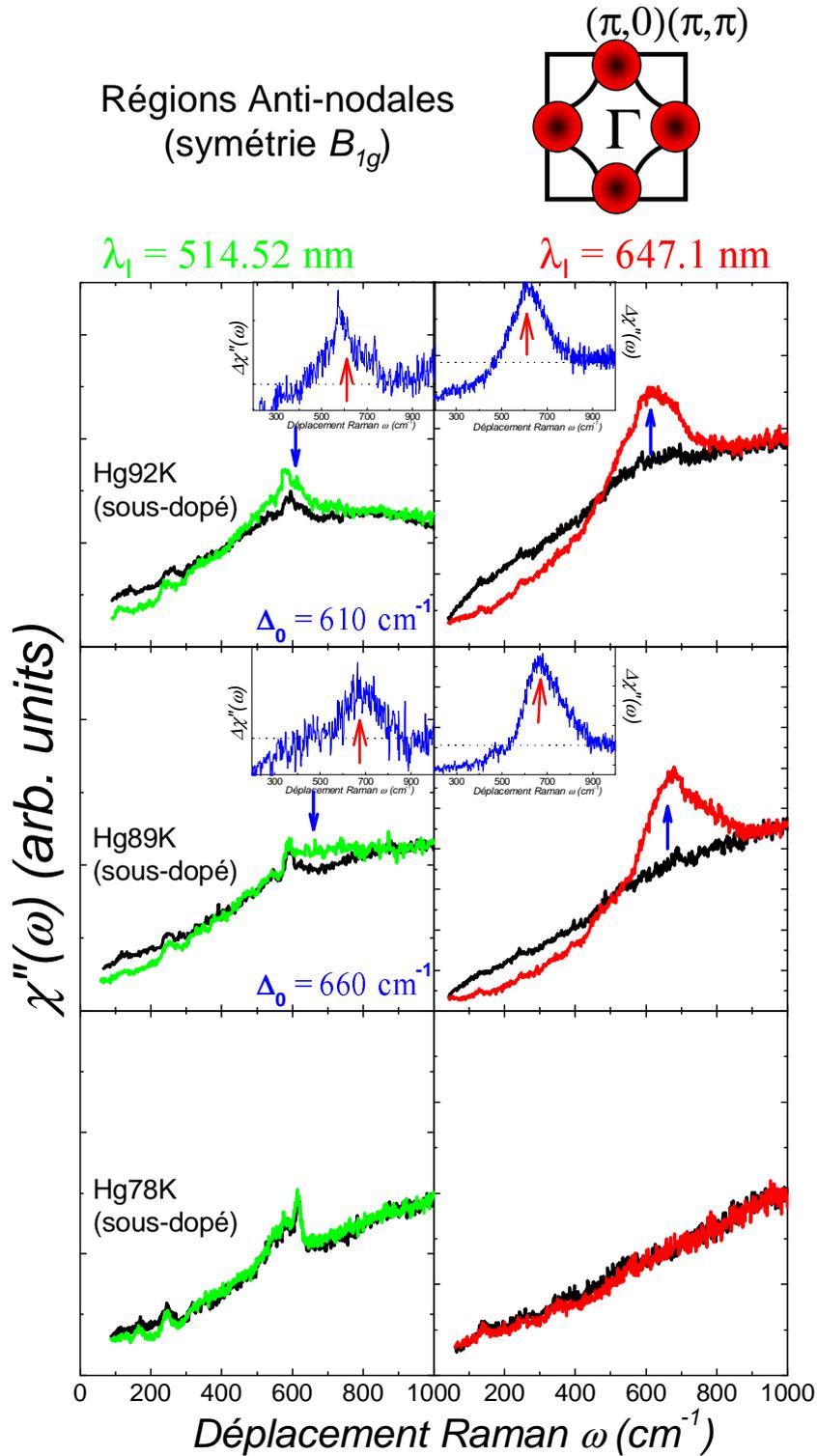


FIG. 5.3: Réponses  $B_{1g}$  de 3 composés sous-dopés (Hg92K, Hg89K et Hg78K) pour des longueurs d'ondes d'excitation de 514.52 (panneau gauche) et 647.1 nm (panneau droit)

### 5.2.1.2 Evolution de la réponse Raman des régions nodales et anti-nodales

Nous avons rassemblé sur la figure 5.5 (respectivement 5.6) les réponses Raman électronique des régions anti-nodales de la surface de Fermi, mesurées dans la symétrie  $B_{1g}$  (resp. nodales, mesurées dans la géométrie  $B_{2g}$ ) des états normal et supraconducteur pour les différents mercures sous-dopés que nous avons étudié au cours de ce travail<sup>2</sup>. Sur ces figures sont également représentées, pour chacun de ces échantillons, les différences  $\Delta\chi(\omega) = \chi''_S(\omega) - \chi''_N(\omega)$  entre les réponses des états supraconducteur et normal dans les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ .

La principale observation est, comme nous l'avons mentionné ci-dessus, la disparition progressive de la réponse supraconductrice aux anti-noeuds avec le sous-dopage. On constate en effet que la renormalisation de la réponse Raman en symétrie  $B_{1g}$  entre les états normal et supraconducteur devient de moins en moins importante au fur et à mesure que l'on diminue le dopage. Elle finit par disparaître totalement dans les échantillons les plus sous-dopés (Hg78K et Hg63K), et ce, malgré l'utilisation de conditions résonantes ( $\lambda_I = 647.1$  nm). Plus aucune différence entre les spectres obtenus dans les états normal et supraconducteur n'est observable dans ces échantillons. Inversement, nous continuons d'observer une claire signature de la supraconductivité pour la réponse nodale (symétrie  $B_{2g}$ ) jusqu'au plus bas dopage étudié.

La seconde remarque importante concernant ces données est que la position des pics de l'état supraconducteur dans chacun de ces canaux se comporte de manière complètement antagoniste lorsque le nombre de porteurs de charge dans les plans  $\text{CuO}_2$  diminue. En effet à mesure que l'on sous-dope, alors que l'énergie du pic associé à la réponse des régions anti-nodales ( $B_{1g}$ ) augmente, passant de  $\sim 510$   $\text{cm}^{-1}$  dans Hg95K à  $\sim 720$   $\text{cm}^{-1}$  dans Hg86K, l'énergie du pic associée à la réponse des régions nodales ( $B_{2g}$ ) diminue ( $\sim 490$   $\text{cm}^{-1}$  pour Hg95K et  $\sim 230$   $\text{cm}^{-1}$  pour Hg63K). Nous avons reporté l'ensemble de ces valeurs dans le tableau 5.4 ci-dessous.

$T_c$	$\omega_{B_{1g}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\frac{\omega_{B_{1g}}}{k_B T_c}$	$\omega_{B_{2g}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\frac{\omega_{B_{2g}}}{k_B T_c}$
95 K	$510 \pm 15$	7.7	$490 \pm 30$	7.4
92 K	$610 \pm 20$	9.5	-	-
89 K	$660 \pm 30$	10.7	$380 \pm 30$	6.1
86 K	$720 \pm 30$	12	$365 \pm 30$	5.4
78 K	-	-	$345 \pm 30$	6.6
63 K	-	-	$230 \pm 30$	4.6

**FIG. 5.4:** Récapitulatif des énergies des pics mesurées dans la phase supraconductrice dans les canaux  $B_{1g}$  (régions anti-nodales) et  $B_{2g}$  (régions nodales) pour les mercures sous-dopés.

<sup>2</sup>Seule la réponse  $B_{2g}$  de l'échantillon Hg92K n'a pas été mesurée.

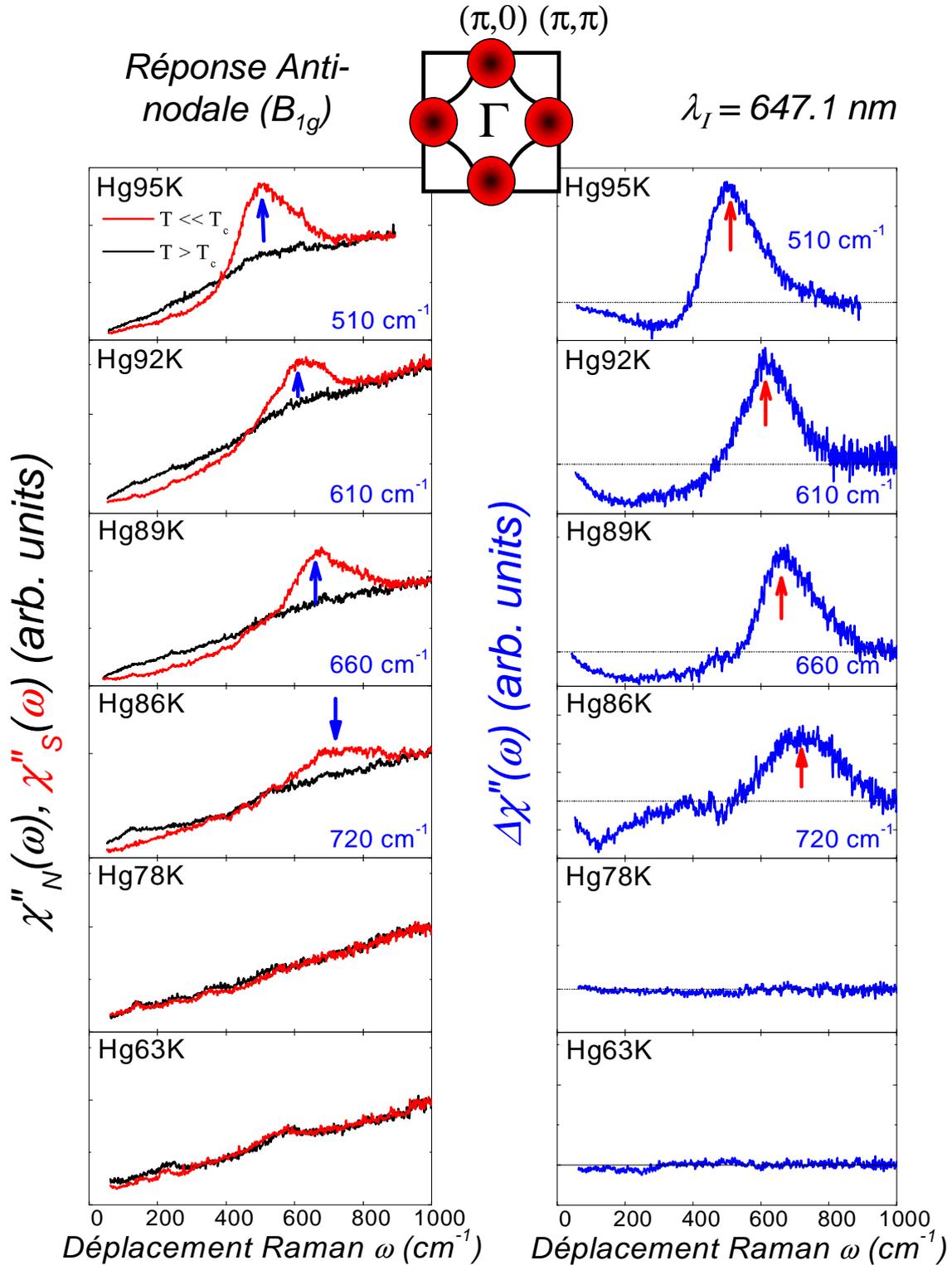


FIG. 5.5: Le panneau gauche représente la réponse Raman des régions anti-nodales (symétrie  $B_{1g}$ ) dans l'état normal et supraconducteur des mercurates sous-dopés. Les flèches indiquent la position des maxima de la fonction  $\Delta\chi(\omega) = \chi''_S(\omega) - \chi''_N(\omega)$ , représentées sur le panneau droit de la figure.

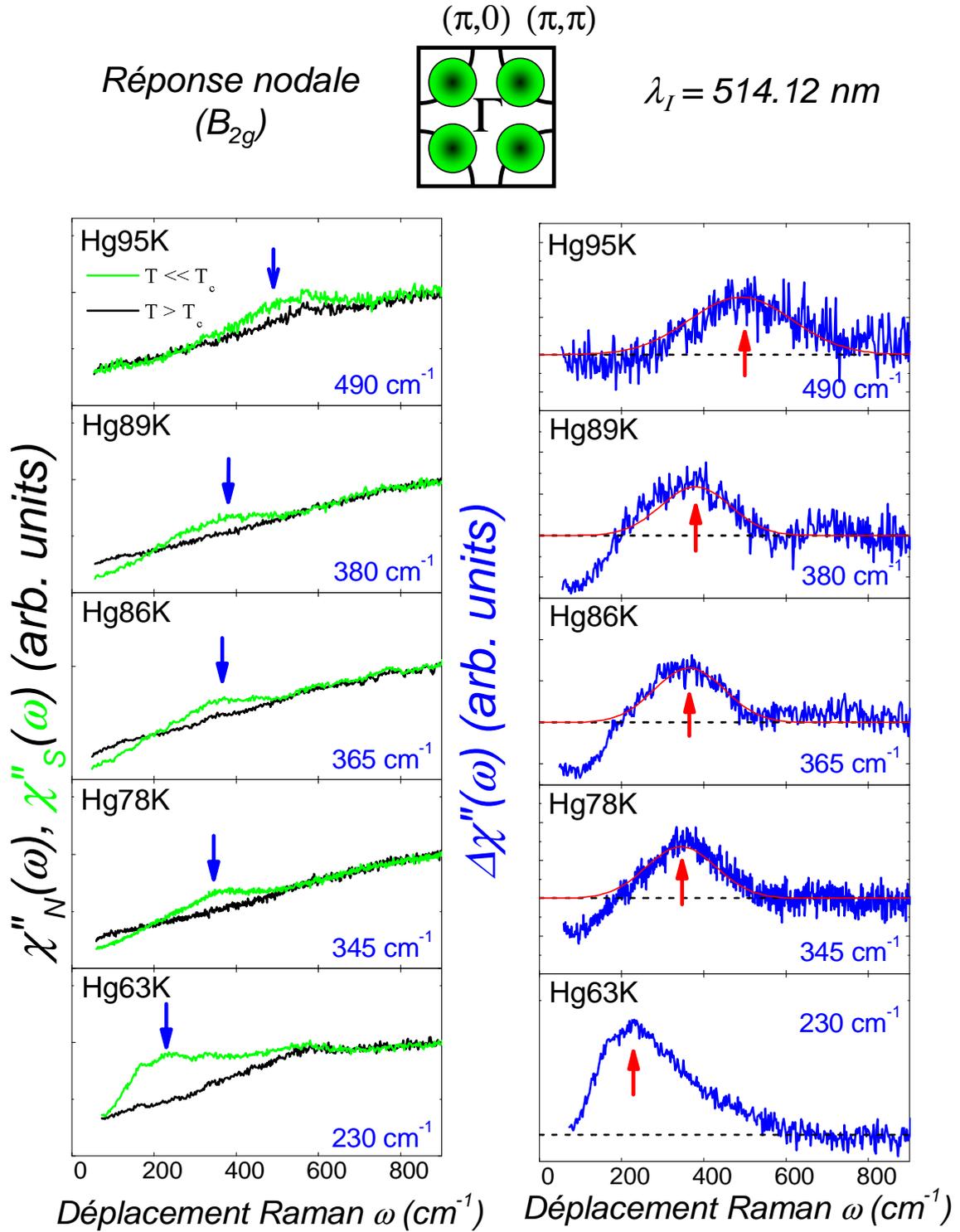


FIG. 5.6: Le panneau gauche représente la réponse Raman des régions nodales (symétrie  $B_{2g}$ ) dans l'état normal et supraconducteur des mercurates sous-dopés. Les flèches indiquent la position des maxima de la fonction  $\Delta\chi(\omega) = \chi''_S(\omega) - \chi''_N(\omega)$ , représentées sur le panneau droit de la figure.

Cette dichotomie dans la dynamique des quasiparticules nodales et anti-nodales semble de prime abord difficile à concilier avec un simple modèle  $d$ -wave dans lequel l'état supraconducteur est contrôlé par une seule échelle d'énergie, l'amplitude du gap supraconducteur  $\Delta$ . Si tel était le cas on s'attendrait évidemment à ce que les énergies des deux pics  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  se suivent (voir figure 5.15) lorsque le dopage diminue. Nous rediscuterons ce point en détail dans la section 5.3.

### 5.2.1.3 Effet de la température

Dans cette partie nous présentons l'évolution des réponses Raman dans les régions anti-nodales et nodales de la surface de Fermi, en fonction de la température pour deux cristaux de Hg-1201 sous-dopés : Hg89K (figure 5.7, réponse  $B_{1g}$  uniquement) et Hg86K (figure 5.8). Les mesures réalisées pour des températures proches de  $T_c$  pour l'échantillon Hg89K ( $T = 94\text{ K}$ ,  $T = 86\text{ K}$ ) montrent que l'apparition du pic à  $2\Delta$  en symétrie  $B_{1g}$  est bien liée au passage de la  $T_c$ . De la même façon, les mesures réalisées en symétrie  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  sur l'échantillon Hg86K présentées sur la figure 5.8 nous confirment que ces deux pics sont bien liés à l'apparition du condensat superfluide.

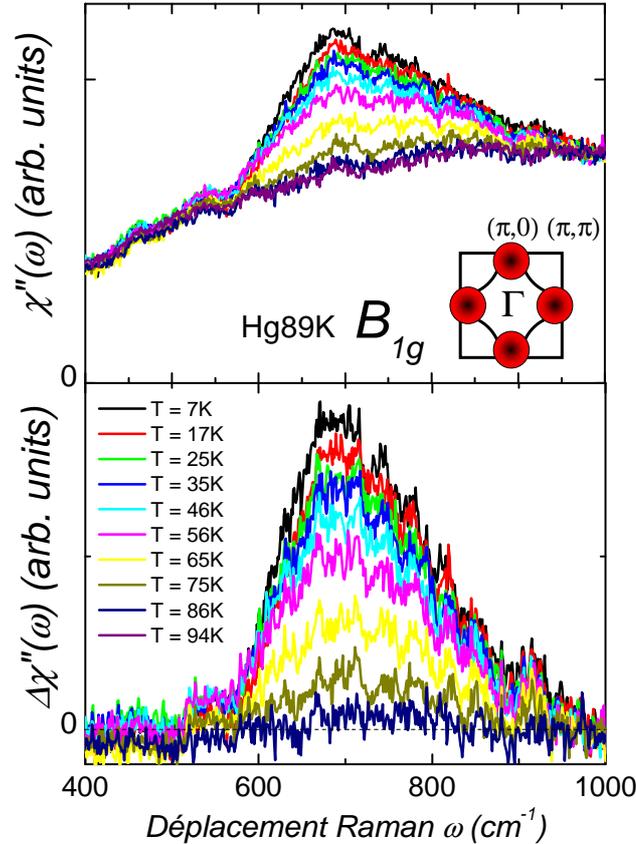
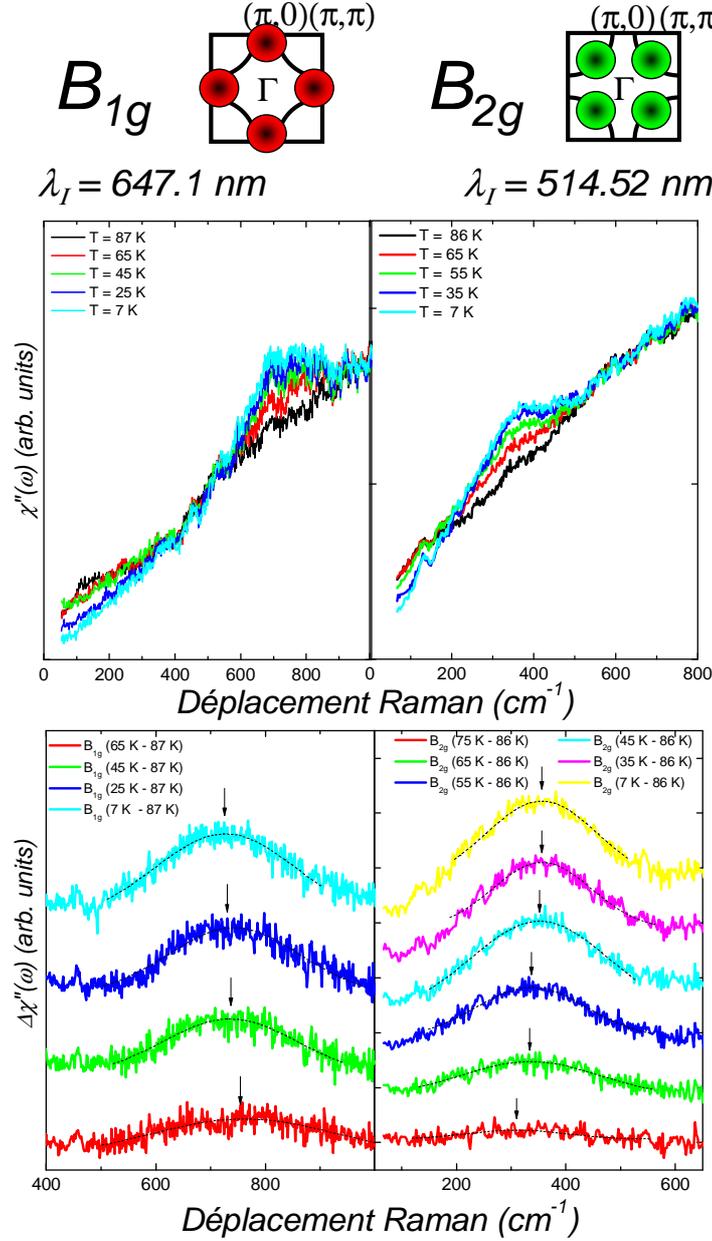


FIG. 5.7: Evolution en fonction de la température de la réponse en symétrie  $B_{1g}$  de Hg89K. La fonction  $\Delta\chi(\omega) = \chi''(\omega, T) - \chi''(\omega, T = 94\text{K})$  est représentée sur le graphe du bas.



**FIG. 5.8:** Evolution en fonction de la température des réponses en symétrie  $B_{1g}$  (panneau gauche) et  $B_{2g}$  (panneau droit) de Hg86K. Les fonctions  $\Delta\chi(\omega) = \chi''(\omega, T) - \chi''(\omega, T = 87 \text{ K})$  pour  $B_{1g}$ , et  $\Delta\chi(\omega) = \chi''(\omega, T) - \chi''(\omega, T = 92 \text{ K})$  pour  $B_{2g}$  sont représentées sur le graphe du bas.

Dans le cadre de la théorie BCS, on s'attend à ce que l'énergie du maximum du pic en symétrie  $B_{1g}$  soit associée à l'amplitude du gap supraconducteur, qui est nulle à  $T_c$  et croît au fur et à mesure que la température diminue (voir par exemple BCS (1957)). Il est intéressant de remarquer ici que la dépendance en température de cette énergie  $\omega_{B_{1g}}$  sur les deux échantillons que nous avons mesurés n'est pas compatible avec cette vision. Non seulement  $\omega_{B_{1g}}$  ne varie que très peu depuis les températures proches de  $T_c$  où le pic apparaît, jusqu'aux températures les plus basses auxquelles nous avons

travaillé, mais en plus nous observons qu'au lieu d'augmenter lorsque la température est réduite, cette énergie semble diminuer légèrement ! (Voir la figure 5.9 sur laquelle nous avons reporté la position de ces pics pour les échantillons Hg89K et Hg86K.). La situation semble encore une fois bien différente en ce qui concerne la réponse des régions nodales, puisqu'on observe cette fois-ci une légère augmentation de l'énergie caractéristique de cette réponse dans l'état supraconducteur quand la température diminue (voir figure 5.9). Elle passe de  $\sim 310 \text{ cm}^{-1}$  à 75 K, à  $365 \text{ cm}^{-1}$  à 7 K. Comme le montre la figure 5.9, cette dépendance n'est toutefois pas aussi importante que dans le cas BCS.

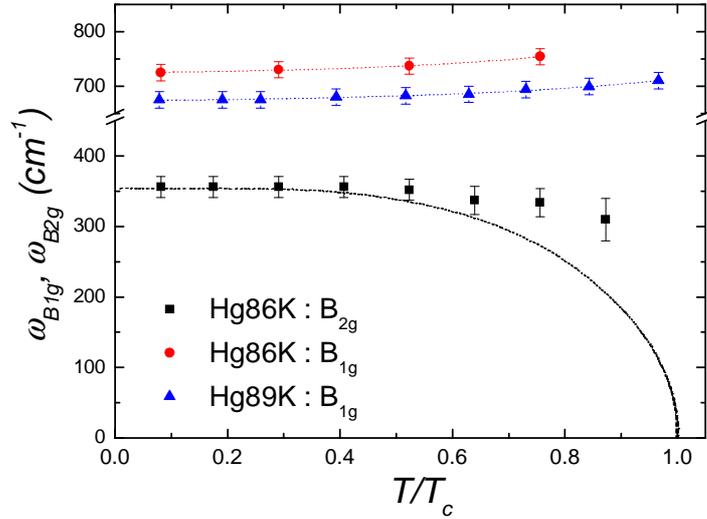


FIG. 5.9: Evolution avec la température des énergies  $\omega_{B_{1g}}$  et  $\omega_{B_{2g}}$  des pics en symétrie  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  dans l'état supraconducteur des cuprates sous-dopés Hg89K et Hg86K. La courbe représente la dépendance de l'amplitude du gap supraconducteur avec la température dans le cadre de la théorie BCS.

## 5.2.2 Echantillons sur-dopés

Nous allons maintenant nous intéresser aux mesures effectuées sur les deux échantillons sur-dopés que nous avons mesurés : Hg92Ksur et Hg85Ksur. Il ne nous a malheureusement pas été possible d'effectuer des mesures fiables et reproductibles sur des échantillons plus sur-dopés, par ailleurs très durs à synthétiser (les recuits sous pression d'oxygène ne nous ayant pas permis de sur-doper nos échantillons). Nous n'en parlerons donc pas ici.

### 5.2.2.1 Echantillon Hg92Ksur

Nous présentons maintenant les résultats des mesures effectuées sur l'échantillon faiblement sur-dopé Hg92Ksur ( $T_c = 92.5 \text{ K}$ ) et les comparons à ceux obtenus pour l'échantillon optimalement dopé Hg95K. Les réponses Raman dans les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  du composé Hg92Ksur aux longueurs d'ondes 514.52 nm et 647.1 nm sont tracées sur la figure 5.10.

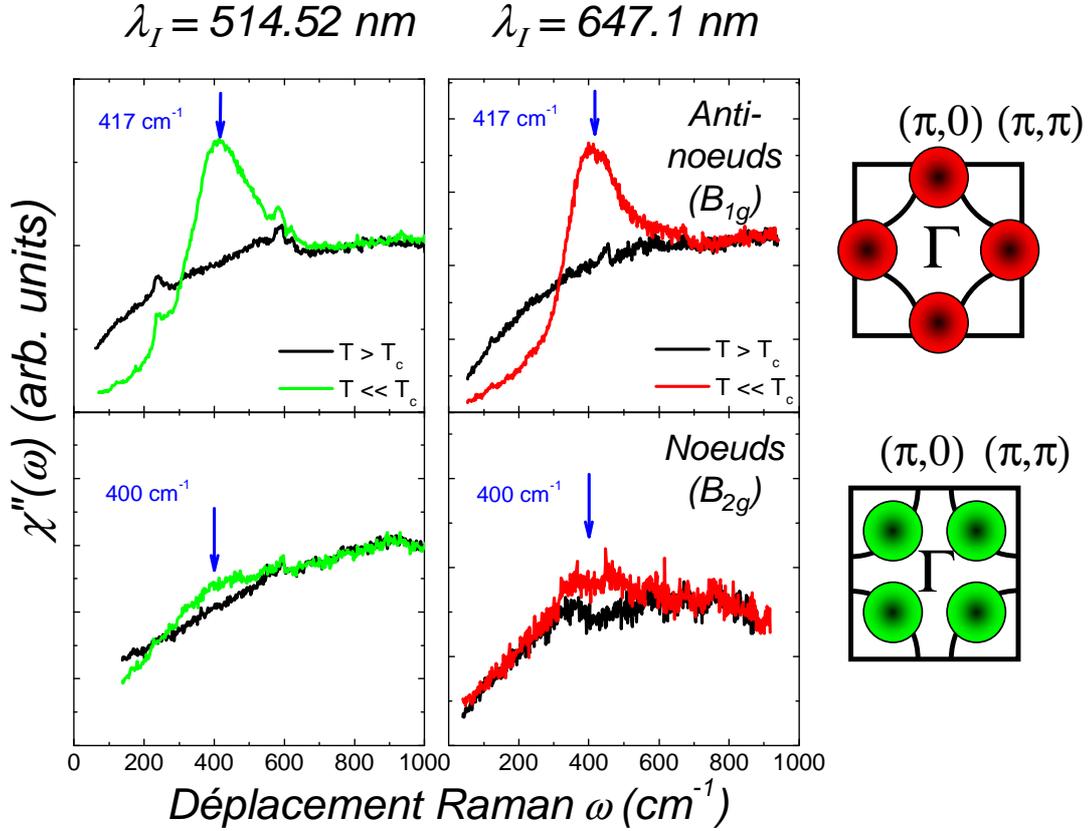


FIG. 5.10: Réponses  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  aux longueurs d'onde 514.52 nm (panneau droit) et 647.1 nm (panneau gauche) dans l'état normal ( $T = 93$  K pour 647.1 nm, et 121 K pour 514.52 nm) et supraconducteur ( $T=10$  K) du mercurate sur-dopé Hg92K<sub>Ov</sub>. Les flèches indiquent la position des maxima de la fonction  $\Delta\chi(\omega) = \chi''_S(\omega) - \chi''_N(\omega)$ .

Nous remarquons que l'intensité de la renormalisation de la réponse  $B_{1g}$  dans ce cuprate sur-dopé pour la longueur d'onde d'excitation à 514.52 nm a énormément augmenté par rapport à celle que nous avons obtenu pour l'échantillon Hg95K optimalement dopé. Un tel effet a déjà été observé dans le cuprate Bi-2212 (voir par exemple Liu (1999), Venturini (2001) ou encore Sugai (2003)). Il est aussi intéressant de remarquer que les intensités des renormalisations de la réponse électronique entre l'état normal et supraconducteur dans cette symétrie sont du même ordre de grandeur pour les longueurs d'onde d'excitation  $\lambda_I = 514.52$  nm et  $\lambda_I = 647.1$  nm, alors qu'elles étaient nettement différentes au dopage optimal. Encore une fois, aucun réel effet de résonance n'est mesuré en symétrie  $B_{2g}$ . Comme dans le cas du mercurate Hg95K optimalement dopé et des échantillons sous-dopés Hg92K, Hg89K et Hg86K, nous n'avons pas mesuré de dépendance de l'énergie des pics supraconducteurs avec la longueur d'onde d'excitation. Concernant ces énergies, nous observons que non seulement elles ont diminué dans toutes les symétries par rapport à l'optimal, mais également que leurs rapports à la  $T_c$  du composé  $\frac{\omega_{B_{1g}}}{k_B T_c}$  et  $\frac{\omega_{B_{2g}}}{k_B T_c}$  ont diminué (voir le tableau 5.12). Finalement, comme dans le cas de Hg95K, les réponses nodales et anti-nodales ne semblent contrôlées que par une unique échelle d'énergie associée à l'amplitude maximale du gap supraconducteur  $\Delta \simeq 420$  cm<sup>-1</sup>.

### 5.2.2.2 Echantillon Hg85Ksur

Nous présentons une des seules mesures que nous avons pu effectuer sur l'échantillon sur-dopé Hg85Ksur. La réponse  $B_{1g}$  pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_I = 647.1nm$  (nous avons également pu mesurer la réponse dans la symétrie  $A_{1g}$  à cette même longueur d'onde, voir section 7.4).

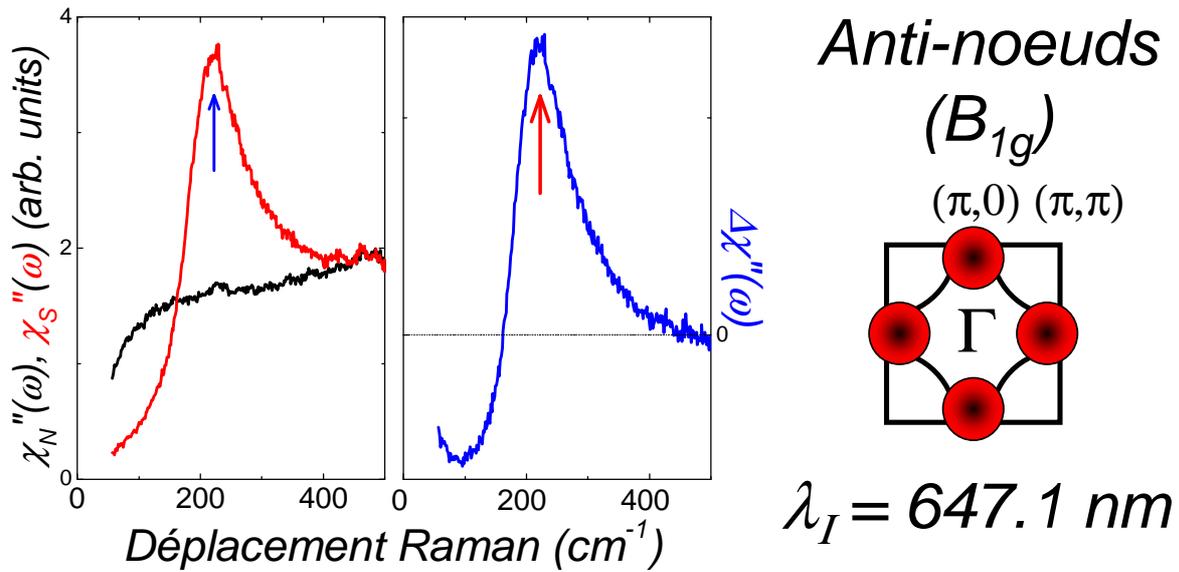


FIG. 5.11: Réponses  $B_{1g}$  et  $A_{1g}$  à 647.1 nm dans les états normal et supraconducteur du mercurate sur-dopé Hg85K<sub>Ov</sub>. Les flèches indiquent la position des maxima de la fonction  $\Delta\chi''(\omega) = \chi''_S(\omega) - \chi''_N(\omega)$  (tracées dans le volet droit de la figure).

La tendance observée précédemment dans l'échantillon Hg92Ksur semble se confirmer, et même de façon spectaculaire : la renormalisation de la réponse  $B_{1g}$  entre l'état normal et l'état supraconducteur se renforce toujours, et l'énergie de son maximum diminue. On mesure ici  $\omega_{B_{1g}} = 222 \text{ cm}^{-1} = 3.8k_B T_c$ , soit une valeur inférieure à celle prédite par la théorie BCS  $(4.18k_B T_c)^3$ . Il faut noter qu'une telle chute brutale de l'énergie du pic  $B_{1g}$  dans la phase sur-dopée, autour du dopage "critique"  $\delta = 0.19$  a récemment été rapportée (Pailhès 2006). Nos données sont malheureusement trop peu nombreuses dans cette partie du diagramme de phase pour pouvoir étudier ce point plus en détails. Le tableau 5.12 résume nos mesures dans les régions nodales et anti-nodales dans la partie sur-dopée du diagramme de phase du cuprate Hg-1201.

<sup>3</sup>Il faut cependant considerer ceci avec prudence : si l'énergie du pic  $B_{1g}$  dans cet échantillon est robuste, et tout à fait reproductible sur l'ensemble de l'échantillon, on peut en revanche penser, compte tenu de la large transition supraconductrice mesurée dans cet échantillon (cf partie 4.1.2), que le décrochement à 85 K caractérisant l'apparition de la supraconductivité ne soit pas le meilleur critère pour définir  $T_c$  dans cet échantillon.

Echantillon	$\omega_{B_{1g}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\frac{\omega_{B_{1g}}}{k_B T_c}$	$\omega_{B_{2g}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\frac{\omega_{B_{2g}}}{k_B T_c}$
Opt. Hg95K	$510 \pm 15$	7.7	$490 \pm 30$	7.4
sur-dopé Hg92Ksur	$417 \pm 10$	6.5	$400 \pm 30$	6.2
sur-dopé Hg85Ksur	$222 \pm 10$	3.8	-	-

FIG. 5.12: Récapitulatif : énergies des pics associés à l'état supraconducteur dans les régions anti-nodales (symétrie  $B_{1g}$ ) et nodales (symétrie  $B_{2g}$ ), mesurés dans la partie sur-dopée du diagramme de phase de Hg-1201.

### 5.2.3 Bilan : dépendance avec le dopage des réponses $B_{1g}$ et $B_{2g}$ dans Hg-1201

Nous résumons sur la figure 5.13-a les positions que nous avons mesurées pour les pics dans l'état supraconducteur associés à la brisure des paires de Cooper dans l'état supraconducteur, dans les régions nodales et anti-nodales respectivement du cuprate Hg-1201 aux différents dopages auxquels nous avons eu accès. Chacune de ces valeurs est normalisée à la  $T_c$  de l'échantillon sur lequel elle a été mesurée sur la figure 5.13-b.

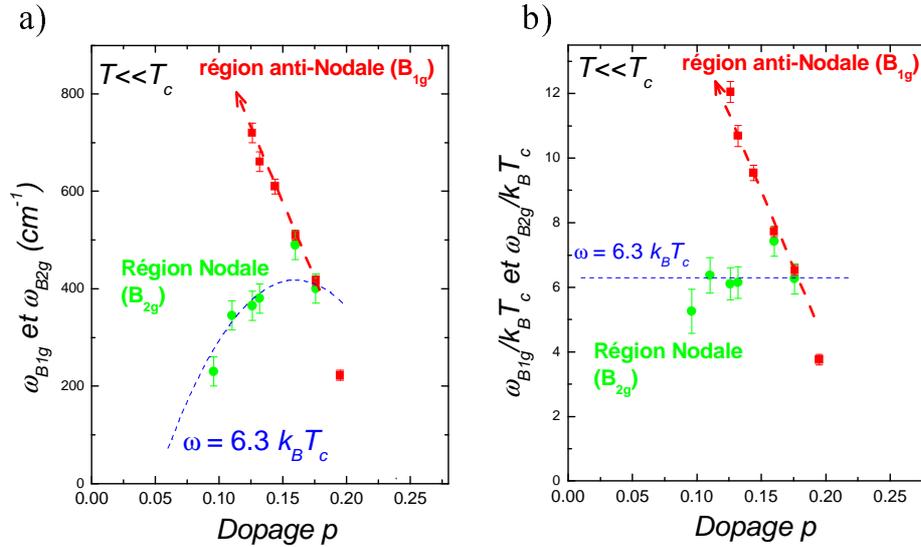


FIG. 5.13: a) Position des pics dans l'état supraconducteur associés aux régions nodales et antinodales. b) mêmes données normalisées à la  $T_c$  de l'échantillon.

La dichotomie dans la dynamique des quasiparticules nodales et anti-nodales mentionnée au cours de cette section apparaît ici très nettement : tandis que l'énergie du pic associé aux régions antinodales augmente linéairement lorsque le dopage diminue, celle associée aux régions nodales (mesurée dans le canal  $B_{2g}$ ) suit la  $T_c$  de l'échantillon, avec une valeur proche de  $6.3 \pm 1 k_B T_c$ . Les deux seuls points que nous avons pu mesurer au dopage optimal et dans un échantillon légèrement sur-dopé montrent que ces deux énergies tendent à devenir très proches dans cette partie du diagramme de phase.

## 5.3 Analyse des résultats : 2 échelles d'énergie dans l'état supraconducteur

### 5.3.1 Echec d'une description de type BCS

L'étude par diffusion Raman électronique de l'état supraconducteur des mercurates nous a permis de sonder la dynamique des quasiparticules dans les régions nodales et anti-nodales. Nous avons vu qu'un pic associé à la brisure des paires de Cooper apparaissait dans l'état supraconducteur dans chacune de ces régions. Son comportement à basse énergie est caractéristique d'une supraconductivité de type  $d$  (comportements linéaire et cubique des réponses  $B_{2g}$  et  $B_{1g}$  respectivement).

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la description la plus simple de la réponse Raman d'un condensat supraconducteur possédant un paramètre d'ordre de symétrie  $d$  était celle basée sur la théorie BCS, avec un gap de la forme  $\Delta_k = \Delta_m \cos(2\phi)$  ( $\phi$  étant l'angle associé avec le moment  $\mathbf{k}$ ).

Afin de simplifier les calculs, ainsi que la discussion qui va suivre, nous n'allons considérer ici que la réponse des électrons au niveau de Fermi à température nulle, qui domine l'ensemble de la réponse électronique (ceci reste vrai quelle que soit la température) et contient tous les "ingrédients" physiques nécessaires à la discussion. Nous négligerons notamment l'aspect fini du temps de vie des quasiparticules, qui donne lieu à un élargissement des pics observés, mais ne modifie pas profondément la physique du problème. Dans ce contexte, la réponse Raman (équation 2.14) s'écrit :

$$\chi''_{AN,N}(\Omega) = \frac{2\pi N_F}{\Omega} \text{Re} \left\langle \frac{(\gamma^{AN,N}(\phi))^2 \Delta_m^2 \cos^2(2\phi)}{\sqrt{\Omega^2 - 4\Delta_m^2 \cos^2(2\phi)}} \right\rangle_{FS} \quad (5.1)$$

où  $\gamma^{AN,N}(\phi)$  est le vertex associé à la symétrie sondée :  $\gamma^{AN}(\phi) = \gamma_{B_{1g}} \cos(2\phi)$  pour les régions anti-nodales (symétrie  $B_{1g}$ ) et  $\gamma^N(\phi) = \gamma_{B_{2g}} \sin(2\phi)$  pour les régions nodales (symétrie  $B_{2g}$ ).  $\langle \dots \rangle_{FS}$  indique une moyenne sur la surface de Fermi. On attend alors une singularité à  $2\Delta_m$  dans la symétrie  $B_{1g}$ , et dans la symétrie  $B_{2g}$ , une réponse nettement plus large, possédant une singularité plus faible à cette même énergie.

La présence d'une singularité à  $2\Delta_m$  est expérimentalement dure à détecter dans la réponse nodale vu la faiblesse de la renormalisation entre l'état normal et l'état supraconducteur, mais la position relative des pics observés dans l'état supraconducteur dans les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  cadre raisonnablement avec la réponse décrite par l'équation 5.1 pour les échantillons au dopage optimal (Hg95K) et faiblement sur-dopé (Hg92Ksur), dans lesquels nous avons vu que le maximum des réponses  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  était approximativement situé à la même énergie. La dynamique de charge dans les régions nodales et anti-nodales de ces deux composés semble donc gouvernée par une seule échelle d'énergie, l'amplitude maximale du gap supraconducteur  $\Delta_m$ .

Cette description devient manifestement complètement fautive en ce qui concerne les échantillons sous-dopés, puisque nous avons nettement observé deux comportements distincts pour la dynamique des charges proches des régions nodales et de celles proches des régions anti-nodales : l'énergie du pic associé aux quasiparticules nodales diminue

avec le sous-dopage en suivant les variations de  $T_c$  tandis que celle des quasiparticules anti-nodales augmente linéairement. Ce comportement que nous avons observé sans ambiguïtés sur les cuprates Hg-1201 est en fait généralisable à l'ensemble des familles de cuprates. Ceci est illustré sur la figure 5.14, où nous avons représenté les énergies des différents pics mesurés en symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  dans les mercurates, en fonction de leur niveau de dopage, ainsi que les données obtenues par d'autres groupes sur d'autres systèmes : LSCO, Bi-2212 et Y-123. Toutes les données ont été normalisées à la valeur  $k_B T_c^{Max}$  de la famille de cuprates concernés.

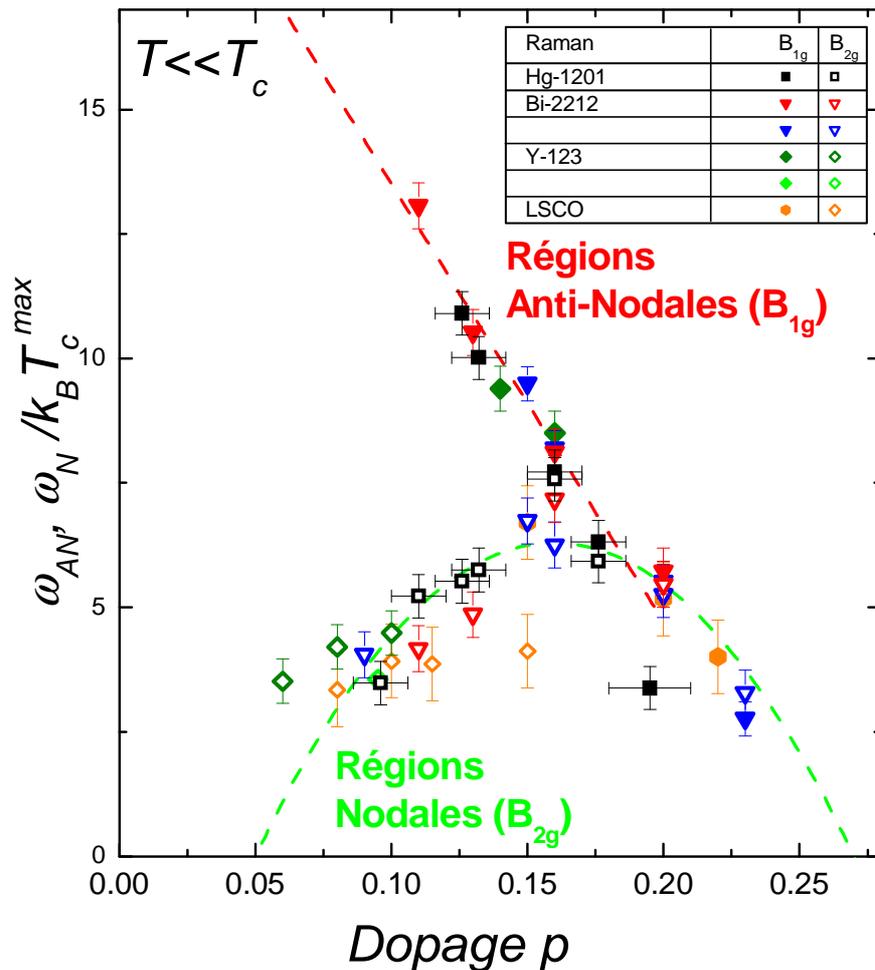
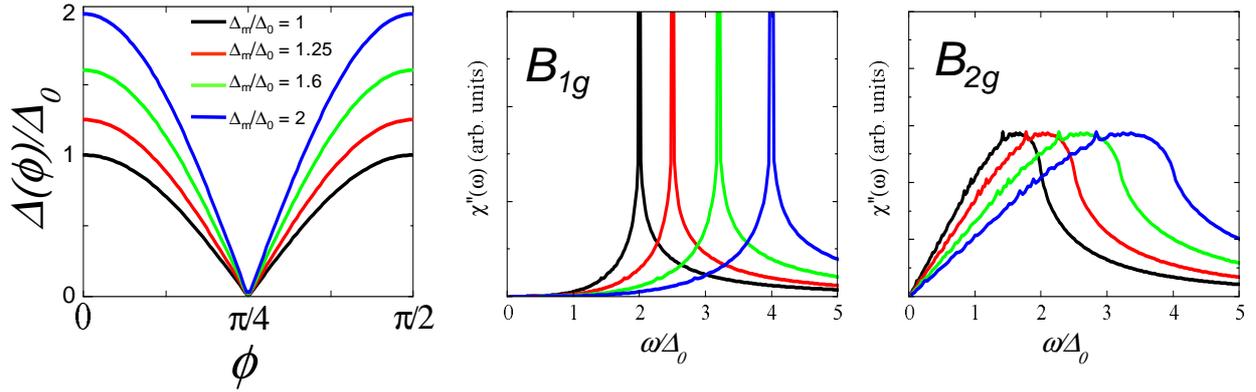


FIG. 5.14: Energies des pics  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  en fonction du dopage dans différentes familles de cuprates (les points pour Hg-1201 correspondent à nos données expérimentales, ceux pour Bi-2212 aux mesures de Sugai (2000), Sugai (2003) et Venturini (2001), ceux pour Y-123 aux mesures de Sugai (2003) et Chen (1997), enfin ceux pour LSCO proviennent de Sugai (2003)). Pour une famille donnée, l'énergie des pics  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  a été normalisée à la  $T_c$  de l'échantillon optimalement dopé.

Ceci démontre l'universalité de cette dichotomie dans la dynamique des quasiparticules nodales et anti-nodales dans les cuprates sous-dopés. Notons finalement que dans tous les cas une rapide disparition de la signature de l'état supraconducteur dans la réponse  $B_{1g}$  est observée, et ce d'autant plus qu'aucun des résultats rapportés dans la

littérature n'exploite l'effet de résonance lors des études en fonction du dopage. Il en résulte que toutes les réponses  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur des échantillons sous-dopés sont très faibles (comparables à nos mesures dans Hg-1201 pour  $\lambda_I = 514.52$  nm) comparées à celles que nous avons présentées dans ce manuscrit<sup>4</sup>. Nos mesures sur Hg-1201 sont donc les premières permettant d'observer sans ambiguïté les pics  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  dans un même échantillon sous-dopé.

Nous n'avons pas la moindre chance de reproduire la différence de comportement entre les quasiparticules nodales et anti-nodales en nous basant sur le simple modèle BCS décrit plus haut. En effet, la pente à basse énergie de la réponse  $B_{2g}$  est donnée par la relation  $\chi''_N(\Omega \rightarrow 0) = \gamma_{B_{2g}}^2 \frac{\pi^2 N_F}{2v_\Delta} \Omega + \dots$ , où  $v_\Delta = \left. \frac{d\Delta}{d\phi} \right|_N$  représente la pente du gap supraconducteur aux noeuds. Dans le cas d'un pur gap  $d$ -wave  $\Delta_k = \Delta_m \cos(2\phi_k)$ , on trouve  $v_\Delta = 2\Delta_m$ , ce qui implique que la pente de la réponse  $B_{2g}$  diminue lorsque  $\Delta_m$  augmente, et donc que le maximum de cette réponse nodale va se retrouver poussé vers les hautes énergies, comme l'illustre la figure 5.15.



**FIG. 5.15:** Calcul des réponses Raman  $B_{1g}$  (milieu) et  $B_{2g}$  (droite) pour différentes valeurs de  $\Delta_m$  dans un gap  $d$ -wave de la forme  $\Delta_k = \Delta_m \cos(2\phi)$ .

Afin de tenter de capturer ne serait-ce que phénomologiquement le comportement singulier de la réponse Raman des cuprates sous-dopés à partir du simple modèle présenté plus haut, nous devons nécessairement sacrifier l'une des hypothèses suivantes :

1. la fonction du gap supraconducteur n'est pas de la forme simple  $\Delta_k = \Delta_m \cos(2\phi)$ , caractérisée par une seule échelle d'énergie  $\Delta_m$ .
2. les quasiparticules BCS n'interagissent pas entre elles.

La manière la plus simple de traiter le point 1), tout en conservant la symétrie  $d$  de l'appariement, consiste à ajouter un terme supplémentaire dans le développement en harmoniques de la fonction du gap. Cette dernière prend alors la forme  $\Delta_k = \Delta_m (B \cos(2\phi) + (1 - B) \cos(6\phi))$ . Il est à noter que cette forme est *a priori* justifiée par

<sup>4</sup>Pour tout dire, nous avons reporté sur la figure 5.14 les données de Sugai (2000) pour un cristal de Bi-2212 sous-dopé ( $T_c = 75$  K), en respectant l'analyse faite par l'auteur, mais il faut bien reconnaître que ce n'est guère convaincant vu que la renormalisation entre l'état normal et l'état supraconducteur dans cet échantillon est essentiellement nulle.

des mesures d'ARPES dans les cuprates sous-dopés Bi-2212 (Mésot 1999) et (Pb)Bi-2212 (Borisenko 2002) qui montrent d'importantes déviations à la forme en  $\cos(2\phi)$  du gap dans ces composés. Ces auteurs parlent du passage d'une forme en "V" du gap aux noeuds à une forme en "U".

Dans ce cas, la pente aux noeuds du gap, qui contrôle la réponse  $B_{2g}$ , est donnée par  $v_\Delta = (4B - 3) \times 2\Delta_m$  et peut donc être contrôlée par le paramètre B. On peut alors intuitivement imaginer que si l'on joue simultanément sur les paramètres  $\Delta_m$  et B, il est possible de diminuer la valeur de  $v_\Delta$  tandis qu'on augmente  $\Delta_m$ , et ce dans l'espoir de voir le maximum des réponses  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  se déplacer de manière opposée. La figure 5.16 représente les réponses Raman des régions anti-nodales et nodales obtenues pour un gap de cette forme. Très clairement, le changement de la forme du gap ne permet pas d'expliquer nos résultats. Le maximum de la réponse  $B_{1g}$  se déplace vers les hautes énergies tandis que  $\Delta_m$  augmente, mais celui de la réponse  $B_{2g}$  plutôt que de se déplacer vers les basses énergies, reste approximativement à la même position. On observe de plus un important élargissement de cette réponse.

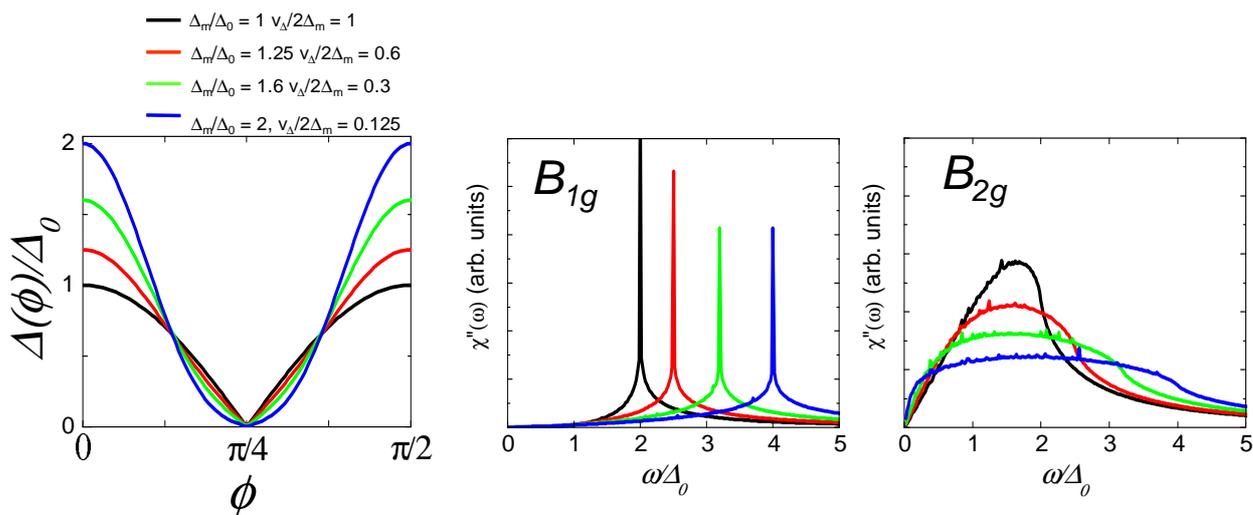


FIG. 5.16: Calcul des réponses Raman  $B_{1g}$  (milieu) et  $B_{2g}$  (droite) pour différentes valeurs de  $\Delta_m$  et de B dans un gap  $d$ -wave de la forme  $\Delta_k = \Delta_m(B\cos(2\phi) + (1 - B)\cos(6\phi))$ .

Il n'est dès lors plus envisageable de ne pas s'affranchir de l'hypothèse 2) concernant les interactions entre quasiparticules.

## 5.3.2 Réponse Raman d'un supraconducteur en présence d'interactions

### 5.3.2.1 Approche Liquide de Fermi Superfluide

Afin d'introduire de manière simple les interactions dans le calcul de la réponse Raman, nous avons recours à la méthode introduite par Larkin (1964) et Leggett (1965). Le lecteur intéressé trouvera dans ces références le détail de la dérivation de fonctions

de réponse "génériques" d'un supraconducteur (ou d'un superfluide, strict analogue du précédent en l'absence d'interactions coulombienne) en présence d'interactions et quelle que soit la symétrie de l'appariement des quasiparticules. Afin de ne pas alourdir la discussion, nous avons choisi de reporter en annexe D cette méthode. Le résultat est que la réponse Raman d'un liquide de Fermi superfluide en interaction n'est que simplement modifiée par rapport à l'équation 5.1, et peut s'écrire :

$$\chi''_{AN,N}(\Omega) = \frac{2\pi N_F}{\Omega} \text{Re} \left\langle \frac{(Z\Lambda)_k^2 (\gamma_k^{AN,N})^2 \Delta_k^2}{\sqrt{\Omega^2 - 4\Delta_k^2}} \right\rangle_{FS} \quad (5.2)$$

Dans cette équation,  $Z$  représente le poids spectral des quasiparticules, et  $\Lambda$  est un coefficient du liquide de Fermi, décrivant la renormalisation du vertex Raman par les processus de plus haute énergie (non quasiparticules). Ces deux quantités dépendent *a priori* de  $\vec{k}$ , et seront dans la suite ramenées à une seule fonction  $(Z\Lambda)_k$ . Cette nouvelle expression de la fonction de réponse Raman contient ainsi deux fonctions inconnues  $(Z\Lambda)_k$  et  $\Delta_k$ , à partir desquelles nous allons pouvoir construire une analyse phénoménologique. Avant d'aller plus loin, nous remarquons que dans l'expression 5.2, très générale, le paramètre intéressant concernant la réponse nodale est la pente, plus que la position du maximum, de la réponse  $B_{2g}$ . On obtient très facilement  $\chi''_N(\Omega \rightarrow 0) = \gamma_{B_{2g}}^2 \frac{\pi^2 N_F (Z\Lambda)_N}{2v\Delta} \Omega + \dots$  où  $(Z\Lambda)_N = (Z\Lambda)_{|\phi=\frac{\pi}{4}}$  : l'étude de la pente de la réponse  $B_{2g}$  va ainsi nous permettre de discuter le comportement en fonction du dopage de deux quantités physiques importantes : la pente aux noeuds du gap, et le poids spectral des quasiparticules nodales  $(Z\Lambda)_N$ . Avant de pouvoir extraire de nos données brutes ces pentes, nous devons faire face à deux difficultés : la présence d'un continuum parasite lié à la qualité de nos surfaces d'une part, soustraite par la méthode décrite à la partie 4.1.3, et les intensités arbitraires des réponses Raman d'autre part. Dans la section suivante, nous développons les méthodes que nous avons utilisé pour contourner ce dernier problème.

### 5.3.2.2 Intensité de la réponse Raman - Normalisations

Une fois la contribution parasite enlevée, il nous faut comparer les pentes extraites des réponses  $B_{2g}$  pour différents échantillons, et une nouvelle difficulté survient : l'intensité globale de la réponse Raman dépend énormément des détails de la mesure. En effet, comme nous l'avons vu dans la section 3.3.2.2 par exemple, le simple fait de tourner l'échantillon de  $45^\circ$  peut conduire à d'importantes différences d'intensité (l'alignement de l'échantillon avec la fente d'entrée du spectromètre va être légèrement différent, par exemple). Dans ces conditions, il serait présomptueux de prétendre comparer les intensités obtenues sur différents échantillons, et ce d'autant plus qu'il faudrait tenir compte des constantes optiques de nos échantillons, de la longueur de pénétration de la lumière (dont va dépendre le volume de l'échantillon sondé) qui sont autant de paramètres auxquels nous n'avons pas accès sur nos cristaux. En réalité, seule une expérience dans laquelle tous les échantillons, dont les surfaces auraient été préalablement

préparées dans le même état<sup>5</sup>, seraient placés simultanément dans le cryostat et ainsi mesurés dans des conditions strictement identiques. Après correction par les constantes optiques (coefficients d'absorption, de transmission à l'interface air-échantillon, indice de réfraction complexe du milieu<sup>6</sup>), des différentes intensités du continuum électronique à haute énergie (aux alentours de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ), il deviendrait possible d'envisager une comparaison sans équivoque des intensités mesurées sur les différents échantillons.

Ne disposant ni de ces conditions ni de ces données expérimentales pour la mesure des mercurates<sup>7</sup>, nous devons utiliser une normalisation "artificielle" pour discuter l'évolution avec le dopage de la pente de nos spectres  $B_{2g}$ . Quelle normalisation utiliser ?

Si l'on suit les données publiées dans la littérature en ce qui concerne la symétrie  $B_{2g}$ , nous voyons qu'il existe essentiellement deux voies à suivre :

- i) La première consiste à normaliser tous les spectres à haute énergie, *i.e.* à considérer que l'intensité du continuum est indépendante du dopage, comme le suggèrent par exemple les données obtenues (sans corrections optiques) sur LSCO par Naeni (1999).
- ii) En réalité, si on tient compte de l'évolution de la longueur de pénétration en fonction du dopage<sup>8</sup>, les données de Naeni montrent une diminution de l'intensité de la réponse  $B_{2g}$  avec le dopage. C'est aussi ce qui est observé dans Bi-2212 par Opel (2000) qui observe cette diminution, jusqu'à trouver une intensité quasiment nulle pour le continuum électronique des échantillons non-dopés (Isolants antiferromagnétiques). Ceci suggère que l'utilisation d'une règle de normalisation telle que l'intensité du continuum en symétrie  $B_{2g}$  soit proportionnelle au dopage.

En fait, s'il n'existe pas de justification théorique à la procédure de normalisation i), il en existe une pour la seconde, fournie par A. Georges et G. Kotliar qui ont récemment dérivé la règle de somme suivante pour l'intensité Raman en symétrie  $B_{2g}$  dans le cadre d'un modèle  $t - t' - J$  :

$$\int_0^{\Omega} \chi''(\omega) \omega d\omega = C(t, t', J)p + \dots \quad (5.3)$$

Cette règle de somme reste valable dans le cas d'un isolant de Mott faiblement dopé (p représente le dopage) tant que la fréquence de coupure  $\Omega$  reste de l'ordre de la largeur de bande ( $t \sim 150 \text{ meV}$ ) et petite devant l'énergie  $U$  de la bande de Hubbard supérieure (quelques eV). Cette règle de somme a été testée numériquement et validée en DMFT par L. de Medici.

<sup>5</sup>Cette condition impose quasiment l'utilisation du cuprate Bi-2212, qui est le seul parfaitement clivable.

<sup>6</sup>Ces données ont été mesurées uniquement pour l'échantillon de Hg-1201 optimalement dopé.

<sup>7</sup>Les mesures des coefficients optiques par ellipsométrie dépendent trop de la qualité de la surface pour être fiables sur nos échantillons de Hg-1201.

<sup>8</sup>La longueur de pénétration de London  $\Lambda$  est inversement proportionnelle à la densité superfluide, qui diminue naturellement lorsque l'on sous-dope un cuprate. Le volume sondé par une onde électromagnétique dans un cuprate sous-dopé est donc plus grand que pour un cuprate optimalement dopé.

Nous allons maintenant discuter de l'évolution en fonction du dopage de la pente à basse énergie de la réponse  $B_{2g}$  dans chacune de ces deux approches, et constater qu'elles conduisent essentiellement aux mêmes conclusions.

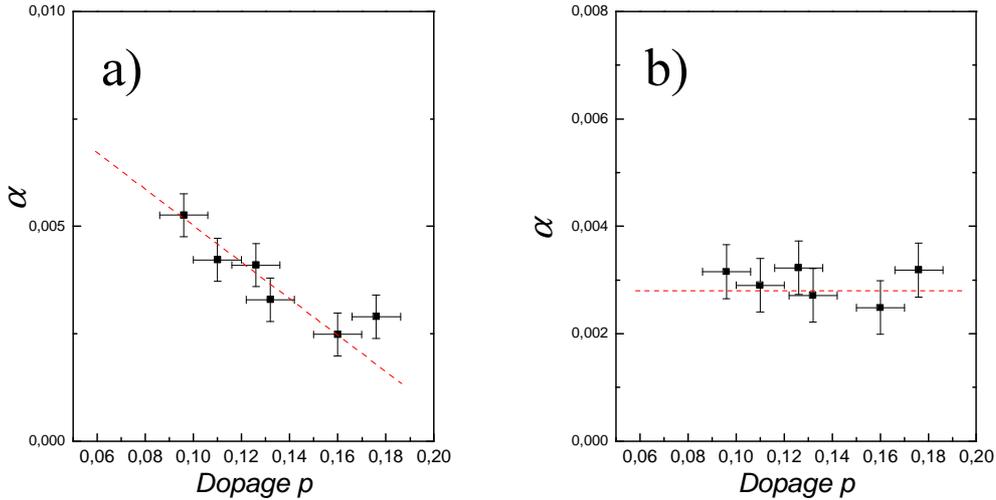
### 5.3.3 Excitations de basse énergie nodales

Nous avons vu précédemment que la pente à basse énergie de la réponse en symétrie  $B_{2g}$  dans l'état supraconducteur nous donnait accès au paramètre :

$$\alpha \equiv \frac{N_F}{v_\Delta} (Z\Lambda)_N^2 \quad (5.4)$$

associé à la physique des quasiparticules des régions nodales de la surface de Fermi. La dépendance en fonction du dopage de cette quantité que nous pouvons extraire de nos données va bien entendu dépendre de la normalisation utilisée.

#### 5.3.3.1 Cas du composé Hg-1201



**FIG. 5.17:** a) dépendance en dopage de la pente à basse énergie de la réponse Raman de nos échantillons Hg-1201 lorsque tous les spectres ont été normalisés à haute énergie (méthode i). b) dépendance en dopage de la pente à basse énergie de la réponse Raman de nos échantillons Hg-1201 : tous les spectres ont été normalisés en utilisant la règle de somme 5.3 (méthode ii).

Nous avons représenté sur les figures 5.17 a) et b) la dépendance en fonction du dopage de ce paramètre  $\alpha$ . La figure 5.17 a) a été obtenue en normalisant toutes les réponses  $B_{2g}$  à la même valeur à haute énergie ( $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) tandis que la figure 5.17 b) a été obtenue en utilisant la règle de somme 5.3. Pour discuter l'évolution des paramètres  $v_\Delta$  et  $(Z\Lambda)_N$ , nous allons considérer constante la densité d'états au niveau de Fermi  $N_F$  aux différents dopages. Les barres d'erreurs sur cette figure sont essentiellement liées à l'incertitude sur l'estimation de la contribution parasite linéaire (décrite à la section 4.1.3) qui ne nous permet pas d'extraire la valeur de la pente à mieux de  $\pm 10\%$ .

**Normalisation i)** La figure 5.17 a nous montre que si nous utilisons cette procédure de normalisation, le paramètre  $\alpha$  augmente lorsque le dopage diminue. 3 cas de figures se présentent alors :

1.  $(Z\Lambda)_N$  augmente lorsque le dopage diminue. Dans ce cas, tout est envisageable pour  $v_\Delta$  qui peut diminuer, rester constant ou augmenter lorsque le dopage diminue (à condition d'augmenter moins vite que  $(Z\Lambda)_N$ ).
2.  $(Z\Lambda)_N$  est constant avec le dopage. Dans ce cas,  $v_\Delta$  doit nécessairement diminuer lorsque le dopage diminue.
3.  $(Z\Lambda)_N$  diminue lorsque le dopage diminue : la seule possibilité pour que le paramètre  $\alpha$  augmente dans cette situation est que  $v_\Delta$  diminue encore plus rapidement.

**Normalisation ii)** La figure 5.17 b) nous montre que si nous utilisons la seconde procédure de normalisation, basée sur la règle de somme 5.3, le paramètre  $\alpha$  est indépendant du dopage. Là encore 3 cas de figures se présentent :

1.  $(Z\Lambda)_N$  augmente lorsque le dopage diminue. Dans ce cas,  $v_\Delta$  ne peut qu'augmenter également.
2.  $(Z\Lambda)_N$  est constant avec le dopage. Dans ce cas,  $v_\Delta$  doit nécessairement rester constant lorsque le dopage diminue.
3.  $(Z\Lambda)_N$  diminue lorsque le dopage diminue :  $v_\Delta$  doit alors également diminuer avec le sous-dopage.

Nous avons vu dans la partie 5.14 que l'existence de deux dynamiques de quasiparticules dont les échelles d'énergies caractéristiques évoluent de manière opposée avec le sous-dopage des cuprates était difficilement compatible, sachant que l'amplitude du gap aux anti-noeuds augmente le sous-dopage, avec une pente aux noeuds du gap  $v_\Delta$  qui augmente lorsque l'on sous-dope. D'autre part, nous devons garder en tête qu'en sous-dopant un cuprate depuis son dopage optimal, nous passons d'un régime supraconducteur où les quasiparticules sont bien définies, à un régime isolant de Mott, dans lequel on ne peut plus définir de quasiparticules. Il semble donc fortement improbable que le passage entre le dopage optimal et l'isolant de Mott s'accompagne d'une augmentation du poids spectral des quasiparticules ! Finalement, dans les deux cas de figure, nous devons conclure que, dans la gamme de dopages à laquelle nous avons accès :

1.  $(Z\Lambda)_N$  diminue lorsque l'on sous-dope Hg-1201.
2.  $v_\Delta$  doit également diminuer lorsque l'on sous-dope Hg-1201. Selon le cas, cette diminution doit être aussi rapide que celle de  $(Z\Lambda)_N$  (pour garder  $\alpha$  constant), ou plus rapide (pour qu' $\alpha$  augmente).

### 5.3.3.2 Généralisation aux autres familles de cuprates

Comme nous l'avons fait pour les énergies des pics  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  dans l'état supraconducteur (figure 5.14), nous avons ajouté à nos résultats les pentes extraites des données Raman en symétrie  $B_{2g}$  obtenues par d'autres groupes sur différents cuprates

sous-dopés (il n'existe de données "exploitables" de l'état supraconducteur en symétrie  $B_{2g}$  que sur les composés Y-132, Bi-2212, LSCO), après avoir réalisé les deux normalisations décrites précédemment. Les résultats pour les normalisations i) et ii) sont tracés sur les figures 5.18 a et b respectivement. Nous constatons que les résultats obtenus pour Hg-1201 sous-dopé restent valables pour les cuprates Bi-2212 et Y-123. En utilisant la normalisation i), on trouve toujours une augmentation de la pente de la réponse  $B_{2g}$  lorsque l'on sous-dope, et une pente constante (avec semble-t-il une légère décroissance aux dopages les plus faibles d'après les données sur Y-123) lorsque l'on utilise la normalisation ii). La situation semble en revanche un peu moins nette en ce qui concerne LSCO, dont le comportement semble s'éloigner singulièrement de celui des autres familles.

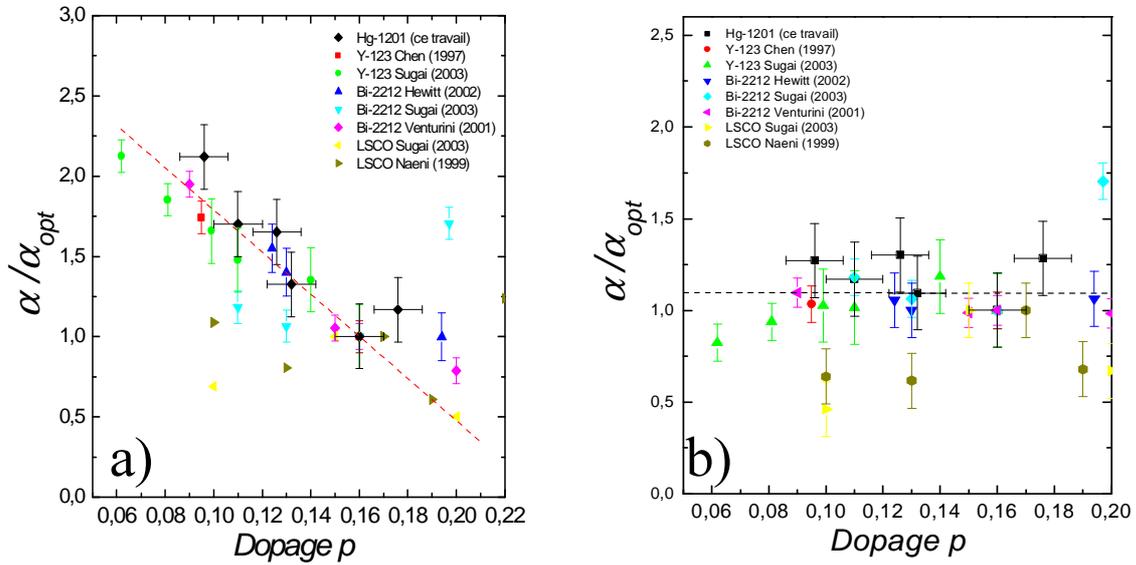


FIG. 5.18: a) dépendance en dopage de la pente à basse énergie de la réponse Raman des cuprates Bi-2212, Y-123 et LSCO mesurés par différents groupes (voir légende de la figure) lorsque tous les spectres ont été normalisés à haute énergie (méthode i). b) dépendance en dopage de la pente à basse énergie de la réponse Raman des cuprates Bi-2212, Y-123 et LSCO mesurés par différents groupes (voir légende de la figure) : tous les spectres ont été normalisés en utilisant la règle de somme 5.3 (méthode ii).

### 5.3.4 Description phénoménologique du sous-dopage

Fort des résultats obtenus concernant la dépendance en fonction du dopage des paramètres  $(Z\Lambda)_N$  et  $v_\Delta$  associés à la physique des quasiparticules nodales, nous pouvons poursuivre la discussion phénoménologique entamée à la section 5.3.1. Nous avons vu que les seules conclusions physiquement acceptables auxquelles nos résultats expérimentaux permettent de parvenir impliquent, avec le sous-dopage :

- une diminution du poids spectral des quasiparticules nodales.
- une diminution, au moins aussi rapide que la précédente, de la pente  $v_\Delta$  aux noeuds du gap dans l'état supraconducteur.

Cette dernière conclusion a déjà été prise en compte dans les calculs dont les résultats

sont représentés sur la figure 5.16 mais s'est révélée insuffisante pour rendre compte de nos résultats expérimentaux. Comment la prise en compte du poids spectral des quasiparticules va influencer sur le calcul des réponses Raman ? Il paraît assez clair qu'une fonction  $(Z\Lambda)(\phi_k) \equiv (Z\Lambda)_N$  isotrope, mais dont la valeur diminuerait afin de simuler le sous-dopage, ne permettrait pas de modifier réellement les résultats obtenus sur la figure 5.16. L'intensité des réponses  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  va simplement diminuer, mais nous n'avons, par exemple, aucune chance de voir le maximum de la réponse  $B_{2g}$  se déplacer vers les basses énergies. Ce n'est pas suffisant au sens où expérimentalement, si nous arrivons à une perte de poids spectral des quasiparticules aux noeuds du gap lorsque l'on sous-dope, nous ne devons pas oublier que cela s'accompagne d'une très rapide disparition de la réponse supraconductrice aux anti-noeuds. Ceci suggère fortement que la perte de poids spectral des quasiparticules anti-nodales, qui conduira *in fine* à leur disparition, se fait beaucoup plus rapidement avec le sous-dopage que celle des quasiparticules nodales. Afin de modéliser ce phénomène, nous avons choisi une fonction de la forme  $(Z\Lambda)(\phi) \propto (1 - C \times \cos^2(2\phi))$ , dans laquelle  $C$  ( $0 \leq C \leq 1$ ) représente l'anisotropie du poids spectral des quasiparticules le long de la surface de Fermi. En fait, la forme de cette fonction nous est suggérée par les données d'ARPES (notamment Yoshida (2003) et Shen (2005), voir partie suivante). Un préfacteur permet d'ajuster la valeur  $(Z\Lambda)_N$  de cette fonction aux noeuds, et ainsi de choisir si la décroissance de ce paramètre (élevé au carré) est aussi rapide (cas de la normalisation ii) ou moins rapide (cas de la normalisation i) que celle de  $v_\Delta$ . Nous avons choisi de représenter sur la figure 5.19 les réponses Raman obtenues pour les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  dans le cas où  $v_\Delta$  et  $(Z\Lambda)_N$  décroissent de manière à garder le paramètre  $\alpha$  défini par l'équation 5.4 reste constant en fonction du dopage. Nous voyons qu'en supprimant ainsi le poids spectral aux noeuds, et de manière plus rapide, aux anti-noeuds, il est possible de reproduire qualitativement les effets du sous-dopage sur la réponse Raman, avec d'une part l'augmentation de l'énergie de divergence de la réponse anti-nodale, ainsi que sa suppression, et d'autre part la diminution de l'énergie du maximum de la réponse nodale.

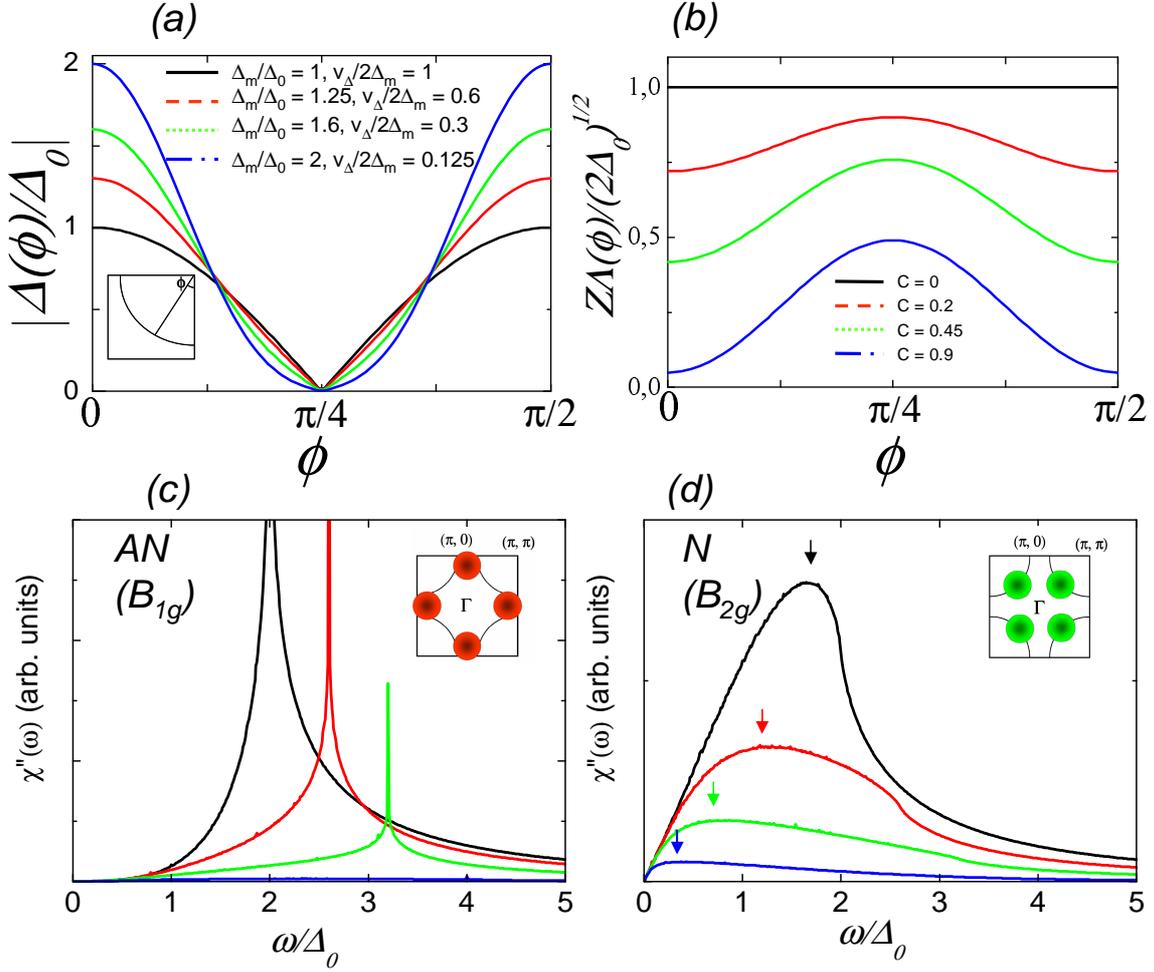


FIG. 5.19: a) Dépendance angulaire du gap dans l'état supraconducteur, de la forme :  $\Delta(\phi) = \Delta_m(B \cos 2\phi + (1 - B) \cos 6\phi)$ .  $\Delta_m$  correspond à l'amplitude maximale du gap aux anti-noeuds. Le rapport  $\frac{v_\Delta}{2\Delta_m} = \frac{1}{2\Delta_m} \frac{d\Delta}{d\phi} \Big|_{\phi=\frac{\pi}{4}} = (4B - 3)$  décrit la pente du gap aux noeuds et sa déviation à la symétrie d "standard" en  $\cos(2\phi)$ . (b) Dépendance angulaire de la fonction phénoménologique  $Z\Lambda(\phi) = \sqrt{v_\Delta}(1 - C\cos^2(2\phi))$ , où  $0 < C < 1$ .  $C$  décrit l'anisotropie du poids spectral des quasiparticules.  $Z\Lambda(\phi)$  a été normalisé à  $\sqrt{v_\Delta}|_{B=0} = \sqrt{2\Delta_0}$ . Pour  $C = 0$  le poids spectral est constant sur toute la surface de Fermi (ce qui correspondrait qualitativement à la situation d'un supraconducteur sur-dopé), et quand  $C$  augmente, le poids spectral diminue violemment aux anti-noeuds (cas d'un sous-dopé). (c) et (d) montrent les réponses Raman anti-nodale ( $B_{1g}$ ) et nodale ( $B_{2g}$ ) dans l'état supraconducteur en fonction du dopage. Les flèches correspondent aux positions du maximum de la réponse  $B_{2g}$ .

## 5.4 Discussion

Nous allons maintenant voir comment nos résultats s'inscrivent dans le contexte expérimental des cuprates, déjà présenté dans la section 1.1, et les confronter à quelques propositions théoriques.

### 5.4.1 Evolution de l'amplitude du gap aux anti-noeuds

Les méthodes spectroscopiques sensibles à l'amplitude du gap supraconducteur sont essentiellement la spectroscopie tunnel et l'ARPES<sup>9</sup>. Ces deux techniques ont permis de mettre en évidence l'augmentation, résolument non conventionnelle, de l'amplitude du gap avec le sous-dopage. Elles sont malheureusement extrêmement sensibles à la qualité de la surface des échantillons, et jusqu'à présent seules des mesures sur Bi-2212 avaient pu mettre en évidence ce phénomène.

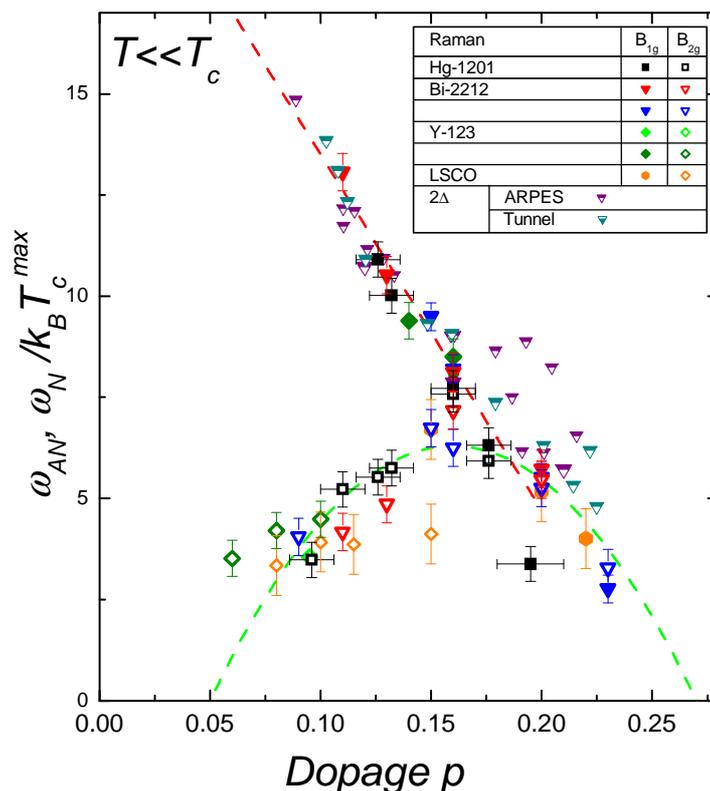


FIG. 5.20: Energies des pics  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  en fonction du dopage dans Hg-1201, Bi-2212 (Sugai (2003) et Venturini (2001)), Y-123 (Sugai (2003) et Chen (1997)), et LSCO (Sugai (2003)). Les données d'ARPES (Norman (1998), Shen (1998) et Campuzano (1999)) et de tunnel (Miyakawa (1998) et (1999), deWilde (1998)) sur Bi-2212 ont été ajoutées. Toutes les échelles d'énergies ont été normalisées à la  $T_c$  de l'échantillon optimalement dopé, pour une famille de cuprates donnée.

<sup>9</sup>L'ARPES est la seule technique à posséder une résolution dans l'espace réciproque, mais la spectroscopie tunnel est aussi sensible à l'amplitude maximale du gap.

La comparaison de l'ensemble des données obtenues par diffusion Raman, avec les résultats d'ARPES et de tunnel obtenus sur Bi-2212, présentée sur la figure 5.20 ci-dessus, révèle un excellent accord entre les différentes techniques.

L'existence d'un terme d'ordre supérieur dans le développement en harmoniques du gap dans l'état supraconducteur est suggérée dans deux articles d'ARPES (Borisenko (2002) et Mésot (1999)), mais seul le dernier étudie l'évolution de l'importance de ce terme en fonction du dopage, sans toutefois l'associer explicitement à une échelle d'énergie de l'état supraconducteur. Des nouvelles mesures d'ARPES sur l'évolution du gap autour des noeuds en fonction du dopage sont clairement nécessaires<sup>10</sup>. Notons finalement qu'il existe des indications de la présence de cette seconde échelle d'énergie sur des échantillons sous-dopés dans la partie basse énergie des spectres tunnel d'une part (McElroy 2005), et dans les spectres de réflexion d'Andreev (Deutscher 1999). Dans ce dernier article, G. Deutscher introduit en fait clairement l'idée des deux échelles d'énergie. Il associe celle extraite des données d'ARPES et de spectroscopie tunnel aux excitations à une particule, l'énergie, par quasiparticule, nécessaire pour briser une paire de Cooper. La seconde échelle d'énergie est celle mesurée par diffusion Raman (en symétrie  $B_{2g}$  uniquement), par réflexion d'Andreev et par mesure de la longueur de pénétration, et est liée à l'apparition de la cohérence de phase entre les paires de Cooper. Ceci implique évidemment l'existence de paires préformées au dessus de  $T_c$ , dont nous discuterons dans la section 5.4.5.

### 5.4.2 Physique des quasiparticules nodales

Nous avons vu que selon la normalisation que nous utilisons pour analyser nos données en symétrie  $B_{2g}$ , nous trouvons deux comportements possibles de la grandeur  $\alpha \propto \frac{(Z\Lambda)_N^2}{v_\Delta}$  en fonction du dopage. Bien que ces deux comportements mènent à des résultats similaires, des arguments physiques forts tendent à favoriser l'approche basée sur la règle de somme, dont la conséquence est l'indépendance avec le dopage du paramètre  $\alpha$ . Un tel comportement n'est pas sans rappeler celui d'une autre quantité associée à la physique des quasiparticules nodales à savoir le coefficient  $\beta$ , également indépendant du dopage (Bonn (1996) et Panagopoulos (1998)), qui intervient dans la dépendance en température de la densité superfluide :  $\rho_s(T) = \rho_s(0) - \beta T + \dots$ . Ce coefficient s'exprime d'une manière très similaire à  $\alpha$  :  $\beta \propto \frac{N_F}{v_\Delta} (Z\Lambda_\rho)^2_N$ , à ceci près que le paramètre de liquide de Fermi  $\Lambda_\rho$  est associé à un canal de moment angulaire différent de celui du Raman (voir Lee (1997), Wen (1998) et Durst (2000)). Des mesures très récentes de longueur de pénétration (dont est extraite la densité superfluide) montrent que ce coefficient  $\beta$  diminue en fait dans le régime très sous-dopé de Y-123 (Broun 2006), ce qui semble également être le cas d'après les données de Sugai concernant les échantillons Y-123 les plus sous-dopés (2003) (normalisées grâce à la règle de somme). Le manque de données expérimentales sur d'autres familles de cuprates très sous-dopées ne nous permettent cependant pas de généraliser ce dernier point. De

<sup>10</sup>Les mesures récentes d'ARPES par le groupe de Z.-X. Shen, non publiées à ce jour mais présentées lors de la conférence M2S8, à Dresde en juillet 2006, semblent confirmer l'existence des deux échelles d'énergies.

nouvelles mesures systématiques sur des échantillons de Bi-2212 sous-dopés visant à valider expérimentalement la procédure de normalisation basée sur la règle de somme permettraient de confirmer ce lien, jusqu'à présent inédit, entre les mesures de longueur de pénétration et la diffusion Raman.

Pour finir, notons que la diminution de la pente du gap aux noeuds avec le sous-dopage à laquelle nous arrivons, si elle est en accord avec les données expérimentales d'ARPES et de longueur de pénétration, contredit férocement les données de conductivité thermique (Sutherland 2005) (mais aussi de chaleur spécifique (Wen 2005)). En effet, à suffisamment basse température, la conductivité thermique résiduelle  $\kappa_0$  des quasiparticules dans un supraconducteur de type *d* est inversement proportionnelle à  $v_\Delta$  (Durst 2000) ; c'est la limite dite "universelle". A la diminution de la conductivité thermique résiduelle mesurées dans LSCO et Y-123 lorsque le dopage diminue correspond ainsi une augmentation de  $v_\Delta$ , en contradiction avec nos résultats. Remarquons cependant que dans le cas de la conductivité thermique, seules les mesures sur Y-123 permettent une extraction de la valeur du gap<sup>11</sup>, et qu'il n'existe que deux points dans la phase sous-dopée qui nous intéresse ici. D'autre part, des mesures récentes du groupe de Y. Ando tendent à démontrer que la "limite universelle" de la conductivité thermique dont sont tirées les informations sur le gap supraconducteur dans cette technique, ne serait plus valable dans les régimes sous et optimalement dopés (Sun 2006). Cette violation est associée aux inhomogénéités croissantes avec le sous-dopage dans les échantillons d'YBCO, LSCO et Bi2212, et non pris en compte dans la dérivation théorique de la limite universelle (Durst 2000). Clairement des mesures supplémentaires dans la partie sous-dopée du diagramme de phase et de nouvelles investigations théoriques sur la conductivité thermique sont nécessaires avant de tirer plus de conclusions quant à cette contradiction apparente. Les récents travaux de B. Andersen et P. Hirshfeld montrent par exemple qu'une chute de la conductivité thermique comme celle observée expérimentalement peut être simplement induite par la présence de moments locaux, liés à des impuretés ou du désordre (Andersen et Hirshfeld 2006).

### 5.4.3 Perte de cohérence

Le résultat le plus important concerne la perte de cohérence, dans l'état supraconducteur, des quasiparticules avec le sous-dopage, qui semble se faire de deux manières différentes aux noeuds et aux anti-noeuds. La perte de cohérence des quasiparticules aux anti-noeuds, qui se traduit par la diminution de l'intensité du pic de quasiparticules, a été exhaustivement observée aussi bien en ARPES (Formation d'arcs de la surface de Fermi dans l'état normal (Norman 1998), perte des pics de cohérence dans les directions  $(\pi, 0)$ ,  $(0, \pi)$  (Ding 2001)) qu'en spectroscopie tunnel (voir par exemple McElroy (2005)). *A contrario*, la présence du pic de cohérence dans les directions  $(\pi, \pi)$  jusqu'à très faible dopage (ARPES) prouve clairement l'existence de quasiparticules nodales dans la phase sous-dopée des cuprates. Les mesures récentes de Yoshida (2003)

---

<sup>11</sup>Les valeurs de la composante linéaire de la conductivité thermique résiduelle des quasiparticules dans LSCO sont en effet trop faibles pour qu'une valeur du gap en soit extraite (voir fig. 5 de Sutherland (2005)).

sur LSCO et Shen (2005) sur  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  ont cependant permis de mettre en évidence la diminution de leur poids spectral avec le sous-dopage, diminution nettement moins rapide qu'aux anti-noeuds, ce qui est à l'origine de la formation des "arcs de la surface de Fermi", observés en ARPES (voir par exemple Norman (1998), Shen (2005), Chatterjee (2006)). Ces résultats sont qualitativement cohérents avec ce que nous avons observé en Raman, mais il faut cependant noter que la perte de cohérence observée aux anti-noeuds est nettement plus rapide en Raman qu'en ARPES ou en STM : on n'observe en effet plus aucune trace du pic à  $2\Delta$  en symétrie  $B_{1g}$  dès  $T_c = 78$  K en Raman, tandis qu'un pic de cohérence persiste en ARPES jusque  $T_c = 50$  K (Ding 2001)<sup>12</sup>. Qualitativement, la spectroscopie Raman est une sonde à deux particules et la partie cohérente de sa réponse est donc, dans une vision de type "liquide de Fermi en interaction", proportionnelle au carré du poids spectral des QP,  $Z^2$ . Au contraire l'ARPES et le STM sont des sondes à une particule, pour lesquelles les intensités mesurées sont proportionnelles à  $Z$  uniquement.  $Z$  étant inférieur à 1 et décroissant avec le sous-dopage, on peut comprendre que la réponse Raman soit plus sensible à la perte de cohérence que celle l'ARPES ou le STM.

Finalement, il convient de signaler que nos mesures ne permettent pas de remonter explicitement à l'origine de cette perte de cohérence. Celle-ci peut aussi bien être due à la formation d'un ordre de charge aux anti-noeuds au vecteur d'onde  $\vec{q}^* = (2\pi/4a_0, 0)$ <sup>13</sup> qu'aux renormalisations de vertex dues à des fluctuations au vecteur d'onde  $\vec{q} = (\pi, \pi)$  (Gallais 2005) qui peuvent provenir d'une compétition de l'ordre supraconducteur avec un ordre antiferromagnétique ou une onde de densité de charge de symétrie  $d$  (Chakravarty 2001).

#### 5.4.4 Pseudogap et Gap supraconducteur : un gap peut en cacher un autre.

Du point de vue expérimental, les mesures spectroscopiques ont permis d'observer que l'ouverture du pseudogap dans la phase normale se faisait à une énergie proche de celle mesurée pour le gap dans l'état supraconducteur (mesures de spectroscopie tunnel (Renner 1998)), puis d'autre part que cette ouverture se faisait aux antinoeuds (mesures d'ARPES). Par ailleurs, ces mesures montrent une dépendance en fonction du dopage de l'énergie du pseudogap (dans la partie sous-dopée du diagramme de phase), cohérente avec celle du gap vu dans l'état supraconducteur. Nos mesures de spectroscopie Raman ont permis de mettre en évidence l'existence de deux échelles d'énergie

<sup>12</sup>Il s'agit de mesures effectuées sur deux familles d'échantillons différentes (Bi-2212 et Hg-1201), mais avec des  $T_c$  comparables au dopage optimal.

<sup>13</sup>De récentes expériences du groupe de R. Hackl (Tassini 2005) ont été interprétées comme la présence de modulations de la densité de charge, de type stripes, dans des échantillons de LSCO très sous-dopés, possédant un vecteur d'onde fini (*cf* partie 2.3.2). Ceci nécessite des cristaux possédant des surfaces de très grande qualité, ces phénomènes étant mesurés à très basse fréquence, autour de  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Il n'existe à ce jour aucun calcul de la signature d'un ordre de charge de type "checkerboard" attendue en diffusion Raman, notamment du fait de la difficulté à formaliser ce concept. Il se pourrait cependant qu'il ne soit pas, pour des raisons de symétrie, actif en Raman (M. Grilli, *communication privée*).

dans le gap affectant les quasiparticules dans l'état supraconducteur des cuprates. Si l'une d'entre elle, liée aux régions anti-nodales, se comporte de manière similaire avec l'amplitude maximale du gap mesurée en spectroscopie tunnel et ARPES, l'autre, liée à la physique autour des noeuds du gap, diminue lorsque la  $T_c$  du cristal diminue. Ce point est d'une grande importance. On associe en effet de manière quasi-systématique tout gap vu dans l'état supraconducteur au gap supraconducteur, et notamment, on lit souvent qu'aux antinœuds, le pseudogap s'ouvre dans la phase normale et devient le gap supraconducteur sous  $T_c$  (voir par exemple la conclusion de la revue de Timusk sur le sujet (Timusk et Statt 1999)). Il n'en demeure pas moins que l'évolution antagoniste de la température critique et de l'amplitude de ce gap anti-nodal dans la phase sous-dopée reste franchement contre-intuitive dès lors que l'on veut associer ce paramètre à l'énergie de liaison des paires de Cooper. Il est en revanche très tentant d'associer à la supraconductivité l'échelle d'énergie vue dans la réponse  $B_{2g}$ , et qui suit la température critique. Il s'agirait ainsi de la signature, autour des noeuds, du gap supraconducteur dont l'amplitude décroît naturellement lorsque  $T_c$  diminue. Qu'en est-il alors du pic  $B_{1g}$  ou des gaps vus dans l'état supraconducteur en ARPES et tunnel dont l'amplitude ne suit pas  $T_c$  dans la partie sous-dopée du diagramme de phase? Il semblerait que plus qu'au gap supraconducteur, c'est au pseudogap ou "gap de l'état normal" qu'ils correspondent. Cette idée est illustrée schématiquement sur la figure 5.21. On trouve à gauche l'évolution de la forme globale du gap (telle que nous l'avons déduite de l'analyse phénoménologique de nos données) avec le sous-dopage, et à droite une réinterprétation de cette forme en termes de deux gaps distincts : un gap supraconducteur de symétrie  $d$  dont l'amplitude décroît lorsque  $T_c$  diminue, et un pseudogap partiellement ouvert sur la surface de Fermi. Les quasiparticules dans l'état supraconducteur sont bien entendu "gapées" par la somme de ces deux entités. Notons que dans les deux cas l'amplitude d'un gap suit l'évolution de sa température d'apparition (respectivement  $T_c$  et  $T^*$ ).

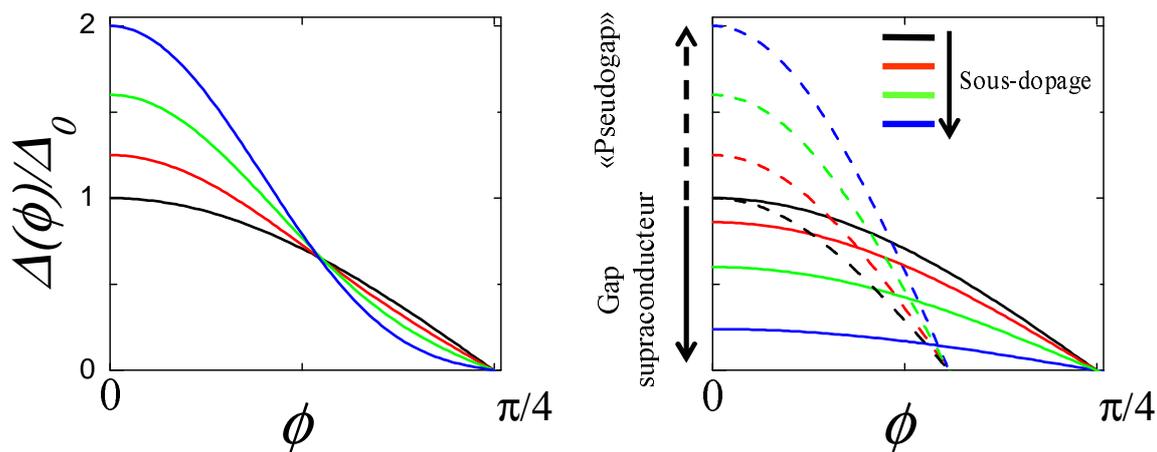


FIG. 5.21: Vision schématique de l'évolution des deux échelles d'énergie dans l'état supraconducteur.

Le seul problème que pose cette vision du phénomène de supraconductivité à haute température critique est l'absence de signature du pseudogap au-dessus de  $T_c$  dans la

symétrie  $B_{1g}$  : à défaut d'argument théorique précis, il est toujours possible d'arguer, comme précédemment, que l'absence de cohérence des quasiparticules dans l'état normal rend impossible l'observation d'un pic associé au pseudogap dans l'état normal via une sonde à deux quasiparticules, comme le Raman. Une autre possibilité est associée à la nature même des processus mesurés par diffusion Raman, qui sonde la dynamique des charges. Dans l'hypothèse où la phase pseudogap est associée à un ordre de charge, au sens large du terme, il devient alors naturel qu'une sonde sensible uniquement à la dynamique n'en détecte aucune signature. Cette question reste ouverte.

## 5.4.5 Confrontation avec quelques idées théoriques

### 5.4.5.1 Origine de l'appariement

Un article récent (Chubukov 2006) prédit une renormalisation de l'énergie de la réponse  $B_{1g}$  par rapport à la valeur  $2\Delta$  du gap mesuré en ARPES, dans le cas où l'appariement des quasiparticules est le fait de fluctuations de spin (et contrairement au cas où celui-ci est médié par des phonons.). Les auteurs concluent par la positive en se basant sur l'ensemble des données obtenues en symétrie  $B_{1g}$  sur Bi-2212 avec celles d'ARPES et de tunnel. La différence observée à faible dopage ( $p < 0.11$ ) semble réelle, mais ne tient pas compte du fait que les données disponibles sont extrêmement peu intenses et larges, donc, à mon sens, peu fiables. A la précision de notre expérience près, et moyennant une renormalisation des énergies mesurées sur nos échantillons et sur les Bi-2212 (ces derniers étant les seuls échantillons pour lesquels des données d'ARPES et de tunnel existent réellement) par la  $T_c^{max}$  des échantillons optimalement dopés, il ne nous est pas possible de mesurer une claire différence entre les données de Raman et celles d'ARPES.

### 5.4.5.2 RVB

Une des grosse faiblesses de l'approche RVB dans sa forme la plus simple ("Plain Vanilla", cf Anderson (2004)) aussi bien que dans sa formulation de champ moyen " $U(1)$ " incluant les fluctuations gaussiennes de jauge (voir Lee (2006) pour une revue), concerne la dépendance avec le dopage du coefficient linéaire en température (le " $\beta$ " dont il est question plus haut) de la densité superfluide (Lee 1997). Ce terme devrait être une fonction quadratique du dopage, alors qu'il est mesuré indépendant de celui-ci. L'expression très similaire à celle du coefficient linéaire en température dérivée pour la pente de la réponse Raman révèle donc également une incompatibilité des données expérimentales avec ces théories (que l'on considère les résultats obtenus avec ou sans la règle de somme 5.3).

### 5.4.5.3 Pseudogap : précurseur ou concurrent de la supraconductivité ?

Nous avons vu dans le chapitre introductif à la physique des cuprates qu'il existait deux types de modèles théoriques visant à décrire la phase pseudogap. D'une part ceux qui, à l'instar des théories de type RVB, voient dans cette phase les prémices de la

supraconductivité (par exemple : formation de paire singulets sans condensation, ou fluctuations des paires de Cooper qui se forment et se brisent sur une échelle de temps insuffisante pour que la cohérence du condensat s'établisse), et ceux qui d'autre part attribuent les propriétés singulières de la phase pseudogap à l'apparition d'un paramètre d'ordre en compétition avec la supraconductivité au-dessus de  $T_c$  (comme par exemple une onde de densité de charge de symétrie  $d$ , cf Cappelluti (1999) ou Chakravarty (2001)). La forme du gap des excitations électroniques que j'ai proposée à la section 5.4.4 où l'une des échelle d'énergie, auxquelles ne sont sensibles que les quasiparticules localisées près des antinœuds, est associée au pseudogap (plus précisément à sa signature dans l'état supraconducteur), et l'autre, qui suit  $T_c$ , au gap supraconducteur. Le gap supraconducteur s'ouvre *a priori* sur l'ensemble de la surface de Fermi, mais aux antinœuds il est masqué par le pseudogap dont l'ouverture n'est en revanche que partielle sur la surface de Fermi. Les récentes mesures de Kanigel *et al.* (Kanigel 2006) tendent cependant à montrer que la destruction de la surface de Fermi par l'ouverture du pseudogap dans l'état normal se poursuit dans l'état supraconducteur jusqu'à l'obtention d'un liquide de Fermi nodal lorsque la température tend vers 0. Cette vision semble difficilement compatible avec nos données. Elle impliquerait en effet que les quasiparticules nodales soient sensibles au pseudogap, du moins aux plus basses températures. Nous avons vu qu'il n'en était rien : l'échelle d'énergie que nous associons au gap supraconducteur fait son apparition dès  $T_c$  et se développe, lorsque la température diminue, indépendamment de l'échelle d'énergie associée aux anti-nœuds. Pour être indétectable dans les régions nodales, l'ouverture du pseudogap se doit donc de n'être, même dans l'état supraconducteur, que partielle sur la surface de Fermi. Ceci exclu la possibilité que le pseudogap soit considéré comme la signature de l'apparition de paires préformées, ou qu'il soit de quelque façon un précurseur de la supraconductivité : les deux échelles d'énergie observées dans l'état supraconducteur par diffusion Raman sont définitivement indépendantes.

Il paraît ainsi plus naturel de privilégier les modèles théoriques faisant intervenir l'hypothèse d'un ordre en compétition avec l'ordre supraconducteur : le diagramme représentant les 2 échelles d'énergie dans l'état supraconducteur que nous avons obtenu expérimentalement (figure 5.20) n'est en effet pas sans rappeler celui que nous avons représenté sur la figure 1.32 dans le cas de l'onde de densité de charge de symétrie  $d$ , et qui se généraliserait aisément à n'importe quel ordre en compétition avec la supraconductivité. Pour rendre ce type de diagramme tout à fait cohérent avec nos données expérimentales, il faut imposer à cet ordre en compétition avec la supraconductivité une localisation aux seules régions antinodales de l'espace réciproque, même si nos mesures ne permettent pas de préciser la nature exacte de cet ordre. La question de savoir si le fait de n'observer aucune signature du pseudogap dans l'état normal par diffusion Raman est lié à la nature intrinsèque de cet éventuel ordre (par exemple un ordre de charge de type "checkerboard") ou bien plus simplement à la perte de cohérence des quasiparticules qu'il induit au dessus de  $T_c$ , est encore une fois posée. Un travail théorique reste à fournir pour vérifier la compatibilité de chacune des hypothèses avec nos données d'une part, et les autres données expérimentales, en particulier les observations du pseudogap réalisées par les spectroscopies magnétiques que sont la diffusion

inélastique de neutrons, ou la RMN, d'autre part.

## 5.5 Résumé - Conclusion du Chapitre

Dans cette section, nous avons montré qu'il était possible d'utiliser l'effet de résonance en diffusion Raman, pour suivre l'évolution du gap vu par les quasiparticules anti-nodales dans l'état supraconducteur jusqu'à la disparition de sa signature dans la phase sous-dopée. Ceci nous a permis de constater que cette échelle d'énergie suivait remarquablement le gap vu par d'autres spectroscopies sensible à la charge, comme l'ARPES et le tunnel. D'autre part, nous avons exploité la sélection que le Raman peut opérer dans l'espace réciproque pour nous focaliser sur la dynamique des charges dans les régions nodales de la surface de Fermi. Nous avons ainsi pu révéler l'existence d'une seconde échelle d'énergie dans la partie sous-dopée du diagramme de phase, qui suit  $T_c$ . L'analyse de nos données à basse énergie nous a amené à conclure à la perte de cohérence des quasiparticules dans la partie sous-dopée du diagramme de phase, ainsi qu'à l'indépendance des deux échelles d'énergie, dont l'une serait directement associée à la supraconductivité, et l'autre au pseudogap, ouvert dans les régions anti-nodales dès  $T^* > T_c$ , mais visible en diffusion Raman uniquement pour  $T < T_c$ . Ceci suggère que ce dernier est la signature d'un ordre en compétition avec la supraconductivité.

# Chapitre 6

## Exploration de la phase supraconductrice par les impuretés

### 6.1 Problématique

Dans la partie précédente, nous avons pu mettre en évidence l'existence de deux échelles d'énergie dans l'état supraconducteur des cuprates, possédant des comportements distincts avec le dopage. Ces deux échelles d'énergies sont visibles en Raman dans l'état supraconducteur par l'analyse des excitations électroniques de basse énergie en différentes régions de la surface de Fermi. Il est usuel d'attribuer au gap vu dans les régions anti-nodales (en symétrie  $B_{1g}$  en Raman), le rôle du gap supraconducteur, qui est aussi dans ce cadre le paramètre d'ordre - au sens des transitions de phase du second ordre, "à la Landau" - de la transition supraconductrice. Ce statut est finalement remis en cause par la découverte d'une seconde échelle d'énergie, visible dans les régions nodales, et qui laisse entrevoir l'existence d'un gap, dont l'amplitude, contrairement à celle de son confrère aux anti-noeuds, suivrait la température critique de transition  $T_c$ .

Si les changements du dopage dans les cuprates constituent un moyen très simple pour faire varier la température critique de ces systèmes, ils ne sont pas les seuls : l'application d'un champ magnétique ou l'utilisation d'impuretés pour détruire le condensat suprafluide en sont d'autres, qui possèdent l'avantage de permettre l'exploration de la dépendance à la température critique de nos deux échelles d'énergies, *pour un dopage donné*. C'est à cette dernière méthode (substitution d'impuretés) que nous nous sommes intéressés. Nous présentons dans cette partie la dépendance des réponses Raman nodales et anti-nodales avec la substitution d'impuretés. L'obtention de monocristaux "purs" de cuprates Hg-1201 de taille suffisamment raisonnable pour être mesurés par diffusion Raman n'est déjà pas une tâche aisée, et l'élaboration de ces mêmes critaux en présence d'impuretés, n'a pas encore été réalisée à ce jour. En revanche, un composé se prête particulièrement à ces substitutions, il s'agit du cuprate Y-123.

Y. Gallais a mesuré l'effet de substitutions d'impuretés magnétiques sur ces composés : nous présentons ici de nouvelles mesures, réalisées sur le nouveau dispositif expérimental, afin notamment d'essayer de tirer quelque chose de la réponse  $B_{2g}$ , sur

laquelle ses conclusions demeureraient vagues. Nous avons ensuite réalisé toute une série de mesures sur des échantillons en présence d'impuretés non-magnétiques, pour lesquelles nous avons pu voir (*cf* partie 2.3.3.4) que les conclusions étaient également controversées. Avant de présenter tous ces résultats, nous discutons comme nous l'avons fait pour le cuprate Hg-1201 des effets de résonance Raman dans Y-123, afin de voir à quelle longueur d'onde il est plus judicieux de travailler. Nous concluons cette section en présentant un petit modèle théorique, développé en collaboration avec E. Sherman, qui se veut physiquement plus réaliste que ceux existants pour décrire l'effet d'impuretés sur la réponse Raman des cuprates.

## 6.2 Effets de résonance

Comme nous l'avons vu pour le système Hg-1201 dans le chapitre 5.1.2, le phénomène de résonance peut être avantageusement mis à contribution pour l'étude des excitations électroniques par diffusion Raman dans les cuprates. Contrairement à la famille des cuprates à base de mercure, il n'existe pas dans Y-123 de clair effet de résonance électronique pour la symétrie  $B_{1g}$  aux longueurs d'ondes que nous avons étudié. Nous avons représenté sur la figure 6.1, les réponses Raman en symétrie  $B_{1g}$  (régions anti-nodales) du cuprate Y-123 pour différentes longueurs d'ondes ( $\lambda_I = 488, 514.52$  et  $647.1$  nm) dans l'état normal, et dans l'état supraconducteur. Comme nous l'avons décrit dans la partie 4.2.4, la réponse Raman d'Y-123 en symétrie  $B_{1g}$  est composée d'un continuum électronique auquel se superposent de nombreux phonons. Lorsque l'on passe dans l'état supraconducteur, de manière similaire à Hg-1201, on observe une renormalisation du continuum électronique. Nous avons vu dans la partie 4.2.4.3 que les petites structures phononiques dont les énergies sont situées entre  $450$  et  $630$   $\text{cm}^{-1}$  n'influent pas énormément sur la position du pic lié au gap dans l'état supraconducteur, que l'on peut extraire simplement en réalisant la soustraction de la réponse de l'état normal à celle de l'état supraconducteur. Nous constatons cependant en variant la longueur d'onde que le seul réel effet de résonance existant se produit à la longueur d'onde  $\lambda_I = 647.1$  nm, et concerne justement ce groupe de phonons. Il n'est donc pas judicieux de choisir cette longueur d'onde pour mesurer la réponse de la région anti-nodale dans Y-123. D'autre part, la renormalisation étant légèrement moins importante à la longueur d'onde  $\lambda_I = 488$  nm qu'à  $514.52$  nm, c'est avec cette dernière longueur d'onde que nous travaillerons. On note au passage que, comme dans le cas de Hg-1201, l'énergie des excitations électroniques ne semble pas dépendre de la longueur d'onde incidente utilisée. En fait, des mesures très récentes de M. Klein et M. Rübhausen (Klein 2006) ont montré qu'une résonance du continuum électronique en symétrie  $B_{1g}$  se produisait aux alentours de  $3$  eV, dans l'ultra-violet, longueur d'onde à laquelle notre dispositif expérimental ne nous permet malheureusement pas de travailler.

La réponse de la symétrie  $B_{2g}$  étant intrinsèquement plus faible que celle des autres symétries, nous ne l'avons mesurée qu'à  $514.52$  nm pour profiter de l'efficacité maximale du spectromètre.

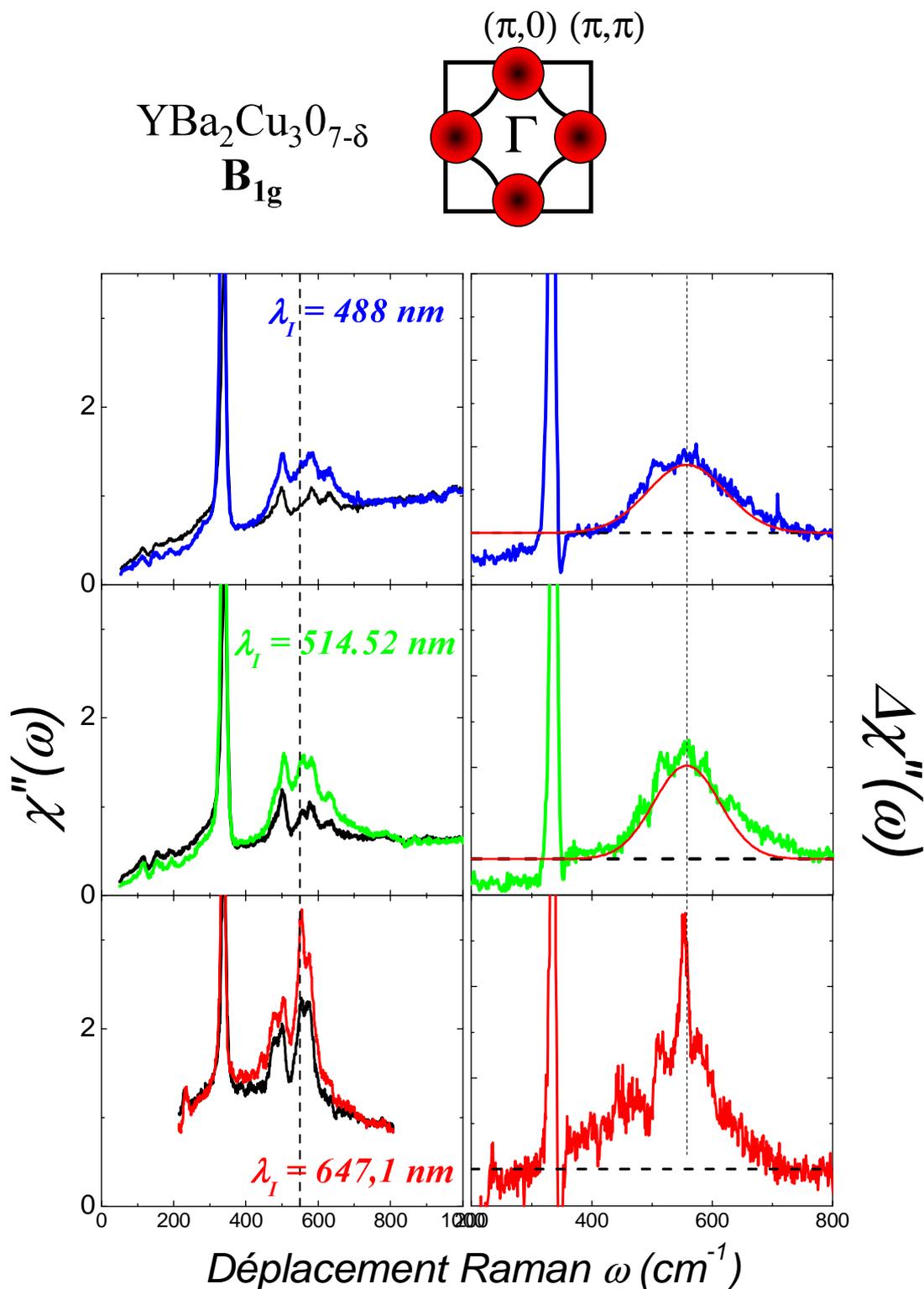


FIG. 6.1: Réponse Raman du cuprate Y-123 dans la symétrie  $\mathbf{B}_{1g}$ , pour différentes longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_I = 488$  nm,  $\lambda_I = 514.52$  nm et  $\lambda_I = 647.1$  nm.)

## 6.3 Effets des impuretés sur les réponses Raman nodales ( $B_{2g}$ ) et anti-nodales ( $B_{1g}$ )

### 6.3.1 Réponse Raman dans la symétrie $B_{1g}$

Comme nous l'avons noté dans la partie 4.2.4.2, le spectre des phonons liés au déplacements de l'oxygène en symétrie  $B_{1g}$  (visibles également dans la symétrie  $A_{1g}$ ) n'est pas réellement altéré par les substitutions d'impuretés. Ainsi les résultats des mesures dans l'état normal ( $T = 100K$ ) des différents cristaux Y-123, qu'ils soient purs, substitués au Ni ou au Zn, sont essentiellement identiques. Que se passe-t'il dans l'état supraconducteur ? Comme nous l'avons fait pour nos mesures sur Hg-1201, nous isolerons la contribution de la supraconductivité en soustrayant la réponse normale au spectre mesuré dans l'état supraconducteur. La position de son maximum est déterminée ici en ajustant la fonction  $\Delta\chi''$  par une gaussienne. Le pic associé à la symétrie  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur de Y-123 optimalement dopé, sans impuretés, a ainsi une énergie de  $\omega_{B_{1g}} = 555 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ , soit  $8.6k_B T_c$ , conformément aux mesures précédemment reportées par d'autres groupes (voir tableau 2.16). Nous comparerons les intensités des pics mesurés dans les différents composés en normalisant les spectres à la valeur du continuum à haute énergie ( $\omega \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### 6.3.1.1 Effet des impuretés magnétiques (Ni)

Conformément aux observations réalisées par Y. Gallais, nous observons sur les spectres reportés dans la figure 6.2 une claire diminution de l'intensité ainsi qu'un élargissement de la renormalisation de la réponse Raman entre les état normaux et supraconducteurs, dans les régions anti-nodales pour les échantillons substitués par des impuretés magnétiques (1% et 3% de Ni respectivement). Nous confirmons également que nous ne détectons pas de clair déplacement du maximum du pic dans l'état supraconducteur (à  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ), qui reste localisé autour de la valeur  $550 \text{ cm}^{-1}$  (voir le tableau 6.4) obtenue dans le composé pur, tandis que la  $T_c$  diminue. Le rapport  $\frac{\omega_{B_{1g}}}{k_B T_c}$  mesuré dans le cristal pur n'est ainsi pas conservé. Examinons maintenant le cas de substitutions par des impuretés non-magnétiques.

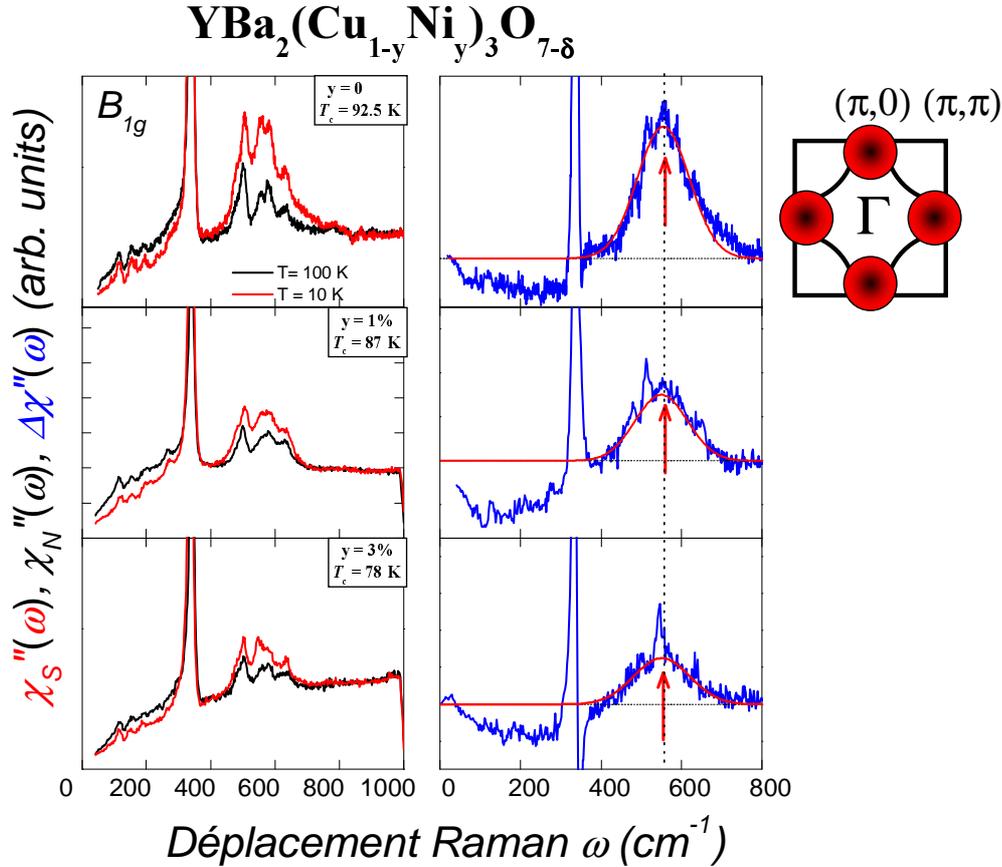


FIG. 6.2: Effet de substitutions d'impuretés magnétiques (Ni) sur la réponse Raman de Y-123 dans la symétrie  $B_{1g}$ . Les fonctions  $\chi''_N(\omega)$  et  $\chi''_S(\omega)$  dans les états normal et supraconducteur (resp.  $\Delta\chi''(\omega) = \chi''_S(\omega) - \chi''_N(\omega)$ ) sont représentées à gauche (resp. à droite) sur la figure.

### 6.3.1.2 Effet des impuretés non-magnétiques (Zn)

Des observations très similaires à celles reportées juste avant sont réalisées : l'intensité de la renormalisation de la réponse  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur semble être de moins en moins importante au fur et à mesure que des impuretés non-magnétiques sont substituées. En ce qui concerne la position  $\omega_{B_{1g}}$  du pic anti-nodal dans l'état supraconducteur, la situation peut de prime abord sembler légèrement différente de celle observée dans les composés substitués par des impuretés magnétiques. On observe en effet dans les deux premiers échantillons (Y-123 :Zn87K et Y-123 :Zn83K) un léger déplacement du pic  $B_{1g}$ , mais un examen plus précis de leur position révèle qu'une fois encore, l'amplitude de ce déplacement n'est pas suffisante pour conserver les ratio  $\frac{\omega_{B_{1g}}}{k_B T_c}$  par rapport au cas du cristal pur optimalement dopé. On attendrait en effet pour l'échantillon Y-123 :83K un déplacement de plus de  $60 \text{ cm}^{-1}$  pour conserver ce rapport constant, alors qu'on en observe à peine  $25 \text{ cm}^{-1}$ . Finalement les mesures dans les deux derniers échantillons Y-123 :Zn73K et Y-123 :Zn64K, sur lesquels l'amplitude du pic est maintenant très fortement réduite, ne montrent qu'un déplacement négligeable par rapport à Y-123.

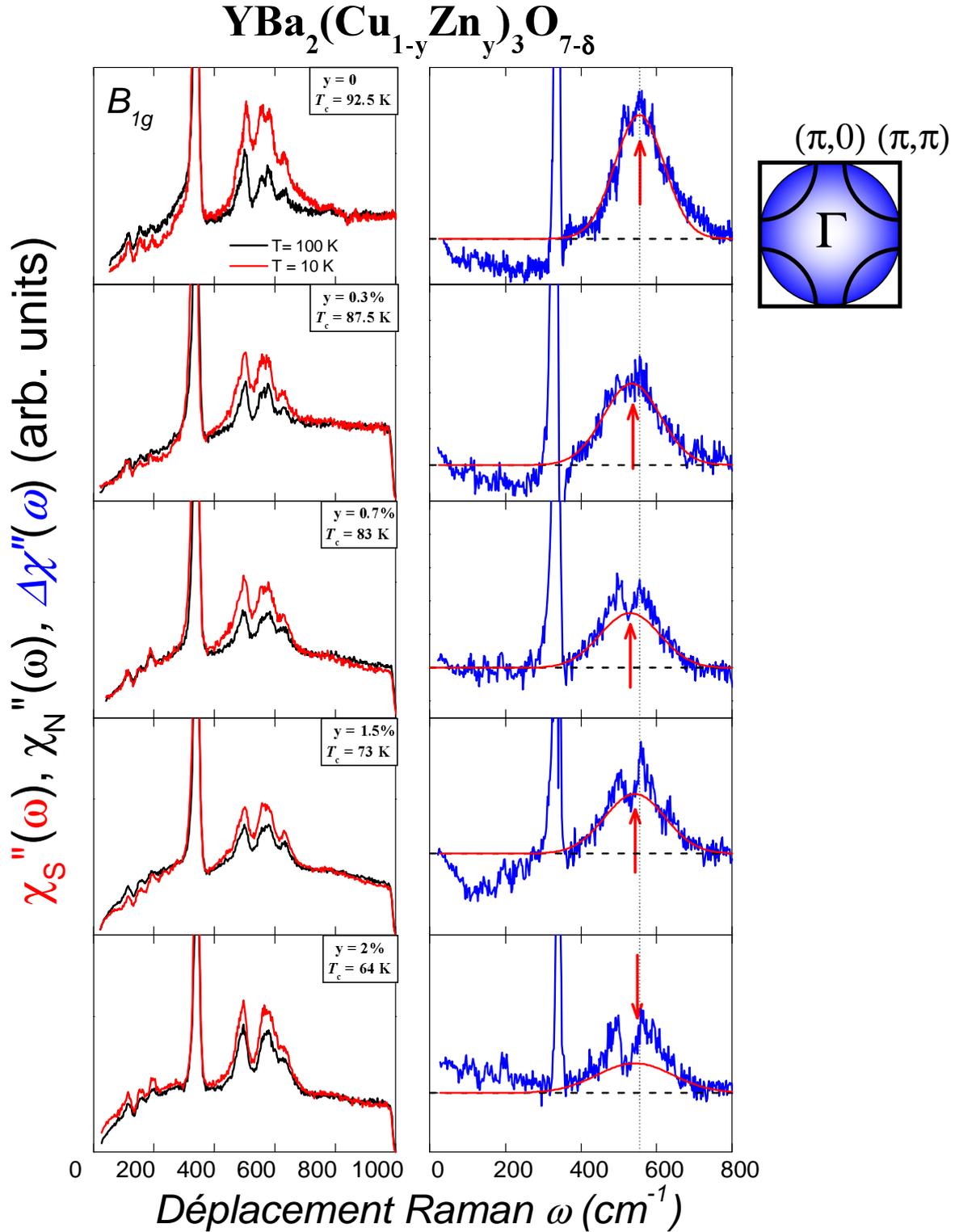


FIG. 6.3: Effet de substitutions d'impuretés non magnétiques (Zn) sur la réponse Raman de Y-123 dans la symétrie  $B_{1g}$ . Les fonctions  $\chi_N''(\omega)$  et  $\chi_S''(\omega)$  dans les états normal et supraconducteur (resp.  $\Delta\chi''(\omega) = \chi_S''(\omega) - \chi_N''(\omega)$ ) sont représentées à gauche (resp. à droite) sur la figure.

Le tableau 6.4 récapitule l'ensemble de nos résultats concernant la position des pics observés en symétrie  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur, ainsi que la valeur des différents ratio  $\frac{\omega_{B_{1g}}}{k_B T_c}$ . Sur l'ensemble de nos mesures, on arrive à une valeur moyenne  $\langle \omega_{B_{1g}} \rangle \sim 546 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  pour l'énergie de ce pic.

<i>Echantillon</i>	$\omega_{B_{1g}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\frac{\omega_{B_{1g}}}{k_B T_c}$
Y-123	$555 \pm 10$	$8.7 \pm 0.2$
Y-123 :Ni87K	$550 \pm 15$	$9.1 \pm 0.2$
Y-123 :Ni78K	$555 \pm 15$	$10.2 \pm 0.3$
Y-123 :Zn87K	$538 \pm 15$	$8.9 \pm 0.2$
Y-123 :Zn83K	$531 \pm 15$	$9.2 \pm 0.2$
Y-123 :Zn73K	$544 \pm 15$	$10.7 \pm 0.3$
Y-123 :Zn64K	$549 \pm 15$	$12.3 \pm 0.3$

FIG. 6.4: Energie mesurée du maximum de la réponse  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur de Y-123 substitué par des impuretés magnétiques et non-magnétiques.

### 6.3.1.3 Dépendance en fonction de la température de la réponse $B_{1g}$

Nous nous sommes dans un second temps intéressés à la dépendance en fonction de la température de la réponse  $B_{1g}$  dans le cuprate Y-123, en présence ou non d'impuretés. La figure 6.5 présente les mesures de la réponse  $B_{1g}$  des échantillons Y-123, Y-123 :Ni87K et Y-123 :Zn83K en fonction de la température. Pour alléger cette figure, l'ensemble des données brutes mesurées sur Y-123 n'ont pas été représentées, mais le résultat de l'analyse précise de la dépendance en température de la réponse  $B_{1g}$  dans ce cuprate est tracé sur la figure 6.6.

Comme nous l'avons déjà noté pour les échantillons de Hg-1201, l'apparition du pic en symétrie  $B_{1g}$  ne se produit que sous  $T_c$ , et son énergie est essentiellement indépendante de la température.

Nous n'avons malheureusement pas pu mesurer avec autant de précision les réponses  $B_{1g}$  en fonction de la température pour les échantillons dopés au Zn et au Ni. On remarque cependant que les observations reportées ci-dessus restent tout à fait valides : d'une part ces pics n'apparaissent que dans la phase supraconductrice, et d'autre part leur énergie ne semble pas dépendre - ou alors très faiblement - de la température.

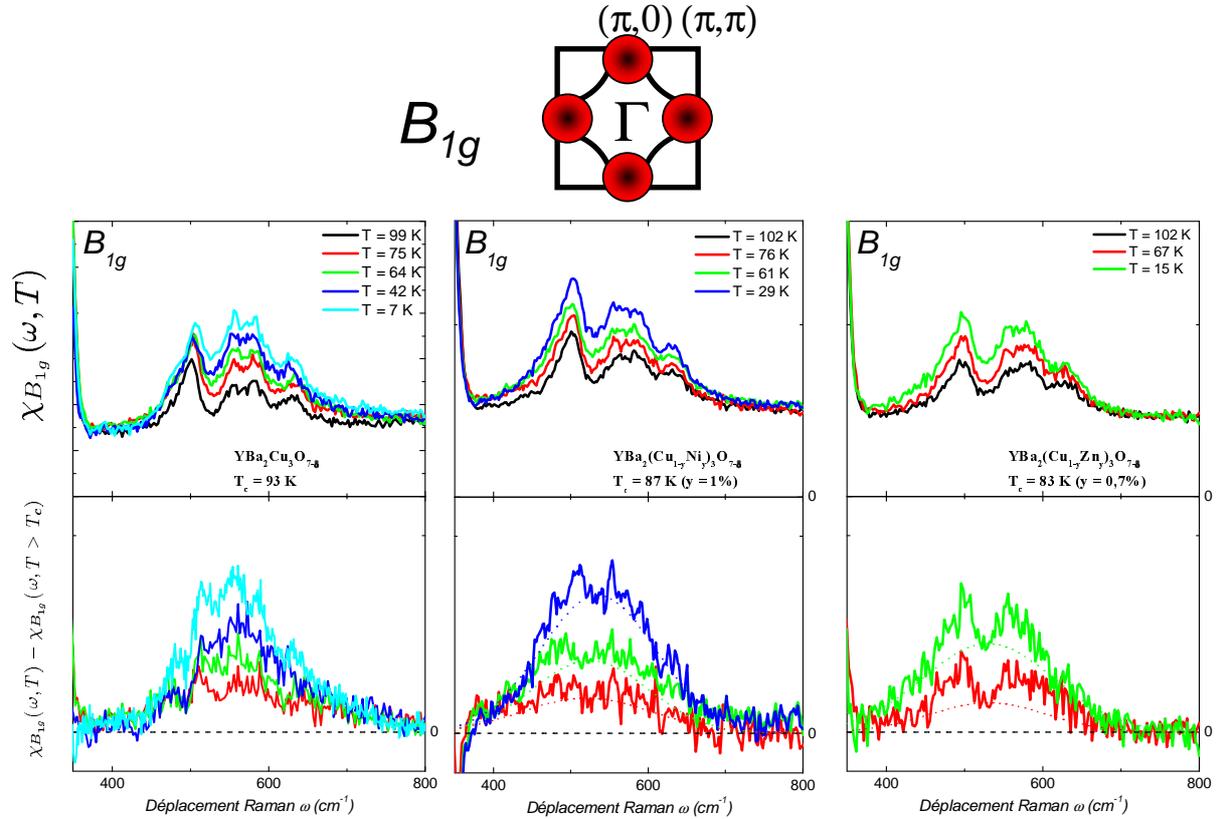


FIG. 6.5: De gauche à droite : dépendance en température des réponses Raman des cuprates optimalement dopés Y-123, Y-123 :Ni87K, et Y-123 :Zn83K dans la symétrie  $B_{1g}$  ( $\lambda_I = 514.52$  nm).

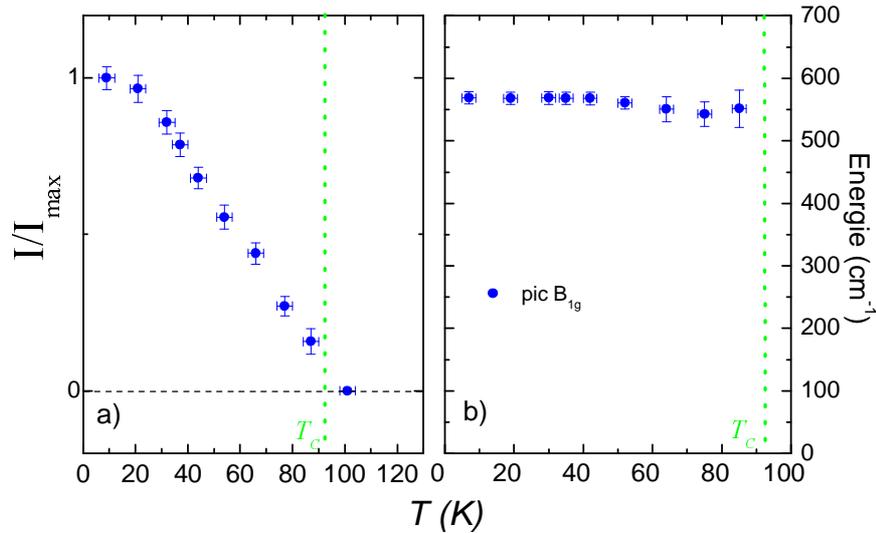


FIG. 6.6: a) Evolution avec la température des intensités relatives, normalisée à l'intensité de la réponse mesurée à la plus basse température, de la réponse supraconductrice  $B_{1g}$  du cuprate Y-123 optimalement dopé. b) Evolution avec la température des énergies de la réponse supraconductrice et  $B_{1g}$ , pour le même échantillon.

### 6.3.2 Réponse Raman dans la symétrie $B_{2g}$

Dans le cas de la réponse des régions nodales des cuprates (symétrie  $B_{2g}$ ), l'effet des impuretés, qu'elles soient magnétiques ou non, est drastique. L'intensité du continuum électronique mesuré en symétrie  $B_{2g}$  est, comme dans le cas de Hg-1201, nettement plus faible que celui mesuré en symétrie  $B_{1g}$ . Nous disposons cependant d'un dispositif expérimental suffisamment sensible pour mesurer clairement la renormalisation de cette réponse (entâchée, du fait la légère distortion orthorhombique, de quelques petites structures phononiques de symétrie  $B_{1g}$ ) dans l'état supraconducteur. Le maximum de cette réponse est localisé à une énergie légèrement inférieure à celle de la réponse  $B_{1g}$ , aux alentours de  $450\text{cm}^{-1}$ , en conformité avec nos attentes pour un gap possédant une symétrie  $d$ . Comme le montre la figure 6.7, en présence d'impuretés, et ce quelle que soit leur nature (nous présentons ici les mesures effectuées sur les échantillons Y-123 :Ni87K et Y-123 :Zn83K), on n'observe plus aucune différence entre la réponse  $B_{2g}$  de l'état normal et celle de l'état supraconducteur : plus aucune signature de l'apparition du condensat superfluide n'est détectable.

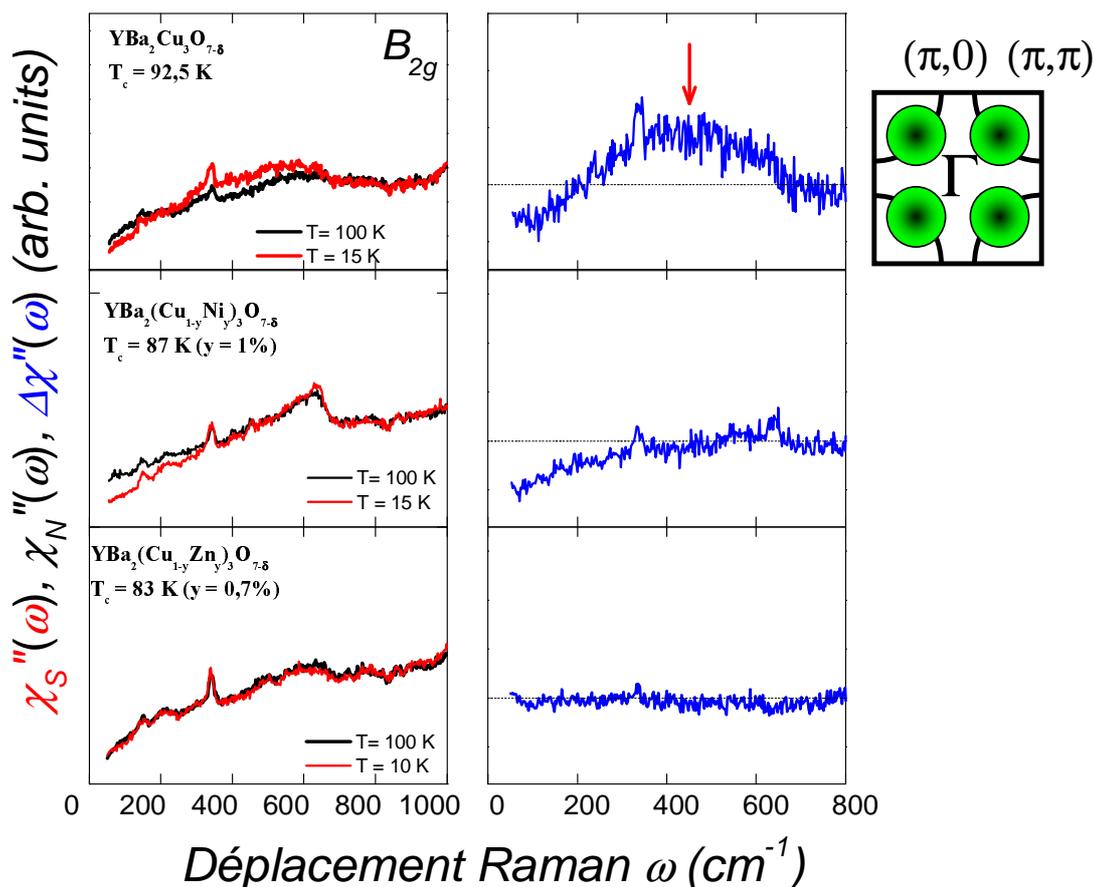


FIG. 6.7: Effet de substitutions d'impuretés magnétiques (Ni) et non magnétiques (Zn) sur la réponse Raman de Y-123 dans la symétrie  $B_{2g}$  pour les échantillons Y-123, Y-123 :Ni87K et Y-123 :Zn83K. Les fonctions  $\chi''_N(\omega)$  et  $\chi''_S(\omega)$  dans les états normal et supraconducteur (resp.  $\Delta\chi''(\omega) = \chi''_S(\omega) - \chi''_N(\omega)$ ) sont représentées à gauche (resp. à droite) sur la figure.

## 6.4 Analyse des résultats et discussion : Impuretés & gap dans l'état supraconducteur

Nous avons vu dans le chapitre 5 que la réponse Raman  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur des cuprates était compatible avec un gap dans les excitations des quasiparticules, possédant une symétrie  $d$  (ce gap n'est pas nécessairement le gap supraconducteur). Par ailleurs, il est clair que la température d'apparition de ce pic correspond à la température critique, aussi bien dans Y-123 que dans Hg-1201. La position du pic vu en symétrie  $B_{1g}$  correspond à l'amplitude maximale  $2\Delta$  de ce gap de symétrie  $d$ , et cette énergie est, dans l'approche la plus simple et la plus naturelle qui soit, associée au gap supraconducteur. Dans le chapitre précédent, nous avons émis l'hypothèse, induite par nos observations expérimentales, que le gap qui était vu dans cette symétrie, pouvait ne pas être lié directement à la formation du condensat superfluide, notamment du fait de son évolution antagoniste à celle de la température critique dans la partie sous-dopée du diagramme de phase. La mise en évidence, dans les régions nodales, d'une nouvelle échelle d'énergie qui suit  $T_c$  semble être un meilleur candidat pour le gap supraconducteur. Nous allons maintenant voir comment la dépendance atypique de l'énergie de la réponse  $B_{1g}$  tend à confirmer cette hypothèse.

Nous avons mentionné dans la section 2.3.3.4 l'existence dans la littérature d'un certain nombre d'études sur l'évolution de la réponse  $B_{1g}$  des cuprates lors de substitutions d'impuretés qu'elles soient magnétiques ou non. Ces études conduisent à des conclusions contradictoires : dans certains cas, l'énergie du  $B_{1g}$  suit la température critique (Limonov 2001), dans d'autres, il disparaît tout simplement ( $\Delta \rightarrow 0$ ) pour quelques % d'impuretés (Martinho 2004), et finalement, dans une dernière étude, il suit la  $T_c$  pour de faibles concentrations en impuretés, puis reste constant après (Misochko 1999). Une source possible de ces contradictions est d'une part le trop faible nombre d'échantillons et de concentrations d'impuretés étudiés (rarement plus de deux concentrations), et d'autre part, dans le cas de Misochko, la nature de l'impureté elle-même, *a priori* susceptible de modifier le niveau de dopage, et donc la physique, des composés étudiés.

Dans cette étude, nous avons uniquement utilisé des impuretés connues pour ne pas changer le dopage des cuprates<sup>1</sup>, et étudié deux et quatre concentrations d'impuretés magnétiques et non-magnétiques respectivement. Ceci nous a permis de mettre en évidence que l'énergie du pic  $B_{1g}$  n'était dépendante ni de la nature, ni de la concentration des impuretés. En d'autres termes, l'amplitude de ce gap vu dans l'état supraconducteur des cuprates ne semble contrôlée que par leur dopage. Avant de discuter ce fait expérimental plus en détail en ce qui concerne les cuprates, revenons un instant sur la situation dans les supraconducteurs conventionnels.

---

<sup>1</sup>Ce qui est par ailleurs confirmé par la position des phonons.

### 6.4.1 Effet d'impuretés sur le gap des supraconducteurs conventionnels

Seules les impuretés magnétiques ont un effet notable sur un supraconducteur conventionnel (voir Maple (1973) pour une revue à ce sujet). L'interaction du spin de l'impureté magnétique avec les électrons de la paire de Cooper peut en effet induire le retournement d'un des spins de la paire, et ainsi la briser. Il s'ensuit une diminution de la température critique (voir Matthias (1958) pour une des premières évidences expérimentales de ce phénomène, obtenues en ajoutant du Gd dans La), prévue théoriquement par la théorie d'Abrikosov-Gorkov', qui a pour conséquence, dans le cadre de la théorie BCS, une diminution de l'amplitude du gap supraconducteur. Malgré des écarts à la théorie d'Abrikosov-Gorkov', qui peuvent être relativement importants pour de fortes concentrations en impuretés, une nette diminution de l'amplitude du gap en présence d'impuretés paramagnétiques est observée dans les supraconducteurs conventionnels (voir par exemple Edelstein (1967)). Les impuretés non-magnétiques ont en revanche un effet nettement plus faible sur un supraconducteur conventionnel possédant un paramètre d'ordre de symétrie  $s$ . L'interaction d'une paire de Cooper avec celles-ci ne brisant pas l'invariance par renversement du temps comme dans le cas d'une impureté magnétique, on s'attend à ce que le mécanisme d'appariement ne soit pas affecté par leur présence (c'est le théorème d'Anderson). Expérimentalement, ceci se traduit par exemple par l'étonnante robustesse de la supraconductivité face au désordre, ou par la faible diminution de la  $T_c$  lors de l'introduction d'impuretés non-magnétiques (Lynton 1957).

### 6.4.2 Le cas des cuprates

Il est connu depuis longtemps qu'une impureté non-magnétique peut donner lieu à une chute importante de la  $T_c$  d'un supraconducteur dès que la symétrie de son paramètre d'ordre n'est pas isotrope (Balian 1963). Leur utilisation a ainsi rapidement été proposée pour tester la symétrie du paramètre d'ordre des cuprates, afin de distinguer notamment une supraconductivité conventionnelle de type " $s$ -anisotrope" d'une supraconductivité non-conventionnelle de type  $d$  (Fehrenbacher et Norman (1994) et simultanément Borkowski et Hirshfeld (1994)). Dans ces modèles néanmoins, la chute de la température critique est traitée conventionnellement, et s'accompagne ainsi d'une diminution de l'amplitude du gap supraconducteur. De même, plus récemment il a été proposé une généralisation de la théorie d'Abrikosov-Gorkov' aux cuprates (Haas 1997) et la résolution de l'équation du gap en présence d'impuretés a encore une fois mené à la diminution de son amplitude aux anti-noeuds. Nos résultats expérimentaux sont pourtant sans équivoque et montrent que l'amplitude du gap vu en symétrie  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur ne suit pas la  $T_c$  en présence d'impuretés. Ceci semble confirmé par les récentes données d'ARPES de Terashima (2006) sur Bi-2212 substitués par des impuretés aussi bien magnétiques que non magnétiques (Co, Ni, Zn), mais également par des mesures effectuées sur des échantillons dans lesquels une quantité contrôlée de défauts est introduite par irradiation électronique (Vobornik 1999). Dans les deux

cas, l'amplitude maximale du gap aux anti-noeuds semble insensible aux impuretés. Expliquer ce résultat sans théorie microscopique de la supraconductivité dans les cuprates est une tâche ardue, mais tout laisse à penser que ce gap, s'il s'applique bien aux quasiparticules appariées en paires de Cooper, n'est pas celui lié directement à la supraconductivité.

Une autre remarque intéressante concerne la dépendance de l'intensité de la réponse  $B_{1g}$  en fonction de la température critique des échantillons. Comme on peut le voir sur la figure 6.8-a, il ne semble pas y avoir de comportement systématique. Comparons en effet l'intensité de la réponse  $B_{1g}$  pour deux échantillons substitués respectivement par des impuretés magnétiques et non-magnétiques avec des températures critiques proches : Y-123Ni :87K et Y-123Zn :87K. Nous constatons que malgré la proximité de leurs  $T_c$ , l'intensité de l'échantillon substitué au Zn est environ 60% plus forte que celle de l'échantillon substitué au Ni. Par ailleurs, les intensités de ces mêmes pics dans les échantillons Y-123Ni :78K et Y-123Zn :73K, sont très comparables malgré un écart de 5K de  $T_c$ . L'intensité de la réponse  $B_{1g}$  ne semble ainsi pas contrôlée par la  $T_c$  de l'échantillon. En revanche, lorsque l'on représente ces mêmes intensités en fonction de la concentration nominale  $y$  en impureté qui y a été substitué (figure 6.8-b), on constate une décroissance monotone de ces intensités avec  $y$ . Cette décroissance est par ailleurs plus rapide dans le cas du Zn que dans le cas du Ni. Qualitativement, ceci semble en accord avec les mesures montrant que le Zn est un centre diffuseur plus important que le Ni, mais cela montre surtout, que plus que la  $T_c$  qui ne semble pas avoir de rôle sur la position des pics, ni de rapport direct avec leur intensité, c'est la concentration en impuretés qui est le paramètre pertinent pour comprendre le comportement de la réponse  $B_{1g}$ .

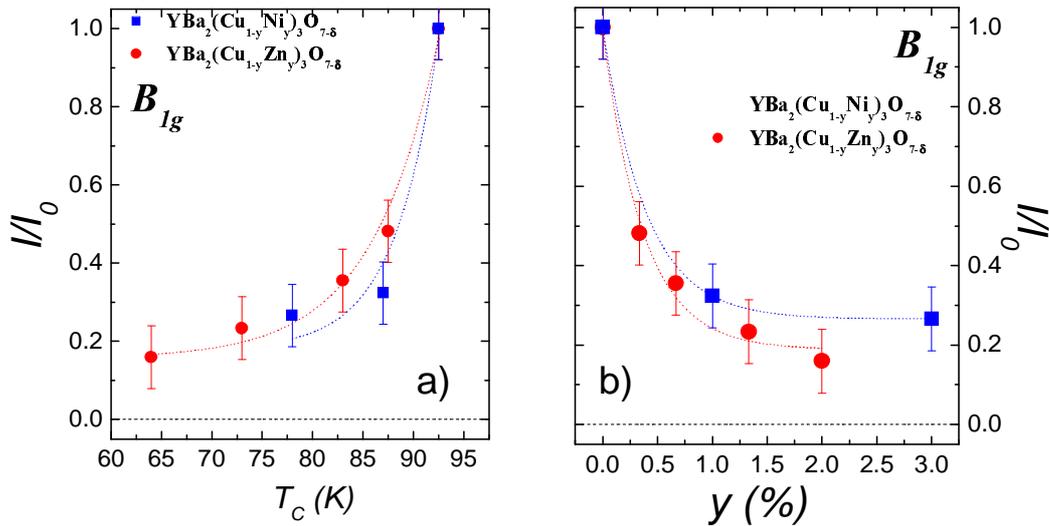


FIG. 6.8: Intensité de la réponse  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur en fonction de la concentration en impuretés dans Y-123 substitué par des impuretés magnétiques (Ni) et non-magnétiques (Zn). Les intensités sont extraites des ajustements gaussiens effectués pour chaque pic. Afin de pouvoir comparer entre elles les intensités de 2 échantillons différents, celles-ci ont été normalisées à l'intensité du continuum électronique à haute énergie, puis à l'intensité  $I_0$  du pic  $B_{1g}$  dans Y-123 pur.

### 6.4.3 Petit modèle théorique

Nous remarquons que parmi les différents modèles traitant du problème des impuretés dans les cuprates, tous partent d'une surface de Fermi cylindrique. Le traitement théorique des effets d'une impureté sur une surface de Fermi non cylindrique se complique considérablement. Un point intéressant concerne la présence, à tous les dopages, d'une singularité de Van-Hove près du niveau de Fermi, aux points anti-nodaux. Les quasiparticules situées dans cette région ont donc *a priori* une vitesse de Fermi très faible. En réalité, les renormalisations de l'énergie de bande via les interactions réduisent fortement l'anisotropie de la vitesse des quasiparticules  $v_F$  le long de la surface de Fermi, et un consensus semble s'être formé autour de l'idée que cette vitesse n'est pas si anisotrope que ça. Ce n'est en revanche pas le cas du taux de diffusion  $1/\tau(\vec{k})$  fortement anisotrope (Kaminski 2005).

D'autre part, les précédentes publications se sont focalisées sur les deux limites dites "unitaires" et de Born, dans lesquelles le déphasage  $\delta$  (*phase-shift* en anglais) de la fonction d'onde des particules, lié à leur diffusion, et étroitement relié au potentiel généré par l'impureté et à l'origine de cette diffusion, vaut soit  $\pi/2$  (limite unitaire), soit 0 (limite de Born). En fait, les études menées sur les impuretés par STM par le groupe de S. Davis à Cornell (Pan (2000), Hudson (2001)) ont montré que la diffusion des quasiparticules était effectivement unitaire ( $\delta \sim 0.48\pi$ ) sur les impuretés non-magnétiques, mais moins intense sur les impuretés magnétiques ( $\delta \sim 0.36\pi$ ), conformément à ce que nous avons constaté précédemment. Il semble de plus que dans les deux cas cette diffusion soit principalement potentielle plutôt que magnétique.

Tout ceci nous a amené, à développer, en collaboration avec E. Sherman de l'université de Toronto, un petit modèle théorique concernant la réponse Raman des cuprates en présence d'impuretés. A défaut d'expliquer tous les faits expérimentaux, et notamment l'invariance de l'énergie du gap en fonction de la concentration en impuretés, ce modèle se veut plus réaliste car il prend en compte l'anisotropie de la surface de Fermi. En conséquence, dans le but de rendre compte de la rapide disparition de la réponse  $B_{2g}$  au regard de la réponse  $B_{1g}$ , le cas d'une diffusion anisotrope des quasiparticules est discuté. Finalement, il considère explicitement l'intensité du déphasage  $0 \leq \delta \leq \frac{\pi}{2}$ , qui peut ne pas être dans les limites unitaire ou de Born usuellement étudiées.

#### 6.4.3.1 Description du modèle

Nous avons calculé la densité d'états  $N(\Omega)$  ainsi que les réponses Raman  $\chi''_{B_{1g}}(\Omega)$  et  $\chi''_{B_{2g}}(\Omega)$  (on se place dans la limite  $\vec{q} = 0$ ) dans les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  respectivement, d'un plan  $\text{CuO}_2$  en présence d'impuretés.

Ces quantités s'expriment de la manière suivante :

$$N_S(\Omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\vec{k}} \text{Tr} \hat{G}(\vec{k}, i\omega_n) \Big|_{i\omega_n \rightarrow \Omega + i0^+}, \quad (6.1)$$

et

$$\begin{aligned} \chi''_{B_{1g}(2g)}(\Omega) &= -T \text{Im} \sum_{\vec{k}} \sum_{\omega_n} \gamma_{B_{1g}(2g)}^2(\vec{k}) \text{Tr}[\hat{\tau}_3 \hat{G}(\vec{k}, i\omega_n) \\ &\quad \times \hat{\tau}_3 \hat{G}(\vec{k}, i\omega_n - i\Omega_m)]|_{i\Omega_m \rightarrow \Omega + i0^+} \end{aligned} \quad (6.2)$$

où

$$\hat{G}(\vec{k}, i\omega_n) = \frac{i\tilde{\omega}_n \hat{\tau}_0 + \tilde{\xi}_{\vec{k}} \hat{\tau}_3 + \tilde{\Delta}_{\vec{k}} \hat{\tau}_1}{(i\tilde{\omega}_n)^2 - \tilde{\xi}_{\vec{k}}^2 - \tilde{\Delta}_{\vec{k}}^2} \quad (6.3)$$

est la fonction de Green de Nambu-Gorkov<sup>2</sup> (voir aussi annexe C), "habillées" des matrices de self-energy  $\hat{\Sigma}(i\tilde{\omega}_n) = \sum_i \hat{\tau}_i \Sigma_i(i\tilde{\omega}_n)$ .

Nous utilisons ici la relation de dispersion 1.7 obtenue via la description de la structure de bande par un modèle  $t - t'$ , le plus simple à prendre en compte les effets d'anisotropie de la surface de Fermi (nous posons  $a=1$  pour le paramètre de la maille du plan carré  $\text{CuO}_2$ , et nous nous contentons des deux premières harmoniques de la zone de Brillouin) :

$$\begin{aligned} \tilde{\xi}_{\vec{k}} &= -2t(\cos(k_x) + \cos(k_y)) + 4t' \cos(k_x) \cos(k_y) \\ &\quad - \mu - \Sigma_3(i\tilde{\omega}_n), \end{aligned} \quad (6.4)$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique, que nous ajustons pour obtenir un système optimale-ment dopé avec un remplissage  $\langle n \rangle = 0.84$ . Nous avons choisi des valeurs "réalistes" de  $t$  et  $t'$ , à savoir 550 meV et 192.5 meV respectivement (voir par exemple Norman (2000), (2001)). A l'instar des références (Borkowski et Hirshfeld 1994), (Fehrenbacher et Norman 1994) et (Devereaux 1995) nous négligerons ici la renormalisation de l'énergie de bande  $\Sigma_3(i\tilde{\omega}_n)$ .

Nous allons considérer ici pour les quasiparticules dans l'état supraconducteur, un gap de symétrie  $d$  dans sa forme la plus simple, en laissant de côté les harmoniques d'ordre supérieur, qui sont certes nécessaires à la description de l'évolution de ce gap avec le dopage (voir chapitre précédent), mais n'apportent aucune information supplémentaire dans le cas présent :

$$\tilde{\Delta}_{\vec{k}} = \frac{\Delta}{2}(\cos(k_x) - \cos(k_y)) + \Sigma_1(i\tilde{\omega}_n) \quad (6.5)$$

La valeur  $\Delta$  de l'amplitude du gap a été fixée à 35 meV<sup>2</sup>. Enfin, les fréquences complexes de Matsubara sont renormalisées comme suit :

$$i\tilde{\omega}_n = i\omega_n - \Sigma_0(i\tilde{\omega}_n). \quad (6.6)$$

Pour calculer explicitement les self-energy des équations 6.5 et 6.6 ci-dessus, nous n'allons considérer que la diffusion isotrope des paires de Cooper sur des impuretés

---

<sup>2</sup>Ce qui importe en réalité peu puisque tous les résultats des calculs seront présentés en fonction d'une énergie normalisée à cette valeur  $\Delta$ .

ponctuelles (en concentration  $n_{imp}$ , et non-magnétiques puisque, comme nous l'avons vu, la diffusion sur les impuretés aussi bien Ni que Zn semble essentiellement potentielle. Dans la limite d'impuretés suffisamment diluées, on peut négliger les interférences entre les ondes diffusées par différentes impuretés, et écrire que la self energy totale est simplement obtenue en multipliant par  $n_{imp}$  la contribution d'une impureté (Mineev et Samokhin 1999). La méthode de la matrice de transfert permet le calcul de la self-energy totale qui s'écrit ( $N_F$  la densité d'états au niveau de Fermi dans l'état normal) :

$$\Sigma(i\omega_n) = \Sigma_0(i\omega_n)\hat{\tau}_0 + \Sigma_1(i\omega_n)\hat{\tau}_1 \quad (6.7)$$

$$= \frac{n_{imp} \tan^2(\delta) \left\{ [\sum_{\vec{k}} \text{Tr} \hat{\tau}_0 \hat{G}(\vec{k}, i\omega_n)] \hat{\tau}_0 + [\sum_{\vec{k}} \text{Tr} \hat{\tau}_1 \hat{G}(\vec{k}, i\omega_n)] \hat{\tau}_1 \right\}}{(\pi N_F)^2 + \tan^2(\delta) \left\{ [\sum_{\vec{k}} \text{Tr} \hat{\tau}_1 \hat{G}(\vec{k}, i\omega_n)]^2 - [\sum_{\vec{k}} \text{Tr} \hat{\tau}_0 \hat{G}(\vec{k}, i\omega_n)]^2 \right\}} \quad (6.8)$$

Cette expression se simplifie considérablement lorsque l'on considère un supraconducteur de type  $d$ , dont la valeur moyenne sur l'ensemble de la zone de Brillouin est nulle. On a alors :

$$\sum_{\vec{k}} \text{Tr} \hat{\tau}_1 \hat{G}(\vec{k}, i\omega_n) = \sum_{\vec{k}} \frac{2\Delta_{\vec{k}}}{(i\omega_n)^2 - \xi_{\vec{k}}^2 - \Delta_{\vec{k}}^2} \quad (6.9)$$

$$= 0 \quad (6.10)$$

Seule ne subsiste finalement que la self-energy contribuant à la renormalisation des fréquences de Matsubara, qui se réécrit, en généralisant cette approche à un déphasage pouvant dépendre du moment  $\delta_{\vec{k}}$  :

$$\Sigma_0(\vec{k}, i\omega_n) = \frac{n_{imp} \tan^2(\delta_{\vec{k}}) \sum_{\vec{k}} \text{Tr} \hat{G}(\vec{k}, i\omega_n)}{(\pi N_F)^2 - \tan^2(\delta_{\vec{k}}) [\sum_{\vec{k}} \text{Tr} \hat{G}(\vec{k}, i\omega_n)]^2} \quad (6.11)$$

Nous avons choisi la forme suivante pour le phase-shift, avec un facteur d'anisotropie 2 (le phase-shift est deux fois plus important aux noeuds qu'aux anti-noeuds.) :

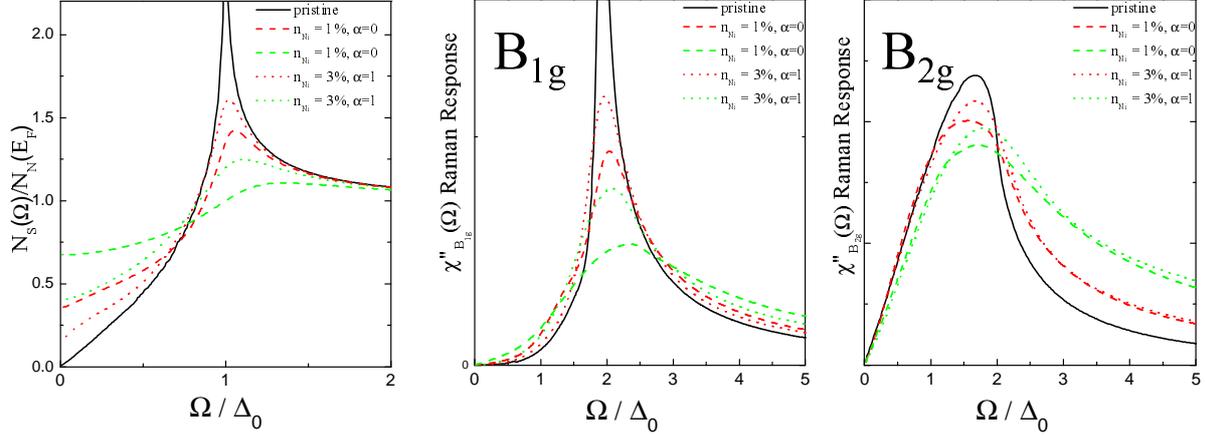
$$\delta_{\mathbf{k}} = \delta(\phi_{\mathbf{k}} = 0) \frac{1 + \alpha \cos^2(2\phi_{\mathbf{k}})}{1 + \alpha}, \quad (6.12)$$

où  $\phi_{\mathbf{k}}$  représente l'angle entre la diagonale de la zone de Brillouin et le vecteur d'onde de Fermi évalué à partir du point  $(\pi, \pi)$  –point. Pour rester cohérent avec les données d'ARPES, le facteur d'anisotropie  $\alpha$  a été choisit égal à 1.

### 6.4.3.2 Résultats

**Cas des impuretés magnétiques** Pour obtenir la réponse Raman et la densité d'états en fonction de fréquences réelles, une prolongation analytique est nécessaire et est réalisée à l'aide de la méthode des approximants de Padé (Vidberg et Serene 1977). Nous avons représenté les résultats obtenus pour différentes concentrations en

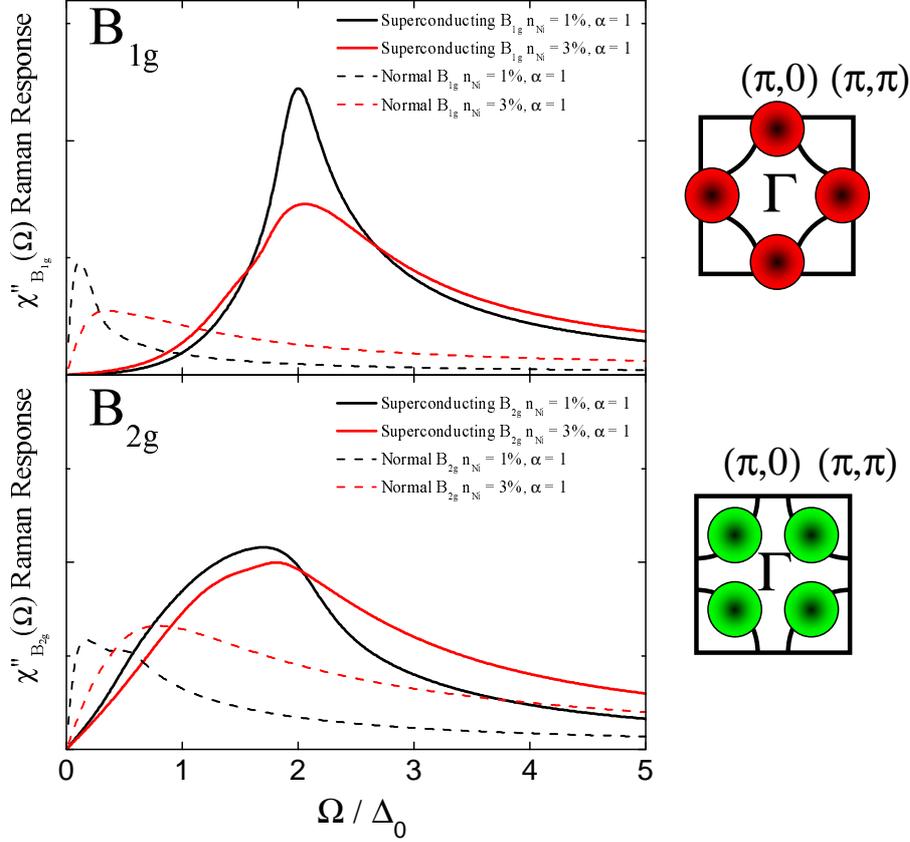
impuretés (0, 1 et 3%) d'impuretés Ni ( $\delta = 0.36\pi$ ) sur la figure 6.9. Pour les trois quantités représentées, les courbes en tirets (resp. pointillés) correspondent au cas d'un déphasage isotrope ie  $\alpha = 0$  (resp. anisotrope ie  $\alpha = 1$ ).



**FIG. 6.9:** De gauche à droite : résultats des calculs de la densité d'états, de la réponse Raman  $B_{1g}$  et de la réponse Raman  $B_{2g}$  d'un supraconducteur en présence d'impuretés Ni ( $\delta = 0.36\pi$ ). courbes en tirets (resp. pointillés) correspondent au cas d'un déphasage isotrope,  $\alpha = 0$  (resp. anisotrope,  $\alpha = 1$ )

Comme nous l'avons déjà mentionné à plusieurs reprises dans ce manuscrit, la réponse  $B_{1g}$  du supraconducteur pur diverge logarithmiquement pour un déplacement Raman  $\Omega = 2\Delta$ . Une divergence similaire est observée dans la densité d'états à une énergie  $\Omega = \Delta$ , tandis que seul un large pic existe pour la réponse Raman en symétrie  $B_{2g}$ . Lorsque l'on ajoute des impuretés les divergences observées dans la densité d'état et la réponse Raman disparaissent rapidement : pour  $n_{imp} = 3\%$ , on observe plus qu'un large pic en symétrie  $B_{1g}$  et dans la densité d'états dans le cas de la diffusion isotrope par les impuretés. La diminution de l'intensité de ces deux pics est, comme on peut s'y attendre, moins rapide dans les cas d'une diffusion anisotrope. Si globalement l'intensité de la réponse  $B_{2g}$  diminue aussi en présence des impuretés, elle est nettement moins affectée par le caractère isotrope/anisotrope de la diffusion que la réponse  $B_{1g}$  ou la densité d'états. Dans les trois cas, la diminution de l'intensité des réponses Raman et de la densité d'états observée ici est nettement minimisée par le fait que nous n'avons considéré ni la diffusion magnétique (qui même si elle ne domine pas, existe clairement) ni les inhomogénéités naturellement présentes dans les cuprates. Expérimentalement cependant, dans le cas des substitutions par les impuretés de Ni, un pic très net subsiste en symétrie  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur pour une concentration de 3%, ce qui semble favoriser la diffusion anisotrope. Pour nous faire une meilleure idée de la perte d'intensité de la réponse  $B_{2g}$  en présence des impuretés, il est utile de comparer la renormalisation se produisant entre l'état normal en présence d'impuretés et l'état supraconducteur. La réponse Raman complète de l'état normal est évidemment quelque chose de très complexe à calculer de manière réaliste pour un supraconducteur, mais comme nous ne nous intéressons ici qu'à la renormalisation de la partie basse énergie

des spectres à la transition supraconductrice, nous prenons simplement la limite où  $\Delta \rightarrow 0$ .



**FIG. 6.10:** Réponses Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  calculées dans les états normal et supraconducteur en présence d'impuretés (le calcul présenté ici a été réalisé avec un déphasage anisotrope,  $\alpha = 1$ ).

Ceci conduit naturellement à une réponse métallique en présence d'impuretés, *i.e.* une réponse Raman de type Drude, similaire à ce que nous avons décrit dans la partie C.2.3. On voit immédiatement sur la figure 6.10 que tandis que la renormalisation de la réponse  $B_{1g}$  avec l'établissement de la supraconductivité demeure très importante, elle diminue drastiquement en ce qui concerne la réponse  $B_{2g}$ . Il est tentant de relier la disparition de la réponse  $B_{2g}$  avec l'apparition en présence d'impuretés d'une densité d'états au niveau de Fermi (voir figure 6.9). Pour mieux le voir, nous avons tracé sur la figure 6.11 la quantité  $N(\phi, 0)$ , qui représente cette densité d'état au niveau de Fermi "résolue en angle". Pour l'obtenir, nous intégrons depuis la région nodale de la surface de Fermi, la fonction de Green retardée  $G^R(\vec{k}, \Omega = 0)$  (obtenue par prolongement analytique de l'équation 6.3) jusqu'à un angle  $\phi$  (au lieu d'intégrer sur l'ensemble de la surface de Fermi pour obtenir la densité d'états totale au niveau de Fermi) :

$$N(\phi_0) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_0^{\phi_0} dl_F \int G^R(\vec{k}, \Omega = 0) \frac{dk_{\perp}}{(2\pi)^2} \quad (6.13)$$

Dans cette équation,  $dl_F$  est une section élémentaire de la surface de Fermi, et  $dk_{\perp}$  un élément de longueur perpendiculaire à la surface de Fermi. Dans l'état normal,  $N(\phi, 0)$  augmente linéairement avec l'angle  $\phi$  : la densité d'états est constante le long de la surface de Fermi. Dans l'état supraconducteur, en présence d'un gap de symétrie  $d$  gappant l'intégralité de la surface de Fermi à l'exception des 4 noeuds,  $N(\phi, 0)$  reste identiquement nulle quelque soit  $\phi$ . Ce que montre la figure 6.11, c'est que dès que l'on ajoute des impuretés dans un supraconducteur de type  $d$ , au lieu de rester nulle,  $N(\phi, 0)$  varie lorsqu'on se déplace le long de la surface de Fermi, et que ces variations, autour des noeuds ( $\phi \rightarrow 0$ ), sont très similaires à celles obtenues pour l'état normal, et tendent à disparaître lorsque l'on s'approche des régions anti-nodales (et ce d'autant plus que la diffusion sur les impuretés est anisotrope). Une densité d'états non nulle, lié à la brisure des paires de Cooper, fait ainsi son apparition sur une section finie de la surface de Fermi, autour des noeuds. En conséquences, la renormalisation de la réponse Raman correspondant aux régions nodales (la réponse  $B_{2g}$ ) entre les états normal et supraconducteur est fortement atténuée.

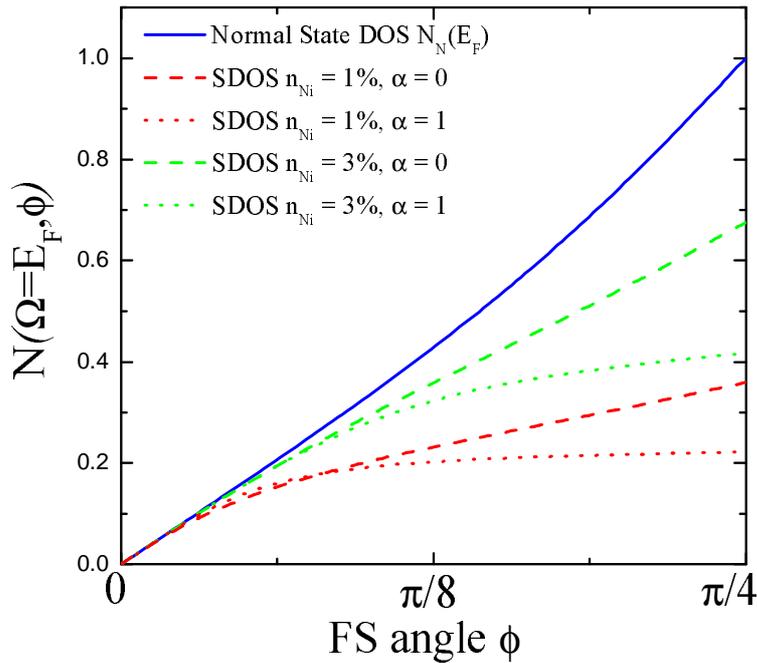


FIG. 6.11: Densité d'état au niveau de Fermi résolue en angle,  $N(0, \phi_0)$  dans l'état normal et l'état supraconducteur en présence d'impuretés (sans impuretés, cette quantité est évidemment identiquement nulle.)

Une représentation schématique de l'évolution du gap vu par les quasiparticules dans l'état supraconducteur des cuprates en présence d'impuretés est proposée sur la figure 6.12. Des régions "normales" se forment autour des noeuds, tandis que l'amplitude du gap aux antinoeuds n'est pas modifiée. L'apparition d'une telle région "gapless" autour des noeuds en présence d'impuretés a été reportée récemment en ARPES (Terashima 2006).

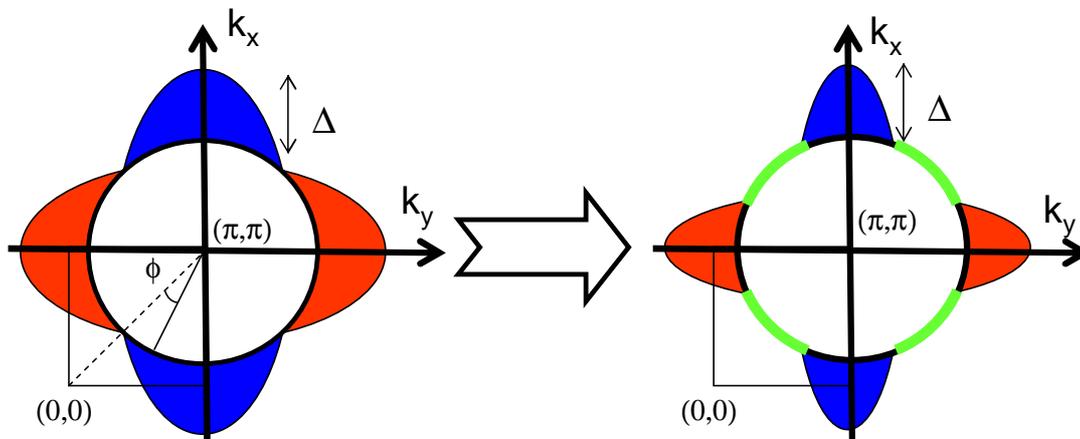


FIG. 6.12: Représentation schématique (centrée au point  $(\pi, \pi)$  de l'espace des phases) de l'évolution du gap dans les excitations des quasiparticules en présence d'impuretés.

Ce modèle est toutefois loin d'être satisfaisant puisqu'expérimentalement, dès 1% d'impuretés Ni, on observe une disparition totale de toute renormalisation de la réponse  $B_{2g}$  lors du passage dans l'état supraconducteur. Une vision plus réaliste devrait tenir compte du temps de vie fini des quasiparticules dans l'état normal, et certainement, comme nous l'avons mentionné plus haut, de la diffusion magnétique et du désordre intrinsèque des cuprates.

**Cas des impuretés non-magnétiques** Le calcul que nous venons de présenter, pour s'appliquer au cas des impuretés non-magnétiques telles que le Zn doit considérer une diffusion unitaire. Les résultats obtenus sont qualitativement similaires à ceux que nous venons de présenter, avec une décroissance plus rapide de l'intensité des différents pics. On remarque cependant que pour être plus réaliste, il faut tenir compte dans le cas de cette diffusion unitaire de la suppression locale, dans l'espace réel, du condensat superfluide autour de chaque impureté (le modèle du "Swiss Cheese", Nachumi (1996), Pan (2000)). La prise en compte de tels inhomogénéités spatiales complique sérieusement ce calcul déjà bien lourd, et reste à faire.

#### 6.4.4 Réponse anti-nodale et gap supraconducteur

Pour finir cette section, discutons rapidement à la vue de nos résultats expérimentaux la vraisemblance d'un lien entre la réponse Raman anti-nodale et le gap supraconducteur. Nous avons mesuré une dépendance essentiellement nulle de l'énergie  $\omega_{B_{1g}}$  du pic mesuré dans l'état supraconducteur en symétrie  $B_{1g}$  avec la concentration en impuretés, qu'elles soient magnétiques ou non. Comme dans le cas des mesures en fonction du dopage que nous avons étudié dans le chapitre précédent, cela montre l'indépendance entre l'échelle d'énergie associée aux anti-noeuds et la température critique de l'échantillon. Encore une fois, ceci va à l'encontre du comportement attendu pour un gap supraconducteur dans le cadre de la théorie BCS (cf section 6.4.2). Les mesures de RMN ont montré que, suffisamment loin des impuretés, les propriétés du pseudogap

ne sont pas affectées par ces impuretés (Alloul 1991). En particulier, la température d'ouverture du pseudogap  $T^*$  est strictement indépendante de la concentration en impuretés, et ce quelque soit le dopage (ce qui a par ailleurs été récemment reconfirmé par des mesures de pouvoir thermoélectrique, de résistivité ou d'effet Nernst dans Y-123 ou Hg-1201 Yamamoto (2002)) et les références qui y sont citées). Ceci contraste évidemment avec le comportement de la  $T_c$ , fortement diminuée en présence d'impuretés. L'indépendance de  $\omega_{B_{1g}}$  et de  $T^*$  avec la concentration en impuretés nous conduit donc une fois de plus naturellement à associer la réponse Raman des quasiparticules antinodales dans l'état supraconducteur au pseudogap plutôt qu'au gap supraconducteur. La trop grande sensibilité de la réponse nodale à la présence d'impuretés est directement liée, comme notre petit modèle le montre, à la présence de noeuds dans le gap et nous empêche malheureusement ici de vérifier la dépendance de l'énergie  $\omega_{B_{2g}}$  de cette réponse avec  $T_c$  en présence d'impuretés. Une perspective intéressante serait d'étudier l'effet d'impuretés sur la réponse  $B_{2g}$  pour des concentrations d'impuretés très diluées, et d'autre part dans la partie sous-dopée du diagramme de phase : un déplacement du pic associé à cette réponse en présence d'impuretés permettrait de confirmer sans ambiguïté que c'est bien le "vrai" gap supraconducteur que la réponse  $B_{2g}$  sonde.

## 6.5 Conclusion du chapitre

Nous venons de présenter dans ce chapitre les résultats que nous avons obtenus lors de substitutions d'impuretés sur les réponses Raman des régions nodales et anti-nodales des cuprates. De manière assez surprenante, nous avons vu que la nature magnétique des impuretés ne semblait pas influencer les réponses Raman outre mesure : les seules grandeurs pertinentes étant la force du potentiel diffuseur et la concentration en impuretés. Les mesures effectuées dans les régions anti-nodales de la surface de Fermi des cuprates, en symétrie  $B_{1g}$ , se montrent encore une fois difficilement conciliables avec ce qui est attendu d'un paramètre d'ordre supraconducteur : non seulement sa dépendance en température est extrêmement faible, mais en plus l'énergie du pic associée au gap semble totalement indépendante de la température critique. Ceci renforce notre conviction que le pic vu aux anti-noeuds n'est pas lié au gap supraconducteur mais plutôt au pseudogap, alors que celui vu dans les régions nodales l'est. La symétrie  $d$  du paramètre d'ordre dans les cuprates a malheureusement pour conséquence une extrême sensibilité de la réponse nodale au désordre quel qu'il soit, et aux impuretés en particulier, et la trop rapide disparition de la réponse  $B_{2g}$ , ce qui nous empêche de vérifier si son amplitude suit la  $T_c$  lorsqu'on la diminue à l'aide d'impuretés, comme c'est le cas en fonction du dopage.



# Chapitre 7

## Réponse $A_{1g}$ des cuprates

### 7.1 Problématique

Nous nous sommes jusqu'à présent essentiellement concentrés sur les réponses Raman des régions nodales et anti-nodales des cuprates, et à leur évolution en fonction du dopage (chapitre 5), et en présence d'impuretés (chapitre 6). La présente section concernera la réponse Raman  $A_{1g}$  des cuprates, qui sonde la totalité de la surface de Fermi, et dont la nature exacte s'il paraît clair qu'elle est fortement non-conventionnelle (le "mode  $A_{1g}$ "), comme nous avons tenté de le montrer dans la section 2.3.3.1, reste largement inconnue. Nous présentons de nouveaux résultats concernant l'effet des impuretés sur la réponse Raman  $A_{1g}$  du cuprate Y-123 (partie 7.3) : comme dans le chapitre 6, en plus de nouvelles mesures sur les échantillons substitués par des impuretés magnétiques (Ni) précédemment étudiés par Y. Gallais, nous présentons des mesures effectuées sur des échantillons substitués par des impuretés non-magnétiques (Zn). Le résultat de ces expériences est sans appel : les pics observés en symétrie  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  se comportent tout à fait différemment en présence de ces impuretés, et, comme l'avait déjà constaté Y. Gallais dans le cas des impuretés magnétiques, le mode  $A_{1g}$  suit clairement la résonance neutrons, conférant une claire avance aux modèles associant la réponse  $A_{1g}$  à ce mode collectif de fluctuations de spin (Venturini 2000). Les mesures qui concernent la dépendance avec le dopage dans Hg-1201 de la réponse  $A_{1g}$  (partie 7.4) tendent toutefois à modérer ce propos. Avant toute chose, comme dans les chapitres précédents, nous présentons la dépendance de la réponse  $A_{1g}$  des cuprates Y-123 et Hg-1201, avec la longueur d'onde d'excitation.

## 7.2 Effets de résonance

La réponse  $A_{1g}$  est intrinsèquement beaucoup plus intense que les réponses  $B_{1g}$  ou  $B_{2g}$  que nous avons étudié jusqu'à présent, il n'est donc pas crucial de trouver une longueur d'onde d'excitation susceptible d'accroître encore l'intensité de cette réponse. Il est cependant possible que cela nous renseigne sur la nature de cette réponse.

### 7.2.1 Effets de résonance sur la réponse $A_{1g}$ de Y-123

Nous avons reproduit sur la figure 7.1 les résultats des mesures de Y. Gallais sur le composé Y-123 optimalement dopé (sans impuretés), dans l'état supraconducteur. Les mesures n'ont pas été corrigées des constantes optiques ni de la réponse du spectromètre, mais on observe cependant qu'il n'existe pas de réels changements dans la forme globale de la réponse électronique. Seul un effet lié à la structure de bande de YBCO (Heyen 1990) et que nous avons déjà vu dans la partie sur les effets de résonance de la réponse  $B_{1g}$  (6.2) est observable : il concerne une augmentation de l'intensité des phonons dont les énergies sont situées entre  $450$  et  $630 \text{ cm}^{-1}$  pour une longueur d'onde  $\lambda_I = 568.9 \text{ nm}$  ou  $647.1 \text{ nm}$ . Ce n'est évidemment pas un effet dont nous pouvons tirer un quelconque avantage pour l'étude de la réponse électronique du cuprate Y-123.

### 7.2.2 Effets de résonance sur la réponse $A_{1g}$ de Hg-1201

Nous avons réalisé le même type de mesure sur le cuprate Hg-1201 optimalement dopé (voir figure 7.2). Comme nous l'avons fait remarquer dans la section 4.1.4, un certain nombre de petites structures mesurées sur le spectre à  $514.52 \text{ nm}$  sont le fait de phases parasites résultant de la dégradation de la surface. L'intensité de ces phonons augmente considérablement, allant presque jusqu'à masquer la réponse électronique, lorsque l'on essaye de travailler avec une longueur d'onde d'excitation de  $488 \text{ nm}$ . En revanche, ces structures disparaissent totalement lorsque l'on travaille à  $568.9 \text{ nm}$  ou  $647.1 \text{ nm}$  (seuls les phonons intrinsèques à Hg-1201 demeurent visibles), mais on n'observe pas pour autant d'effets aussi spectaculaires qu'en symétrie  $B_{1g}$  sur la renormalisation de la réponse Raman entre les états normaux et supraconducteurs.

Dans les 2 composés Hg-1201 et Y-123, on ne tire donc pas de réels avantages à travailler à une longueur d'onde autre que  $514.52 \text{ nm}$ , pour laquelle l'efficacité du spectromètre est la meilleure. Nous nous en contenterons donc<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>A une exception près, la réponse  $A_{1g}$  du cuprate surdopé Hg85Ksur, que nous n'avons pu mesurer qu'à  $\lambda_I = 647.1 \text{ nm}$ , voir 7.4.

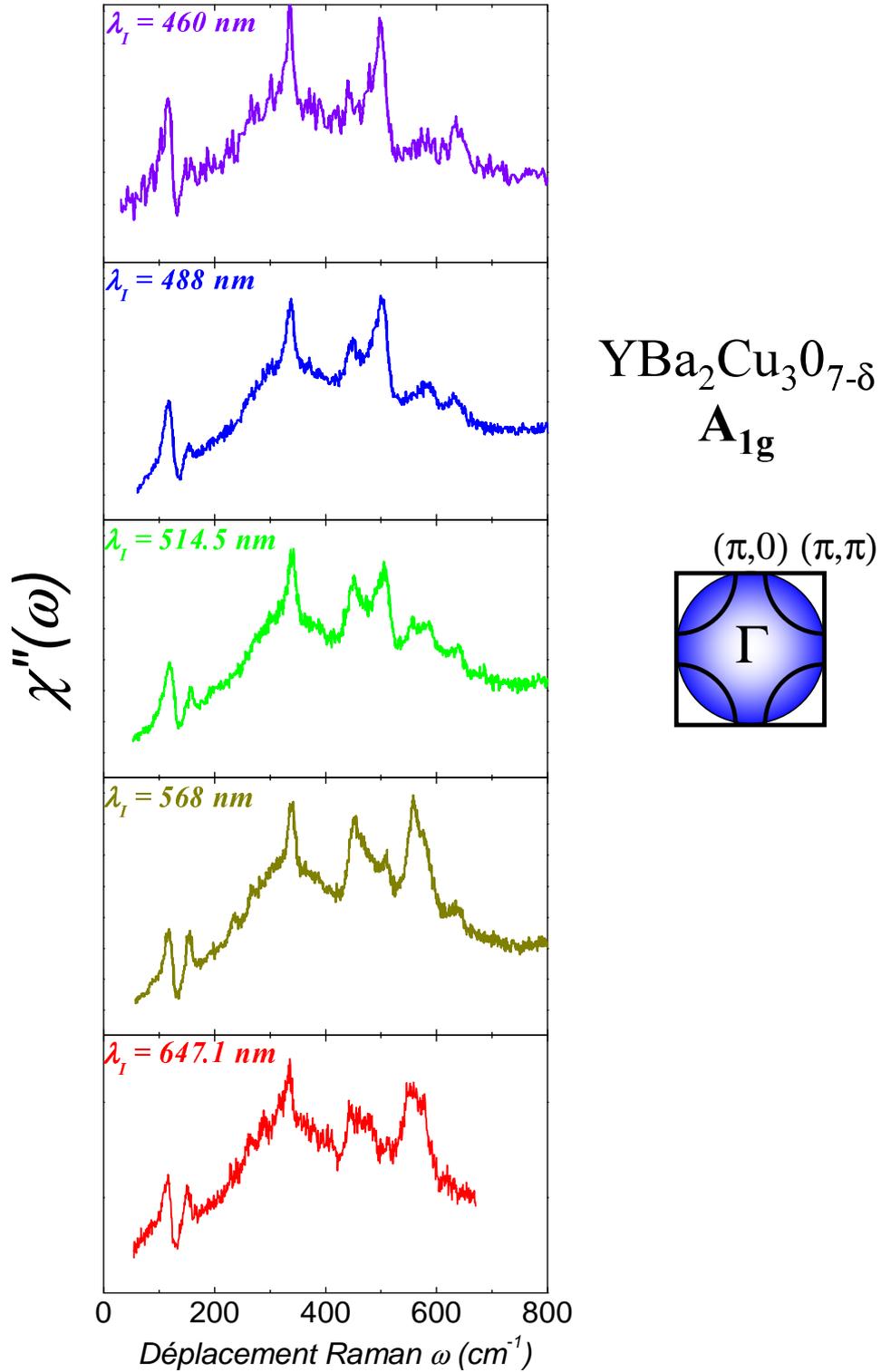


FIG. 7.1: Réponse Raman du cuprate Y-123 optimalement dopé dans la symétrie A<sub>1g</sub> (état supraconducteur,  $T \sim 25K$ ), pour différentes longueurs d'onde d'excitation :  $\lambda_I = 460$  nm, 488 nm, 514.52 nm, 568 nm et 647.1 nm. Aucun effet de résonance n'est clairement détectable hormis sur le groupe de phonons à haute énergie (mesures de Y. Gallais).

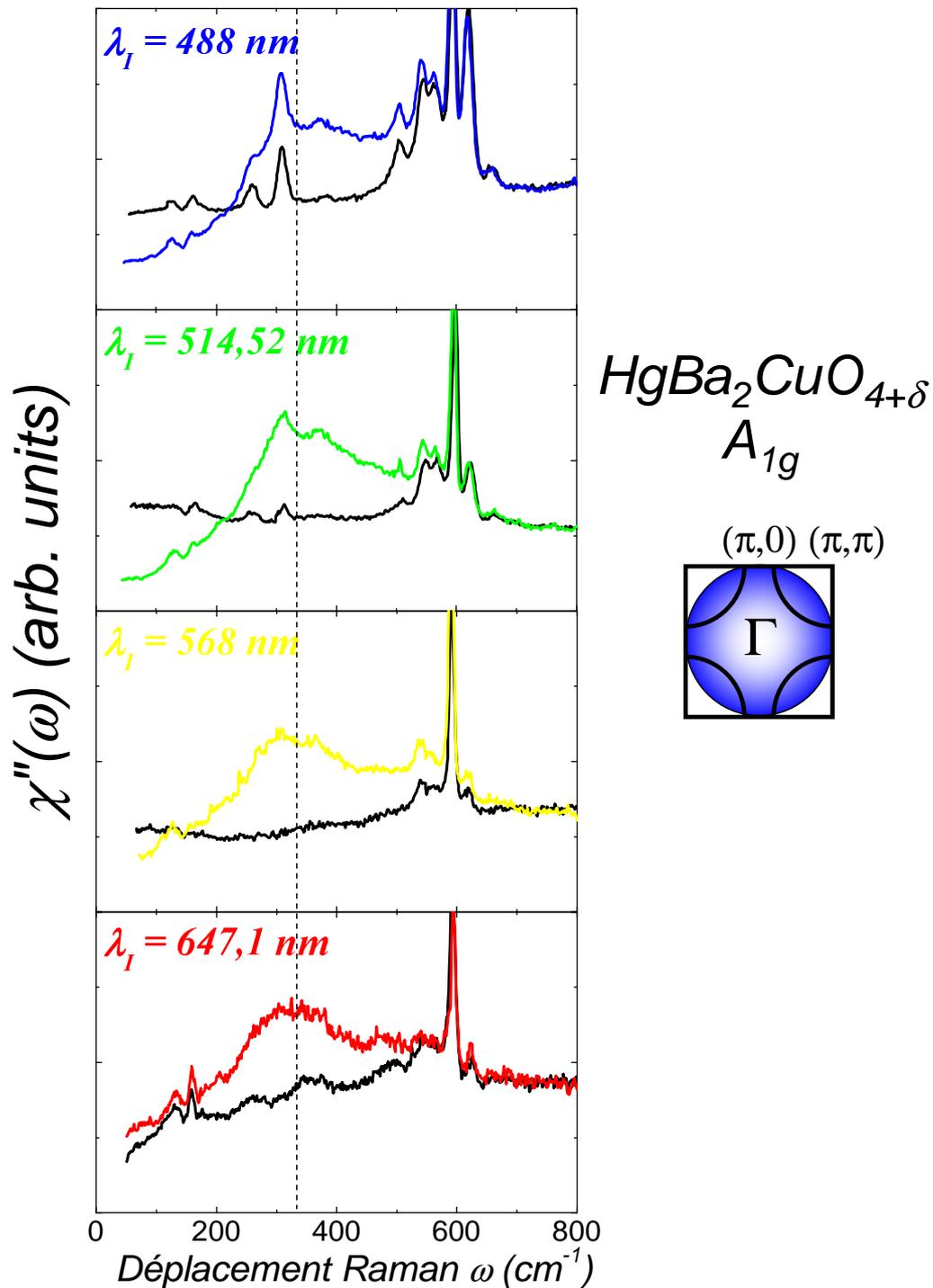


FIG. 7.2: Réponse Raman en symétrie  $A_{1g}$  des états normaux ( $T \simeq 100$  K, courbes noires) et supraconducteurs ( $T \simeq 10$  K) du cuprate optimalement dopé Hg95K, pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

## 7.3 Effets des impuretés sur la réponse $A_{1g}$

### 7.3.1 Effet des impuretés

Nous nous intéressons maintenant à l'effet des substitutions d'impuretés magnétiques et non-magnétiques sur la réponse en symétrie  $A_{1g}$  du cuprate supraconducteur Y-123. La figure 7.3 (resp. 7.4) présente l'effet des impuretés magnétiques (échantillons Y-123 :Ni87K et Y-123 :Ni78K), et non-magnétiques respectivement (échantillons Y-123 :Zn87K, Y-123 :Zn83K, Y-123 :Zn73K et Y-123 :Zn64K).

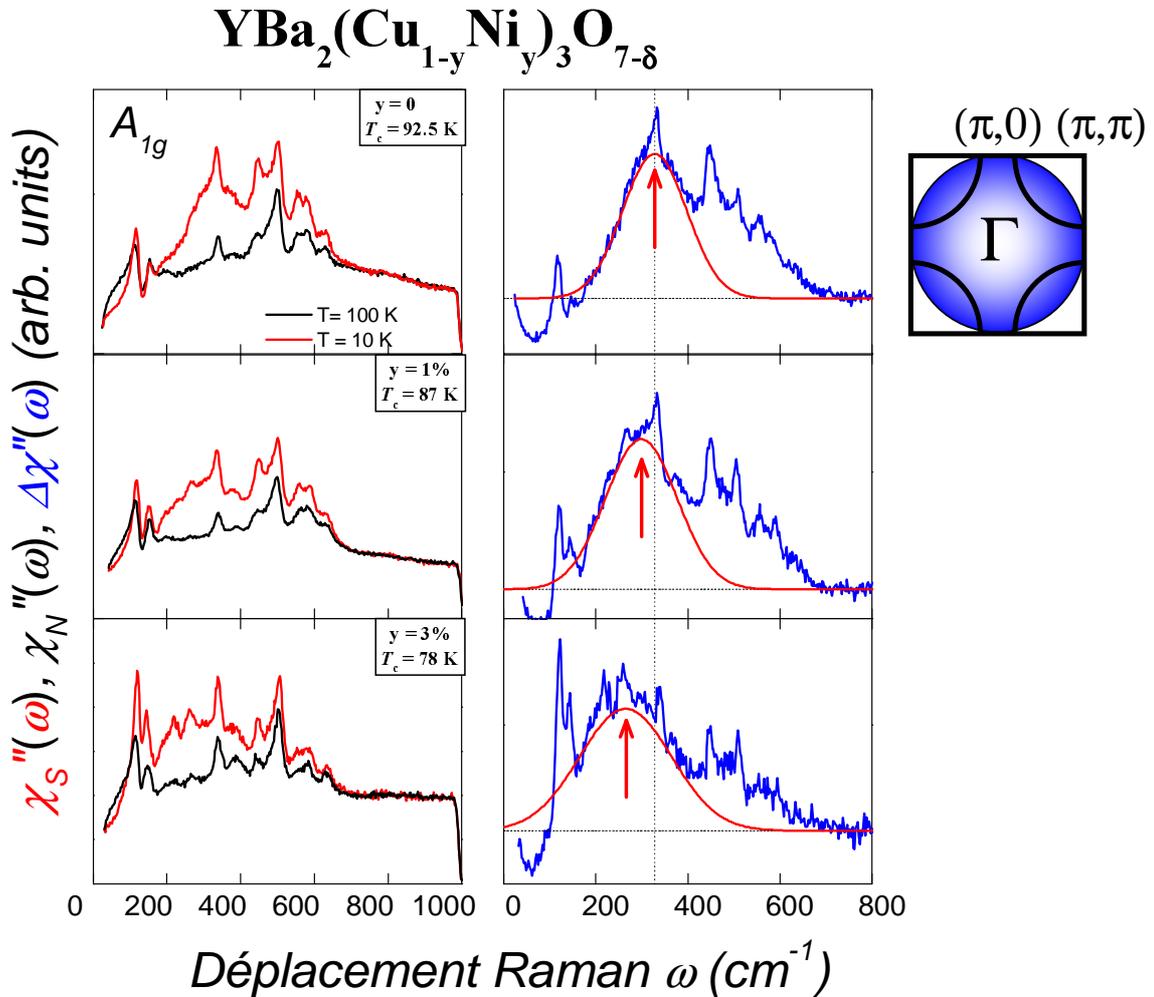


FIG. 7.3: Effet de substitutions d'impuretés magnétiques (Ni) sur la réponse Raman de Y-123 dans la symétrie  $A_{1g}$ . Les fonctions  $\chi''_N(\omega)$  et  $\chi''_S(\omega)$  dans les états normal et supraconducteur (resp.  $\Delta\chi''(\omega) = \chi''_S(\omega) - \chi''_N(\omega)$ ) sont représentées à gauche (resp. à droite) sur la figure.

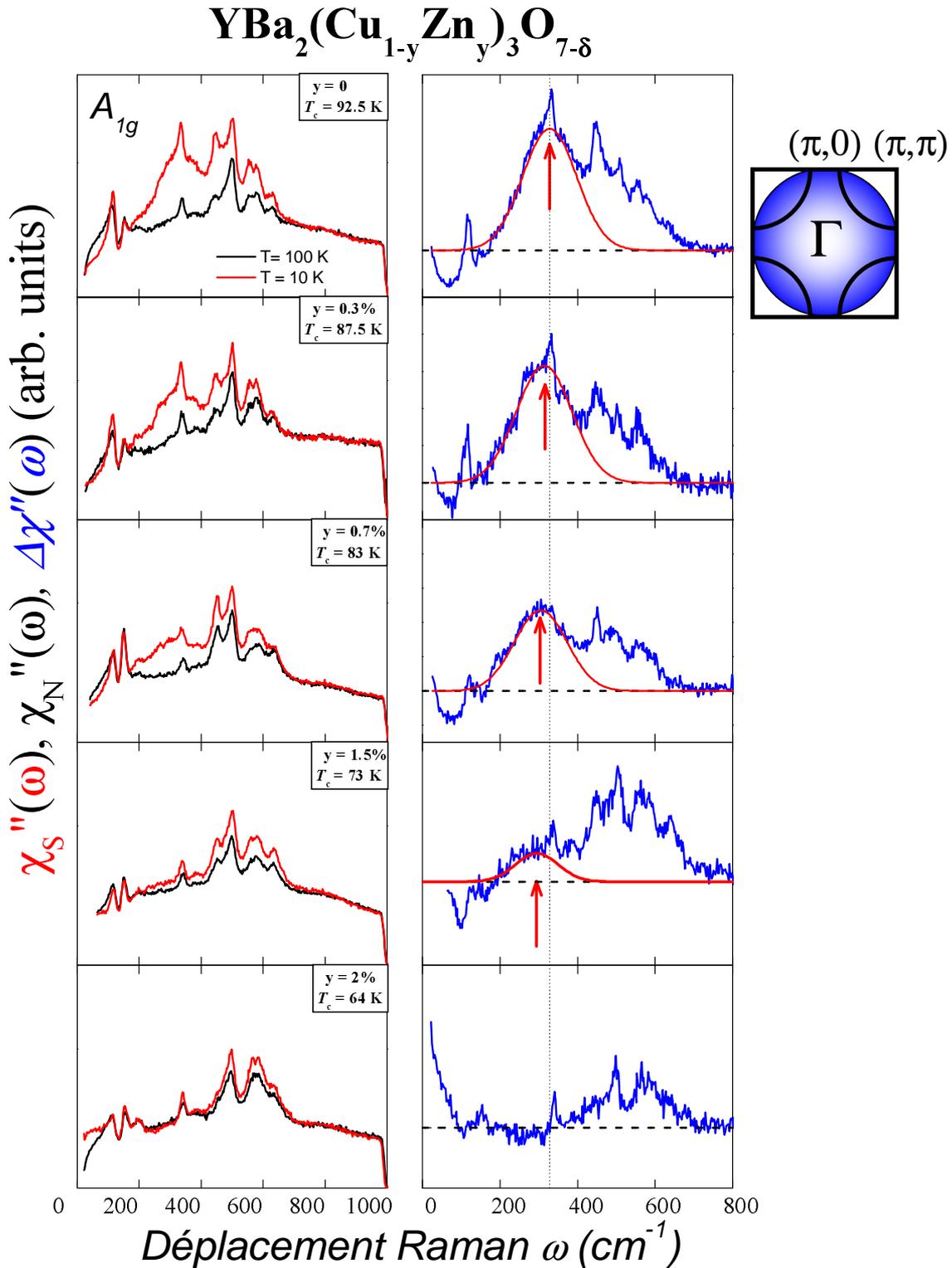


FIG. 7.4: Effet de substitutions d'impuretés non magnétiques (Zn) sur la réponse Raman de Y-123 dans la symétrie  $A_{1g}$ . Les fonctions  $\chi''_N(\omega)$  et  $\chi''_S(\omega)$  dans les états normal et supraconducteur (resp.  $\Delta\chi''(\omega) = \chi''_S(\omega) - \chi''_N(\omega)$ ) sont représentées à gauche (resp. à droite) sur la figure.

Dans le cas des substitutions du Cu par des impuretés magnétiques, nous voyons apparaître de nouvelles petites structures phononiques aux énergies 220 et 260  $\text{cm}^{-1}$ , vraisemblablement liées au désordre causé dans les plans  $\text{CuO}_2$  par la présence de Ni. Nous sommes confortés dans cette idée par le fait qu'elles sont plus nombreuses dans l'échantillon contenant 3% de Ni que dans celui n'en comprenant que 1. Cet effet n'est pas observé dans le cas du zinc. Sans surprise, nous confirmons les résultats obtenus sur les échantillons substitués au Ni par Y. Gallais : le mode  $A_{1g}$  s'élargit lorsque l'on ajoute des impuretés et se déplace vers les basses énergies, passant de  $\omega_{A_{1g}} \sim 330 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  au dopage optimal ( $5.1 \pm 0.2 k_B T_c$ ) à  $\omega_{A_{1g}} \sim 294 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.0 \pm 0.3 k_B T_c$ ) dans l'échantillon Y-123 :Ni87K et vaut finalement  $\omega_{A_{1g}} \sim 266 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  ( $4.9 \pm 0.3 k_B T_c$ ) dans l'échantillon Y-123 :Ni78K. Il est important de noter que le rapport  $\frac{\omega_{A_{1g}}}{k_B T_c}$  reste constant lors de ces substitutions par des impuretés magnétiques. On remarque par ailleurs que l'intensité du pic  $A_{1g}$ , si elle décroît légèrement avec la concentration de Ni (tandis que le pic s'élargit), reste importante quelle que soit la concentration en impuretés. Ceci contraste énormément avec les mesures effectuées dans Y-123 contenant des impuretés non-magnétiques, qui montrent, outre un faible déplacement de l'énergie du mode  $A_{1g}$  ( $\sim 295 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  pour Y-123 :73K), une forte perte d'intensité (figure 7.6-b). Nous n'observons dans l'échantillon Y-123 :73K qu'une très faible signature du pic  $A_{1g}$ , qui n'est plus détectable dans l'échantillon contenant la plus forte concentration en Zn (Y-123 :Zn64K). Il semble par ailleurs que contrairement au cas du Ni, le rapport  $\frac{\omega_{A_{1g}}}{k_B T_c}$  ne soit pas conservé, comme le montrent le tableau 7.5 et la figure 7.6-a, qui récapitulent les énergies que nous avons mesurées pour le mode  $A_{1g}$  dans les différents échantillons substitués au Ni et au Zn étudiés.

<i>Echantillon</i>	$\omega_{A_{1g}} \text{ ( cm}^{-1} \text{ )}$	$\frac{\omega_{A_{1g}}}{k_B T_c}$
Y-123	$330 \pm 15$	$5.1 \pm 0.2$
Y-123 :Ni87K	$294 \pm 15$	$5.0 \pm 0.3$
Y-123 :Ni78K	$266 \pm 15$	$4.9 \pm 0.3$
Y-123 :Zn87K	$314 \pm 10$	$5.2 \pm 0.2$
Y-123 :Zn83K	$304 \pm 10$	$5.3 \pm 0.2$
Y-123 :Zn73K	$295 \pm 20$	$5.8 \pm 0.2$
Y-123 :Zn64K	-	-

**FIG. 7.5:** Energie mesurée du maximum du pic  $A_{1g}$  dans l'état supraconducteur Y-123 substitué par des impuretés magnétiques et non-magnétiques.

Nous avons reporté ces valeurs sur le graphique 7.6, sur lequel nous voyons que la décroissance de  $\omega_{A_{1g}}$  en présence d'impuretés Zn est tout de même linéaire. Après régression on trouve  $\omega_{A_{1g}}^{\text{Zn}} = k_B(2.2T_c + 2.8T_c^{\text{opt}})$

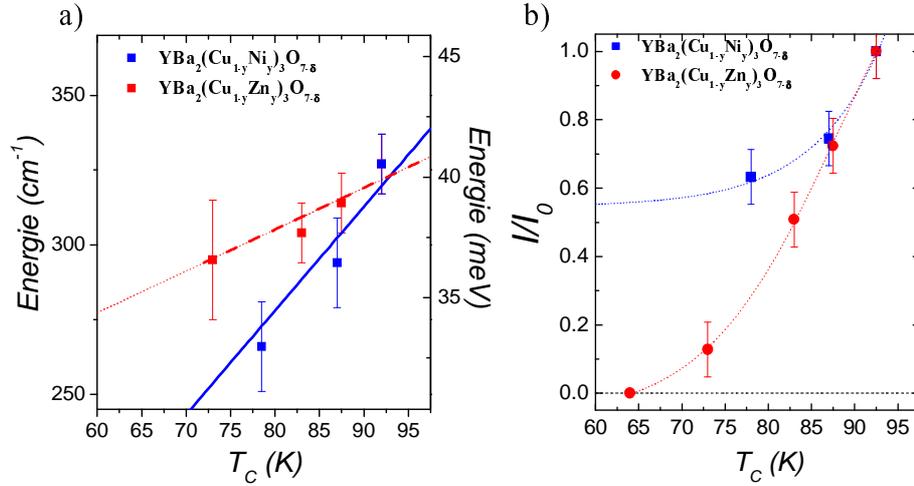


FIG. 7.6: a) Energie mesurée du maximum du pic  $A_{1g}$  dans l'état supraconducteur Y-123 substitué par des impuretés magnétiques et non-magnétiques. La ligne bleue correspond à  $\omega_{A_{1g}}^{Ni} = 5k_B T_c$ , et la rouge à  $\omega_{A_{1g}}^{Zn} = k_B(2.2T_c + 2.8T_c^{opt})$ . b) Diminution de l'intensité du pic  $A_{1g}$  avec les impuretés. Les différentes intensités mesurées ont été normalisées à l'intensité du pic au dopage optimal (les lignes en pointillés servent de guides pour les yeux).

### 7.3.2 Dépendance en fonction de la température

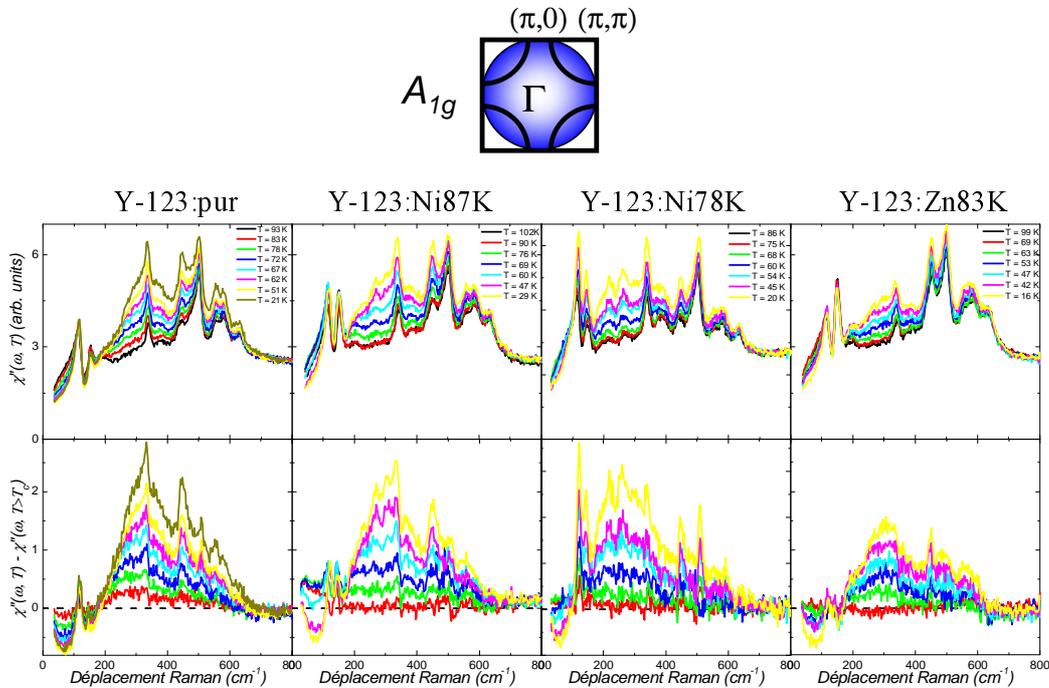


FIG. 7.7: De gauche à droite : dépendance en température des réponses Raman des cuprates optimalement dopés Y-123, Y-123 :Ni87K, Y-123 :Ni78K et Y-123 :Zn83K dans la symétrie  $A_{1g}$  ( $\lambda_I = 514.52$  nm).

Nous avons représenté sur le panneau supérieur de la figure 7.7 l'évolution en fonction de la température de la réponse  $A_{1g}$  d'Y-123 pour différentes concentrations d'impuretés. Les courbes représentées sur le panneau inférieur de la figure 7.7 montrent l'évolution en fonction de la température  $T$  de la différence  $\Delta\chi''(\omega, T)$  entre la réponse  $A_{1g}$  mesurée à  $T$  et celle mesurée dans l'état normal.

Nous avons reporté sur la figure 7.8 l'évolution avec la température de l'intensité (a) et de l'énergie<sup>2</sup> (b) des réponses électroniques mesurées dans l'état supraconducteur dans les symétries  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  du cuprate Y-123 optimalement dopé (pas d'impuretés) pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_I = 514.52$  nm. On observe que ces deux grandeurs (intensité et énergie) possèdent deux comportements différents dans les deux canaux  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$ . L'augmentation de l'intensité est linéaire depuis  $T_c$  pour le pic en  $B_{1g}$ , alors qu'elle a plus une forme de "marche" pour la réponse  $A_{1g}$  d'une part, et d'autre part, il semble que la dépendance en énergie de la réponse  $A_{1g}$  soit d'une amplitude légèrement plus grande que celle (quasiment nulle) mesurée en symétrie  $B_{1g}$ .

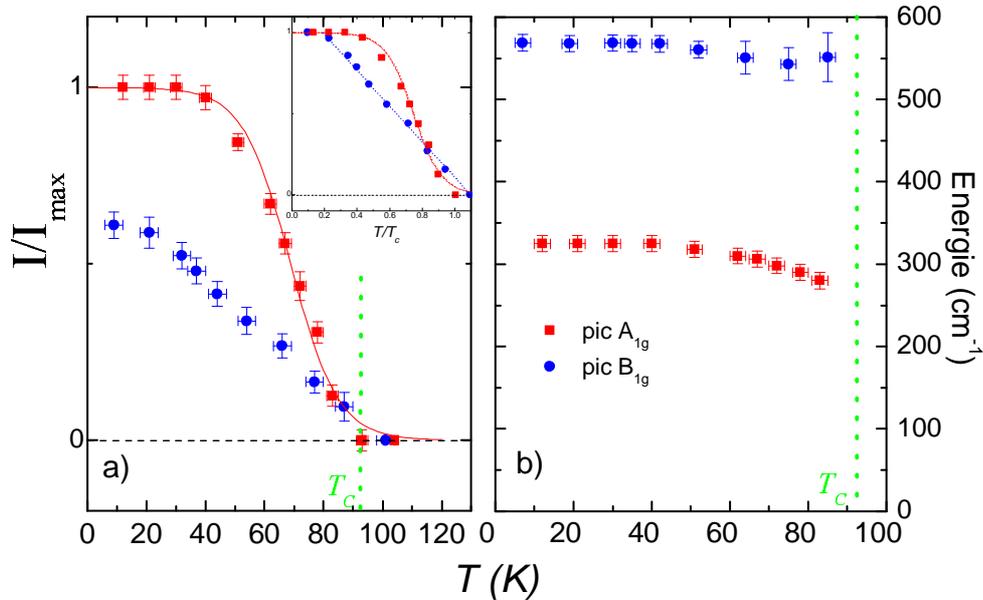


FIG. 7.8: a) Evolution avec la température des intensités relatives des réponses supraconductrices  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  du cuprate Y-123 optimalement dopé. Nous avons représenté en insert de ce panneau les mêmes données (en fonction de  $T/T_c$ ), normalisées à 1 pour les pics  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$ . b) Evolution avec la température des énergies des réponses supraconductrices  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$ , pour le même échantillon.

Etudions maintenant l'évolution de cette dépendance en température lors des substitutions par des impuretés. Nous avons reporté les intensités correspondantes aux différentes courbes de la figure 7.7 sur la figure 7.9-a. Il est assez clair dans tous les cas que nous n'observons absolument aucune évolution de la réponse  $A_{1g}$  dans l'état normal : le pic  $A_{1g}$  ne commence à apparaître que lorsque l'on atteint une température

<sup>2</sup>L'intensité et l'énergie sont ici déterminées à l'aide d'un ajustement par une gaussienne de  $\Delta\chi''(\omega, T)$  pour les deux réponses  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$ .

inférieure à  $T_c$ . Pour pouvoir comparer plus simplement ces différentes courbes, qui ont semble-t-il toutes la même allure, nous les avons tracées non plus en fonction de la température, mais de la température réduite  $T/T_c$ , sur la figure 7.9-b. Nous constatons immédiatement sur cette figure qu'il n'existe aucune différence dans le cas des échantillons purs et substitués au Ni : le pic vu en symétrie  $A_{1g}$  apparaît directement dès que l'on passe sous  $T_c$ , et les 3 courbes (échantillon pur, 1% et 3% de Ni) se superposent parfaitement.

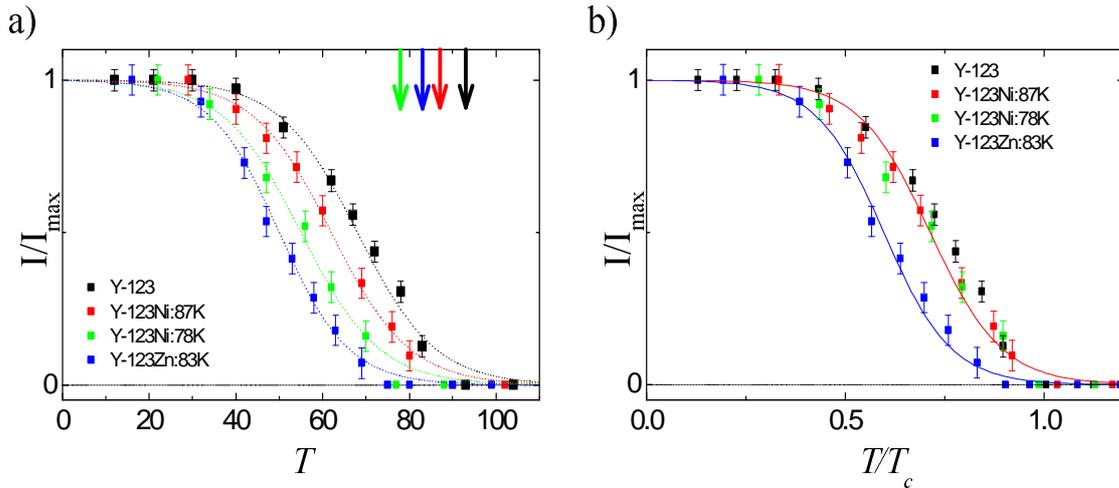


FIG. 7.9: a) Evolution des différentes intensités des pics  $A_{1g}$  en fonction de la température pour les échantillons Y-123, Y-123 :Ni87K, Y-123 :Ni78K et Y-123 :Zn83K. Les flèches indiquent la  $T_c$ . Les lignes servent de guide pour les yeux. b) même données, avec la température normalisée à la  $T_c$  de chaque échantillon.

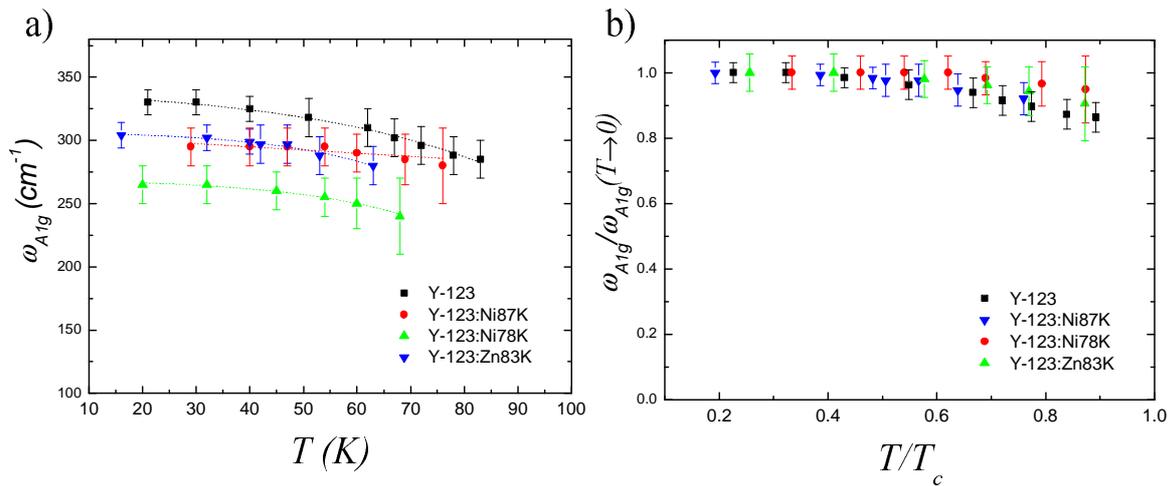


FIG. 7.10: a) Evolution de l'énergie caractéristique des pics  $A_{1g}$  en fonction de la température pour les échantillons Y-123, Y-123 :Ni87K, Y-123 :Ni78K et Y-123 :Zn83K. Les lignes servent de guide pour les yeux. b) Même données, normalisées dans chacun des cas à la  $T_c$  des échantillons, et à la valeur à basse température de l'énergie des pics  $A_{1g}$ .

La situation est légèrement différente en ce qui concerne les impuretés non magnétiques. En effet, dans ce cas le pic  $A_{1g}$  n'apparaît pas juste en dessous  $T_c$ , mais à une température légèrement inférieure. Alors que la  $T_c$  vaut 83 K, on ne voit pas de pic "pousser" au dessus de  $T = 63$  K ( $\sim 0.8T_c$ ). Les effets de chauffage par le spot laser ont par ailleurs été pris en compte, comme dans les spectres concernant les échantillons substitués au Ni, présentés précédemment et qui ont été mesurés dans les mêmes conditions expérimentales. On note que nous détectons déjà une réponse  $B_{1g}$  à ces températures (voir section 6.3.1.3). Finalement, la légère dépendance de l'énergie  $\omega_{A_{1g}}$  du pic  $A_{1g}$  observée dans l'échantillon pur (figure 7.8-b) en fonction de la température, est similaire dans les 3 échantillons : elle augmente sensiblement lorsque la température diminue (figure 7.10-a). En normalisant toutes ces données à la  $T_c$  des échantillons d'une part, et à la valeur à basse température de l'énergie de chacun des pics  $A_{1g}$  d'autre part, on s'aperçoit que ces dépendances sont strictement identiques pour tous les échantillons, à l'exception éventuelle de l'échantillon Y-123 :Ni87K, dont la dépendance en température semble légèrement plus faible que les autres.

## 7.4 Effets du dopage

Après avoir décrit les effets des impuretés sur la réponse  $A_{1g}$  du cuprate Y-123, nous allons nous intéresser à la dépendance en dopage de cette réponse. La figure 7.12 représente l'évolution de la réponse  $A_{1g}$  dans les états normal et supraconducteur, ainsi que la différence  $\Delta\chi''(\omega)$  entre ces deux réponses, lorsque l'on sous-dope Hg-1201, en partant du composé légèrement sur-dopé Hg92Ksur pour une longueur d'onde  $\lambda_I = 514.52$  nm. Le comportement de la réponse  $A_{1g}$  dans l'état supraconducteur n'est pas sans rappeler celui de la réponse  $B_{1g}$  (voir chapitre 5). On observe d'une part une diminution de l'intensité de la renormalisation de la réponse  $A_{1g}$  entre l'état normal et l'état supraconducteur : il ne reste qu'une très faible signature du pic  $A_{1g}$  dans l'échantillon Hg78K, plus rien dans l'échantillon Hg63K, ainsi qu'un étalement de l'ensemble de la réponse, et un déplacement de son maximum  $\omega_{A_{1g}}$  vers les hautes énergies avec le sous-dopage. Cette dernière tendance se confirme dans l'échantillon sur-dopé Hg85Ksur, puisque, comme nous le voyons sur la figure 7.13 qui présente les réponses  $A_{1g}$  des composés optimalement et sur-dopés pour une longueur d'onde incidente  $\lambda_I = 647.1$  nm, l'énergie du pic  $A_{1g}$  de ce composé chute de manière spectaculaire par rapport à celle du cristal Hg92Ksur (ce que nous avons également observé dans la symétrie  $B_{1g}$ , voir partie 5.2.2). Ces ressemblances avec le comportement de la réponse  $B_{1g}$  en fonction du dopage ne sont toutefois que qualitatives, puisqu'en effet, lorsque l'on compare l'évolution des différentes échelles d'énergie mesurées dans Hg-1201 avec le dopage (figure 7.14, qui reprend les données du tableau 7.11, ainsi que celles des chapitres 5 et 6 pour les pics  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ ), on observe distinctement trois comportements différents pour les réponses  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ . Plus particulièrement, l'augmentation de l'énergie du pic  $A_{1g}$  est nettement plus douce que celle observée en symétrie  $B_{1g}$ , même si elle semble s'accélérer à plus fort sous-dopage (échantillon Hg86K)<sup>3</sup>.

<i>Echantillon</i>	dopage	$\omega_{A_{1g}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\frac{\omega_{A_{1g}}}{k_B T_c}$
Hg85Ksur	0.195	$170 \pm 20$	$2.9 \pm 0.3$
Hg92Ksur	0.18	$307 \pm 20$	$4.8 \pm 0.3$
Hg95K	0.16	$330 \pm 20$	$5.0 \pm 0.3$
Hg92K	0.14	$380 \pm 30$	$5.9 \pm 0.5$
Hg89K	0.132	$430 \pm 40$	$6.9 \pm 0.6$
Hg86K	0.126	$550 \pm 50$	$9.2 \pm 0.8$
Hg78K	0.11	-	-
Hg63K	0.096	-	-
Y-123	0.16	$330 \pm 15$	$5.1 \pm 0.2$

FIG. 7.11: Dépendance avec le dopage de l'énergie des pics  $A_{1g}$ .

<sup>3</sup>On notera cependant que la largeur à mi-hauteur du pic  $A_{1g}$  dans cet échantillon est de l'ordre de  $200 \text{ cm}^{-1}$ , d'où une grande indétermination sur la position de son maximum.

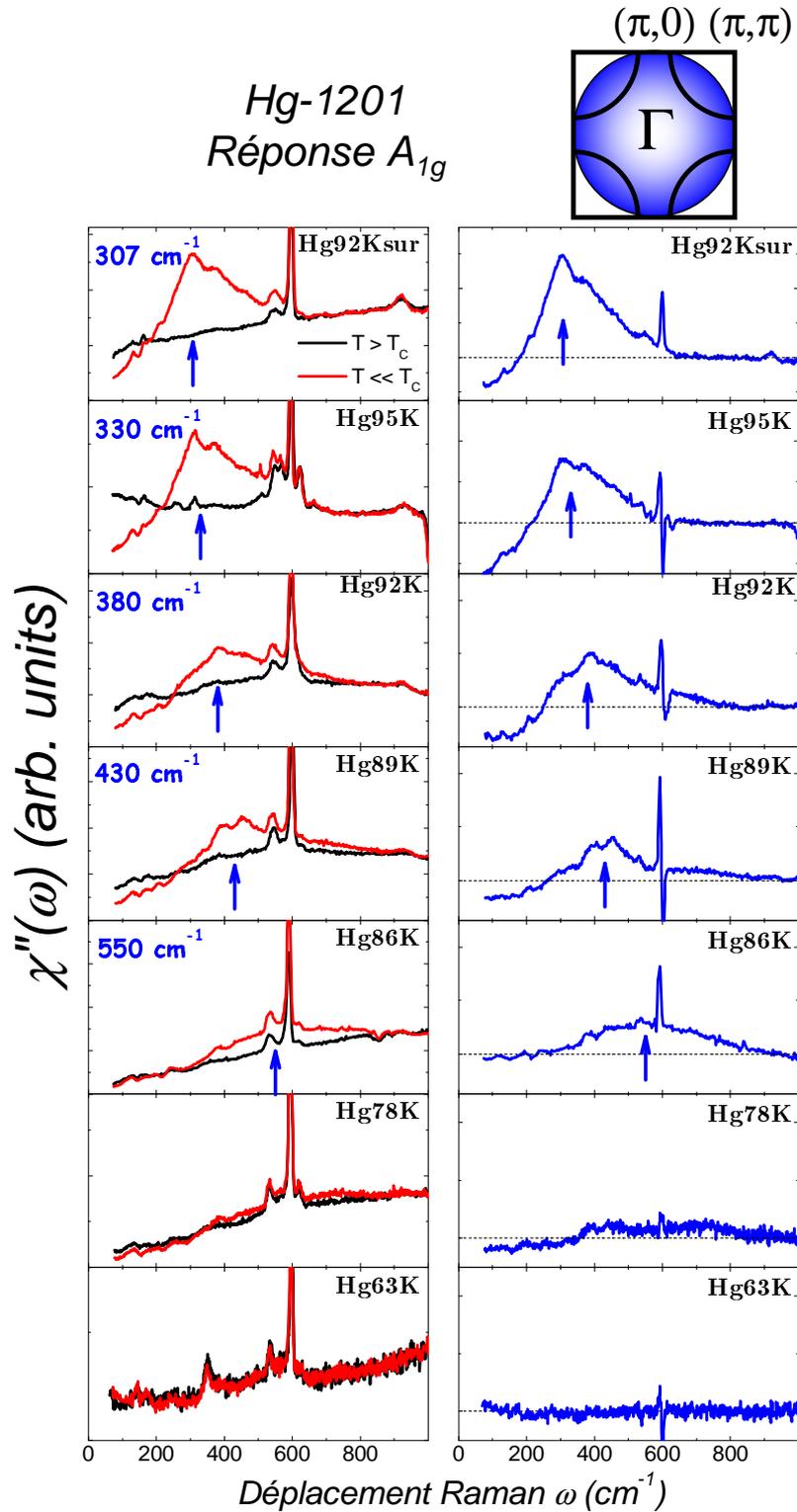


FIG. 7.12: Evolution des réponses  $A_{1g}$  du cuprate Hg-1201 en fonction du dopage, dans les états normal ( $\chi''_N(\omega)$ ) et supraconducteur ( $\chi''_S(\omega)$ ). Nous avons de plus représenté la fonction  $\Delta\chi''(\omega) = \chi''_S(\omega) - \chi''_N(\omega)$  sur le panneau de droite ( $\lambda_I = 514.52nm$ ). Les flèches correspondent au maximum de cette fonction.

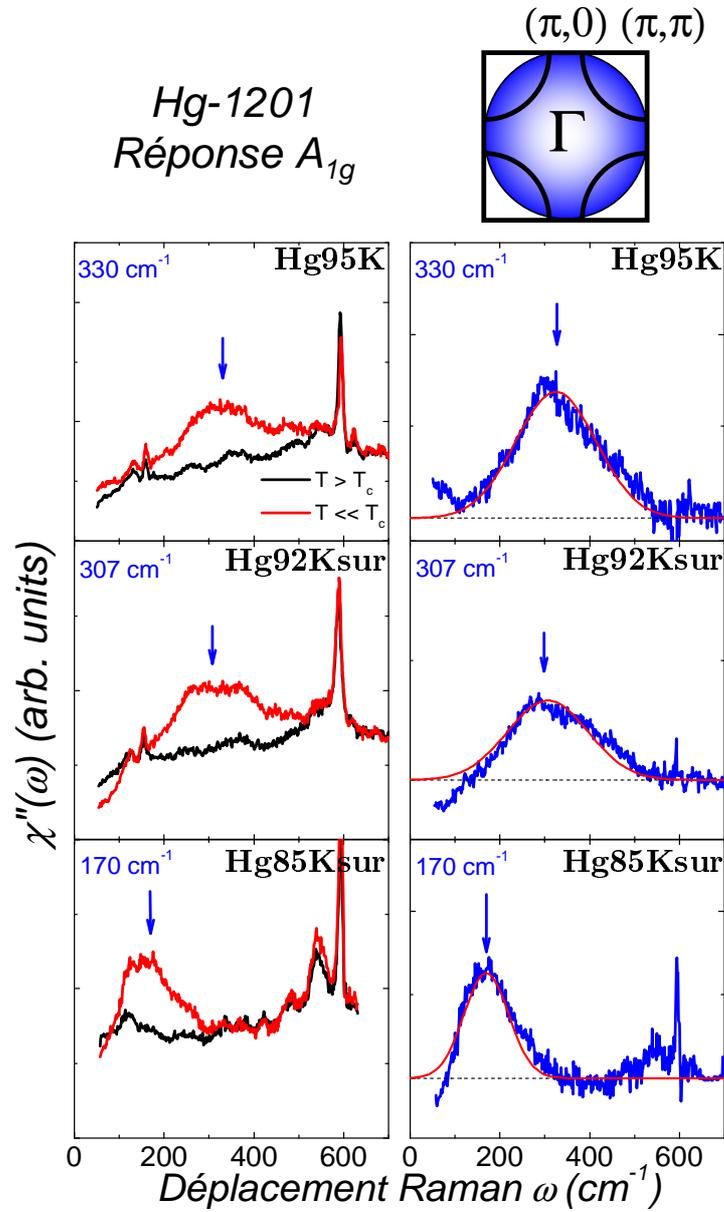


FIG. 7.13: Evolution de la réponse  $A_{1g}$  du cuprate Hg-1201 en fonction du dopage (échantillons optimalement dopé et sur-dopés), dans les états normal et supraconducteur ( $\lambda_I = 647.1\text{nm}$ ).

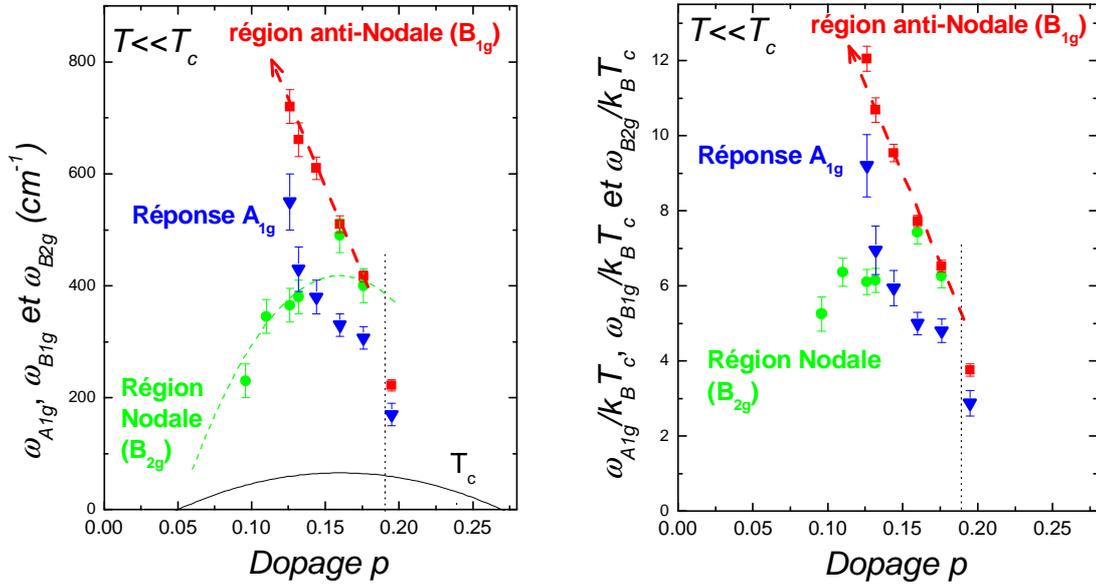


FIG. 7.14: Dépendance avec le dopage des pics mesurés, dans l'état supraconducteur des cuprates Hg-1201 (triangles et losanges) et Y-123 (étoiles), en symétrie  $B_{1g}$  (régions nodales),  $B_{2g}$  (régions anti-nodales) et  $A_{1g}$  (toute la surface de Fermi).

## 7.5 Discussion : Origine du pic $A_{1g}$

### 7.5.1 Indépendance entre les pics $A_{1g}$ et $B_{2g}$

L'évolution avec le dopage que nous avons présenté sur la figure 7.14 montre qu'il n'existe aucune corrélation entre les énergies des réponses  $A_{1g}$  et  $B_{2g}$ . A fort dopage, on constate que  $\omega_{A_{1g}} < \omega_{B_{2g}}$ , tendance qui tend à s'inverser dans la partie plus sous-dopée du diagramme de phase. Ce fait confère à la réponse  $A_{1g}$  une origine qui n'est pas directement liée au gap supraconducteur.

### 7.5.2 Indépendance entre les pics $A_{1g}$ et $B_{1g}$

Outre la mesure de l'effet des impuretés que nous allons discuter dans ce qui suit, nous allons voir qu'il existe un certain nombre d'indices forts tendant à confirmer que la réponse  $A_{1g}$  n'est pas non plus liée à la réponse  $B_{1g}$ . En effet, comme le montre la figure 7.15 l'intensité du pic  $A_{1g}$  décroît de manière très différente selon que l'on détruit la  $T_c$  à l'aide d'impuretés magnétiques ou non-magnétiques. Pour une  $T_c$  donnée, l'intensité du pic  $A_{1g}$  est bien plus faible dans le cas de substitutions par des impuretés non-magnétiques que dans le cas de substitutions par des impuretés magnétiques. L'intensité du pic  $B_{1g}$  contraste singulièrement avec ce comportement puisqu'il semble nettement moins sensible à la nature de l'impureté.

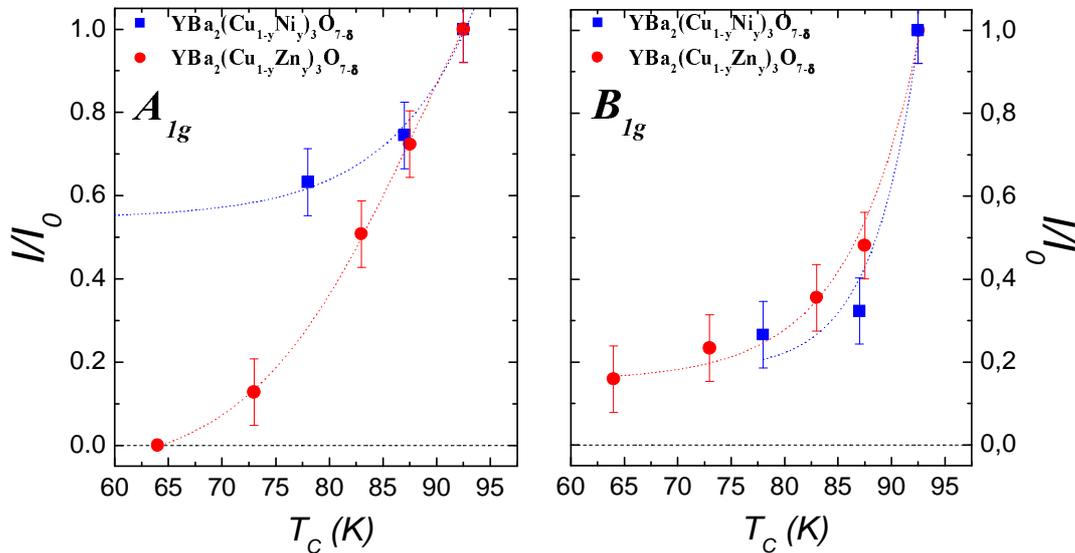


FIG. 7.15: Intensité des pics  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  en fonction de la concentration en impuretés dans Y-123 substitué par des impuretés magnétiques et non-magnétiques. Les intensités sont extraites des ajustements gaussiens effectués pour chaque pic. Afin de pouvoir comparer entre elles les intensités de 2 échantillons différents, celles-ci ont été normalisées à l'intensité du continuum électronique à haute énergie, puis à l'intensité  $I_0$  des pics  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  dans Y-123 pur (les lignes pointillées sont des guides pour les yeux).

Les mêmes conclusions restent valables si l'on considère la dépendance de ces intensités non plus avec la  $T_c$  des échantillons, mais avec la concentration en impuretés

(figure 7.16). Nous avons aussi vu lors de la mesure de la dépendance en température de l'échantillon Y-123 :Zn83K qu'une signature du pic  $B_{1g}$  pouvait être présente à une température supérieure à celle de l'apparition du pic  $A_{1g}$ . Ces deux constatations s'ajoutent à celles faites dans la partie précédente concernant les effets de résonance (section 7.2, qui montre que les réponses électroniques en symétrie  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  ont des conditions de résonance très différentes), la dépendance en température (section 6.3.1.3) et surtout leur différente dépendance de comportement avec le dopage, pour rendre réellement très improbable l'hypothèse d'une origine commune aux excitations vues dans les symétries  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$ .

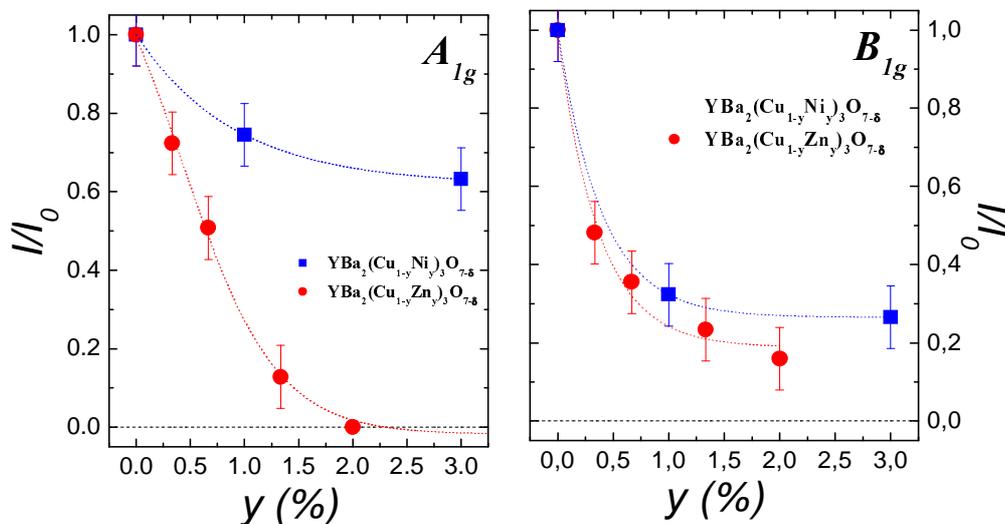


FIG. 7.16: Intensité des pics  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  en fonction de la concentration en impuretés dans Y-123 substitué par des impuretés magnétiques et non-magnétiques. La procédure de normalisation est la même que celle de la figure 7.15 (les lignes pointillées sont des guides pour les yeux).

### 7.5.3 Confrontation de nos données aux modèles théoriques existant pour la réponse $A_{1g}$

Afin d'essayer de mieux cerner la nature de la réponse  $A_{1g}$  dans l'état supraconducteur des cuprates, nous allons rapidement décrire les différents modèles qui ont été proposés jusqu'à présent, et nous allons les confronter avec nos résultats expérimentaux.

#### 7.5.3.1 Un effet du couplage entre plans $\text{CuO}_2$

Il s'agit de la première interprétation proposée par M. Cardona, qui remarque les fluctuations de la densité électronique entre les plans  $\text{CuO}_2$ , qui sont actives en symétrie  $A_{1g}$ , ne sont pas écrantées aussi efficacement que les fluctuations de densité dans le plan (Strohm et Cardona 1997). Comme le fait remarquer Y. Gallais dans sa thèse, on attendrait dans ce cas une différence significative que ce soit dans l'énergie ou l'intensité de la réponse  $A_{1g}$  entre un cuprate à plusieurs plans par maille élémentaire (comme Y-123) et un cuprate à un seul plan (comme Tl-2212 ou Hg-1201), ce qui est loin d'être

le cas comme nous l'avons encore une fois constaté expérimentalement au cours de ce chapitre. Ce mécanisme est par ailleurs loin d'expliquer la position du pic  $A_{1g}$ .

### 7.5.3.2 Effet de résonance

Nous avons mentionné dans la première section la possibilité d'effets résonants dans les cuprates, causés par une divergence dans un des termes du vertex Raman lorsque l'énergie des photons incidents coïncide avec celle d'une "vraie" transition interbande (l'état intermédiaire n'est plus virtuel, mais bien réel). De tels effets ont été modélisés (Sherman 2002), et montrent la possibilité d'obtenir pour certaines longueurs d'ondes une réponse  $A_{1g}$  à plus basse énergie que l'énergie  $2\Delta$  du maximum de la réponse  $B_{1g}$ , avec des intensités comparables. On attend cependant dans ce cas une forte dépendance de  $\omega_{A_{1g}}$  en fonction de la longueur d'onde excitatrice, que nous n'avons pas observé expérimentalement. Nous avons en outre pu démontrer l'indépendance des réponses  $B_{1g}$  et  $A_{1g}$  ce qui invalide cette approche.

### 7.5.3.3 Un plasmon se propageant selon l'axe $c$

Il a été proposé en 2003 par D. Munzar et M. Cardona, qu'une oscillation collective de la densité électronique se propageant perpendiculairement aux plans  $\text{CuO}_2$  puisse expliquer l'intensité anormalement élevée de la réponse  $A_{1g}$  des cuprates (Munzar et Cardona 2003). S'il est vraisemblable que ce mécanisme participe à une partie de l'intensité des réponses  $A_{1g}$  des cuprates Hg-1223 ou Tl-2223 par exemple (les énergies prédites sont cohérentes avec les mesures expérimentales), ce plasmon n'est malheureusement actif en Raman, pour raison de symétrie, que dans les cuprates possédant au moins 3 plans  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire. Il ne permet donc pas d'expliquer la réponse  $A_{1g}$  des cuprates à 1 ou 2 plans  $\text{CuO}_2$  tels que Hg-1201 ou Y-123 que nous avons étudié.

### 7.5.3.4 Modes collectifs et onde de densité de charge de symétrie $d$

Une vision radicalement différente du problème a été proposée en 2002 : elle considère que la réponse  $B_{1g}$  n'est pas directement associée au gap supraconducteur, mais à l'amplitude du paramètre d'ordre d'une onde de densité de charge de symétrie  $d$ , un ordre en compétition avec la supraconductivité, tandis que la réponse  $A_{1g}$  serait reliée aux fluctuations du paramètre d'ordre supraconducteur (Zeyher et Greco 2002).

Si nous avons vu que l'idée d'associer à la réponse  $B_{1g}$  un paramètre d'ordre qui n'est pas nécessairement celui de la supraconductivité n'était pas incompatible avec nos données, celles-ci invalident toutefois sous plusieurs aspects l'approche de Zeyher et Greco. Tout d'abord, nous avons montré, via les substitutions au Zn, qu'il pouvait exister une gamme de température dans laquelle la supraconductivité est établie, sans pour autant que le pic  $A_{1g}$  soit présent. Si cette excitation a besoin de la supraconductivité pour exister, il est plutôt clair que la réciproque n'est pas vraie ! Il semble en particulier difficile de l'associer aux fluctuations d'amplitude du paramètre d'ordre supraconducteur. Le reproche le plus sérieux que l'on peut faire à cette approche vient

sans conteste de la dépendance avec le dopage prédite pour la symétrie  $A_{1g}$ . Dans le cadre de cette théorie, le maximum de la réponse  $A_{1g}$  suit en effet approximativement l'amplitude du paramètre d'ordre supraconducteur, qui diminue lorsque l'on sous-dope, à l'inverse de ce qui est observé expérimentalement.

### 7.5.3.5 Mode collectif dans le canal de spin

Nous avons mentionné dans la partie 1.2.4.4 la présence d'un mode collectif de spins au vecteur d'onde  $\vec{Q}_{AF} = (\pi, \pi)$ , la résonance neutrons. Un examen de cette résonance nous montre que dans les cuprates (Y-123, Bi-2212, Tl-2201) dans lesquels elle a été observée, elle se trouve à la même énergie que le pic  $A_{1g}$ , soit typiquement  $5-6k_B T_c$  (voir le tableau 7.17 ci-dessous<sup>4</sup>).

Composé	$\omega_{A_{1g}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\frac{\omega_{A_{1g}}}{k_B T_c}$	$\omega_R$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\frac{\omega_R}{k_B T_c}$
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	330	5.1	330	5.1
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+x</sub>	350	5.6	345	5.5
TlBa <sub>2</sub> CuO <sub>6+x</sub>	350	5.6	380	6.0

**FIG. 7.17:** Energies de la résonance neutrons ( $\omega_R$ ) et du pic  $A_{1g}$  ( $\omega_{A_{1g}}$ ) dans les cuprates optimalement dopés (voir Gallais (2003) pour le Raman et Bourges (2003), He (2002), Fong (1999<sub>b</sub>) pour les neutrons).

Ce lien entre la réponse  $A_{1g}$  et la résonance neutron a été renforcé par les mesures de Y. Gallais montrant que l'énergie de la résonance neutrons et celle du pic  $A_{1g}$  restent égales entre elles lorsque l'on détruit la  $T_c$  à l'aide d'impuretés magnétiques (Gallais 2002). Nous allons maintenant le réexaminer à la lumière des nouvelles données expérimentales présentées dans ce chapitre, avant de discuter les quelques propositions théoriques existantes.

**Effet des impuretés magnétiques et non-magnétiques** Rappelons l'ensemble des résultats que nous avons obtenus concernant la dépendance de la réponse  $A_{1g}$  dans l'état supraconducteur de Y-123 en présence d'impuretés.

- ★ Quelle que soit la nature de la substitution, l'énergie du pic  $A_{1g}$  est toujours bien inférieure à celle du pic  $B_{1g}$ . Ces deux pics ont par ailleurs un comportement totalement différent en présence des impuretés.
- ★ L'énergie de la réponse  $A_{1g}$  a deux comportements distincts en présence d'impuretés magnétiques et d'impuretés non-magnétiques : elle suit  $5k_B T_c$  dans le cas d'une substitution au Ni, mais n'est plus directement proportionnelle à la  $T_c$  de l'échantillon dans le cas d'une substitution au Zn :  $\omega_{A_{1g}}^{\text{Zn}} = k_B(2.2T_c + 2.8T_c^{\text{opt}})$ .
- ★ Quelle que soit la nature de l'impureté substituée, le pic  $A_{1g}$  n'apparaît que dans l'état supraconducteur. On remarque que si son apparition a lieu à  $T_c$  dans l'échantillon pur et dans les échantillons substitués au Ni, elle se fait à  $T < T_c$  dans le cas d'une substitution au Zn.

<sup>4</sup>Nous avons exclus de ce tableau le composé Bi-2223 dont la réponse électronique en symétrie  $A_{1g}$ , surmontée de trop nombreux phonons, n'est pas exploitable (Limonov 2002).

- ★ La perte d'intensité du pic  $A_{1g}$  est nettement plus rapide dans le cas de substitutions au Zn que dans le cas de substitutions au Ni.

Nous avons par ailleurs vu dans la partie 1.2.4.4 que les résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons dans Y-123 en présence d'impuretés non-magnétiques conduisaient à un comportement de la résonance qualitativement différent de celui observé dans le cas des impuretés magnétiques. Nous avons reporté ces résultats sur la figure 7.18-a), ainsi que ceux obtenus par Martinho (2004) pour la réponse  $A_{1g}$  et par Sidis (2000) et (2001) pour la résonance neutrons. Un excellent accord, quantitatif, apparaît entre les mesures Raman et neutrons, aussi bien pour les substitutions par des impuretés magnétiques, que non-magnétiques. D'autre part, sur la figure 7.18-b) ont été reportées les intensités des pics  $A_{1g}$  et de la résonance neutron (extraites de Sidis (2001)) en fonction de la  $T_c$  des échantillons, et nous voyons clairement que pour des  $T_c$  inférieures à 70 K, la résonance neutron comme le pic  $A_{1g}$  ont totalement disparu.

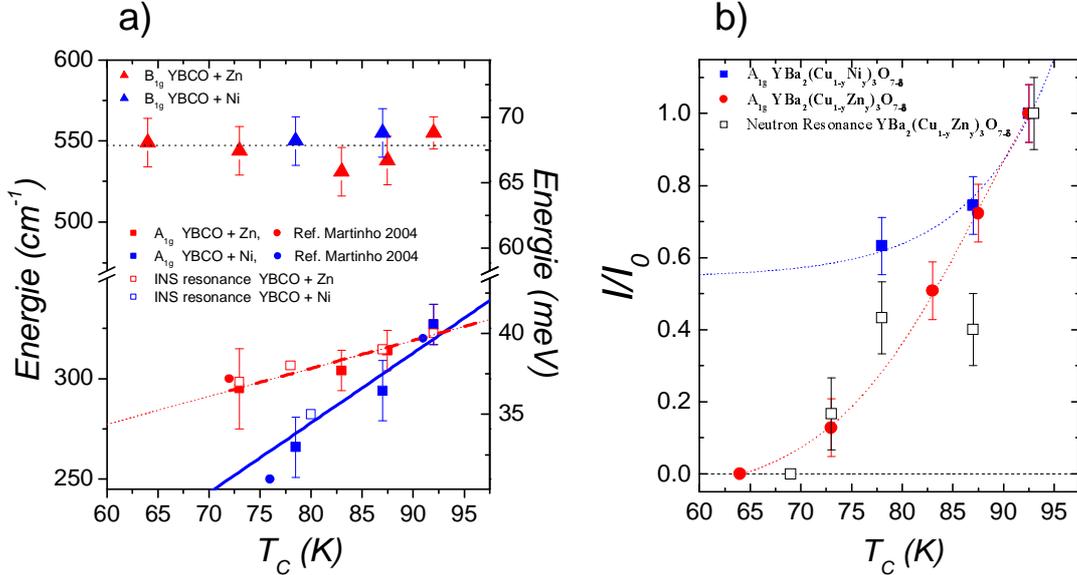


FIG. 7.18: a) Énergie mesurée du mode  $A_{1g}$  en fonction de la  $T_c$  dans Y-123 substitué par des impuretés magnétiques et non-magnétiques. Nous avons ajouté à ce graphe les données sur le mode  $A_{1g}$  extraites de Martinho (2004), ainsi que celles sur la résonance neutrons de Sidis (2000, 2001). b) Intensité du mode  $A_{1g}$  en fonction de la  $T_c$  dans Y-123 substitué par des impuretés magnétiques et non-magnétiques, et intensité de la résonance neutrons dans le cas de substitutions au Zn (Sidis 2001).

Nos expériences confirment ainsi, outre l'indépendance des excitations électroniques observées par diffusion Raman dans l'état supraconducteur des cuprates en symétrie  $A_{1g}$  et en symétrie  $B_{1g}$ , qu'il semble bien y avoir, tout du moins au dopage optimal, un lien entre la résonance observée à  $\vec{Q}_{AF} = (\pi, \pi)$  par diffusion inélastique des neutrons, et le pic Raman  $A_{1g}$  au dopage optimal.

### 7.5.3.6 Dépendance en fonction de la température

Comme l'avait déjà montré Y. Gallais, il existe un bon accord entre les dépendances en température aussi bien de l'intensité que de l'énergie de la réponse Raman  $A_{1g}$  et de

la résonance neutrons dans Y-123, que nos nouvelles mesures confirment (figure 7.19). Dans ce travail, nous avons par ailleurs mis en évidence une claire différence de comportement en fonction de la température entre les échantillons substitués au Zn et ceux substitués au Ni. Nous avons en effet observé que le pic  $A_{1g}$  ne se développait qu'à partir d'une température très inférieure à  $T_c$  dans le cas de substitutions au Zn. Une telle mesure semble *a priori* délicate à faire par diffusion inélastique des neutrons, essentiellement du fait de la présence, dans le cas de substitutions d'impuretés non-magnétiques dans Y-123, d'un fort signal magnétique à  $\vec{Q}_{AF} = (\pi, \pi)$  apparaissant bien au dessus de  $T_c$ , attribué au renforcement des fluctuations antiferromagnétiques dans l'état normal des cuprates (Sidis 1996). Les mesures existantes montrent cependant qu'un épaulement dans la susceptibilité magnétique à  $\vec{Q}_{AF}$ , interprété comme l'apparition de la résonance, se produit bien à  $T_c$  dans les échantillons substitués au Zn (Sidis 2001).

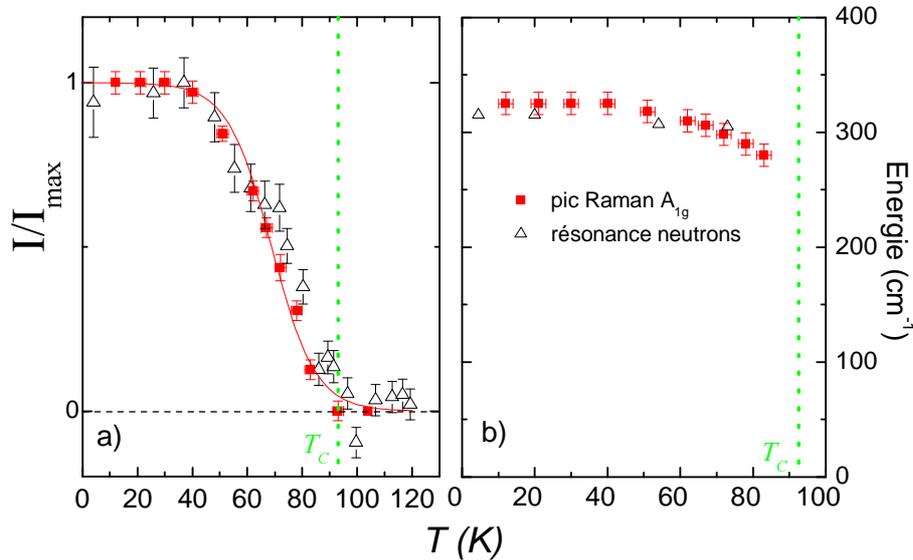


FIG. 7.19: Dépendance en fonction de la température a) de l'intensité (normalisée à sa valeur à basse température) et b) de l'énergie du pic Raman électronique en symétrie  $A_{1g}$  et de la résonance neutrons (Bourges 1996) dans Y-123 optimalement dopé.

**Dépendance en fonction du dopage** Si les résultats obtenus sur Y-123 au dopage optimal permettent globalement de conclure à l'existence d'un lien entre la résonance neutrons et le mode Raman  $A_{1g}$ , un sérieux problème est posé par la dépendance avec le dopage de ces deux excitations. Nous avons en effet pu mettre en évidence l'augmentation du rapport  $\frac{\omega_{A_{1g}}}{k_B T_c}$  avec le sous-dopage, qui contraste fortement avec la très faible dépendance avec le dopage, de ce même rapport pour l'énergie  $\omega_R$  de la résonance : la zone du diagramme de phase où l'énergie de ces deux excitations coïncide (zones zébrées sur les figures 7.20-a et b) est finalement relativement restreinte ! Par ailleurs, tandis que l'intensité de la résonance reste à peu près constante à l'approche de la phase isolante de Mott, celle du pic  $A_{1g}$  diminue, et celui-ci fini par disparaître complètement. Sans pour autant invalider le lien mis en évidence au dopage optimal entre le pic  $A_{1g}$  et la résonance neutrons, ce résultat impose de fortes contraintes sur tout modèle théorique de la réponse  $A_{1g}$ .

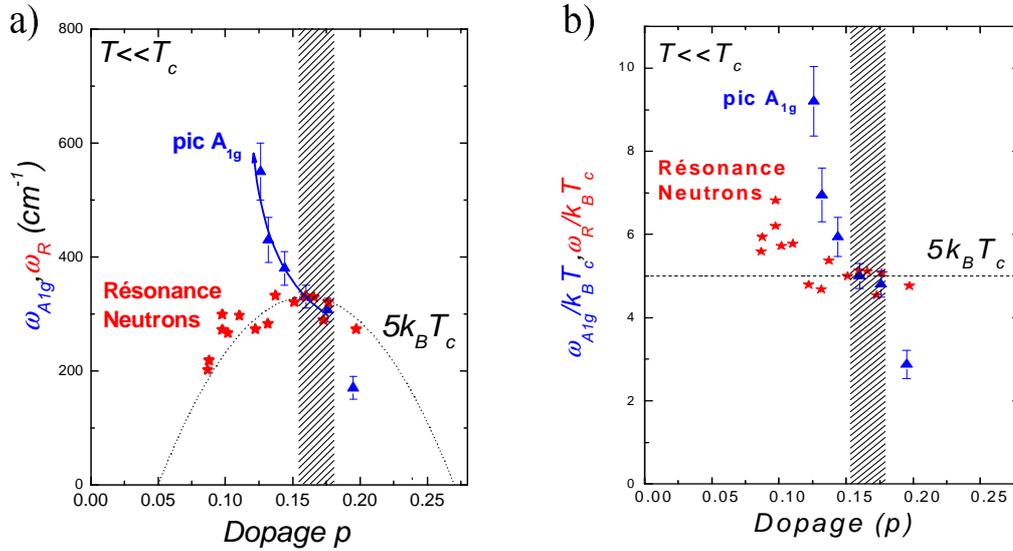


FIG. 7.20: a) Evolution avec le dopage de la résonance neutron (mesurée dans Y-123,  $T_c^{max} = 93\text{K}$ , voir Pailhès (2006) et les références qui y sont citées.) et du pic Raman électronique mesuré en symétrie  $A_{1g}$  (mesuré dans Hg-1201,  $T_c^{max} = 95\text{K}$ ). b) même données normalisées à la  $T_c$  des échantillons.

**Propositions théoriques** Il existe relativement peu de propositions théoriques pour tenter de réconcilier les réponses Neutrons et Raman dans l'état supraconducteur des cuprates.

L'une d'entre elle, totalement phénoménologique et basée sur l'observation du comportement de la résonance neutrons et du mode  $A_{1g}$  consiste à associer la résonance neutrons et le mode  $A_{1g}$ , aux deux facettes spin/charge d'un "roton hybride" (appelé ainsi pour désigner l'analogue dans les cuprates du mode mou de l'hélium 3) contrôlant, de concert avec la densité superfluide, la température critique des cuprates (Uemura 2006). Le développement de cette approche n'est à ce jour pas très avancé, mais notons d'ores-et-déjà que la différence de comportement du mode  $A_{1g}$  et de la résonance neutrons avec le dopage constituent une sérieuse difficulté.

Dans une autre approche, on peut montrer qu'une activité de la résonance neutrons dans la symétrie  $A_{1g}$  en diffusion Raman est envisageable si l'on considère en plus de la résonance à  $\vec{q} = (\pi, \pi)$ , son symétrique à  $\vec{q} = (-\pi, -\pi)$  (pour que le moment total transféré soit  $\sim 0$ ). Les calculs effectués dans un modèle bicouche (prenant comme vecteur d'onde de la résonance le vecteur à 3 dimensions  $\vec{q} = (\pi, \pi, \pi)$ ) montrent que ce processus peut conduire à une intensité non négligeable de la réponse  $A_{1g}$  (Venturini 2000). Nous remarquons cependant que le calcul tel qu'il est présenté n'est pas valable pour un cuprate monocouche, dans lequel la résonance est également observée. Cette approche, si elle permet de comprendre le lien entre les excitations observées par neutrons et Raman, prédit malheureusement pour le pic correspondant à la résonance neutrons (d'énergie  $\omega_R$ ) en diffusion Raman une énergie  $2\omega_R$ , ce qui n'est pas observé expérimentalement. D'autre part, on s'attendrait encore une fois à des comportements similaires pour les deux excitations en fonction du dopage.

Finalement, une dernière approche, plus générale (Kee et Varma 1998) - le calcul des polarisabilités à  $\vec{Q}$  fini dans les canaux de spin et de charge pour un supraconducteur bidimensionnel de symétrie  $d$  - prédit l'existence de modes collectifs dans chacun de ces deux canaux, possédant une énergie inférieure à l'énergie  $2\Delta$  du gap dans l'état supraconducteur. La résonance neutrons est évidemment associée au mode collectif dans le canal de spin, et il est tentant de vouloir associer à la réponse  $A_{1g}$  observée en Raman, le mode collectif dans le canal de charge. Il faut cependant noter que le mode collectif associé à ce canal de charge possède un moment fini ( $2\vec{k}_F$ ) : encore une fois, il est nécessaire de faire intervenir le mode au moment ( $-2\vec{k}_F$ ), pour rendre compte d'une éventuelle observation de la signature de cette excitation à  $\vec{q} = 0$  en Raman. Il n'y a cependant aucune raison pour qu'il y ait une correspondance entre les énergies des deux modes collectifs dans ce cadre, et le lien mis en évidence expérimentalement entre la résonance neutrons et la réponse  $A_{1g}$  au dopage optimal n'y trouve à ce jour aucune explication.

## 7.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons étudié la réponse Raman en symétrie  $A_{1g}$  dans les cuprates supraconducteurs : nous avons vu que l'énergie caractéristique de cette réponse était systématiquement située sous celle de l'énergie associée aux régions anti-nodales, en symétrie  $B_{1g}$ . Parmi toutes les propositions faites pour tenter d'expliquer la nature de la réponse  $A_{1g}$ , celle le moins mise en défaut est visiblement celle qui fait intervenir la résonance neutrons : nos mesures de l'effet des impuretés ont permis de confirmer le lien précédemment suggéré entre la réponse  $A_{1g}$  et cette résonance au dopage optimal, et il serait vraiment suprenant que l'excellent accord que nous trouvons dans la dépendance de ces deux excitations avec les substitutions par des impuretés magnétiques et non-magnétiques soit le seul fait du hasard. En revanche, quel que soit le mécanisme qui relie un mode collectif dans le canal de spins au vecteur d'onde  $\vec{Q}_{AF}$  à une excitation du canal de charge à  $\vec{q} = 0$ , il semble qu'il cesse d'être actif dans la partie sous-dopée du diagramme de phase, où les comportements de la résonance neutrons et du pic  $A_{1g}$ , (mesuré pour la première fois au cours de ce travail) deviennent clairement distinct. Il n'existe donc à ce jour toujours aucun modèle qui rende compte de manière satisfaisante de l'évolution de la réponse  $A_{1g}$  des cuprates sur l'ensemble du diagramme de phase.

# Conclusion Générale - Perspectives

Dans ce travail de thèse, je me suis consacré à l'étude de l'état supraconducteur des cuprates par diffusion Raman électronique. La possibilité qu'offre cette technique de sonder la dynamique des charges dans différentes parties de la surface de Fermi a permis de révéler l'existence de deux échelles d'énergie distinctes dans l'état supraconducteur, associées respectivement aux quasiparticules situées dans les régions anti-nodales, où l'amplitude du gap supraconducteur de symétrie  $d$  est maximale, et aux quasiparticules des régions nodales (où le gap s'annule). Les mesures que j'ai effectuées dans l'état supraconducteur de cuprates optimalement et légèrement sur-dopées sont qualitativement compatibles avec ce qui est attendu pour un simple gap supraconducteur de symétrie  $d$ , c'est-à-dire contrôlées par une seule échelle d'énergie, l'amplitude de ce gap. J'ai en revanche pu constater que cela ne restait plus valable dans la partie sous-dopée du diagramme de phase. En effet, on observe une rapide disparition de la réponse anti-nodale ( $B_{1g}$ ) avec le sous-dopage, disparition que j'ai pu suivre pas à pas grâce à l'utilisation d'un effet résonant pour cette réponse : il s'est alors avéré que conformément aux observations réalisées au préalable par d'autres sondes comme l'ARPES ou le STM, l'énergie de cette réponse augmentait avec le sous-dopage, tandis que  $T_c$  diminue. D'autre part, l'énergie caractéristique de la réponse nodale ( $B_{2g}$ ) suit  $T_c$ . Ceci suggère que si la réponse  $B_{2g}$  est effectivement liée au gap supraconducteur, la réponse  $B_{1g}$  correspond plutôt à la signature du pseudogap dans l'état supraconducteur. Dans ce cadre, le pseudogap est plus vraisemblablement lié à un ordre en compétition avec la supraconductivité qu'à un précurseur de cette dernière. Ceci est par ailleurs partiellement confirmé par l'utilisation de substitutions par des impuretés, aussi bien magnétiques que non magnétiques, qui nous ont clairement permis d'établir l'indépendance entre le gap vu dans les régions anti-nodales, et la température critique.

Le comportement à basse énergie de la réponse Raman  $B_{2g}$  a aussi permis, pour la première fois, d'établir une correspondance entre deux sondes de la physique des quasiparticules nodales : la diffusion Raman et la longueur de pénétration. L'analyse de la dépendance avec le dopage de ces deux quantités révèle la perte de cohérence des quasiparticules nodales à l'approche de la phase isolante de Mott, présente à dopage nul dans les cuprates.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, j'ai présenté les mesures obtenues par diffusion Raman lorsque l'on sonde l'ensemble de la surface de Fermi, dans la symétrie  $A_{1g}$ . L'utilisation conjointe de substitutions par des impuretés magnétiques et non-magnétiques des atomes de Cu des plans  $\text{CuO}_2$  a permis de confirmer de manière quantitative, tant au niveau de l'intensité que de l'énergie caractéristique, le lien précé-

demment suggéré entre la résonance neutrons et la réponse  $A_{1g}$ . Cependant, les mesures de cette réponse en fonction du dopage, si elle nous ont bien confirmé l'indépendance de cette échelle d'énergie avec celles mesurées par ailleurs dans les régions nodales et anti-nodales, nous révèle aussi que le mécanisme liant la résonance neutrons à la réponse  $A_{1g}$  cesse clairement d'être actif dans la partie sous-dopée du diagramme de phase. De fait, la réponse  $A_{1g}$  des cuprates demeure mystérieuse.

**Quelques perspectives :** Les nombreuses expériences que j'ai réalisées au cours de cette thèse m'ont permis de répondre à un certain nombre de questions, mais ont aussi ouvert de nouvelles perspectives concernant la poursuite des recherches dans les cuprates, en particulier par diffusion Raman électronique. L'un des points les plus intéressants, mais aussi les plus délicats, est la vérification expérimentale de la règle de somme que j'ai utilisée pour une partie de mes analyses. Concernant la nature des excitations qu'il m'a été donné d'étudier dans les différentes parties de la surface de Fermi, un certain nombre d'expériences pourraient être réalisées pour confirmer nos hypothèses. Dans la phase sous-dopée tout d'abord, l'effet des impuretés sur la réponse Raman des quasiparticules nodales, dans la limite très diluée, pourrait permettre de révéler la force du lien entre la  $T_c$  et la position de l'énergie du pic vu en symétrie  $B_{2g}$ . D'autre part, dans la partie sur-dopée, si on retrouve une supraconductivité plus conventionnelle, les dépendances en température des réponses pics associés aux régions anti-nodales et nodales dans la phase supraconductrice devraient montrer un comportement similaire à celui prédit par la théorie BCS, ce qui constituerait un test fort de sa validité dans cette région du diagramme de phase des cuprates. Les substitutions d'impuretés peuvent également se révéler utiles dans cette région. Enfin, un effort théorique important reste à fournir en ce qui concerne la réponse  $A_{1g}$ , son lien avec la résonance neutrons et son évolution avec le dopage.

# Annexe A

## Conversion des unités de spectroscopie

Les physiciens, comme bien des gens par ailleurs, ont leurs petites habitudes. Les physiciens expérimentateurs notamment, sont parfois très attachés aux unités introduites historiquement en même temps que leur expérience : les spectroscopistes "opticiens", ramanistes inclus, chérissent ainsi particulièrement une unité d'énergie qui ne parle pas (plus ?) à tout le monde, le  $cm^{-1}$ . Toutes les abscisses de nos spectres expérimentaux seront ainsi exprimés dans cette unité<sup>1</sup>. Nous serons cependant amenés à présenter les résultats obtenus par d'autres techniques, dont les spécialistes peuvent préférer exprimer les énergies en Hertz (Hz), Kelvin (K) ou electron-Volt (eV). Sans remettre en cause les capacités du lecteur à convertir instantanément les  $cm^{-1}$  en K ou l'inverse, il m'a semblé judicieux, à l'instar d'A. Santander dans sa thèse, de lui fournir le tableau suivant présentant les facteurs de conversion numérique nécessaires au passage de l'une à l'autre de ces unités.

	Nombre d'ondes	Fréquence	Energie	Température
Nombre d'ondes	<b>1 <math>cm^{-1}</math></b>	29.98 GHz	0.123985 meV	1.44 K
Fréquence	33.6 $cm^{-1}$	<b>1 THz</b>	4.14 meV	48.04 K
Energie	8065.5 $cm^{-1}$	241.796 THz	<b>1 eV</b>	11604 K
Température	0.694 $cm^{-1}$	20.82 GHz	0.086 meV	<b>1 K</b>

FIG. A.1: Table de conversion entre les différentes unités utilisées en spectroscopie

---

<sup>1</sup>à la base, le  $cm^{-1}$  est mesure une fréquence  $\nu$  divisée par la célérité de la lumière  $c$ , exprimée en unités c.g.s.  $\omega [ cm^{-1} ] = \frac{\nu [ s^{-1} ]}{c [ cm.s^{-1} ]}$



# Annexe B

## Dérivation de la susceptibilité Raman

### B.1 Section efficace de diffusion Raman : Cas général

#### B.1.1 Section efficace de diffusion

Lors d'une expérience de diffusion Raman, on illumine un matériau d'une lumière monochromatique de fréquence  $\omega_I$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_I$  : les photons incidents vont transmettre au système une énergie  $\omega^1$  et un moment  $\vec{q}$ , et seront donc diffusés, par conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, avec une énergie  $\omega_S = \omega_I - \omega$  et un moment  $\vec{k}_S = \vec{k}_I - \vec{q}$ . Lorsqu'il est diffusé, le vecteur d'onde du photon, et donc sa direction de propagation, change. Aussi cherchons nous à évaluer de la manière la plus générale possible la section efficace différentielle de diffusion Raman  $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}(\omega_I, \omega_S) \equiv \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$ , c'est à dire la probabilité qu'un photon d'énergie initiale  $\omega_I$  soit diffusé inélastiquement dans un angle solide  $d\Omega$  avec une énergie comprise entre  $\omega_S$  et  $\omega_S + d\omega$ . L'intensité Raman  $I(\vec{q}, \omega)$  mesurée pour un déplacement Raman  $\omega$  est directement proportionnelle à cette quantité.

Considérons un flux incident  $\Phi_I$  de photons d'énergie  $\omega_I$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_I$  (notons que l'énergie du photon et son vecteur d'onde sont reliés par la relation  $\omega_I = |\vec{k}_I|/c$ ) sur un ensemble de  $N$  électrons, initialement dans l'état  $|i\rangle$  (d'énergie  $\epsilon_i$ ). Le nombre de photons  $dN$  diffusés dans  $d\Omega$  par unité de temps et quelque soit leur énergie est donné par (voir figure B.1) :

$$dN = \Phi_I \left\{ \int d\omega \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right\} d\Omega \quad (\text{B.1})$$

---

<sup>1</sup> $\omega$  est appelé *déplacement Raman* et est positif si les photons incidents cèdent de l'énergie au système (processus Stokes), négatif dans le cas contraire (processus anti-Stokes).

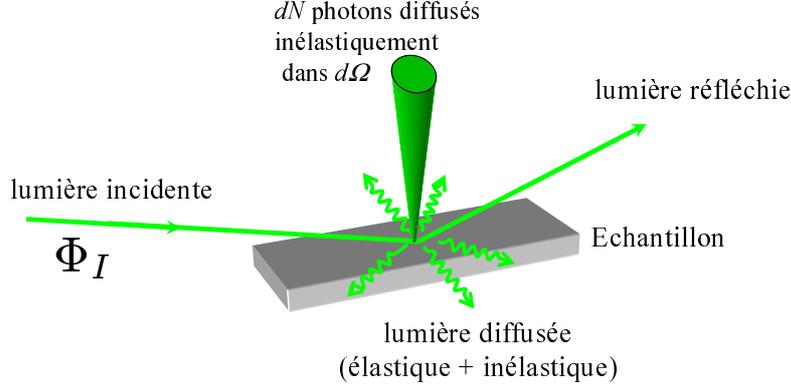


FIG. B.1: Représentation schématique de la géométrie de la diffusion.

Restreignons nous maintenant aux seuls photons diffusés avec une énergie comprise entre  $\omega_S$  et  $\omega_S + d\omega$ . Ces photons sont au nombre de  $d^2N$  :

$$d^2N = \Phi_I \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right) d\Omega d\omega \quad (\text{B.2})$$

$$= \Gamma d\Omega \rho(\omega_S) d\omega \quad (\text{B.3})$$

où l'on a introduit  $\Gamma$ , le taux de diffusion total, et  $\rho(\omega_S)$  la densité d'états finals du photon. En écrivant que le nombre d'états  $\rho(\omega_S) d\omega d\Omega$ , dans l'angle  $d\Omega$  d'énergie comprise entre  $\omega_S$  et  $\omega_S + d\omega$  correspond au nombre de vecteurs d'ondes contenus dans l'élément de volume  $d\vec{\kappa}_S = \kappa_S^2 d\kappa_S d\Omega$  que multiplie la densité d'états dans l'espace réciproque  $V/(2\pi)^3$  :

$$\rho(\omega_S) d\omega d\Omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \kappa_S^2 d\kappa_S d\Omega \quad (\text{B.4})$$

puis en utilisant la relation :  $\omega_S = \hbar c \kappa_S$ , on arrive facilement à  $\rho(\omega_S) = \frac{V \omega_S^2}{(2\pi c)^3 \hbar}$ .

On appelle  $\Gamma_{I,F}$  le taux de diffusion partiel du système total {photon + électrons} d'un état de Fock initial  $|I\rangle = |n_I, n_S = 0\rangle |i\rangle$  à un état final  $|F\rangle = |n_I - 1, n_S = 1\rangle |f\rangle$  (où  $n_I$  représente le nombre de photons incidents, et  $n_S$  le nombre de photons diffusés). Pour calculer  $\Gamma$ , nous devons sommer  $\Gamma_{I,F}$  sur l'ensemble des états finaux possibles, et moyenner la quantité ainsi obtenue sur l'ensemble des états initiaux :

$$\Gamma = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_I e^{-\frac{E_I}{k_B T}} \sum_F \Gamma_{I,F} \quad (\text{B.5})$$

$$= \left\langle \sum_F \Gamma_{I,F} \right\rangle \quad (\text{B.6})$$

$\mathcal{Z}$  étant la fonction de partition canonique de notre système. De plus, on peut

exprimer simplement  $\Gamma_{I,F}$  en fonction de la probabilité de transition  $|M_{I,F}|^2$  par unité de temps du système de l'état  $|I\rangle$  (d'énergie totale  $E_I$ ) vers l'état  $|F\rangle$  (d'énergie totale  $E_F$ ), grâce à la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{I,F} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{I,F}|^2 \delta(E_F - E_I) \quad (\text{B.7})$$

En écrivant que le flux incident de photons  $\phi_I$  vaut  $\frac{n_I c}{V}$ , on obtient pour la section efficace différentielle l'expression suivante :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{\Gamma}{\Phi_I} \rho(\omega_S) \quad (\text{B.8})$$

$$= \frac{\omega_s^2 V^2}{(2\pi \hbar)^2 c^4 n_I} \left\langle \sum_F |M_{I,F}|^2 \delta(E_F - E_I) \right\rangle \quad (\text{B.9})$$

Pour aller plus loin dans le calcul et expliciter  $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$  dans le cas du processus Raman, nous devons évaluer l'élément de matrice  $M_{I,F}$ , ce qui ne peut se faire qu'après écriture de l'hamiltonien d'interaction entre l'onde électromagnétique incidente et le système électronique.

## B.1.2 Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière

L'hamiltonien total décrivant un système de  $N$  électrons en interaction avec un rayonnement électromagnétique s'écrit, en se plaçant dans la jauge de Coulomb ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ ), qui annule la composante longitudinale du potentiel vecteur :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} [\vec{p}_i - e\vec{A}(\vec{r}_i)]^2 + H' + H_{spin} + H_{champ} \quad (\text{B.10})$$

le terme  $H'$  peut contenir les interactions entre les électrons et le réseau, ainsi que les interactions électrons-électrons, le terme  $H_{spin} = \frac{g_e}{2m} \sum_i \vec{S}_i \times \vec{B}(\vec{r}_i)$  décrit les interactions du spin des électrons avec le champ magnétique ( $g$  est le facteur de Landé des électrons,  $\vec{S}$  leur spin), et finalement,  $H_{champ}$  est l'hamiltonien du champ électromagnétique seul. Ce dernier terme s'écrit :

$$H_{champ} = \frac{\varepsilon_0}{2} \int d\vec{r} [E(\vec{r})^2 + c^2 B(\vec{r})^2] \quad (\text{B.11})$$

$$= \sum_{\vec{k}, \mu} \hbar \omega_{\vec{k}} (a_{\vec{k}, \mu}^\dagger a_{\vec{k}, \mu} + \frac{1}{2}) \quad (\text{B.12})$$

Cette dernière formulation utilise le formalisme de seconde quantification : l'opérateur  $a_{\vec{k}, \mu}^\dagger$  (resp.  $a_{\vec{k}, \mu}$ ) crée (resp. annihile) un photon de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , de polarisation

$\vec{e}_\mu$  et de fréquence  $\omega_{\vec{\kappa}} = c|\vec{\kappa}|$ . Ces opérateurs vérifient les relations de commutation bosoniques :

$$[a_{\vec{\kappa},\mu}, a_{\vec{\kappa}',\mu'}^\dagger] = a_{\vec{\kappa},\mu} a_{\vec{\kappa}',\mu'}^\dagger - a_{\vec{\kappa},\mu}^\dagger a_{\vec{\kappa}',\mu'} = \delta_{\vec{\kappa},\vec{\kappa}'} \delta_{\mu,\mu'} \quad (\text{B.13})$$

$$[a_{\vec{\kappa},\mu}, a_{\vec{\kappa}',\mu'}] = [a_{\vec{\kappa},\mu}^\dagger, a_{\vec{\kappa}',\mu'}^\dagger] = 0 \quad (\text{B.14})$$

et ont des états propres s'exprimant en termes de nombre d'occupation :

$$|\{n_j\}\rangle \equiv |n_0\rangle \cdots |n_j\rangle \quad (\text{B.15})$$

$$|n_j\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_j!}} \underbrace{a_j^\dagger \cdots a_j^\dagger}_{n_j \text{ fois}} |0\rangle \quad (\text{B.16})$$

où  $|0\rangle$  représente l'état vide de photons, et  $|n_j\rangle \equiv n_{\vec{\kappa}_j, \mu_j}$  l'état possédant  $n_j$  photons de vecteur d'onde  $\vec{\kappa}_j$  et de polarisation  $\vec{e}_{\mu_j}$ . On peut utiliser le même formalisme pour traiter la partie purement électronique de l'hamiltonien :

$$H_{e^-} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + H' \quad (\text{B.17})$$

$$= \sum_\alpha \epsilon_\alpha c_\alpha^\dagger c_\alpha \quad (\text{B.18})$$

De manière analogue au cas du champ électromagnétique,  $c_\alpha^\dagger$  (resp.  $c_\alpha$ ) crée (resp. annihile) un électron dans l'état  $|\alpha\rangle$  (il s'agit alors de simples ondes planes. On peut aussi inclure ici l'interaction des électrons avec les ions du réseau cristallin, auquel cas les  $|\alpha\rangle$  deviennent des états de Bloch. En tout état de cause, le  $\alpha$  dans ce ket représente tous les bons nombres quantiques du système électronique (il peut s'agir du spin, du moment, de l'indice de bande, etc...). Ces opérateurs sont fermioniques et vérifient donc les relations d'anticommutations :

$$\{c_\alpha, c_{\alpha'}^\dagger\} = c_\alpha c_{\alpha'}^\dagger + c_{\alpha'}^\dagger c_\alpha = \delta_{\alpha,\alpha'} \quad (\text{B.19})$$

$$\{c_\alpha, c_{\alpha'}\} = \{c_\alpha^\dagger, c_{\alpha'}^\dagger\} = 0 \quad (\text{B.20})$$

Les fonctions d'ondes correspondantes à la position  $\vec{r}$  seront notées dans la suite  $\phi_\alpha(\vec{r})$ . Il nous reste à prendre en compte les termes de B.10 faisant intervenir le couplage de

la charge des électrons avec le champ électromagnétique<sup>2</sup> :

$$H_A = -\frac{e}{m} \sum_i [\vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i)] \quad (\text{B.21})$$

$$H_{AA} = \frac{e^2}{2m} \sum_i \vec{A}(\vec{r}_i)^2 \quad (\text{B.22})$$

L'expression seconde quantifiée de ces hamiltoniens fait intervenir celles du potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r})$ , de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  et de la densité de courant  $\vec{j}(\vec{r})$  :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}, \mu} \left( \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V \omega_{\vec{k}}} \right)^{\frac{1}{2}} [a_{\vec{k}, \mu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + a_{\vec{k}, \mu}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}] \vec{e}_\mu \quad (\text{B.23})$$

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= -e \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \\ &= -e \sum_{\alpha, \alpha'} c_\alpha^\dagger c_{\alpha'} \phi_\alpha^*(\vec{r}) \phi_{\alpha'}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

$$\begin{aligned} \vec{j}(\vec{r}) &= \frac{-e}{2m} \sum_i [\vec{p}_i \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i] \\ &= \frac{-e}{2m} \sum_{\alpha, \alpha'} c_\alpha^\dagger c_{\alpha'} [(\phi_\alpha^*(\vec{r}) \cdot \vec{p}) \cdot \phi_{\alpha'}(\vec{r}) - (\vec{p} \cdot \phi_{\alpha'}^*(\vec{r})) \phi_\alpha(\vec{r})] \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

On montre alors facilement que :

$$H_A = -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V}} \sum_{\vec{k}, \mu, \alpha, \alpha'} c_\alpha^\dagger c_{\alpha'} \frac{[\mathbf{P}_{\alpha, \alpha'}(\vec{k}) a_{\vec{k}, \mu} + \mathbf{P}_{\alpha, \alpha'}(-\vec{k}) a_{\vec{k}, \mu}^\dagger]}{\sqrt{\omega_{\vec{k}}}} \vec{e}_\mu \quad (\text{B.26})$$

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \frac{\hbar e^2}{4\varepsilon_0 V m} \sum_{\alpha, \alpha', \vec{k}, \mu, \vec{k}', \mu'} c_\alpha^\dagger c_{\alpha'} \frac{[a_{\vec{k}, \mu} \mathbf{E}_{\alpha, \alpha'}(\vec{k}) + a_{\vec{k}, \mu}^\dagger \mathbf{E}_{\alpha, \alpha'}(-\vec{k})]}{\sqrt{\omega_{\vec{k}}}} \\ &\quad \times \frac{[a_{\vec{k}', \mu'} \mathbf{E}_{\alpha, \alpha'}(\vec{k}') + a_{\vec{k}', \mu'}^\dagger \mathbf{E}_{\alpha, \alpha'}(-\vec{k}')] }{\sqrt{\omega_{\vec{k}'}}} \vec{e}_\mu \vec{e}_{\mu'} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

où l'on a posé :

$$\mathbf{P}_{\alpha, \alpha'}(\vec{k}) = \int d\vec{r} \phi_\alpha^*(\vec{r}) \cdot \vec{p} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \phi_{\alpha'}(\vec{r}) = \langle \alpha | \vec{p} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | \alpha' \rangle$$

<sup>2</sup>la commutation des opérateurs  $\vec{p}$  et  $\vec{A}$  donne un terme  $i\hbar e/(2m) \vec{\nabla} \cdot \vec{A}$ . Les longueurs d'ondes de la lumière visible utilisée lors d'une expérience de diffusion Raman étant supérieures de 3 ordres de grandeurs à la maille du réseau, nous pouvons considérer que  $\vec{A}$  est constant à l'échelle atomique, et donc négliger ce terme (approximation dipolaire).

et

$$\mathbf{E}_{\alpha,\alpha'}(\vec{\kappa}) = \int d\vec{r} \phi_{\alpha}^*(\vec{r}) e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} \cdot \phi_{\alpha'}(\vec{r}) = \langle \alpha | e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} | \alpha' \rangle$$

L'hamiltonien total s'écrit finalement :

$$H = \underbrace{H_{e^-} + H_{champ}}_{H_0} + \underbrace{H_A + H_{AA} + H_{spin}}_{H_{int}} \quad (\text{B.28})$$

### B.1.3 Diffusion inélastique de la lumière

Partant de l'expression précédente de l'interaction entre les électrons de notre système et le champ électromagnétique, nous souhaitons évaluer la section efficace B.9 de diffusion inélastique de la lumière visible. Du point de vue microscopique, le phénomène de diffusion fait intervenir un état excité intermédiaire entre les états initial et final (diffusé) du système. Pour impliquer explicitement un tel état dans le calcul, il est nécessaire de traiter l'hamiltonien d'interaction  $H_{int}$  au second ordre en perturbation (une autre façon de le voir est de dire que le processus de diffusion de la lumière fait intervenir deux photons, et donc deux champs électromagnétiques : un champ incident et un champ diffusé.) : ceci revient à traiter  $H_A$  au second ordre en  $\vec{A}$  du système électrons + champ décrit par l'hamiltonien  $H_0$ , et  $H_{AA}$  au premier ordre. Avant cela, remarquons que dans la gamme d'énergie du rayonnement électromagnétique à laquelle nous nous intéressons, le terme  $H_{spin}$  de l'hamiltonien B.10 total du système est négligeable (Cohen-Tannoudji 1988) par rapport au terme  $H_A$ , et pourrait donc être oublié. En effet, on a :

$$\frac{H_{spin}}{H_A} \approx \frac{e\hbar B/m}{eAp/m} \approx \frac{\hbar k A}{Ap} \approx \frac{\hbar k}{p} \quad (\text{B.29})$$

Dans un solide tel qu'un cuprate, l'impulsion typique des électrons est  $p_F \approx mv_F \approx 9.10^{-31} kg \times 7.10^5 m.s^{-1}$ , et pour de la lumière visible  $\hbar k = \frac{h}{\lambda} \approx \frac{6.10^{-34} J.s}{500.10^{-9} m}$ . On trouve ainsi que :  $\frac{H_{spin}}{H_A} \approx 2.10^{-3}$ , ce qui nous confirme que nous pouvons bien négliger  $H_{spin}$ .

Les états propres de l'hamiltonien B.10 sont des états de Fock du type  $\prod_{\alpha,j} |\alpha\rangle |n_j\rangle$ . La diffusion Raman étant le processus de diffusion inélastique, le champ électromagnétique incident transmettant (processus Stokes) ou cédant (processus anti-Stokes) de l'énergie au système électronique, il peut être décrit comme le passage d'un état  $|I\rangle = |n_I, n_S = 0\rangle |i\rangle$  avec  $n_I$  photons incidents, de polarisation  $\vec{e}_I$  et de fréquence  $\omega_{\vec{\kappa}_I} \equiv \omega_I$ , et aucun photon diffusé ( $n_S=0$ ) et le système électronique dans un état initial  $|i\rangle$ , à un état  $|F\rangle = |n_I - 1, 1\rangle |f\rangle$  possédant un photon diffusé de polarisation  $\vec{e}_S$  et de fréquence  $\omega_S (\neq \omega_I)$  et photon incident en moins. Le nouvel état du système électronique est noté  $|f\rangle$ . Le déplacement Raman vaut alors  $\omega = \omega_I - \omega_S$ .

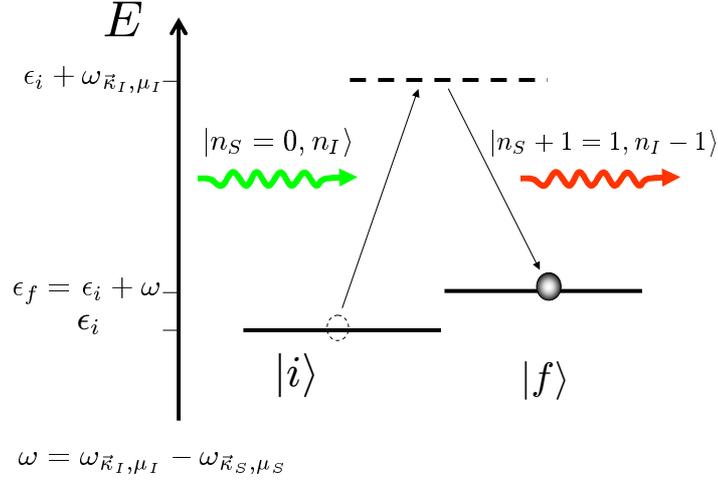


FIG. B.2: représentation schématique du processus stokes de la diffusion Raman.

**Calcul perturbatif de  $M_{F,I}$  :** L'élément de matrice  $M_{F,I}$  qui couple les états  $|I\rangle$  et  $|F\rangle$  du système total est donné par, en traitant  $H_{int}$  au second ordre en perturbation :

$$M_{F,I} = \langle F|H_{AA}|I\rangle + \sum_M \frac{\langle F|H_A|M\rangle \langle M|H_A|I\rangle}{E_I - E_M} \quad (\text{B.30})$$

Le calcul explicite du premier terme donne, en posant  $\vec{q} = \vec{k}_I - \vec{k}_S$  :

$$\langle F|H_{AA}|I\rangle = \frac{\hbar e^2}{2\varepsilon_0 V m} \vec{e}_{\mu_S} \cdot \vec{e}_{\mu_I} \sqrt{\frac{n_I}{\omega_{\vec{k}_S} \omega_{\vec{k}_I}}} \sum_{\alpha, \alpha'} \langle f|c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha'}|i\rangle \mathbf{E}_{\alpha, \alpha'}(\vec{q}) \quad (\text{B.31})$$

Pour calculer le deuxième terme de l'équation B.30, il est utile d'explicitier la nature des états intermédiaires  $|M\rangle$  intervenant dans la sommation. Ces états ne sont en fait que deux, et font intervenir respectivement la destruction du photon incident et la création du photon diffusé ( $|M_I\rangle = |n_I - 1, n_S\rangle|m\rangle$  et  $|M_S\rangle = |n_I, n_S + 1\rangle|m\rangle$ ) :

$$\sum_M \frac{\langle F|H_A|M\rangle \langle M|H_A|I\rangle}{E_I - E_M} = \sum_m \frac{\langle F|H_A|M_I\rangle \langle M_I|H_A|I\rangle}{E_I - E_{M_I}} + \frac{\langle F|H_A|M_S\rangle \langle M_S|H_A|I\rangle}{E_I - E_{M_S}} \quad (\text{B.32})$$

ce qui nous permet d'obtenir :

$$\begin{aligned} \frac{\langle F|H_A|M_I\rangle \langle M_I|H_A|I\rangle}{E_I - E_{M_I}} &= \frac{\hbar e^2}{2\varepsilon_0 V m^2} \sqrt{\frac{n_I}{\omega_{\vec{k}_I} \omega_{\vec{k}_S}}} \vec{e}_{\mu_S} \cdot \vec{e}_{\mu_I} \sum_{\alpha, \alpha', \beta, \beta'} \mathbf{P}_{\alpha, \alpha'}(-\vec{k}_S) \mathbf{P}_{\beta, \beta'}(\vec{k}_I) \\ &\times \frac{\langle f|c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha'}|m\rangle \langle m|c_{\beta}^{\dagger} c_{\beta'}|i\rangle}{\epsilon_i - \epsilon_m + \hbar \omega_{\vec{k}_I}} \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\langle F|H_A|M_S\rangle\langle M_S|H_A|I\rangle}{E_I - E_{M_S}} &= \frac{\hbar e^2}{2\varepsilon_0 V m^2} \sqrt{\frac{n_I}{\omega_{\vec{\kappa}_I}\omega_{\vec{\kappa}_S}}} \vec{e}_{\mu_S} \cdot \vec{e}_{\mu_I} \sum_{\alpha,\alpha',\beta,\beta'} \mathbf{P}_{\alpha,\alpha'}(\vec{\kappa}_I) \mathbf{P}_{\beta,\beta'}(-\vec{\kappa}_S) \\ &\times \frac{\langle f|c_\alpha^\dagger c_{\alpha'}|m\rangle\langle m|c_\beta^\dagger c_{\beta'}|i\rangle}{\epsilon_i - \epsilon_m - \hbar\omega_{\vec{\kappa}_S}} \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

L'expression de  $M_{F,I}$  résultant de la somme des expressions B.31, B.33 et B.34, nous permet finalement de calculer, la section efficace B.9 tant désirée. L'expression que nous pouvons en tirer, bien que très générale, n'est guère symétrique à utiliser. Nous allons maintenant voir qu'il est possible de la mettre sous la forme plus compacte. La méthode que nous allons employer pour le montrer nécessite cependant une hypothèse forte : on ne souhaite pas ici tenir compte d'éventuels états électroniques intermédiaires (les " $|m\rangle$ " des équations B.33 et B.34 ci-dessus) faisant intervenir des excitations à plusieurs particules (ex. modes collectifs). Remarquons toutefois que moyennant quelques nuits de calcul, les résultats que nous allons obtenir se généralisent au cas d'interactions fortes (Shvaika 2005). Ainsi, dans le cas où les états  $|m\rangle$  ne diffèrent des états électroniques initial  $|i\rangle$  et final  $|f\rangle$  que par l'excitation d'une seule particule, on peut facilement mettre  $M_{F,I}$  sous la forme<sup>3</sup> :

$$M_{F,I} = \frac{\hbar e^2}{2\varepsilon_0 V m} \sqrt{\frac{n_I}{\omega_{\vec{\kappa}_S}\omega_{\vec{\kappa}_I}}} \langle f|\tilde{\rho}_\gamma(\vec{q})|i\rangle \quad (\text{B.35})$$

où l'on a posé :

$$\tilde{\rho}_\gamma(\vec{q}) = \sum_{\alpha,\alpha'} \gamma_{\alpha,\alpha'}(\vec{e}_{\mu_S}, \vec{e}_{\mu_I}, \vec{q}) c_\alpha^\dagger c_{\alpha'} \quad (\text{B.36})$$

$$\gamma_{\alpha,\alpha'}(\vec{e}_{\mu_S}, \vec{e}_{\mu_I}, \vec{q}) = \vec{e}_{\mu_S} \cdot \hat{\gamma}_{\alpha,\alpha'}(\vec{q}) \cdot \vec{e}_{\mu_I} \quad (\text{B.37})$$

et

$$\begin{aligned} \hat{\gamma}_{\alpha,\alpha'}(\vec{q}) &= \mathbf{E}_{\alpha,\alpha'}(\vec{q}) + \frac{1}{m} \sum_{\beta} \left\{ \frac{\mathbf{P}_{\alpha,\beta}(-\vec{\kappa}_S) \mathbf{P}_{\beta,\alpha'}(\vec{\kappa}_I)}{\epsilon_{\alpha'} - \epsilon_\beta + \hbar\omega_{\vec{\kappa}_I}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mathbf{P}_{\beta,\alpha'}(\vec{\kappa}_I) \mathbf{P}_{\alpha,\beta}(-\vec{\kappa}_S)}{\epsilon_{\alpha'} - \epsilon_\beta - \hbar\omega_{\vec{\kappa}_S}} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

La quantité  $\gamma_{\alpha,\alpha'}(\vec{e}_{\mu_S}, \vec{e}_{\mu_I})$  ne dépend que des polarisations des champs électriques incidents et diffusés, ainsi que du moment  $\vec{q} = \vec{\kappa}_I - \vec{\kappa}_S$  transféré par la lumière au système et est appelée *vertex Raman*. Il s'exprime sous la forme de la contraction par

<sup>3</sup>On utilise pour cela les relations  $\epsilon_m = \epsilon_i - \epsilon_{\alpha'} + \epsilon_\alpha = \epsilon_i - \epsilon_{\beta'} + \epsilon_\beta$ , la relation de fermeture  $\sum_m = |m\rangle\langle m|$ , un soupçon d'algèbre de commutateurs, pour, toujours dans l'hypothèse où les états intermédiaires ne diffèrent des états  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$  d'une simple excitation électronique, transformer les termes contenant 4 opérateurs fermioniques, en termes n'en contenant plus que 2, et finalement une réorganisation triviale des indices de sommation

les champs électriques  $\vec{e}_{\mu_S}$  et  $\vec{e}_{\mu_I}$ ) d'un tenseur Raman  $\hat{\gamma}_{\alpha,\alpha'}$ . Nous verrons l'importance de ces quantités un peu plus loin.

Avec  $M_{F,I}$  sous la forme B.35 et sachant que  $E_F = \epsilon_f + \hbar\omega_S$  et  $E_I = \epsilon_i + \hbar\omega_I$ , nous pouvons expliciter  $\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega}$  :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega} = r_0^2 \frac{\omega_{\vec{k}_S}}{\omega_{\vec{k}_I}} \left\langle \sum_f |\langle f | \tilde{\rho}_\gamma^\dagger(\vec{q}) | i \rangle|^2 \delta(\underbrace{\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\omega}_{E_F - E_I}) \right\rangle \quad (\text{B.39})$$

on a introduit ici le rayon "classique de l'électron"  $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$ . Pour finir, on utilise la relation de fermeture  $\sum_f |f\rangle\langle f| = 1$ , une forme intégrale de la fonction  $\delta$  de Dirac :

$$\delta(\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\omega) = \frac{1}{\hbar} \int dt e^{i\omega t} e^{\frac{\epsilon_i - \epsilon_f}{\hbar}} \quad (\text{B.40})$$

et la définition de la dépendance temporelle d'un opérateur en mécanique quantique :  $O(t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}} O e^{-\frac{iHt}{\hbar}}$ . On arrive alors à :

$$\boxed{\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega} = \frac{r_0^2 \omega_{\vec{k}_S}}{\hbar \omega_{\vec{k}_I}} \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}_\gamma(-\vec{q}, t) \tilde{\rho}_\gamma(\vec{q}, 0) \rangle} \quad (\text{B.41})$$

## B.2 Application aux solides cristallins : Vertex et susceptibilité Raman

Nous avons jusqu'à présent mené ce calcul dans un cadre très général, et pour comprendre la physique cachée derrière l'expression du vertex Raman dérivée ci-dessus et la fonction  $\tilde{\rho}_{\vec{q}}$ , il nous faut nous placer dans un contexte plus précis. Dans le cas usuel en physique de la matière condensée, où les indices  $\alpha, \alpha', \beta, \dots$  renvoient explicitement à un nombre quantique de moment (entre autres), nous allons voir que la fonction  $\tilde{\rho}_{\vec{q}}$  correspond à un opérateur "effectif" de densité électronique, la section efficace efficace différentielle dérivée ci-dessus s'identifiant ainsi à une fonction de corrélation de cette densité effective.

### B.2.1 Susceptibilité Raman

Considérons le cas d'un solide possédant une structure cristalline : les états électroniques sont décrits par les fonctions d'onde de Bloch, et les nombres quantiques pertinents sont le moment  $\vec{k}$  et l'indice de bande (nous omettrons ici les indices de spin). Pour simplifier la discussion, nous n'allons considérer ici que le cas où ce solide ne possède qu'une bande croisant le niveau de Fermi, que nous indexerons  $n$ . Pour des déplacements Raman suffisamment faibles, on peut considérer que la diffusion se fait alors entre un état  $|\vec{k}, n\rangle$  et un état  $|\vec{k} + \vec{q}, n\rangle$  appartenant à la même bande (les états intermédiaires  $|i\rangle$  peuvent faire intervenir des états appartenant à d'autres bandes.).

On a alors

$$M_{F,I} = \frac{\hbar e^2}{2\varepsilon_0 V m} \sqrt{\frac{n_I}{\omega_{\vec{\kappa}_S} \omega_{\vec{\kappa}_I}}} \sum_{\vec{k}} \langle f | \underbrace{\gamma_{\vec{k}}(\vec{e}_{\mu_S}, \vec{e}_{\mu_I}, \vec{q}) c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}}}_{\tilde{\rho}_\gamma(\vec{q})} | i \rangle \quad (\text{B.42})$$

Le vertex Raman  $\gamma_{\vec{k}}(\vec{e}_{\mu_S}, \vec{e}_{\mu_I}, \vec{q})$  "module" ainsi l'opérateur densité électronique usuel  $\rho(\vec{q}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}}$ , et vaut :

$$\begin{aligned} \gamma_{\vec{k}}(\vec{e}_{\mu_S}, \vec{e}_{\mu_I}, \vec{q}) &= \langle \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | k \rangle + \frac{1}{m} \sum_l \left\{ \frac{\langle \vec{k} + \vec{q}, n | \vec{p} e^{-i\vec{\kappa}_S\cdot\vec{r}} | \vec{k} + \vec{\kappa}_I, l \rangle \langle \vec{k} + \vec{\kappa}_I, l | \vec{p} e^{i\vec{\kappa}_I\cdot\vec{r}} | \vec{k}, n \rangle}{\epsilon_l(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) + \hbar\omega_{\vec{\kappa}_I}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\langle \vec{k} + \vec{q}, n | \vec{p} e^{i\vec{\kappa}_I\cdot\vec{r}} | \vec{k} - \vec{\kappa}_S, l \rangle \langle \vec{k} - \vec{\kappa}_S, l | \vec{p} e^{-i\vec{\kappa}_S\cdot\vec{r}} | \vec{k}, n \rangle}{\epsilon_l(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) - \hbar\omega_{\vec{\kappa}_S}} \right\} \quad (\text{B.43}) \end{aligned}$$

La section efficace différentielle peut ainsi s'exprimer en fonction de la fonction de corrélation "densité effective-densité effective" :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = r_0^2 \frac{\omega_{\vec{\kappa}_S}}{\omega_{\vec{\kappa}_I}} \tilde{S}(\vec{q}, \omega) \quad (\text{B.44})$$

où :

$$\boxed{\tilde{S}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}_\gamma(-\vec{q}, t) \tilde{\rho}_\gamma(\vec{q}, 0) \rangle} \quad (\text{B.45})$$

Nous voyons ainsi que la diffusion Raman électronique est une sonde des fluctuations de cette densité effective de charges (dynamique de charges). Nous verrons plus loin que cette fonction de corrélation, et donc la section efficace, ou de manière équivalente, l'intensité Raman mesurée, peuvent être simplement reliées à une fonction de réponse Raman, qui peut se calculer à l'aide du formalisme des fonctions de Green. Avant d'aborder ce point, il convient de détailler les éléments physiques contenus dans le vertex Raman et la "densité effective", qui donnent toute sa puissance à la technique de diffusion Raman électronique.

## B.2.2 Vertex Raman

Nous avons vu que le facteur modulant la densité électronique dans la fonction de réponse Raman, le vertex Raman, dépendait fortement de la polarisation des photons incidents  $\vec{e}_I$  et diffusés  $\vec{e}_S$ . Physiquement, lors d'une expérience de diffusion Raman, les fluctuations de densité sondées ont une symétrie qui leur est imposée par les directions de polarisation des champs électriques incidents et diffusés qui les sondent (on parle de règles de sélection).

**Approximation de la masse effective** On remarque que l'expression B.44 du vertex Raman dans le cas d'électrons de Bloch, est très similiaire à celle du tenseur de masse effective (voir par exemple l'appendice E du Ashcroft et Mermin) :

$$\frac{\partial^2 \epsilon_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{\hbar^2}{m} (\delta_{ij} + \frac{1}{m} \sum_{l \neq n} \frac{\langle \vec{k}, n | \vec{p} | \vec{k}, l \rangle \langle \vec{k}, l | \vec{p} | \vec{k}, n \rangle + \langle \vec{k}, n | \vec{p} | \vec{k}, l \rangle \langle \vec{k}, l | \vec{p} | \vec{k}, n \rangle}{\epsilon_n(\vec{k}) - \epsilon_l(\vec{k})})$$

On voit en fait que dans la limite où le vecteur d'onde  $\vec{q}$  transféré par le champ électromagnétique au système électronique tend vers 0<sup>4</sup> d'une part, et lorsque les énergies des ondes incidente et diffusée sont très petite devant les énergies de transition interbande  $\epsilon_n(\vec{k}) - \epsilon_l(\vec{k})$ , on obtient :

$$\gamma_{\vec{k}}(\vec{e}_I, \vec{e}_S) = \frac{m}{\hbar^2} \sum_{i,j} \vec{e}_S^i \frac{\partial^2 \epsilon_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \vec{e}_I^j \quad (\text{B.46})$$

Cette approximation permet de faire intervenir explicitement la structure de bande dans l'expression du vertex, mais n'est valable strictement, comme nous l'avons vu, que loin de toute "résonance" (on parle de résonance lorsque l'énergie de la raie laser incidente coïncide avec l'énergie d'une transition interbande.), ce qui est *a priori* difficilement justifiable pour les cuprates. Cette approximation permet cependant de retrouver qualitativement les résultats obtenus par l'approche que nous allons maintenant décrire, plus rigoureuse, basée sur une analyse des symétries du cristal étudié.

**Polarisations et Symétrie** De manière générale, dans la limite où le vecteur d'onde transféré  $\vec{q}$  tend vers 0, on montre qu'il est possible de décomposer l'élément de matrice  $M_{F,I}$  sur une base de fonctions du groupe ponctuel irréductible du cristal étudié (ex. fonction harmoniques de la surface de Fermi ou de la zone de Brillouin) :

$$M_{F,I} = \sum_{\mu} M_{\mu} \Phi_{\mu}$$

Le jeu de polarisations ( $\vec{e}_I, \vec{e}_S$ ) choisit permet de sélectionner un ou plusieurs des opérateurs projetés  $M_{\mu}$ , et la symétrie des fonctions  $\Phi_{\mu}$  confère à la diffusion Raman électronique une sélectivité dans l'espace des phases. A titre d'exemple, les cuprates supraconducteurs ont une structure essentiellement tétragonale (avec parfois, une légère distortion orthorhombique liée aux mécanismes de dopage, comme dans YBCO ou LSCO), qui appartient au groupe ponctuel  $D_{4h}$ . La décomposition de  $M_{F,I}$  correspondante se fait sur les symétries  $A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}$  et  $E_g$  (Devereaux et Hackl 2006). Nous avons indiqué pour chacune d'entre elles, les orientations des polarisations  $\vec{e}_I$  et  $\vec{e}_S$  (x, y et z représentent les axes cristallographiques) :

<sup>4</sup>ce qui sera essentiellement le cas,  $\vec{q}$  étant généralement négligeable devant les vecteurs d'ondes caractéristiques des systèmes étudiés (taille de la zone de Brillouin, ou  $\vec{k}_F$ )

$$\begin{aligned}
M_{F,I} &= \frac{1}{2}M_{A_{1g}^{(1)}} && (e_i^x e_s^x + e_i^y e_s^y) \\
&+ \frac{1}{2}M_{A_{1g}^{(2)}} && (e_i^z e_s^z) \\
&+ \frac{1}{2}M_{B_{1g}} && (e_i^x e_s^x - e_i^y e_s^y) \\
&+ \frac{1}{2}M_{B_{2g}} && (e_i^x e_s^y - e_i^y e_s^x) \\
&+ \frac{1}{2}M_{A_{2g}} && (e_i^x e_s^y - e_i^y e_s^x) \\
&+ \frac{1}{2}M_{E_g^{(1)}} && (e_i^x e_s^z - e_i^z e_s^x) \\
&+ \frac{1}{2}M_{E_g^{(2)}} && (e_i^y e_s^z - e_i^z e_s^y)
\end{aligned} \tag{B.47}$$

Le tableau B.3, issu de la revue de Devereaux et Hackl (2006) liste, les combinaisons de symétries accessibles grâce aux jeux de polarisations linéaires et circulaires dont nous disposons usuellement lors d'une expérience de diffusion Raman.

Geometrie	$\vec{e}_i$	$\vec{e}_s$	$\chi''$	Harmoniques de la zone de Brillouin $\Phi_\mu$
$xx, yy$	$\hat{x}, \hat{y}$	$\hat{x}, \hat{y}$	$\chi''_{A_{1g}} + \chi''_{B_{1g}}$	$\frac{1}{2}[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \pm \frac{1}{2}[\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]$
$x'x'$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y})$	$\chi''_{A_{1g}} + \chi''_{B_{2g}}$	$\frac{1}{2}[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] + \sin(k_x a)\sin(k_y a)$
$x'y'$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - \hat{y})$	$\chi''_{B_{1g}} + \chi''_{A_{2g}}$	$\frac{1}{2}[\cos(k_x a) - \cos(k_y a)][1 + \sin(k_x a)\sin(k_y a)]$
$xy$	$\hat{x}$	$\hat{y}$	$\chi''_{B_{2g}} + \chi''_{A_{2g}}$	$\sin(k_x a)\sin(k_y a)\{1 + \frac{1}{2}[\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]\}$
$LR$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{y})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{y})$	$\chi''_{B_{1g}} + \chi''_{B_{2g}}$	$\frac{1}{2}[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] + \sin(k_x a)\sin(k_y a)$
$LL$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{y})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{y})$	$\chi''_{A_{1g}} + \chi''_{A_{2g}}$	$\frac{1}{2}\{\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]\sin(k_x a)\sin(k_y a)\}$
$x, z$	$\hat{x}$	$\hat{z}$	$\chi''_{E_{1g}}$	$\sin(k_x a)\sin(k_z c)$
$y, z$	$\hat{y}$	$\hat{z}$	$\chi''_{E_{1g}}$	$\sin(k_y a)\sin(k_z c)$
$z, z$	$\hat{z}$	$\hat{z}$	$\chi''_{A_{1g}^{(2)}}$	$\cos(k_z c)$

**FIG. B.3:** Fonctions de réponse Raman mesurées sur un crystal de groupe ponctuel  $D_{4h}$  en fonction du choix de l'orientation des polarisations incidentes et diffusées. Les notations  $\hat{x}$  et  $\hat{y}$  se réfèrent aux directions des axes des plans  $\text{CuO}_2$  des cuprates,  $\hat{x}'$  et  $\hat{y}'$  à celles à  $45^\circ$  de ces mêmes axes. L et R correspondent aux polarisations circulaires gauche et droite respectivement (Dans la convention utilisée ici, L correspond à une hélicité positive).

En combinant différents choix de polarisation, il est ainsi possible de sélectionner la zone de l'espace des phases dans laquelle on sonde la dynamique des charges. Dans ce travail, nous nous sommes essentiellement intéressé aux symétries  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{1g}$ .

### B.2.3 Fonction de réponse Raman

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, il est toujours possible de relier les fluctuations, à l'équilibre thermodynamique, à la partie imaginaire d'une fonction de réponse (ou susceptibilité (Rickayzen 1980))  $\chi''_{\gamma\gamma}(\vec{q}, \omega)$ , ici la *fonction de réponse Raman*, via le théorème de fluctuation-dissipation. Cette fonction décrit la dissipation dans le système électronique sous l'action du champ électromagnétique.

$$\boxed{\chi''_{\gamma\gamma}(\vec{q}, \omega) = \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{1 + n(\omega, T)} \tilde{S}(\vec{q}, \omega)} \quad (\text{B.48})$$

$n(\omega, T) = (e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^{-1}$  étant le facteur de Bose.

$\chi''_{\gamma\gamma}$  est ainsi directement proportionnelle à l'intensité Raman, que nous mesurons lors d'une expérience.

Dans l'annexe C, nous présentons le détail du calcul explicite de cette fonction de réponse dont les résultats sont présentés à la section 2.2.



# Annexe C

## Calcul explicite de quelques susceptibilités Raman

Nous dérivons dans cette annexe les fonctions de réponse Raman, dans le cas de métaux et de supraconducteurs, effectués à l'aide du formalisme des fonctions de Green. Le résultat des prolongations analytiques qui donne la forme des fonctions de réponse en fonction des fréquences réelles est donné dans la partie 2.2 de ce mémoire.

### C.1 Quelques rappels sur les fonctions de Green

Pour un système invariant par translation dans le temps et dans l'espace, on décrit usuellement, à température finie, la propagation des particules par une fonction de Green dépendant du moment  $\vec{k}$  de la particules et d'un temps imaginaire<sup>1</sup>  $t = -i\tau$ , et sa transformée de Fourier temporelle, fonction des fréquences de Matsubara  $i\omega_n$  :

$$G(\vec{k}, \tau) = -Z^{-1} Tr[e^{-\frac{H}{k_B T}} T_\tau c_{\vec{k}}(\tau) c_{\vec{k}}^\dagger(0)] \quad (\text{C.1})$$

$$= \langle T_\tau c_{\vec{k}}(\tau) c_{\vec{k}}^\dagger(0) \rangle \quad (\text{C.2})$$

où l'on décrit l'évolution temporelle des opérateurs comme  $O(\tau) = e^{\frac{H\tau}{\hbar}} O e^{-\frac{H\tau}{\hbar}}$ .  $Z$  désigne la fonction de partition, et

$$\mathcal{G}(\vec{k}, i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} G(\vec{k}, \tau) \quad (\text{C.3})$$

---

<sup>1</sup>le fait de travailler avec des temps et des fréquences complexes à température finie est un artifice mathématique permettant de ramener tous les pôles des fonctions de Green sur l'axe réel.

Les fréquences de Matsubara sont définies par :

$$\omega_m = \frac{(2m+1)\pi}{\beta} \quad (\text{C.4})$$

pour des fermions, et

$$\Omega_n = \frac{(2n)\pi}{\beta} \quad (\text{C.5})$$

pour des bosons (par convention nous désignerons dans ce qui suit les fréquences bosoniques par des  $\Omega$  et les fréquences fermioniques par des  $\omega$ ).

## C.2 Etat métallique

### C.2.1 Expression de la fonction de réponse Raman

L'expression générique de la fonction de réponse Raman en fréquences imaginaires est donnée par (Devereaux et Hackl 2006) :

$$\chi_{\gamma\gamma}(\vec{q}, i\Omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\Omega_n\tau} \left\langle T_t [\tilde{\rho}_\gamma(\vec{q}, \tau), \tilde{\rho}_\gamma(\vec{q}, 0)] \right\rangle \quad (\text{C.6})$$

En développant cette expression à l'aide de la formulation utilisée à l'équation B.42 de la densité effective, puis en réorganisant l'ensemble des fonctions  $c$  et  $c^\dagger$  dans la valeur moyenne ci-dessus à l'aide du théorème de Wick (qui permet d'éliminer les valeurs moyennes du type  $\langle cc \rangle$  et  $\langle c^\dagger c^\dagger \rangle$ , nulles dans un état métallique normal), on montre que :

$$\chi_{\gamma\gamma,0}(\vec{q}, i\Omega_n) = \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{k}, \omega_m} |\gamma_{\vec{k}}|^2 \mathcal{G}(\vec{k} + \vec{q}, i\Omega_n + i\omega_m) \mathcal{G}(\vec{k}, i\Omega_n) \quad (\text{C.7})$$

### C.2.2 Cas du gaz d'électrons

La forme générale d'une fonction de Green pour des électrons sans interaction est donnée par :

$$\mathcal{G}_0(\vec{k}, i\omega_n) = \frac{1}{\hbar(i\omega_n) - \xi_{\vec{k}}} \quad (\text{C.8})$$

Dans cette équation,  $\xi_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k}} - \mu$ , ou  $\mu$  est le potentiel chimique. La prise en compte des interactions se fait via la self-energie  $\Sigma(\vec{k}, i\omega_n)$ , dont l'expression dépend du détail de ces interactions, et qui doit généralement se calculer de manière self consistante. On la définit de la manière suivante :

$$\mathcal{G}(\vec{k}, i\omega_n)^{-1} = \mathcal{G}_0(\vec{k}, i\omega_n)^{-1} - \Sigma(\vec{k}, i\omega_n) \quad (\text{C.9})$$

La fonction de Green qui correspond à la propagation physique d'une particule (appelée "fonction de Green retardée") s'obtient en effectuant un prolongement analytique  $i\Omega_n \rightarrow \omega + i0^+$  de la fonction précédente. Dans ce cadre, on définit la surface de Fermi comme l'ensemble des moments  $\vec{k} = \vec{k}_F$  qui annulent le dénominateur de la fonction de Green à fréquence nulle, et vérifient ainsi l'équation :  $\xi_{\vec{k}_F} - \Sigma(\vec{k}_F, 0) = 0$

Dans le cas où le gaz d'électrons est libre (ou d'une bande métallique de faible densité électronique), les fonctions de Green ont la forme C.8. En utilisant la formule de Poisson

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} g(m) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{2i\pi lx}$$

ainsi que le théorème des résidus pour effectuer la sommation sur les fréquences de Matsubara, on arrive à :

$$\chi_{\gamma\gamma}^0(\vec{q}, i\Omega_n) = \sum_{\vec{k}} |\gamma_{\vec{k}}|^2 \frac{f(\xi_{\vec{k}}) - f(\xi_{\vec{k}+\vec{q}})}{\xi_{\vec{k}} - \xi_{\vec{k}+\vec{q}} + i\hbar\Omega_n} \quad (\text{C.10})$$

où  $f$  est la fonction de Fermi-dirac. Après prolongement analytique, on arrive à l'équation 2.6.

### C.2.3 Effet d'impuretés

L'extension de ce problème en présence d'impuretés a été traité aussi bien à  $\vec{q}$  fini (Fal'kovskii 1989) que dans la limite sale à  $\vec{q} \rightarrow 0$  (Zawadowski et Cardona 1990). La prise en compte de la diffusion de électrons par les impuretés se fait en considérant un Hamiltonien très général de diffusion par un potentiel, de la forme (nous négligeons ici les possibilités pour que le spin de l'électron se retourne lors de la diffusion) :

$$H_{imp} = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}, \vec{k}'} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} \quad (\text{C.11})$$

Lorsqu'un tel terme est introduit dans l'hamiltonien décrivant les électrons du métal, ce dernier n'est plus diagonal en  $\vec{k}$  : ce n'est plus un nombre quantique exact, enfin tout du moins sur une échelle de temps trop longue. On voit ici arriver le concept de "durée de vie"  $\tau$  de l'électron, c'est à dire le temps durant lequel un électron garde un moment  $\vec{k}$  bien défini, et qui correspond essentiellement au temps moyen entre deux collisions de cet électron avec des impuretés (*cf* l'archi classique modèle de Drude.). Dans l'approximation d'un potentiel diffuseur isotrope, à laquelle s'ajoute l'approximation de Born, ou l'on néglige les diffusions multiples d'un électron sur une impureté (ce qui est justifié lorsque l'énergie d'un électron au niveau de Fermi est faible devant le potentiel diffuseur), la self-energy prend la forme (voir par exemple Rickayzen (1980) ou Mineev et Samokhin (1999)) :

$$\Sigma(\omega_n) = -\frac{i\hbar}{2\tau} \text{sign}(\omega_n) \quad (\text{C.12})$$

L'inclusion de ce terme dans l'expression de la réponse Raman correspond à une renormalisation des fréquences de Matsubara :  $i\tilde{\omega}_n = i\omega_n - \Sigma(\omega_n)$ , qui conduit à la forme Lorentzienne suivante de la réponse (voir aussi la figure 2.4-b) :

### C.3 Etat Supraconducteur

Pour décrire l'état supraconducteur à l'aide de fonctions de Green, la fonction  $G(\vec{k}, \tau) = \langle T_\tau c_{\vec{k},\uparrow}(\tau) c_{\vec{k},\uparrow}^\dagger \rangle$  n'est malheureusement plus suffisante. En effet, nous avons précédemment utilisé le théorème de Wick pour obtenir l'expression de la fonction de réponse Raman, en remarquant que les valeurs moyennes du type  $\langle cc \rangle$  et  $\langle c^\dagger c^\dagger \rangle$  étaient nulles. Ce n'est plus vrai dans l'état fondamental du supraconducteur, dans lequel se sont formées des paires de Cooper. Il est ainsi nécessaire d'introduire de nouvelles fonctions de Green dites "anormales"  $F(\vec{k}, \tau) = \langle T_\tau c_{-\vec{k},\downarrow}(\tau) c_{\vec{k},\uparrow} \rangle$  et  $F(\vec{k}, \tau) = \langle T_\tau c_{\vec{k},\uparrow}^\dagger(\tau) c_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger \rangle$ . Une manière élégante de traiter le problème de la supraconductivité à base de fonctions de Green, a été introduite dans les années 1960 par Y. Nambu, initialement pour obtenir une formulation invariante de jauge de la théorie BCS (Nambu 1960). Il permet d'avoir recourt à une fonction de Green unique, qui prend alors la forme d'une matrice  $2 \times 2$ , plutôt qu'aux fonctions de Green normales et anormales. Une manière d'obtenir l'expression de cette fonction de Green consiste à reformuler de manière judicieuse (à l'aide de "spineurs") les équations du mouvement pour les opérateurs  $c$  et  $c^\dagger$ . Un développement complet de la méthode est présenté dans le livre de Rickayzen (1980). Nous admettrons ici, que l'expression de cette fonction de Green matricielle décrivant un supraconducteur à température finie est donnée par :

$$\hat{\mathcal{G}}(\vec{k}, \tau) = - \begin{pmatrix} \langle T_\tau c_{\vec{k},\uparrow}(\tau) c_{\vec{k},\uparrow}^\dagger \rangle & \langle T_\tau c_{\vec{k},\uparrow}(\tau) c_{-\vec{k},\downarrow} \rangle \\ \langle T_\tau c_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger(\tau) c_{\vec{k},\uparrow}^\dagger \rangle & \langle T_\tau c_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger(\tau) c_{-\vec{k},\downarrow} \rangle \end{pmatrix} \quad (\text{C.13})$$

ce qui donne, dans l'espace des fréquences complexes :

$$\hat{\mathcal{G}}(\vec{k}, i\omega_n) = \frac{i\hbar\omega_n \hat{\tau}_0 + \xi_{\vec{k}} \hat{\tau}_3 + \Delta_{\vec{k}} \hat{\tau}_1}{(i\hbar\omega_n)^2 - \xi_{\vec{k}}^2 - \Delta_{\vec{k}}^2} \quad (\text{C.14})$$

où  $\Delta_{\vec{k}}$  représente le gap supraconducteur. Les  $\hat{\tau}_i$  sont les matrices de Pauli :

$$\hat{\tau}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{\tau}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\tau}_2 = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\tau}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

L'expression de la fonction de réponse Raman non-écrantée peut alors se généraliser à la phase supraconductrice, et, en négligeant les corrections de vertex, on obtient (Devereaux 1994) :

$$\begin{aligned} \chi_{\gamma\gamma}^0(\vec{q}, i\Omega_n) &= -\frac{1}{k_B T} \sum_{\vec{k}, i\omega_m} \text{Tr} \left\{ \gamma_{\vec{k}} \hat{\tau}_3 \hat{\mathcal{G}}(\vec{k} + \vec{q}, i\omega_m + i\Omega_n) \right. \\ &\quad \left. \times \gamma_{\vec{k}} \hat{\tau}_3 \hat{\mathcal{G}}(\vec{k}, i\omega_m) \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

Notons que dans les expressions précédentes nous avons négligé tout types d'interactions (interaction électron-phonon, diffusion par des impuretés etc...). La prise en compte de ces interactions revient à utiliser des quantités  $\Delta_{\vec{k}}$ ,  $\xi_{\vec{k}}$  et  $\omega_n$  renormalisées par une matrice de self-energy  $\hat{\Sigma}(i\tilde{\omega}_n) = \hat{\tau}_i \Sigma_i(i\tilde{\omega}_n)$  dans l'équation C.15, dont l'expression dépend du détail des interactions considérées.

Pour évaluer l'expression C.15, il "suffit" de réaliser les produits de matrices, d'en sommer la trace sur les fréquences de Matsubara fermioniques internes à l'aide de la formule de Poisson. On obtient l'expression sympathique ci-dessous :

$$\begin{aligned} \chi_{\gamma\gamma}^0(\vec{q}, i\Omega_n) &= \sum_{\vec{k}} |\gamma_{\vec{k}}|^2 \times \left\{ \right. \\ &\quad \left( 1 + \frac{\xi_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}+\vec{q}} - \Delta_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}+\vec{q}}}{E_{\vec{k}} E_{\vec{k}+\vec{q}}} \right) [f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}+\vec{q}})] \frac{2(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{q}})}{(i\hbar\Omega_n)^2 - (E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{q}})^2} \\ &\quad \left. - \left( 1 - \frac{\xi_{\vec{k}} \xi_{\vec{k}+\vec{q}} - \Delta_{\vec{k}} \Delta_{\vec{k}+\vec{q}}}{E_{\vec{k}} E_{\vec{k}+\vec{q}}} \right) [1 - f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}+\vec{q}})] \frac{2(E_{\vec{k}} + E_{\vec{k}+\vec{q}})}{(i\hbar\Omega_n)^2 - (E_{\vec{k}} + E_{\vec{k}+\vec{q}})^2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

où l'on a posé  $E_{\vec{k}} = \sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2}$ .

Peut-on comme dans le cas métallique, se contenter de la limite ou  $\vec{q} \rightarrow 0$ . Ce point est discuté de manière générale dans l'article de Klein et Dierker (1984). Ces auteurs concluent qu'une telle approximation est valable dans la limite d'une part si  $\xi \lesssim \delta$  et d'autre part si  $|\vec{q}| \lesssim \delta^{-1}$ , où  $\xi$  est la longueur de cohérence et  $\delta$  la profondeur de pénétration. Ainsi, si dans le cas d'un supraconducteur conventionnel, cette limite n'est pas justifiée, elle le devient dans le cas des cuprates. En effet, dans ces composés la longueur de cohérence est très faible (typiquement 15 Å, voir par exemple Deutscher (1995)) et la longueur de pénétration nettement plus importante (typiquement 1000 Å), ce qui valide la première condition. En travaillant avec une lumière incidente d'énergie  $\sim 2eV$ , on voit que le moment  $|\vec{q}|$  qu'on peut transmettre au système vaut au plus de l'ordre de  $10^7 m^{-1}$ , ce qui valide la seconde condition. Nous allons donc finalement encore pouvoir ne considerer que la limite  $\vec{q} \rightarrow 0$  dans le calcul de la réponse Raman, ce qui va simplifier considérablement l'expression C.16. On obtient finalement :

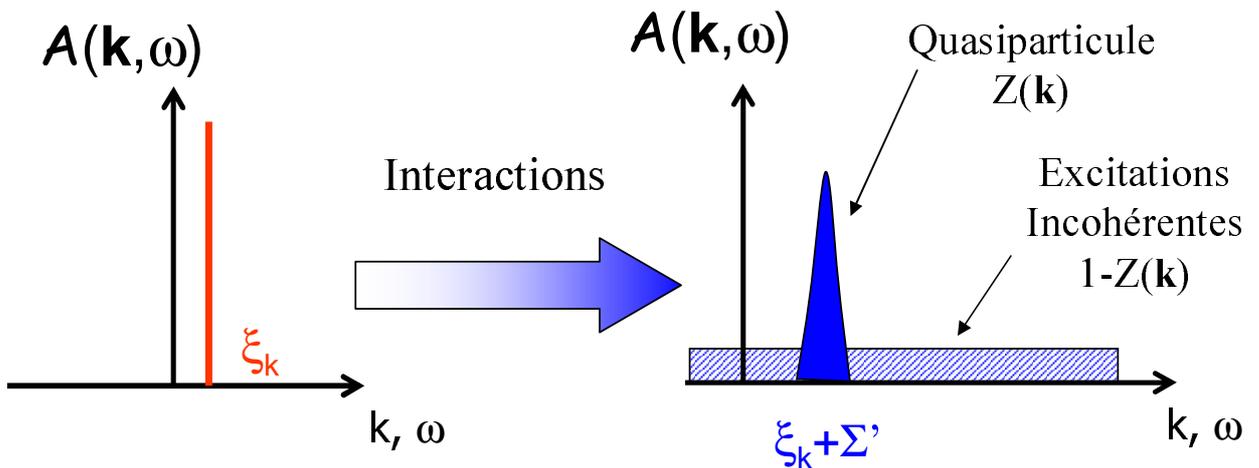
$$\chi_{\gamma\gamma}^0(\vec{q} = 0, i\Omega_n) = \sum_{\vec{k}} \frac{8\Delta_{\vec{k}}^2 \gamma_{\vec{k}}^2}{4E_{\vec{k}}^2 - (i\hbar\Omega_n)^2} \times \frac{\tanh\left(\frac{E_{\vec{k}}}{2k_B T}\right)}{E_{\vec{k}}} \quad (\text{C.17})$$



## Annexe D

### Dérivation de l'équation 5.2

L'essence même de la théorie du liquide de Fermi est que l'on peut décrire le spectre des excitations d'un ensemble de particules en forte interaction par le même jeu de nombres quantiques que celui avec lequel on décrit le spectre des excitations des particules sans interactions. Ceci n'est cependant valable que pour les excitations suffisamment proches du niveau de Fermi (excitations de basse énergie), qui voient l'ensemble des grandeurs physiques (énergie, masse effective, temps de vie...) les décrivant, renormalisées par rapport à celles du système sans interaction : on parle de quasiparticules. Ces quasiparticules ne sont pas les seules excitations du liquide de Fermi, et sont accompagnées d'un ensemble de processus incohérents à plus haute énergie : le poids spectral des quasiparticules dans le spectre des excitations élémentaires d'un liquide de Fermi est donc systématiquement inférieur à 1, et noté  $Z$  (voir le schéma D ci-dessous).



Les fonctions de Green décrivant la propagation d'une particule dans un liquide de Fermi sont donc formées d'une partie cohérente, de poids spectral  $Z$ , et d'une partie incohérente, de poids spectral  $1-Z$ .

Les interactions entre les excitations élémentaires du liquide de Fermi et un champ extérieur sont également renormalisées par rapport au cas sans interaction, ce sont les

corrections de vertex. Ainsi, l'expression générale d'une fonction de réponse, aussi appelée fonction d'autocorrélation, dans un liquide de Fermi superfluide peut s'exprimer sous la forme de la somme de diagrammes de Feynman ci-dessous Leggett (1965) :

$$\chi(i\omega) = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3}$$

$$\text{diagram 3} = \text{diagram 4} + \text{diagram 5}$$

chaque ligne représente la propagation d'une paire de Cooper, formée de 2 quasiparticules de moments et spins opposés : il ne s'agit ni plus ni moins que des fonctions de Green BCS classiques, que multiplie le poids spectral  $Z$  des quasiparticules. Les éléments grisés dans ces diagrammes contiennent tous les termes liés à la renormalisation des interactions entre les quasiparticules et un champ extérieur. Dans le cas de la diffusion Raman, c'est le vertex Raman qui décrit initialement l'interaction entre les particules sans interactions et les champs électriques incidents et diffusés qui, dans le cas où la lumière est diffusée par les quasiparticules, qui est renormalisé par l'ensemble des processus incohérents (mais reste réel). La forme exacte de cette renormalisation n'est pas connue, mais nous l'exprimerons sous la forme d'une fonction phénoménologique purement réelle,  $\Lambda$ .

Lors d'une expérience de diffusion Raman, c'est la partie imaginaire de la fonction  $\chi(\omega)$  que nous mesurons. Le premier terme de l'expression D étant purement réel, il n'y contribue pas. D'autre part, la contribution de chaque ligne de quasiparticule est linéaire en  $\omega$  et en  $T$  : à suffisamment basse température, en ce qui concerne la partie basse énergie de la réponse Raman, seul le second terme de D contribue : les termes d'ordres supérieurs, deviennent négligeables (ils peuvent cependant introduire des modes collectifs qui ne sont pas pris en compte ici). Finalement, l'expression de la réponse Raman d'un liquide de Fermi superfluide en interaction est très similaire à celle du cas sans interaction, à ceci prêt qu'elle contient un facteur  $Z^2$  provenant de la renormalisation des fonctions de Green qui décrivent maintenant des paires de quasiparticules, et un facteur  $\Lambda^2$  qui provient lui de la renormalisation des vertex Raman par les processus d'excitations à plus haute énergie (excitations incohérentes non-quasiparticules).

# Références Bibliographiques

- A**abrikosov, A. A., Fundamentals of the Theory of Metals, North Holland, Amsterdam (1989).
- Abrikosov A. A. et Fal'kovskii L. A., Raman Scattering of light in superconductors, *Sov. Phys. Journ. Exp. Theor. Phys.* **13**, 179 (1961).
- Aeppli, G. *et al.*, Nearly Singular Magnetic Fluctuations in the Normal State of a High- $T_c$  Cuprate Superconductor, *Science* **278**, 1432 (1997).
- Alloul, H. *et al.*,  $^{89}\text{Y}$  NMR evidence for a Fermi liquid behavior in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1700 (1989).
- Alloul, H. *et al.*, Correlations between Magnetic and Superconducting Properties of Zn-Substituted  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3140 (1991).
- Altendorf, E. *et al.*, Temperature dependences of the 340-, 440-, and 500-  $\text{cm}^{-1}$  Raman modes of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  for  $6.7 < y < 7.0$ , *Phys. Rev. B* **47**, 8140 (1993).
- Andersen, O. K. *et al.*, LDA energy bands, low-energy hamiltonians,  $t'$ ,  $t''$ ,  $t_{\perp}(\mathbf{k})$ , and  $J_{\perp}$ , *Journ. Phys. Chem. Solids* **56**, 1573 (1995).
- Andersen, N. H. *et al.*, Superstructure formation and the structural phase diagram of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , *Physica C* **317**, 259 (1999).
- Andersen, B. et Hirshfeld, P., Renormalization of thermal conductivity of disordered  $d$ -wave superconductors by impurity-induced local moments, condmat 0607682.
- Anderson, P. W., New Approach to the Theory of Superexchange Interactions, *Physical Review* **115**, 2 (1959).
- Anderson, P. W., The Resonating Valence Bond State in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and Superconductivity, *Science* **235**, 1196 (1987).
- Anderson, P.W. *et al.*, The physics behind high-temperature superconducting cuprates : the 'plain vanilla' version of RVB, *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, R755 (2004).
- Ando, Yoichi *et al.*, Electronic Phase Diagram of High- $T_c$  Cuprate Superconductors from a Mapping of the In-Plane Resistivity Curvature, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 267001 (2004).
- B**alian, R. et Werthamer, N. R., Superconductivity with Pairs in a Relative p Wave, *Physical Review* **131**, 1553 (1963).
- Basov, D.N. et Timusk, T., Electrodynamics of high- $T_c$  superconductors, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 721 (2005).
- Bardeen, J., Cooper, L. et Schrieffer, R., Theory of Superconductivity, *Physical Review* **108**, 1175 (1957).
- Bednorz G. J. et Müller K. A., Possible high- $T_C$  superconductivity in the BA-LA-CU-O system, *Zeitschrift für Physik B* **64**, 189 (1986).
- Bel, R., Transport d'entropie, thermoélectricité dans les supraconducteurs non conventionnels, Thèse de doctorat, Université de Paris 7 (2004).

- Bel, Romain *et al.*, Test of the Wiedemann-Franz Law in an Optimally Doped Cuprate, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177003 (2004).
- Berk, N. F. et Schrieffer, J. R., Effect of Ferromagnetic Spin Correlations on Superconductivity, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 433 (1966).
- Blumberg, G. *et al.*, Evolution of Magnetic and Superconducting Fluctuations with Doping of High- $T_c$  Superconductors, *Science* **278**, 1427 (1997).
- Blumberg, G. et Klein, M.V., Raman active collective mode in underdoped cuprates, *Physica B* **280**, 180 (2000).
- Bobroff, J. *et al.*,  $^{17}\text{O}$  NMR Evidence for a Pseudogap in the Monolayer  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3757 (1997).
- Bobroff, J., Impuretés et systèmes corrélés - Des chaînes aux cuprates supraconducteurs, *Ann. Phys. Fr.* **30**, 1 (2005).
- Bonn, D.A. *et al.*, Surface Impedance Studies of YBCO, *Czech. J. Phys.* **46**, 3195 (1996).
- Bonn, D. A., Are high-temperature superconductors exotic?, *Nature Physics* **2**, 159 (2006).
- Borisenko, S. V. *et al.*, Superconducting gap in the presence of bilayer splitting in underdoped  $(\text{Pb,Bi})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. B*, **66**, 140509(R) (2002).
- Borkowski, L.S. et Hirshfeld, P.J., Distinguishing  $d$ -wave superconductors from highly anisotropic  $s$ -wave superconductors, *Phys. Rev. B* **49**, 15404 (1994).
- Bozovic, I. *et al.*, Optical measurements on oriented thin  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films : Lack of evidence for excitonic superconductivity, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2219 (1987).
- Bourges, P. *et al.*, Inelastic-neutron-scattering study of antiferromagnetic fluctuations in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ , *Phys. Rev. B* **53**, 876 (1996).
- Bourges, P., from magnons to the resonance peak : spin dynamics in high- $T_c$  superconducting cuprates by inelastic neutron scattering, in *The gap symmetry and fluctuations in high- $T_c$  superconductors*, Plenum Press, New York (1998).
- Bourges, P., Dynamique de spins dans les oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique, Habilitation à diriger des recherches, (2003).
- Brookes, N. B. *et al.*, Detection of Zhang-Rice Singlets Using Spin-Polarized Photoemission, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 237003 (2001).
- Broun, D. M. *et al.*, Superfluid density reveals a quantum critical point between  $d$ -wave superconductivity and a Mott insulator, *Condat* 0509223.
- Campuzano, J.C. *et al.*, Electronic Spectra and Their Relation to the  $(\pi, \pi)$  Collective Mode in High- $T_c$  Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3709 (1999).
- Cappelluti, E. et Zeyher, R., Interplay between superconductivity and flux phase in the  $t$ - $J$  model, *Phys. Rev. B* **59**, 6475 (1999).
- Caprara, S. *et al.*, Charge-Fluctuation Contribution to the Raman Response in Superconducting Cuprates, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117004 (2005).
- Castellani, C. *et al.*, Singular Quasiparticle Scattering in the Proximity of Charge Instabilities, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4650 (1995).
- Castellani, C. *et al.*, Non-Fermi-liquid behavior and  $d$ -wave superconductivity near the charge-density-wave quantum critical point, *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter* **103**, 137 (1997). *Condat* 9702112.
- Chakravarty, S. *et al.*, Hidden order in the cuprates, *Phys. Rev. B* **63**, 094503 (2001).
- Chatterjee, U. *et al.*, Nondispersive Fermi Arcs and the Absence of Charge Ordering in the Pseudogap Phase of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* **96**, 107006 (2006).

- Chen, X.K. *et al.*, Oxygen-concentration dependence of the Raman continua in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  single crystals, *Phys. Rev. B* **48**, 10530 (1993).
- Chen, X. K. *et al.*, Investigation of the Superconducting Gap in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  by Raman Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3290 (1994).
- Chen, X.K. *et al.*, Electronic Raman scattering in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ , *Phys. Rev. B* **56**, 513 (1997).
- Chien, T. R. *et al.*, Effects of Zn impurities on the normal state Hall angle in single crystal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2088 (1991).
- Choi, H. J. *et al.*, The origin of the anomalous superconducting properties of  $\text{MgB}_2$ , *Nature* **418**, 898 (2002).
- Chubukov, A.V. *et al.*, Resonance mode in  $B_{1g}$  Raman scattering : A way to distinguish between spin-fluctuation and phonon-mediated d-wave superconductivity, *Phys. Rev. B* **73**, 094512 (2006).
- Coldea, R. *et al.*, Spin Waves and Electronic Interactions in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5377 (2001).
- Cohen-Tannoudji, C., Dupont-Roc, J., et Grynberg, G., *Processus d'interaction entre photons et atomes*, Editions du CNRS, 1988.
- Cooper, L.N. *et al.*, Gap anisotropy and phonon self-energy effects in single-crystal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , *Phys. Rev. B* **38**, 11934 (1988).
- Cooper, J. R. et Loram, J. W., Some Correlations Between the Thermodynamic and Transport Properties of High  $T_c$  Oxides in the Normal State, *Journal de Physique I* **6**, 2237 (1996).
- Cren, T. *et al.*, Influence of Disorder on the Local Density of States in High-  $T_c$  Superconducting Thin Films, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 147 (2000).
- Cribier D. *et al.*, Mise en évidence par diffraction de neutrons d'une structure périodique du champ magnétique dans le Niobium supraconducteur, *Physics Letters* **9**, 106 (1964).
- D**amascelli, A. *et al.*, Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- De Gennes, P. G. et Matricon, J., Collective Modes of Vortex Lines in Superconductors of the Second Kind, *Reviews of Modern Physics* **36**, 45 (1964).
- de Gennes, P. G., *Superconductivity of metals and alloys*, W. A. Benjamin, 1966.
- DeWilde, Y. *et al.*, Unusual Strong-Coupling Effects in the Tunneling Spectroscopy of Optimally Doped and Overdoped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* **80**, 153 (1998).
- G. Deutscher, Aspects of coherence in the high  $T_c$  superconductors, in "Coherence in high temperature superconductors", édité par G. Deutscher et A. Revcolevschi, World Scientific (1995).
- Deutscher, G., Coherence and single-particle excitations in the high-temperature superconductors, *Nature* **397**, 410 (1999).
- Devereaux, Thomas Peter, Theory for the effects of impurities on the Raman spectra of superconductors, *Phys. Rev. B* **45**, 12965 (1992).
- Devereaux, T. P. *et al.*, Electronic Raman Scattering in High- $T_c$  Superconductors : A Probe of  $d_{x^2-y^2}$  Pairing, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 396 (1994).
- Devereaux, T. P., Theory of Electronic Raman Scattering in Disordered Unconventional Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4313 (1995).
- Devereaux, T. P. et Einzel, D., Electronic Raman Scattering in superconductors as a probe of anisotropic electron pairing, *Phys. Rev. B* **51**, 16336 (1995).
- Devereaux, T. P. *et al.*, Multiband electronic Raman scattering in bilayer superconductors, *Phys. Rev. B* **54**, 12523 (1996).

- Devereaux, T. P., Optical symmetries and anisotropic transport in high- $T_c$  superconductors, *Phys. Rev. B* **68**, 094503 (2003).
- Devereaux, T. et Hackl, R., Inelastic light scattering from correlated electrons, à paraître dans *Rev. Mod. Phys.*, condmat 0607554.
- Dierker, S. B. *et al.*, Electronic Raman Scattering by Superconducting-Gap Excitations in  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  and  $\text{V}_3\text{Si}$ , *Phys. Rev. Lett.* **50**, 853 (1983).
- Ding, H. *et al.*, Spectroscopic evidence for a pseudogap in the normal state of underdoped high- $T_c$  superconductors, *Nature* **382**, 51 (1996).
- Ding, H. *et al.*, ARPES study of superconducting gap anisotropy in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. B* **54**, 9678 (1996).
- Ding, H. *et al.*, Coherent Quasiparticle Weight and Its Connection to High- $T_c$  Superconductivity from Angle-Resolved Photoemission, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 227001 (2001).
- Durst, A. C. et Lee, P. A., Impurity-induced quasiparticle transport and universal-limit Wiedemann-Franz violation in  $d$ -wave superconductors, *Phys. Rev. B* **62**, 1270 (2000).
- E**delstein, A. S., Anomalous Gapless Superconductivity Due to Scattering from Localized Noninteracting Spins, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1184 (1967).
- Einzel, D. et Hackl, R., Electronic Raman Scattering in Copper Oxide Superconductors, *Journ. Raman Spec.* **27**, 307 (1996).
- Einzel, D. et Manske, D., Electronic Raman response in anisotropic metals, *Phys. Rev. B* **70**, 172507 (2004).
- Eliashberg, G. M., Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor, *Sov. Phys. Journ. Exp. Theor. Phys.* **11**, 696 (1960).
- El Azrak, A. *et al.*, Infrared properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  and  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  thin films, *Phys. Rev. B* **49**, 9846 (1994).
- Emery, V. J., Theory of high- $T_c$  superconductivity in oxides, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794 (1987).
- Estève, D. *et al.*, Observation of the AC Josephson effect inside copper-oxide based superconductors, *Europhys. Lett.* **3**, 1237 (1987).
- F**al'kovskii, L. A., *Sov. Phys. Journ. Exp. Theor. Phys.* **68**, 661 (1989).
- Fano, U., Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts, *Physical Review* **124**, 1866 (1961).
- Fauqué, B. *et al.*, Magnetic Order in the Pseudogap Phase of High- $T_C$  Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 197001 (2006).
- Fehrenbacher, R. et Norman, M. R., Gap renormalization in dirty anisotropic superconductors : Implication for the order parameter of the cuprates, *Phys. Rev. B* **50**, 4051 (1994).
- Fong, H.F., *et al.*, Effect of Nonmagnetic Impurities on the Magnetic Resonance Peak in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1939 (1999).
- Fong, H.F., *et al.*, Neutron scattering from magnetic excitations in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Nature* **398**, 588 (1999).
- Fong, H. F. *et al.*, Spin susceptibility in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , *Phys. Rev. B* **61**, 14773 (2000).
- Fujita, M. *et al.*, Static magnetic correlations near the insulating-superconducting phase boundary in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , *Phys. Rev. B* **65**, 064505 (2002).
- G**allais, Y., Sacuto, A., Bourges, P., *et al.*, Evidence for Two Distinct Energy Scales in the Raman Spectra of  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{6.95}$ , *Phys. Rev. Lett.* **88**, 177401 (2002).
- Gallais, Y., Diffusion Raman électronique dans les cuprates supraconducteurs, Thèse de doctorat, Université de Paris 6 (2003).

- Gallais, Y. *et al.*, Resonant Raman Scattering in mercurate single crystals, *Physica C* **408-410**, 785 (2004).
- Gallais, Y. *et al.*, Interplay between the pseudogap and superconductivity in underdoped  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  single crystals, *Phys. Rev. B* **71**, 012506 (2005).
- Gallais, Y. *et al.*, Coupling between quasiparticles and a bosonic mode in the normal state of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , *Europhys. Lett.* **73**, 594 (2006).
- Gao, L. *et al.*, Superconductivity up to 164 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$  ( $m=1, 2$ , and 3) under quasihydrostatic pressures, *Phys. Rev. B* **50**, 4260 (1994).
- Gasparov, L.V. *et al.*, Electronic Raman scattering in the single- $\text{CuO}_2$  layered superconductor  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ , *Phys. Rev. B* **55**, 1223 (1997).
- Giaever, I., Energy Gap in Superconductors Measured by Electron Tunneling, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147 (1960).
- Gurvitch, M. et Fiory, A. T., Resistivity of  $\text{La}_{1.825}\text{Sr}_{0.175}\text{CuO}_4$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  to 1100 K Absence of saturation and its implications.pdf, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1337 (1987).
- Haas, S., *et al.*, Extended gapless regions in disordered  $d_{x^2-y^2}$  wave superconductors, *Phys. Rev. B* **56**, 5108 (1997).
- Hackl, R. *et al.*, Light-scattering study of the superconducting energy gap in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  single crystals, *Phys. Rev. B* **38**, 7133 (1988).
- Hackl, R., Light scattering from charge and spin excitations in cuprate systems, in *The gap symmetry and fluctuations in high- $T_c$  superconductors*, Plenum Press, New York (1998).
- Hackl, R. *et al.*, Raman study of ordering phenomena in copper-oxygen systems, *Journ. Phys. Chem. Solids* **67**, 289 (2006).
- Hagen, S. J. *et al.*, Anisotropy of the thermal conductivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ , *Phys. Rev. B* **40**, 9389 (1989).
- Hammel, P. C. *et al.*, Spin dynamics at oxygen sites in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1992 (1989).
- Hanaguri, T. *et al.*, A checkerboard electronic crystal state in lightly hole-doped  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ , *Nature* **430**, 1001 (2004).
- Hardy, W. N. *et al.*, Precision Measurements of the Temperature Dependence of  $\lambda$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  : Strong Evidence for Nodes in the Gap Function, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3999 (1993).
- He, H. *et al.*, Magnetic Resonant Mode in the Single-Layer High-Temperature Superconductor  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6 + \delta$ , *Science* **295**, 1045 (2002).
- Heffner, R. H. and Norman, M. R., Heavy Fermion Superconductivity, *Comments Cond. Matter Phys.*, **17**, 361-408 (1996).
- Hewitt, K.C. et Irwin, J.C., Doping dependence of the superconducting gap in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. B* **66**, 054516 (2002).
- Heyen, E. T. *et al.*, Resonant Raman scattering in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  : Band theory and experiment, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3048 (1990).
- Hinkov, V. *et al.*, Two-dimensional geometry of spin excitations in the high-transition-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  *Nature* **430**, 650 (2004).
- Hoffmann, A. *et al.*, Electronic Raman scattering of Tl-2223 and the symmetry of the superconducting gap, *Physica C* **235**, 1897 (1994).
- Homes, C.C. *et al.*, Optical Conductivity of c Axis Oriented  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$  : Evidence for a Pseudogap, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1645 (1993).
- Homes, C. C. *et al.*, Optical properties along the c-axis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  for  $x = 0.5 \rightarrow 0.95$ . Evolution of the pseudogap, *Physica C* **254**, 265 (1995).

- Homes, C. C. *et al.*, Effect of Ni impurities on the optical properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ , *Phys. Rev. B* **60**, 9782 (1999).
- Hudson, E.W. *et al.*, Interplay of magnetism and high- $T_c$  superconductivity at individual Ni impurity atoms in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Nature* **411**, 920 (2001).
- Hussey, N.E. *et al.*, A coherent three-dimensional Fermi surface in a high-transition temperature superconductor, *Nature* **425**, 814 (2003).
- Hwang, H. Y. *et al.*, Scaling of the temperature dependent Hall effect in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2636 (1994).
- Hwang, J. *et al.*, High-transition-temperature superconductivity in the absence of the magnetic-resonance mode, *Nature* **427**, 714 (2004).
- Hwang, J. *et al.*, Doping dependent optical properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , condmat 0607653.
- I**liev, M. N. *et al.*, Raman Spectroscopy of Local Structure and Reordering Processes in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Type Compounds, *Journ. Raman Spec.* **27**, 333 (1996).
- Imai, T. *et al.*, Anomalous Temperature Dependence of Cu Nuclear Spin-Lattice Relaxation in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$ , *Journ. Phys. Soc. Jap.* **57**, 2280 (1988).
- Ino, A. *et al.*, Doping Dependent Density of States and Pseudogap Behavior in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2124 (1998).
- Ito, T. *et al.*, Systematic deviation from T-linear behavior in the in-plane resistivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  : Evidence for dominant spin scattering, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3995 (1993).
- J**érôme, D., Organic conductors : from charge density wave TTF-TCNQ to superconducting (TMTSF)2PF6, *Chem.Rev.*, **104** 5565 (2004).
- Johnston, D. C. *et al.*, Influence of oxygen defects on the physical properties of  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ , *Phys. Rev. B* **36**, 4007 (1987).
- K**aiser, D. L., *et al.*, APL51,1040 (1987)
- Kaminski, A. *et al.*, Quasiparticles in the Superconducting State of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1788 (2000).
- Kaminski, A. *et al.*, Momentum anisotropy of the scattering rate in cuprate superconductors, *Phys. Rev. B* **71**, 014517 (2005).
- Kang, M. *et al.*, Resonance Raman Study of the Superconducting Gap and Low Energy Excitations in  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4434 (1996).
- Kang, M. *et al.*, Electronic Raman-scattering study of low-energy excitations in single and double  $\text{CuO}_2$ -layer Tl-Ba-(Ca)-Cu-O superconductors, *Phys. Rev. B* **56**, R11427 (1997).
- Kanigel, A. *et al.*, Evolution of the pseudogap from Fermi arcs to the nodal liquid, *Nature Physics* **2**, 334 (2006).
- Kee, H.-Y. et Varma, C.M., Polarizability and single-particle spectra of two-dimensional s- and d-wave superconductors, *Phys. Rev. B* **58**, 15035 (1998).
- Kenziora, C. et Rosenberg, A., a-b plane anisotropy of the superconducting gap in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. B* **52**, 9867 (1995).
- Kirtley, J. R. *et al.*, Angle-resolved phase-sensitive determination of the in-plane gap symmetry in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , *Nature Physics* **2**, 190 (2006).
- Kivelson, S. A. *et al.*, How to detect fluctuating stripes in the high-temperature superconductors, *Reviews of Modern Physics* **75**, 1201 (2003).
- Knizek, K. *et al.*, Synthesis of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  by sol-gel method under controlled oxygen pressure ; electron and thermal transport properties, *Physica C* **302**, 290 (1998).

- Klein, M.V. et Dierker, S.B., Theory of Raman scattering in superconductors, *Phys. Rev. B* **29**, 4976 (1984).
- Klein, M.V. *et al.*, Resonance Raman study of  $2\Delta$ -gap like features in superconducting Bi-2212 and YBCO, *Journ. Phys. Chem. Solids* **67**, 298 (2006).
- Kohn, W. et Luttinger, J. M., New Mechanism for Superconductivity, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 524 (1965).
- Kordyuk, A. A. *et al.*, Doping dependence of the Fermi surface in  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. B* **66**, 014502 (2002).
- Kordyuk, A. A. et Borisenko, S., ARPES on HTSC : simplicity vs. complexity, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 401-410 (2006), condmat 0510218.
- Kotliar, G. et Liu, J., Superconducting Instabilities in the Large-U Limit of a Generalized Hubbard Model, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1784 (1988).
- Kotliar, G. et Liu, J., Superexchange mechanism and d-wave superconductivity, *Phys. Rev. B* **38**, 5142 (1988).
- Krantz, M.C., *et al.*, Raman-active phonons and mode softening in superconducting  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4 + \delta$  *Phys. Rev. B* **50**, 1165 (1994).
- Krantz, M. C. et Cardona, M., Comment on "Electronic Raman scattering in high- $T_c$  superconductors : A probe of  $d_{x^2-y^2}$  pairing", *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3290 (1994).
- Kubo, Y. *et al.*, Transport and magnetic properties of  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  showing a delta-dependent gradual transition from an 85-K superconductor to a nonsuperconducting metal, *Phys. Rev. B* **43**, 7875 (1991).
- Larkin, A. I., Effect of collective excitations on the electrodynamics of superconductors, *Soviet Phys. JETP* **19**, 1478 (1964).
- Leggett, A. J., Theory of a Superfluid Fermi Liquid. I. General Formalism and Static Properties, *Physical Review*, **140**, A1869 (1965).
- Lee, P. A. et Wen, X.G., Unusual Superconducting State of Underdoped Cuprates, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4111 (1997).
- Lee, P. A. *et al.*, Doping a Mott insulator Physics of high-temperature superconductivity, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 17 (2006).
- Le Tacon, M. *et al.*, Interplay between the  $A_{1g}$  electronic Raman scattering peak and the neutron magnetic resonance, *Journ. Phys. Chem. Solids* **67**, 503 (2006).
- Le Tacon, M. *et al.*, Two quasiparticles dynamics and two energy scales in the superconducting state of cuprates, *Nature Physics* **2**, 537 (2006).
- Liang, R. *et al.*, Evaluation of  $\text{CuO}_2$  plane hole doping in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  single crystals, *Condmat* 0510674.
- Limonov, M. *et al.*, Superconductivity-induced effects on phononic and electronic Raman scattering in twin-free  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystal, *Phys. Rev. B* **61**, 12412 (2000).
- Limonov, M. *et al.*, Zn doping effect on the superconducting gap in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  : Raman study, *Phys. Rev. B* **65**, 024515 (2001).
- Limonov, M. *et al.*, Superconductivity-induced resonant Raman scattering in multilayer high- $T_c$  superconductors, *Phys. Rev. B* **66**, 054509 (2002).
- Liu, H.L. *et al.*, c-Axis Electronic Raman Scattering in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3524 (1999).
- Loram, J. W. *et al.*, Electronic specific heat of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  from 1.8 to 300 K, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1740 (1993).
- Loram, J. W. *et al.*, Superconducting and Normal state Energy gaps in  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  from the Electronic Specific Heat, *Physica C* **282-287**, 1405 (1997).

- Lu, D.H. *et al.*, Superconducting Gap and Strong In-Plane Anisotropy in Untwinned  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .pdf, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4370 (2001).
- Lyons, K. B. *et al.*, Dynamics of spin fluctuations in lanthanum cuprate, *Phys. Rev. B* **37**, 2353 (1988).
- Lynton, E. A. *et al.*, The superconductive critical temperature and the electronic specific heat of impure tin, *Journ. Phys. Chem. Solids* **3**, 165 (1957).
- Mahajan, A.V., *et al.*,  $^{89}\text{Y}$  NMR probe of Zn induced local moments in  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_3\text{O}_{6+x}$ , *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3100 (1994).
- Mahan, G. D., Many-particle physics, Plenum Press (1990).
- Maple, M. B., pp 289-325 dans Magnetism, ed. H. Shul (Academic Press, New York, 1973).
- Martin, S. *et al.*, Normal-state transport properties of  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-y}\text{CuO}_{6+\delta}$  crystals, *Phys. Rev. B* **41**, 846 (1990).
- Martinho, H. *et al.*, Origin of the  $A_{1g}$  and  $B_{1g}$  electronic Raman scattering peaks in the superconducting state of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , *Phys. Rev. B* **69**, 180501 (2004).
- Masui, T. *et al.*, Raman study of carrier-overdoping effects on the gap in high- $T_c$  superconducting cuprates, *Phys. Rev. B* **68**, 060506 (2003).
- Matthias, B. T. *et al.*, Spin Exchange in Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 92 (1958).
- McElroy, K. *et al.*, Relating atomic scale electronic phenomena to wave-like quasiparticle states in superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Nature* **422**, 520 (2003).
- McElroy, K. *et al.*, Coincidence of Checkerboard Charge Order and Antinodal State Decoherence in Strongly Underdoped Superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* **94**, 197005 (2005).
- McElroy, K. *et al.*, Elastic Scattering Susceptibility of the High Temperature Superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  : A Comparison between Real and Momentum Space Photoemission Spectroscopies, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067005 (2006).
- Mesot, J. *et al.*, Superconducting Gap Anisotropy and Quasiparticle Interactions : A Doping Dependent Photoemission Study, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 840 (1999).
- Millis, A. J. *et al.*, Phenomenological model of nuclear relaxation in the normal state of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B* **42**, 167 (1990).
- V.P. Mineev and K.V. Samokhin, Introduction to Unconventional Superconductivity, Gordon and Breach, Amsterdam (1999) ;
- Misochko, O.V. et Gu, G., Electronic Raman scattering in disordered  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_\delta$  : Impurity scattering effects, *Phys. Rev. B* **59**, 11183 (1999).
- Misochko, O.V. et Sherman, E. Ya., Resonant electronic Raman scattering in optimally doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  superconductor, *Journ. Phys. Chem. Solids* **12**, 9095 (2000).
- Miyakawa, N. *et al.*, Strong Dependence of the Superconducting Gap on Oxygen Doping from Tunneling Measurements on  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* **80**, 157 (1998).
- Miyakawa, N. *et al.*, Predominantly Superconducting Origin of Large Energy Gaps in Underdoped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  from tunneling spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1018 (1999).
- Monien, H. et Zawadowski, A., Theory of interband electron Raman scattering in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  : A probe of unconventional superconductivity, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 911 (1989).
- Monien, H. et Zawadowski, A., Theory of Raman scattering with final-state interaction in high- $T_c$  BCS superconductors : Collective modes, *Phys. Rev. B* **41**, 8798 (1990).
- Superconductivity in  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ , *Nature Physics* **2**, 544 (2006).
- Munzar, D. et Cardona, M., Raman-Active c-Axis Plasma Modes in Multilayer High- $T_c$  Cuprate Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 077001 (2003).

- Nachumi, B. *et al.*, Muon Spin Relaxation Studies of Zn-Substitution Effects in High- $T_c$  Cuprate Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5421 (1996).
- Naeini, J. G. *et al.*, Doping dependence of the pseudogap in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , *Phys. Rev. B* **59**, 9642 (1999).
- Nagamatsu, J. *et al.*, Superconductivity at 39 K in magnesium diboride, *Nature* **410**, 063 (2000).
- Nagaosa, N. et Lee, P. A., Ginzburg-Landau theory of the spin-charge-separated system, *Phys. Rev. B* **45**, 966 (1992).
- Nambu, Y., Quasi-Particles and Gauge Invariance in the Theory of Superconductivity, *Physical Review* **117**, 648 (1960).
- Nemetschek, R. *et al.*, Pseudogap and Superconducting Gap in the Electronic Raman Spectra of Underdoped Cuprates, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4837 (1997).
- Nemetschek, R. *et al.*,  $d + s$  wave superconductivity Analysis of the electronic Raman data of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and other cuprates?, *European Physical Journal B* **5**, 495 (1998).
- Nishikawa, T. *et al.*, Anomalous Temperature Dependence of the Hall Coefficient in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  above Room Temperature, *Journ. Phys. Soc. Jap.* **62**, 2568 (1993).
- Norman, M. R. *et al.*, Phenomenological models for the gap anisotropy of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  as measured by angle-resolved photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B* **52**, 615 (1995).
- Norman, M.R. *et al.*, Destruction of the Fermi surface in underdoped high- $T_c$  superconductors, *Nature* **392**, 157 (1998).
- Norman, M. R., Relation of neutron incommensurability to electronic structure in high-temperature superconductors, *Phys. Rev. B* **61**, 14751 (2000).
- Norman, M. R., Magnetic collective mode dispersion in high-temperature superconductors, *Phys. Rev. B* **63**, 092509 (2001).
- Opel, M. *et al.*, Carrier relaxation, pseudogap, and superconducting gap in high- $T_c$  cuprates : A Raman scattering study, *Phys. Rev. B* **61**, 9752 (2000).
- Ouazi, S. *et al.*, Impurity-Induced local Magnetism and Density of States in the superconducting state of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .pdf, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 127005 (2006).
- Pailhès, S. *et al.*, Two Resonant Magnetic Modes in an Overdoped High  $T_c$  Superconductor, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237002 (2003).
- Pailhès, S., Etude des excitations magnétiques dans le supraconducteur à haute température critique  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  par diffusion inélastique des neutrons, Université de Paris 6 (2004).
- Pailhès, S. *et al.*, Doping Dependence of Bilayer Resonant Spin Excitations in  $(\text{Y,Ca})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , *Phys. Rev. Lett.* **96**, 257001 (2006).
- Pan, S.H. *et al.*, Imaging the effects of individual zinc impurity atoms on superconductivity in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Nature* **403**, 746 (2000).
- Panagopoulos, C. et Xiang, T., Relationship between the Superconducting Energy Gap and the Critical Temperature in High- $T_c$  Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2336 (1998).
- Phillips, N. E., Heat Capacity of Aluminum between 0.1°K and 4.0°K, *Physical Review* **114**, 676 (1959).
- Pickett, W.E., Electronic Structure of high-temperature oxide superconductors, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1989).
- Pines, D. et Nozières, P., The Theory of Quantum Liquids Vol.1, Addison-Wesley (1966).
- Placzek, G., Marx's Handbuch der Radiologie, Akademische Verlagsanstalt Leipzig, **6**, 209 (1934).
- Platé, M. *et al.*, Fermi Surface and Quasiparticle Excitations of Overdoped  $\text{Tl}_2\text{201}$ , *Phys. Rev. Lett.* **95**, 077001 (2005).

- Platzman, P. M., Incoherent Scattering of Light from Anisotropic Degenerate Plasmas, *Physical Review* **139**, A379 (1965).
- Polturak, E. *et al.*, Measurements of the anisotropy and temperature dependence of the in-plane energy gap in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  using Andreev reflections, *Phys. Rev. B* **47**, 5270 (1993).
- Presland, M.R. *et al.*, General trends in oxygen stoichiometry effects on  $T_c$  in Bi and Tl superconductors, *Physica C* **176**, 95 (1991).
- Proust, C. *et al.*, Heat Transport in a Strongly Overdoped Cuprate : Fermi Liquid and a Pure  $d$ -Wave BCS Superconductor, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 147003 (2002).
- Proust, C. *et al.*, Heat transport in  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$  : Departure from the Wiedemann-Franz law in the vicinity of the metal-insulator transition, *Phys. Rev. B* **72**, 214511 (2005).
- Putilin, S. N. *et al.*, *Nature* **362**, 226 (1993).
- R**anderia, M. *et al.*, Pairing and spin gap in the normal state of short coherence length superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2001 (1992).
- Renner, Ch. *et al.*, Pseudogap Precursor of the Superconducting Gap in Under- and Overdoped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* **80**, 149 (1998).
- Rickayzen, G., Green's function methods in condensed matter physics, Academic Press (1980).
- Rossat-Mignot, J., Neutron-scattering study of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  system, *Physica C* **185**, 86 (1991).
- Rotter, L. D. *et al.*, Dependence of the infrared properties of single-domain  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  on oxygen content, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2741 (1991).
- S**acuto, A., Etude des supraconducteurs  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à haute température critique par la spectroscopie Raman, Thèse de doctorat, Université de Nice (1992).
- Sacuto, A. *et al.*, Nodes of the superconducting gap probed by electronic Raman scattering in  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  single crystals, *Europhys. Lett.* **39**, 207 (1997).
- Sacuto, A. *et al.*, Electronic Raman scattering in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  single crystals : Analysis of the superconducting state, *Phys. Rev. B* **58**, 11721 (1998).
- Sacuto, A., Etude des excitations électroniques dans les cuprates par diffusion inélastique de la lumière, habilitation à diriger des recherches, Université de Paris 6 (2000).
- Sacuto, A., *et al.*, Raman scattering on oxide phases related to the mercurate high- $T_c$  superconductors, *Physica C* **341-348**, 2253 (2000).
- Sacuto, A. *et al.*, Electronic Raman scattering on the underdoped  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$  high- $T_c$  superconductor : The symmetry of the order parameter, *Phys. Rev. B* **61**, 7122 (2000).
- Salamon, D. *et al.*, Large-shift Raman scattering in insulating parent compounds of cuprate superconductors, *Phys. Rev. B* **51**, 6617 (1995).
- Santander-Syro, A. F. *et al.*, Absence of a Loss of In-Plane Infrared Spectral Weight in the Pseudogap Regime of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097005 (2002).
- Santander-Syro, A. F., Electrodynamique dans l'état normal et supraconducteur de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  : étude par spectroscopie infrarouge-visible, Thèse de doctorat, Université de Paris 6 (2002).
- Shastry, S. et Shraiman, B., Theory of Raman scattering in Mott-Hubbard systems, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1068 (1990).
- Sherman, E. Ya. *et al.*, Resonant electronic Raman scattering in high- $T_c$  superconductors, *Phys. Rev. B* **65**, 140510 (2002).
- Shen, Z.-X. *et al.*, Anomalously large gap anisotropy in the a-b plane of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553 (1993).

- Shen, Z.-X. *et al.*, Temperature-Induced Momentum-Dependent Spectral Weight Transfer in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Science* **280**, 259 (1998).
- Shen, K.M. *et al.*, Nodal Quasiparticles and Antinodal Charge Ordering in  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ , *Science* **307**, 901 (2005).
- Shvaika, A. M. et Vorobyov, O., Electronic Raman scattering in correlated materials : A treatment of nonresonant, mixed, and resonant scattering using dynamical mean-field theory, *Phys. Rev. B* **71**, 045120 (2005).
- Sidis, Y. *et al.*, Zinc-induced modification of the dynamical magnetic susceptibility in the superconducting state of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  as revealed by inelastic neutron scattering, *Phys. Rev. B* **53**, 6811 (1996).
- Sidis, Y. *et al.*, Quantum Impurities and the Neutron Resonance Peak in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  : Ni versus Zn, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5900 (2000).
- Sidis, Y. *et al.*, Magnetic resonance peak and nonmagnetic impurities, in *Open Problems in Strongly Correlated Electron Systems*, Eds. J. Bonca (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 2001)(cond-mat/0006265).
- Sigrist, M. et Ueda, K., Phenomenological theory of unconventional superconductivity, *Reviews of Modern Physics* **63**, 239 (1991).
- Slakey, F. *et al.*, Raman investigation of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  imaginary response function, *Phys. Rev. B* **43**, 3764 (1991).
- Sooryakumar, R. et Klein, M. V., Raman Scattering by Superconducting-Gap Excitations and Their Coupling to Charge-Density Waves, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 660 (1980).
- Strohm, T. et Cardona, M., Electronic Raman scattering in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  and other superconducting cuprates, *Phys. Rev. B* **55**, 12725 (1997).
- Sugai, Shunji *et al.*, Two-magnon Raman scattering in  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ , *Phys. Rev. B* **38**, 6436 (1988).
- Sugai, S. et Hosokawa, T., Relation between the Superconducting Gap Energy and the Two-Magnon Raman Peak Energy in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{12x}\text{YxCu}_2\text{O}_{8+d}$ , *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1112 (2000).
- Sugai, S. *et al.*, Carrier-density-dependent momentum shift of the coherent peak and the LO phonon mode in p-type high- $T_c$  superconductors, *Phys. Rev. B* **68**, 184504 (2003).
- Sun, X.F. *et al.*, Electronic Inhomogeneity and Breakdown of the Universal Thermal Conductivity of Cuprate Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017008 (2006).
- Sutherland, M. *et al.*, Delocalized Fermions in Underdoped Cuprate Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147004 (2005).
- Swihart, J. C. *et al.*, Solution of the Gap Equation for Pb, Hg, and Al, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 106 (1965).
- Takada, K. *et al.*, Superconductivity in twodimensional  $\text{CoO}_2$  layers, *Nature* **422**, 53 (2003).
- Takenaka, K. *et al.*, Interplane charge transport in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  : Spin-gap effect on in-plane and out-of-plane resistivity, *Phys. Rev. B* **50**, 6534 (1994).
- Takigawa, M. *et al.*, Cu and O NMR studies of the magnetic properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.63}$  ( $T_c=62$  K), *Phys. Rev. B* **43**, 247 (1991).
- Tallon, J.L. *et al.*, Generic superconducting phase behavior in high- $T_c$  cuprates :  $T_c$  variation with hole concentration in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995).
- Tassini, L. *et al.*, Dynamical Properties of Charged Stripes in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117002 (2005).
- Terashima, K. *et al.*, Electronic structure of impurity-substituted  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  studied by angle-resolved photoemission spectroscopy, *Journ. Phys. Chem. Solids* **67**, 271 (2006).

- Testardi, L. R., Wernick J. H., and Royer W. A., Superconductivity with onset above 23 K in Nb-Ge sputtered films, *Solid State Comm.*, **15**, 1 (1974).
- Timusk, T. et Statt, B.W., The pseudogap in high-temperature superconductors : an experimental survey, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61 (1999).
- Tinkham, M., *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill, 2<sup>nd</sup> edition (1996).
- Townsend, P. et Sutton, J., Investigation by Electron Tunneling of the Superconducting Energy Gaps in Nb, Ta, Sn, and Pb, *Physical Review* **128**, 591 (1962).
- Tranquada, J. M. *et al.*, Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper-oxide superconductors, *Nature* **375**, 561 (1995).
- Tsuei, C. C. et Kirtley, J. R., Phase-sensitive tests of pairing symmetry in cuprate superconductors, *Physica C* **282-287**, 4 (1997).
- Tsuei, C. C. et Kirtley, J. R., Pairing symmetry in cuprate superconductors, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969 (2000).
- Tsuei, C. C. *et al.*, Robust  $d_{x^2-y^2}$  Pairing Symmetry in Hole-Doped Cuprate Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187004 (2004).
- U**emura, Y. J. *et al.*, Antiferromagnetism of  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$  studied by muon-spin rotation, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1045 (1987).
- Uemura, Y.J. *et al.*, Universal correlations between  $T_c$  and  $n_s/m^*$  (carrier density over effective mass) in High  $T_c$  cuprates superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **62**, (1989).
- Uemura, Y. J., Twin spin/charge roton mode and superfluid density : Primary determining factors of  $T_c$  in high- $T_c$  superconductors observed by neutron, ARPES and  $\mu$ -SR, *Physica B* **374-375**, 1 (2006).
- V**aknin, D. *et al.*, Antiferromagnetism in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ , *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2802 (1987).
- Valla, T. *et al.*, Evidence for Quantum Critical Behavior in the Optimally Doped Cuprate  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Science* **285**, 2110 (1999).
- Van der Marel, D. *et al.*, Quantum critical behaviour in a high- $T_c$  superconductor, *Nature* **425**, 271 (2003).
- Van Harlingen, D. J. , Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors—Evidence for  $dx^2-y^2$  symmetry, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 515 (1995).
- Varma, C.M. *et al.*, Phenomenology of the normal state of Cu-O high-temperature superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989).
- Varma, C.M., Non-Fermi-liquid states and pairing instability of a general model of copper oxide metals, *Phys. Rev. B* **55**, 14554 (1997).
- Varma, C. M., Theory of the pseudogap state of the cuprates, *Phys. Rev. B* **73**, 155113 (2006).
- Venturini, F., *et al.*, Collective spin fluctuation mode and Raman scattering in superconducting cuprates, *Phys. Rev. B* **62**, 15204 (2000).
- Venturini, F. *et al.*, Doping dependence of the electronic Raman spectra in cuprates, *Journ. Phys. Chem. Solids* **63**, 2345 (2001).
- Venturini, F. *et al.*, Observation of an Unconventional Metal-Insulator Transition in Overdoped  $\text{CuO}_2$  Compounds, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107003 (2002).
- Venturini, F. *et al.*, Raman scattering versus infrared conductivity : Evidence for one-dimensional conduction in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , *Phys. Rev. B* **66**, 060502 (2002).
- Vershinin, M. *et al.*, Local Ordering in the Pseudogap State of the High- $T_c$  Superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Science* **303**, 1995 (2004).

- Viallet-Guillen, V., Synthèse, études structurales et physico-chimiques de monocristaux d'oxides supraconducteurs  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ , Thèse de doctorat, Université de Paris 11 (1998).
- Vidberg, H.J. et Serene, J.W., *Journ. Low Temp. Phys.* **29**, 179 (1977).
- Virosztek, A. et Ruvalds, J., Nested-Fermi-liquid theory, *Phys. Rev. B* **42**, 4064 (1990).
- Vobornik, I. *et al.*, Spectroscopic signature of Defect-induced Pair Breaking in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3128 (1999).
- Warren, W.W. *et al.*, Cu Spin Dynamics and Superconducting Precursor Effects in Planes above  $T_c$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ , *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1193 (1989).
- Watanabe, T. *et al.*, Anisotropic Resistivities of Precisely Oxygen Controlled Single-Crystal  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  : Systematic Study on "Spin Gap" Effect, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2113 (1997).
- Weller, T. E. *et al.*, Superconductivity in the intercalated graphite compounds  $\text{C}_6\text{Yb}$  and  $\text{C}_6\text{Ca}$ , *Nature Physics* **1**, 39 (2005).
- Wen, X.G. et Lee, P. A., Theory of Quasiparticles in the Underdoped High- $T_c$  Superconducting State, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2193 (1998).
- Wen, Hai-Hu *et al.*, Pseudogap, superconducting energy scale, and Fermi arcs of underdoped cuprate superconductors, *Phys. Rev. B* **72**, 134507 (2005).
- Wu, M. K., *et al.*, Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- Wuyts, B. *et al.*, Scaling of the normal-state transport properties of underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , *Phys. Rev. B* **51**, 6115 (1995).
- Yamamoto, A. *et al.*, Effects of Zn substitution on the superconductivity and pseudogap in  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  with various doping levels, *Phys. Rev. B* **65**, 104505 (2002).
- Yoshida, T. *et al.*, Electronlike Fermi surface and remnant  $(\pi, 0)$  feature in overdoped  $\text{La}_{1.78}\text{Sr}_{0.22}\text{CuO}_4$ , *Phys. Rev. B* **63**, 220501 (2001).
- Yoshida, T. *et al.*, Metallic Behavior of Lightly Doped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  with a Fermi Surface Forming an Arc, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 027001 (2003).
- Zagoulaev, S. *et al.*, Magnetic and transport properties of Zn-doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  in the normal state, *Phys. Rev. B* **52**, 10474 (1995).
- Zawadowski, A. et Cardona, M., Theory of Raman scattering on normal metals with impurities, *Phys. Rev. B* **42**, 10732 (1990).
- Zeyher, R. et Greco, A., Influence of Collective Effects and the d Charge-DensityWave on Electronic Raman Scattering in High- $T_c$  Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 117004 (2002).
- Zhang, F. C. et Rice, T. M., Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides, *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1988).
- Zhou, X. J., *et al.*, Raman spectra of Hg-based superconductors : Effect of oxygen defects, *Phys. Rev. B* **54**, 6137 (1996).

## Résumé

Nous présentons ici une étude par diffusion Raman électronique de la dynamique des charges dans l'état supraconducteur des cuprates. L'utilisation de règles de sélection nous permet de sonder différentes régions de la surface de Fermi, plus particulièrement les régions nodales, où le gap supraconducteur de symétrie d des cuprates s'annule, et les régions anti-nodales, où il atteint sa valeur maximale. Des mesures systématiques de l'évolution avec le dopage des réponses nodales et anti-nodales ont permis de montrer qu'une simple description de type BCS du condensat superfluide était satisfaisante pour les régions optimalement et légèrement sur-dopées du diagramme de phase des cuprates, mais parfaitement inadaptée en ce qui concerne l'état supraconducteur des cuprates sous-dopés. Dans ce dernier en effet, nos mesures ont permis de révéler l'existence de deux échelles d'énergie distinctes, se comportant de manière antagoniste lorsque le dopage diminue. Des expériences menées en fonction de la température et de substitutions d'impuretés indiquent que l'échelle d'énergie associée aux régions anti-nodales est une signature du pseudogap, plutôt que du gap supraconducteur comme cela est généralement admis. Ce gap supraconducteur est en revanche visible dans les régions nodales, et son amplitude suit, comme on s'y attendrait, la température critique de transition supraconductrice  $T_c$ . Enfin, l'effet d'impuretés magnétiques et non-magnétiques sur la réponse  $A_{1g}$  qui sonde l'ensemble de la surface de Fermi, confirme la présence dans le canal de charge d'un mode lié à une excitation collective de spins, la résonance neutrons.

## Abstract

We present here an electronic Raman scattering study of charge dynamics in superconducting cuprates. Selection rules allow us to probe different parts of the Fermi surface. Among them, we focus on the nodal regions, where the d-wave superconducting gap of cuprates vanishes, and the anti-nodal regions, where it reaches its maximum value. Systematic measurements of the evolution of nodal and anti-nodal Raman responses with doping show that a BCS-like description of the superconducting condensate was satisfactory for the optimally and over-doped regions of cuprate's phase diagram, but absolutely not for under-doped one. Indeed, in this case our measurements have revealed the existence of two distinct energy scales, behaving in opposite ways as doping decreases from optimal doping. Temperature dependence as well as impurity substitution effects were measured and have shown that the energy scale associated with anti-nodal regions was a signature of the pseudogap, rather than the superconducting gap, as usually it is admitted. The superconducting gap can be detected only in the nodal regions, and its amplitude tracks the superconducting critical temperature  $T_c$ , as expected. Finally, the effect of magnetic and non-magnetic impurities on the fully-symmetric  $A_{1g}$  response confirms the presence in the charge channel, of a mode related to a collective spin excitation, namely, the neutron resonance.