



**HAL**  
open science

# Paramètre d'ordre magnétique dans la phase de pseudogap des oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique

Victor Balédent

► **To cite this version:**

Victor Balédent. Paramètre d'ordre magnétique dans la phase de pseudogap des oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique. *Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]*. Université Paris Sud - Paris XI, 2010. Français. NNT: . tel-00683440

**HAL Id: tel-00683440**

**<https://theses.hal.science/tel-00683440>**

Submitted on 28 Mar 2012

**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.

UNIVERSITE PARIS SUD XI  
UFR DE SCIENCES

# THESE

pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR EN PHYSIQUE DE L'UNIVERSITE PARIS XI**

soutenue par

**Victor BALEDENT**

Laboratoire Léon Brillouin, CEA-Saclay, Gif-sur-Yvette

le 2 décembre 2010

**Paramètre d'ordre magnétique dans la phase de pseudogap des oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique**

## JURY

Marc GABAY  
Cyril PROUST  
Marc-Henri JULIEN  
Alain SACUTO  
Martin GREVEN  
Philippe BOURGES  
Yvan SIDIS

Président du Jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Directeur de thèse



# Remerciements

Si j'en suis arrivé à rédiger et soutenir cette thèse, c'est qu'autour de moi j'ai eu la chance d'avoir le soutien et l'encadrement d'un certain nombre de personnes que je tiens à remercier :

Tout d'abord mes directeurs de thèse Philippe Bourges et Yvan Sidis qui ont eu la lourde tâche de me former à la recherche. Un grand merci à vous deux pour l'expérience que vous m'avez apportée mais aussi pour la patience dont vous avez fait preuve tout au long de cette thèse (et de la rédaction...). Je suis bien conscient de la chance que j'ai eu de travailler avec vous deux pendant ces trois années et espère encore de longues et riches discussions à l'avenir. Encore merci.

Bien entendu, je remercie également le Laboratoire Léon Brillouin, sa direction et ses membres qui m'ont accueilli et m'ont offert la chance de mener cette thèse dans un environnement scientifique de très haut niveau dans une ambiance conviviale. Longue vie au LLB...

Merci aux membres du groupe 3 axes, à qui j'ai pu poser toutes mes questions et qui ont su, sinon me répondre, me guider pour trouver les réponses. Ils auront grandement contribué à mon ouverture sur différentes thématiques scientifiques et ont participé à cette aventure humaine.

Je n'oublie pas les techniciens, parmi lesquels Patrick Baroni, Philippe Boutrouille et François Maignan qui au delà des interventions salvatrices pour mes expériences sur les 3 axes au LLB, ont pris de le temps de répondre à mes questions sur le fonctionnement de la cryogénie, le montage des neutrons polarisés, et j'en oublie...

Aux membres du Jury qui ont acceptés de lire ce manuscrit de plus de 200 pages et apporter leur point de vue (et leurs corrections) pour aboutir à cette version finale du manuscrit : merci.

Je terminerai par un merci à tous ceux qui ont depuis longtemps contribué à cette

réussite (avant, pendant et sûrement longtemps après cette thèse) : mes amis d'Amiens avec qui mes retours à la ville natale ont toujours été festifs, à ma famille, soutient de toujours, et à tous mes amis musiciens dont certains ont animé mon pot de thèse. Un merci spécial à Claire qui a passé de longues heures à corriger les fautes de ce manuscrit sans (toujours) comprendre ce qu'elle lisait.

# Table des matières

<b>Lexique des abréviations</b>	<b>7</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>1 Introduction à la supraconductivité</b>	<b>11</b>
1.1 Supraconductivité conventionnelle . . . . .	11
1.1.1 Théorie BCS . . . . .	12
1.1.2 Le couplage électron-phonon : l'interaction attractive . . . . .	13
1.2 Diagramme de phases des cuprates . . . . .	14
1.2.1 Dopage en trous . . . . .	14
1.2.2 Isolant antiferromagnétique . . . . .	16
1.2.3 Verre de spin . . . . .	18
1.2.4 Dôme supraconducteur . . . . .	19
1.2.5 Liquide de Fermi marginal-métal étrange . . . . .	19
1.2.6 Régime de pseudo-gap . . . . .	20
1.2.7 Liquide de Fermi . . . . .	20
1.2.8 Dopage en électrons . . . . .	21
1.3 La phase supraconductrice . . . . .	23
1.3.1 Caractère non-conventionnel . . . . .	23
1.3.1.1 Quelques points communs avec BCS . . . . .	23
1.3.1.2 Les différences . . . . .	23
1.3.2 Le moteur de l'appariement . . . . .	27
1.3.2.1 L'interaction électron-phonon . . . . .	27
1.3.2.2 La répulsion électronique . . . . .	27
1.3.2.3 Les fluctuations antiferromagnétiques . . . . .	28
1.3.2.4 La phase de pseudo-gap . . . . .	31
1.4 Le pseudo-gap : phénoménologie et modèles . . . . .	32
1.4.1 Les faits expérimentaux . . . . .	32
1.4.2 Modèles . . . . .	38
1.4.2.1 La théorie RVB. . . . .	38
1.4.2.2 Ordre de charge et de spin : les stripes. . . . .	39

1.4.2.3	Ordre magnétique orbital. . . . .	40
1.5	Spectre des excitations magnétiques . . . . .	42
1.5.1	Antiferromagnétisme . . . . .	42
1.5.1.1	L'ordre de Néel . . . . .	42
1.5.1.2	Les ondes de spins . . . . .	42
1.5.2	Les fluctuations de haute énergie. . . . .	45
1.5.3	Les fluctuations de basse énergie. . . . .	47
1.5.3.1	Etat normal . . . . .	49
1.5.3.2	Etat supraconducteur . . . . .	50
1.5.3.3	La dispersion de la résonance . . . . .	54
1.6	Apport de cette thèse dans la problématique des cuprates . . . . .	57
<b>2</b>	<b>Aspects expérimentaux</b>	<b>59</b>
2.1	Introduction . . . . .	59
2.2	Eléments de théorie de la diffusion de neutrons . . . . .	60
2.2.1	Section efficace de diffusion nucléaire . . . . .	61
2.2.1.1	Diffusion élastique . . . . .	62
2.2.1.2	Diffusion inélastique . . . . .	63
2.2.2	Section efficace de diffusion magnétique . . . . .	64
2.2.2.1	Diffusion élastique . . . . .	66
2.2.2.2	Diffusion inélastique . . . . .	66
2.2.3	Neutrons polarisés . . . . .	67
2.3	Le spectromètre 3 axes . . . . .	71
2.3.1	Sources de neutrons . . . . .	71
2.3.2	Monochromateur et analyseur . . . . .	72
2.3.3	Détecteur . . . . .	74
2.3.4	Résolution . . . . .	74
2.4	Conditions expérimentales et environnement échantillon . . . . .	76
2.4.1	Cryogénie . . . . .	76
2.4.2	Neutrons polarisés . . . . .	77
2.4.3	Filtres et collimations . . . . .	80
2.4.4	Moniteur . . . . .	80
<b>3</b>	<b>Phase de boucles de courant</b>	<b>83</b>
3.1	Un ordre magnétique caché . . . . .	85
3.2	Excitations associées à la phase $CC-\theta_{II}$ . . . . .	88
3.3	Mettre en évidence expérimentalement cet ordre magnétique . . . . .	90
3.3.1	La diffraction de neutrons polarisés . . . . .	90
3.3.2	Premiers résultats . . . . .	94
3.3.3	Les autres sondes . . . . .	99

<b>4</b>	<b>Etude de la phase de pseudo-gap de la famille <math>YBa_2Cu_3O_{6+x}</math></b>	<b>103</b>
4.1	Présentation de la famille $YBa_2Cu_3O_{6+x}$	103
4.2	Etude du composé $YBa_2Cu_3O_{6.6}$	104
4.2.1	Présentation de l'échantillon	104
4.2.2	Résultats	106
4.3	Etude du composé $YBa_2(Cu_{1-z}Zn_z)_3O_{6+x}$	114
4.3.1	Présentation de l'échantillon	114
4.3.2	Résultats	115
4.3.3	Discussion	119
4.4	Etude du composé $YBa_2Cu_3O_{6.45}$	122
4.4.1	Présentation de l'échantillon	122
4.4.2	Résultats	123
4.4.3	Discussion	125
<b>5</b>	<b>Etude de la phase de pseudogap de la famille <math>HgBa_2CuO_{4+x}</math></b>	<b>129</b>
5.1	Présentation de la famille $HgBa_2CuO_{4+x}$	129
5.1.1	Généralités	129
5.1.2	Présentation des échantillons	129
5.2	Résultats de diffusion élastique de neutrons polarisés	130
5.3	Résultats de diffusion inélastique de neutrons	134
5.3.1	Un nouveau mode collectif	134
5.3.2	Dispersion	137
5.3.3	Dépendance en température	138
5.3.4	Facteur de structure	140
5.3.5	Lien avec le pic de résonance magnétique à $Q = Q_{AF}$	142
5.3.6	Poids spectral	146
5.3.7	Une seconde branche du nouveau mode magnétique	146
5.4	Discussion	150
5.4.1	Partie élastique	150
5.4.2	Partie inélastique	153
<b>6</b>	<b>Etude de la phase de pseudo-gap de la famille <math>La_{2-x}Sr_xCuO_4</math></b>	<b>155</b>
6.1	Présentation de la famille $La_{2-x}Sr_xCuO_4$	155
6.1.1	Structure cristalline	155
6.1.2	Intérêt et propriétés de ce système	156
6.2	Présentation de l'échantillon étudié	158
6.2.1	Détermination du dopage et de la température critique	158
6.2.2	Ordre magnétique statique incommensurable	159
6.3	Résultats de diffusion élastique de neutrons polarisés	161
6.3.1	Absence d'ordre à longue portée	161
6.3.2	Ordre magnétique à courte portée	162

6.4	Résultats de diffusion inélastique de neutrons . . . . .	167
6.4.1	Interaction avec les fluctuations magnétiques incommensurables . . . . .	167
6.4.2	L'ordre à courte portée est-il statique? . . . . .	169
6.4.3	Excitations associées au pseudo-gap . . . . .	172
6.5	Discussion . . . . .	173
<b>7</b>	<b>Discussion</b>	<b>179</b>
7.1	<i>YBCO</i> et <i>Hg1201</i> : un ordre AF à $Q = 0$ . . . . .	179
7.2	Signature de l'ordre AF à $Q = 0$ en RMN et susceptibilité . . . . .	182
7.3	Excitations associées à l'ordre AF à $Q = 0$ dans le composé <i>Hg1201</i> . . . . .	185
7.4	Effet des impuretés de Zinc sur l'ordre AF à $Q = 0$ dans <i>YBCO</i> . . . . .	188
7.5	Evolution de l'ordre AF à $Q = 0$ dans <i>YBCO</i> très sous-dopé . . . . .	190
7.6	<i>LSCO</i> : un système différent . . . . .	192
7.7	Anomalie dans les fluctuations IC autour de $Q = Q_{AF}$ . . . . .	195
7.8	Diagramme de phases phénoménologique . . . . .	196
7.9	Perspectives. . . . .	199
7.9.1	A propos de l'anisotropie. . . . .	199
7.9.2	<i>Bi2212</i> : un système idéal . . . . .	200
7.9.3	<i>LSCO</i> : un système en compétition . . . . .	201
7.9.4	<i>Hg1201</i> : ordre AF à $Q=0$ et dynamique de spin . . . . .	201
7.9.5	Un nouveau cadre théorique . . . . .	202
	<b>Conclusion</b>	<b>203</b>

# Lexique des abréviations

- *AF* : antiferromagnétisme
- *Bi2212* :  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x}$
- *Hg1201* :  $HgBa_2CuO_4$
- *Hpx*, *Hpy* et *Hpz* : configuration où la polarisation est parallèle à x (*Q*), y (perpendiculaire à *Q* dans le plan de diffusion) et z (perpendiculaire au plan de diffusion)
- *IC* : incommensurabilité
- $I_M$  : intensité magnétique mesuré par diffusion élastique de neutrons polarisés
- *LSCO* :  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$
- $n_B(\omega, T)$  : distribution statistique de Bose-Einstein
- *NSF* : Non-Spin-Flip : processus durant lequel la polarisation du neutron est identique avant et après l'interaction avec l'échantillon
- $Q_{AF}$  : vecteur d'onde antiferromagnétique.
- *SF* : Spin-Flip : processus durant lequel la polarisation du spin du neutron est renversée après l'interaction avec l'échantillon
- *SC* : supraconductivité
- *SDW* : Spin Density Wave (Onde de densité de spins)
- *SG* : Gap de Spin
- $T^*$  : température d'ouverture du pseudo-gap. Cette température diffère légèrement d'une technique expérimentale à une autre.
- $T_C$  : température critique en dessous de laquelle un composé devient supraconducteur
- $T_{mag}$  : température d'apparition de l'ordre antiferromagnétique à  $Q = 0$  observé par diffusion élastique de neutrons polarisés
- *YBCO* :  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$
- $\chi''$  ( $\Im m \chi$ ) : partie imaginaire de la susceptibilité magnétique



# Introduction générale

En 1911, la découverte de la supraconductivité par Gilles Holst et Kamerlingh Onnes a remis en question le modèle de Drude de la conduction des électrons. L'apparition dans le mercure, au-dessous d'une température critique  $T_C=4.2\text{K}$ , d'une phase dans laquelle la résistivité est nulle ne peut s'expliquer dans le cadre du modèle d'un gaz d'électrons issu de la théorie cinétique des gaz de Boltzmann. Cette propriété s'est révélée dans les années suivantes comme une propriété assez courante puisque présente dans près d'un cinquième des métaux de la classification périodique. En 1933, Meissner découvre la deuxième principale propriété des supraconducteurs : ils expulsent les lignes de champ magnétique (effet Meissner) et se comportent donc comme des diamagnétiques parfaits. En 1950 une approche phénoménologique de Ginzburg et Landau décrivant les propriétés macroscopiques des supraconducteurs permet à Abrikosov de prédire 2 types de supraconducteurs. Il faudra attendre 1953 pour une description microscopique de la supraconductivité dans ces métaux avec la théorie BCS (Bardeen, Cooper et Schrieffer) [22]. Les températures critiques maximales prédites par cette théorie tournent alors autour d'une vingtaine de Kelvin.

En 1986, Berdnoz et Müller découvrent un nouveau matériau à base de lanthane, baryum et cuivre qui devient supraconducteur en dessous de 35K. C'est le début de la révolution des supraconducteurs : ces composés à base d'oxyde de cuivre appelés cuprates atteignent des  $T_C$  supérieures à 100K. La théorie BCS ne peut alors expliquer ces records de  $T_C$ . L'origine de cette supraconductivité est donc différente. Le plus paradoxal dans ces cuprates est qu'ils font partie d'une classe d'isolants appelés isolants de Mott. Lorsqu'on ajoute ou enlève des électrons au niveau des plans  $\text{CuO}_2$  de ces composés, l'état fondamental passe en effet d'un état isolant à supraconducteur, puis redevient métallique standard pour un dopage élevé. Mais la supraconductivité en elle-même n'est pas le seul mystère de ces composés à base d'oxyde de cuivre : dans la phase normale de ces systèmes, c'est-à-dire lorsque l'on se place au-dessus de la température critique, on observe dans la région proche de l'isolant une phase encore mal comprise. Cette phase dite de pseudo-gap, dont l'origine est au moins aussi débattue que celle de la supraconductivité, est considérée par nombre de physiciens comme la clé permettant de comprendre le mécanisme de la supraconductivité dans ces systèmes. Il existe deux

principaux courants de pensée quant à cette région : est-elle précurseur de la phase supraconductrice? Ou est-elle une phase en compétition avec la supraconductivité?

D'autres types de supraconducteurs existent comme les fermions lourds,  $MgB_2$  etc... Et l'histoire se poursuit encore aujourd'hui après la découverte en 2008 de nouveaux supraconducteurs à base de Fer et d'Arsenic dont les  $T_C$  dépassent largement 20K.

Au cours de cette thèse je me suis intéressé aux cuprates : ces systèmes présentent les températures critiques les plus élevées. Je commencerai par introduire la supraconductivité non conventionnelle des cuprates et situer la problématique de cette thèse dans le contexte actuel hérité de près de 25 ans d'études expérimentales et théoriques. Le chapitre deux sera consacré à la technique expérimentale utilisée : la diffusion élastique et inélastique de neutrons sur un spectromètre trois axes. Je présenterai ensuite une théorie particulière qui a motivé notre étude d'un ordre magnétique associé à la phase de pseudo-gap. Les chapitres suivants seront consacrés aux 3 familles de cuprates étudiés :  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ,  $HgBa_2CuO_{4+x}$  et  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . Le dernier chapitre sera consacré à la discussion de ces nouveaux résultats sur notre compréhension de la phase de pseudo-gap, et son évolution en fonction du dopage et des impuretés.

# Chapitre 1

## Introduction à la supraconductivité

Introduire la supraconductivité non conventionnelle nécessite bien évidemment d'expliquer en quoi elle n'est pas conventionnelle. On parle de supraconducteur conventionnel lorsque celui-ci est décrit de manière correcte par la théorie BCS, du nom de Bardeen, Cooper et Schrieffer qui la proposèrent en 1957 [22]. Nous commencerons donc par une brève revue des propriétés des supraconducteurs et des concepts de la théorie BCS. Nous pourrons ensuite discuter en quoi les cuprates diffèrent des supraconducteurs conventionnels.

### 1.1 Supraconductivité conventionnelle

Le nom de supraconducteur vient de la première propriété découverte dans ces matériaux : en dessous d'une certaine température appelée température critique et notée  $T_C$ , certains matériaux n'opposent plus aucune résistance au courant électrique et deviennent ainsi des conducteurs parfaits. Autrement dit la résistivité électrique chute brutalement à zéro en deçà de  $T_C$ . Une vingtaine d'année plus tard, Meissner découvre que les supraconducteurs expulsent les lignes de champs magnétique extérieur, autrement dit les lignes de champs ne les pénètrent pas. On parle alors de diamagnétisme parfait. Ces propriétés sont les conséquences du caractère quantique du comportement des électrons. Il s'agit là d'un des rares systèmes présentant une propriété quantique visible à notre échelle macroscopique. Cette transition entre l'état normal métallique et l'état supraconducteur n'est accompagnée d'aucun changement de la structure cristalline. Le changement a donc lieu au niveau électronique et pose la question de l'état microscopique en dessous de  $T_C$ .

### 1.1.1 Théorie BCS

Le point de départ de la théorie BCS est de considérer un gaz d'électrons. Ces électrons sans interaction occupent les états d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi notée  $E_F$ , les états d'énergie supérieure sont vacants. L'idée introduite par L.N. Cooper [21] est de supposer qu'il existe une interaction attractive entre les électrons d'énergie proche de l'énergie de Fermi. Pour une paire d'électrons il a pu montrer qu'en présence d'une telle interaction, il se forme un état lié entre un électron de moment  $\mathbf{k}$  et de spin  $\sigma$  et un électron de moment  $-\mathbf{k}$  et de spin  $-\sigma$  [21]. Cet état lié a une énergie inférieure à l'énergie des électrons libres. Cette paire d'électrons appelée paire de Cooper couple donc la probabilité de présence d'un électron  $|\mathbf{k}, \uparrow\rangle$  à celle d'un électron  $|\mathbf{-k}, \downarrow\rangle$  de la surface de Fermi. Lorsqu'on généralise cette idée à tous les électrons de la surface de Fermi on se heurte à un problème à N corps. Le Hamiltonien s'écrit :

$$H_{BCS} = \underbrace{\sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma}}_{\text{Energie cinétique}} + \underbrace{\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}, \uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}, \downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}', \downarrow} c_{\mathbf{k}', \uparrow}}_{\text{Terme d'interaction}} \quad (1.1)$$

avec la convention  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \xi_{\mathbf{k}} - \mu$ ,  $\mu$  étant le potentiel chimique. Un traitement en champ moyen utilisant le paramètre d'ordre :

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} c_{-\mathbf{k}', \downarrow} c_{\mathbf{k}', \uparrow} \quad (1.2)$$

permet d'arriver, après diagonalisation (transformation de Bogoliubov), à l'équation auto-cohérente suivante :

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \Delta_{\mathbf{k}'} \frac{1 - 2f(E_{\mathbf{k}})}{2E_{\mathbf{k}}} \quad (1.3)$$

Cette équation admet une solution non triviale ( $\Delta_{\mathbf{k}} \neq 0$ ) en dessous d'une température qu'on notera  $T_C$ . On est alors en présence de nouvelles quasiparticules appelées particules de Bogoliubov obéissant à la statistique de Fermi-Dirac  $f(E_{\mathbf{k}}) = (1 + e^{\frac{E_{\mathbf{k}}}{k_B T}})^{-1}$  et dont la relation de dispersion s'écrit :

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2} \quad (1.4)$$

Il est donc possible de créer un état électronique énergétiquement favorable, constitué de paires de Cooper en considérant une interaction attractive entre les électrons de la surface de Fermi. Dans cette théorie, la formation des paires d'électrons ainsi que la cohérence de phase entre elles se produisent simultanément. Dans les supraconducteurs non conventionnels, il a été proposé que ces deux phénomènes se produisent à deux

températures différentes. La question est de savoir quel mécanisme microscopique permettrait à deux électrons de même charge de s'attirer. L'origine de cette interaction a été proposée par Frölich [75] comme étant le couplage des électrons avec les vibrations du réseau cristallin : les phonons.

### 1.1.2 Le couplage électron-phonon : l'interaction attractive

L'indice le plus évident pour impliquer les vibrations du réseau est l'effet isotopique. En effet en substituant certains atomes par leur isotope on change la masse de ceux-ci. Cela augmente l'énergie du phonon de manière inversement proportionnelle à la racine carrée de sa masse. Expérimentalement, il a été montré que la température critique  $T_C$  est proportionnelle à la racine carrée de sa masse et donc inversement proportionnelle à l'énergie des phonons. L'origine de l'attraction entre les électrons peut s'expliquer par l'échange d'un phonon. Pendant le passage d'un électron ( $v_f \approx 10^6 m.s^{-1}$ ), les ions sont attirés par celui-ci par l'interaction Coulombienne. Un excédent de charges positives se forme alors dans le sillage de l'électron, attirant ainsi un autre électron. Cela impose donc que l'énergie de l'électron ne soit pas trop grande pour que le réseau ait le temps d'écranter la charge négative supplémentaire qu'impose le passage d'un électron. Dans le cas contraire le réseau ne pourra créer l'excédent de charge positive nécessaire à l'interaction attractive inter-électrons. L'interaction ne peut donc avoir lieu que pour des électrons proches de la surface de Fermi à plus ou moins l'énergie de Debye  $\hbar\omega_D$ . Dans la théorie BCS, l'interaction effective est prise constante pour  $|\hbar\omega - E_F| < \hbar\omega_D$  et nulle ailleurs.

Les vérifications expérimentales des prédictions de cette théorie ont largement contribué au succès de celle-ci. En effet, on peut citer la différence du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  entre la phase normale et la phase supraconductrice mesurée en RMN [86], la susceptibilité magnétique [209], la dépendance en température du champ critique  $H_c$  (champ au delà duquel le matériau n'est plus supraconducteur) :

$$H_c = H_0 \left( 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^2 \right) \quad (1.5)$$

ainsi que la relation entre l'amplitude du gap et la température critique  $T_C$  :

$$\Delta(T = 0K) = 3.5k_B T_C \quad (1.6)$$

Cependant, certains composés comme le plomb s'écartent un peu du modèle. Il faut alors prendre en compte les effets dynamiques négligés dans la théorie BCS (interaction indépendante de l'énergie). De plus, il est nécessaire de tenir compte de la spécificité du spectre des excitations du réseau de ces composés. Cette théorie dit de couplage fort a été proposée par Eliashberg [61]. L'observation de la densité de phonon dans le spectre

des excitations de charges a confirmé cette approche. Il est donc important de regarder à la fois les excitations du réseau (les phonons) et les anomalies dans le spectre des excitations électroniques.

Dans le cas de la théorie BCS, l'expression de la température critique est la suivante :

$$T_C = 0.85\Theta_D e^{-\frac{1}{N(0)V}} \quad (1.7)$$

avec :

- $\Theta_D$  : la température de Debye définie comme  $k_B\Theta_D = \hbar\omega_D$
- $V$  : le potentiel d'interaction entre les électrons
- $N(0)$  : la densité d'état électronique au niveau de Fermi dans la phase normale

On atteint alors des  $T_C$  maximum autour de 20K pour un métal tridimensionnel. Dans les années 1970, la supraconductivité semble être alors entièrement comprise, et la température critique culmine à 23K dans le composé  $Nb_3Ge$ .

## 1.2 Diagramme de phases des cuprates

En 1986, Berdnoz et Müller découvrent des céramiques d'oxydes de cuivre présentant des températures de transition supérieures à 30K. Non seulement ces composés présentent une température critique supérieure à la température maximale attendue par la théorie BCS, mais ils se trouvent être proches de systèmes isolants. Depuis cette découverte, de nouveaux composés à base d'oxydes de cuivre ont été découverts avec des  $T_C$  records allant jusqu'à 130K à pression ambiante et 160K sous pression. Nous parlerons ici principalement des cuprates supraconducteurs. Le point commun de tous ces systèmes est le plan  $CuO_2$ . Le nombre de ces plans par maille élémentaire peut varier. Le cuprate possédant la  $T_C$  la plus élevée comporte trois plans  $CuO_2$  par maille : il s'agit du composé  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$ . Le reste de la maille sert de réservoir de charge permettant de faire varier la concentration en porteurs de charge au niveau des plans  $CuO_2$  : c'est le dopage. Celui-ci peut être positif : on parle alors de dopage en trous, ou négatif auquel cas on parle de dopage en électrons. Nous allons présenter ici le diagramme de phases en fonction de ce dopage.

### 1.2.1 Dopage en trous

La structure cristallographique des cuprates se schématise de manière universelle en un ou plusieurs plans  $CuO_2$  par maille élémentaire séparés par d'autres couches atomiques. Ces autres couches servent de réservoir de charges permettant ainsi de modifier

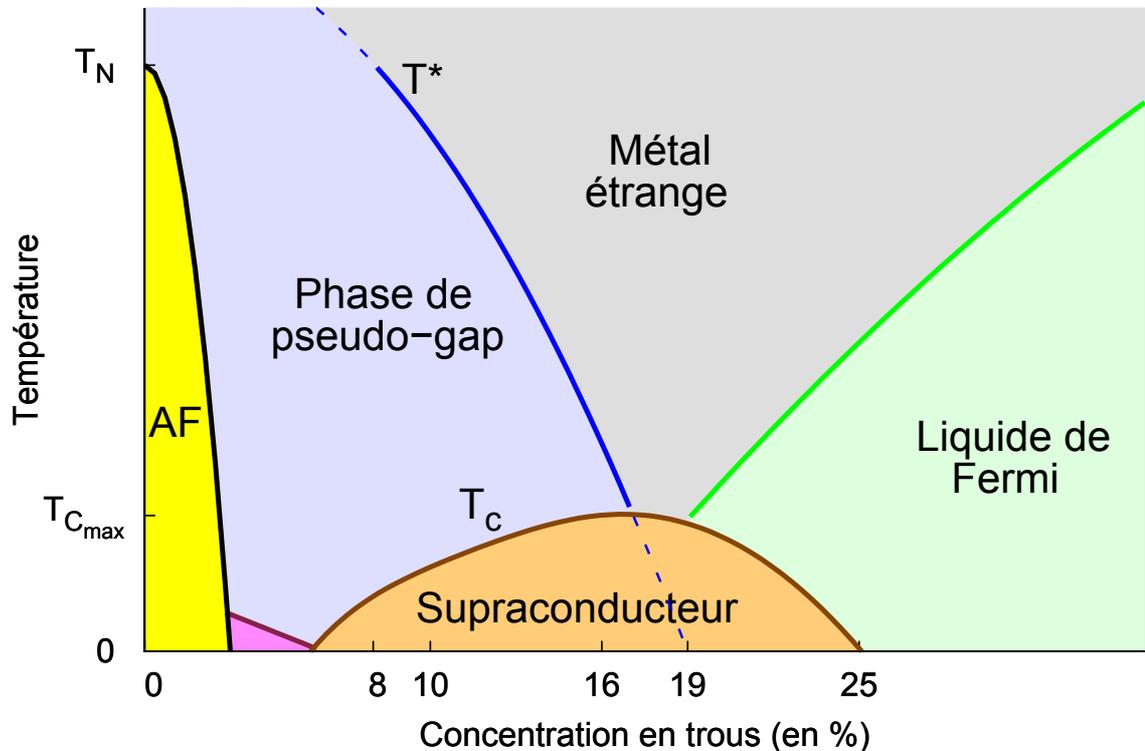


FIGURE 1.1 – Diagramme de phases générique des cuprates supraconducteur à haute température critique. La phase isolante antiferromagnétique à dopage nul disparaît peu à peu lorsque l'on ajoute des lacunes électroniques au système. Le système se comporte de plus en plus comme un métal. A basse température, la supraconductivité décrit une cloche dont le maximum définit le dopage optimal autour de 16%. Dans la phase normale, on observe dans le régime faiblement dopé un régime dit de pseudo-gap en dessous d'une température notée  $T^*$ . Au dessus de  $T^*$ , nous avons affaire à un métal étrange qui tend vers un liquide de Fermi progressivement en augmentant le dopage.

la concentration de porteurs de charge au niveau des plans  $CuO_2$ . C'est cette concentration en charges qui contrôle les propriétés de ces systèmes. Il permet ainsi de parcourir le riche diagramme de phases schématisé sur la **Fig. 1.1**. Le dopage en trous de ces composés peut se faire par plusieurs méthodes :

- La substitution cationique hétérovalente  
Le dopage par substitution consiste à substituer un ion 3+ (l'ion yttrium  $Y^{3+}$  par exemple dans le composé biplan  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ) par des ions 2+ (l'ion calcium  $Ca^{2+}$  dans l'exemple précédent). Il s'ensuit une migration des électrons hors des

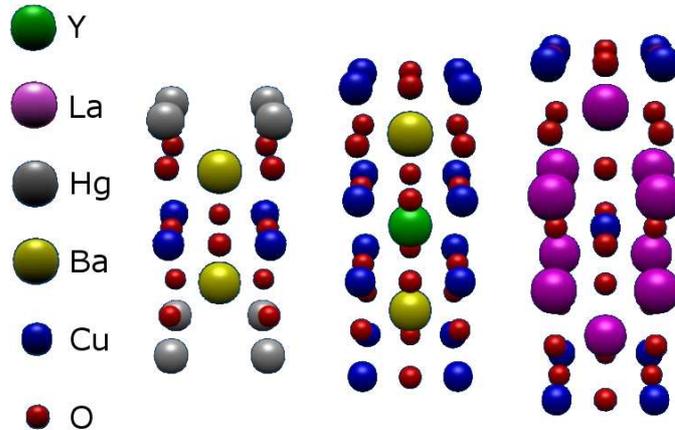


FIGURE 1.2 – De gauche à droite : Maille élémentaire de  $HgBa_2CuO_{4+x}$ ,  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  et  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+x}$ .

plans  $CuO_2$  pour assurer la neutralité électrique. Avec cette technique, la relation entre la concentration en trous notée  $\delta$  dans les plans  $CuO_2$  et le nombre de substituants insérés est simple à établir. Dans le cas de  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ , on observe une relation linéaire :  $\delta=x$  [201]. Pour le système  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$ , on trouve  $\delta=x/2$ .

- L'insertion d'oxygène

L'ajout d'oxygène lors des recuits se fait au niveau des réservoirs de charges : dans les chaînes dans le cas du composé biphan  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ou dans les plans de mercure dans le composé monoplan  $HgBa_2CuO_{4+x}$ . L'oxygène ayant une forte affinité électronique, les électrons sont attirés par ces atomes d'oxygène et sortent des plans  $CuO_2$  dopant ces derniers en trous. Cette technique permet une variation continue du dopage. Malheureusement, il n'existe pas de relation linéaire entre la concentration en trous  $\delta$  dans les plans  $CuO_2$  et le nombre d'oxygènes dans les réservoirs de charges.

### 1.2.2 Isolant antiferromagnétique

A dopage nul ( $\delta = 0$ ), les cuprates sont des isolants à transfert de charges [52]. Pour comprendre ces propriétés isolantes, intéressons nous à la structure électronique des plans  $CuO_2$ . Le champ cristallin de ces systèmes lève la dégénérescence des cinq orbitales  $d$  du cuivre de sorte que la plus haute orbitale partiellement occupée soit  $d_{x^2-y^2}$ .

Les lobes de cette orbitale, à moitié occupée par un unique électron, pointe directement sur les lobes des orbitales  $p$  des deux oxygènes voisins, tous doublement occupés. Le fort recouvrement ainsi produit génère une forte liaison co-valente. Pour la suite nous parlerons en termes de trous : l'orbitale du cuivre est toujours à moitié occupée (un trou) et les orbitales de l'oxygène sont vacantes. Dans un modèle de bande, nous avons donc trois bandes distinctes qui sont par ordre croissant en énergie : la bande liante, la bande non-liante et la bande anti-liante à moitié remplie comme illustré **Fig. 1.3a**. On s'attend donc avec la bande anti-liante à moitié remplie à un comportement métallique. Or nous savons qu'à dopage nul les cuprates sont des isolants avec un gap d'environ 2 eV d'après des mesures de réflectivité dans  $La_2CuO_4$  [64].

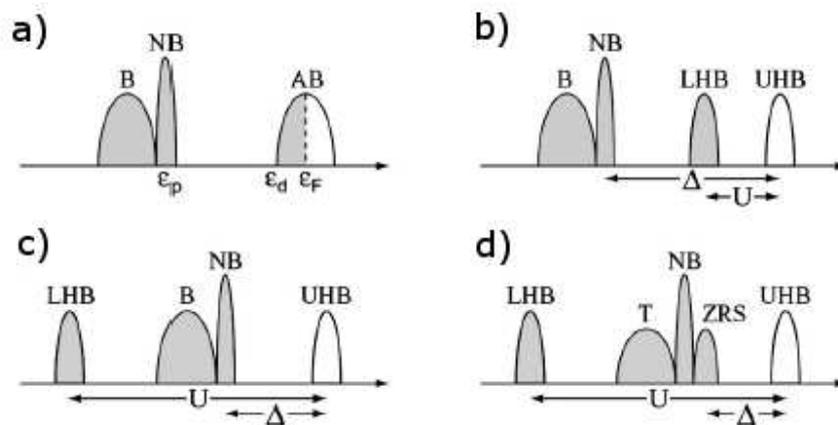


FIGURE 1.3 – **a**. Structure électronique des plans  $CuO_2$  avec la bande liante (B) anti-liante (AB) et non-liante (NB) pour un modèle de bande sans interaction **b**. Structure électronique des plans  $CuO_2$  avec l'ajout d'une interaction répulsive intra-site : la bande anti-liante (AB) se divise en une bande de Hubbard supérieure (UHB) et une bande de Hubbard inférieure (LHB) séparée par l'énergie de Hubbard  $U$ . On parle alors d'isolant de Mott. **c**. Structure électronique des plans  $CuO_2$  lorsque l'énergie de Hubbard est plus grande que l'énergie de transfert de charge c'est-à-dire l'énergie entre la bande anti-liante et la bande non-liante. On parle alors d'isolant à transfert de charge. **d**. Structure électronique des plans  $CuO_2$  lorsque la bande non-liante se décompose en une bande triplet (T) et singulet dit de Zhang-Rice (ZRS). Ceci est dû à la forte hybridation des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  du cuivre et  $p$  de l'oxygène (D'après [52].)

Ce comportement paradoxal est dû à un effet des corrélations électroniques. Dans l'état fondamental, le cuivre se trouve en configuration  $d^9$ . Après le saut d'un électron d'un site de cuivre à un autre, on passe d'une situation de deux cuivres en configuration  $d^9$  à un cuivre (d'où l'électron est parti) en configuration  $d^8$  et un cuivre (où l'électron

arrive) en configuration  $d^{10}$ . L'énergie de Coulomb nécessaire à ce saut correspond à la répulsion coulombienne intra-site appelée énergie de Hubbard, notée  $U_d$  et de l'ordre de 9.5 eV. La bande antiliante se trouve alors coupée en deux : une bande de Hubbard supérieure et une bande de Hubbard inférieure séparées par un gap. La bande inférieure est totalement occupée tandis que la bande supérieure est vide. Lorsque l'énergie de Hubbard séparant ces bandes est inférieure à l'énergie entre la bande non-liante et la bande de Hubbard supérieure, on a affaire à un isolant de Mott illustré **Fig. 1.3b**. Dans le cas contraire, on a affaire à un isolant de transfert de charges (cf **Fig. 1.3c**).

En conséquence de cette localisation des électrons sur le site de cuivre, les spins de ceux-ci s'ordonnent antiferromagnétiquement (AF), formant un réseau AF. La température de Néel, en dessous de laquelle s'établit cet ordre avoisine les 400K pour les cuprates. L'interaction à l'origine de cet ordre provient du saut virtuel d'un électron d'un site de cuivre à un autre via l'oxygène : c'est le super-échange  $J = 4t_{eff}^2/U_{eff} = 4t_{pd}^4/(E_p - E_d)^3$ . Comme nous le verrons dans la partie sur la dynamique de spin de cette introduction, la valeur de  $J$  mesurée par diffusion inélastique de neutrons est de l'ordre de 120 meV dans  $YBa_2Cu_3O_4$  et 135 meV dans  $La_2CuO_4$ .

Lorsque l'on introduit des trous au niveau de la matrice (AF), celui-ci va se délocaliser sur les oxygènes et former un état singulet avec le trou de dopage. Ce singulet de Zhang-Rice possède un spin  $S = 0$ . On peut alors réduire la physique du plan  $CuO_2$  à un modèle de Hubbard à une seule bande, la bande singulet jouant le rôle de bande de Hubbard inférieure. On a alors une interaction effective  $U_{eff} = E_p - E_d$  et un paramètre de saut effectif  $t_{eff} = t_{pd}^2/(E_p - E_d)$ ,  $t_{pd}$  étant le paramètre de saut de l'oxygène vers le cuivre, proportionnel au recouvrement des orbitales  $p_\sigma$  de l'oxygène et  $d_{x^2-y^2}$  du cuivre de l'ordre de l'eV.

En résumé, la forte répulsion coulombienne intra-site localise les électrons sur les sites du cuivre, le rendant isolant avec un gap d'environ 2 eV. Il découle de cette localisation un ordre antiferromagnétique caractérisé par une interaction d'échange  $J$  d'environ 120 meV. Cette valeur du super-échange varie en fonction des systèmes. On trouvera une description plus précise de la structure électronique de ces systèmes dans la référence [52].

### 1.2.3 Verre de spin

Les trous de dopage introduits au niveau des plans  $CuO_2$  vont se déplacer dans le réseau de Néel. Un trou de spin  $S = 0$ , va donc échanger sa place avec un électron de spin  $S = 1/2$  situé sur le site de cuivre voisin. Il en résulte alors deux sites de cuivres voisins ayant une direction de spin identique. Cet unique déplacement va donc générer une perte de l'ordre AF localement. Cela conduit à la diminution de la température de Néel

Composé	Acronyme	nombre de plan $CuO_2$	$x_{opt}$	$T_C^{max}$
$YBa_2Cu_3O_{6+x}$	YBCO	2	0.95	93K
$HgBa_2CuO_{4+x}$	Hg1201	1		95K
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	LSCO	1	0.15	35K
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$	Bi2212	2		92K

TABLE 1.1 – Nombre de plan de  $CuO_2$ , concentration en dopants pour le dopage optimum et température critique maximale pour chacune des familles de cuprates étudiées au cours de cette thèse.

$T_N$ . Au-dessus de 3% de trous dans les plans d'oxyde de cuivre, la température de Néel s'annule et l'ordre antiferromagnétique à longue portée est détruit. Il subsiste cependant de fortes corrélations antiferromagnétiques jusqu'à des dopages importants. Ces fortes corrélations antiferromagnétiques présentes pour un dopage en trous compris entre 5% <  $\delta$  < 6% gèlent à basse température. Cela conduit à une phase dite de verre de spin dont il n'existe à l'heure actuelle aucune description théorique faisant l'objet d'un consensus. Des calculs montrent que pour le système  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ , les trous se localisent autour des atomes de Sr causant une frustration dipolaire dans l'environnement AF. Selon ce point de vue, réduire cette frustration est possible si les moments dipolaires forment un ordre spiral [80].

#### 1.2.4 Dôme supraconducteur

En augmentant encore le dopage au dessus de  $\delta = 6\%$ , ces composés deviennent peu à peu métalliques et supraconducteurs en dessous d'une certaine température critique notée  $T_C$  (cf. **Fig. 1.1**). Cette ligne de transition supraconductrice décrit un dôme en fonction de la concentration en trous. L'équation de ce dôme suit la loi empirique déterminée par Tallon grâce à des mesures thermo-électriques et de structure [179] :

$$T_C(\delta) = T_C^{max}(1 - 82.6(\delta - \delta_{opt})^2) \quad (1.8)$$

Le point correspondant au maximum de ce dôme définit la température critique maximale  $T_C = T_C^{max}$  et le dopage optimal  $\delta_{opt}$  autour de 16%.  $T_C^{max}$  est différente pour chacune des familles de cuprates (cf. **Tab. 1.1**). En deçà de  $\delta_{opt}$  on parle de régime sous-dopé, au dessus de  $\delta_{opt}$  on parle de régime sur-dopé. Nous décrirons cette phase plus en détail en insistant sur l'aspect non conventionnel de cette supraconductivité.

#### 1.2.5 Liquide de Fermi marginal-métal étrange

En baissant progressivement le dopage et en restant dans la phase normale (lorsque la température est supérieure à  $T_C$ ), les propriétés de transport présentent un écart par

rapport au comportement habituel d'un liquide de Fermi. Par exemple, la résistivité  $\rho$  est linéaire en température contrairement au comportement quadratique attendu pour un métal standard. Plus étonnant encore, lorsque l'on supprime la supraconductivité avec un champ magnétique intense, le système se comporte comme un isolant dans  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  [30]. Les propriétés inhabituelles associées à cette partie du diagramme de phases sont en général expliquées par des modèles impliquant un point critique quantique autour d'un dopage de 19%. Pour une revue plus détaillée de ces propriétés on pourra se référer à [178, 190].

### 1.2.6 Régime de pseudo-gap

Dans la partie sous-dopée du diagramme de phases, dans la phase normale, on observe l'ouverture progressive d'un gap dans le spectre des excitations magnétiques et de charges en dessous d'une température notée  $T^*$ . Un grand nombre d'anomalies notamment dans les propriétés de transport et dans les mesures RMN apparaissent en dessous de cette température. Ceci soulève plusieurs questions des plus fondamentales :

- Quelle est la nature de ce phénomène : peut-on parler d'une phase à part entière avec un paramètre d'ordre et une brisure de symétrie ? Ou d'une simple évolution en dopage du gap hérité de la phase isolante à dopage nul ?
- Quelle est la relation entre le pseudo-gap et le gap supraconducteur : y a-t-il compétition entre ces instabilités ou peut-on parler de précurseur de la phase supraconductrice ?

Nous consacrerons toute une partie de cette introduction (section 1.4 page 32) à la description des anomalies de cette phase et des différents modèles proposés.

### 1.2.7 Liquide de Fermi

Dans le régime très surdopé, le système semble se comporter comme un métal standard : la susceptibilité est constante en température et apparaît donc de type Pauli et les mesures d'ARPES (Angle Resolved Photo-Emission Spectroscopy) montre un pic cohérent de quasiparticule. Il est donc tentant de décrire les cuprates en partant de ce côté du diagramme de phases, où le système peut être décrit de manière satisfaisante par la théorie des liquides de Fermi. En termes de surface de Fermi, les mesure d'ARPES ont montré l'évolution en dopage de la surface de Fermi dans le composé Bi2212 [113]. Sur la **Fig. 1.4**, sont représentées les surface de Fermi dans l'état normal (à 300K) du régime sous-dopé au régime sur-dopé. Elle apparaît être de type trou (centrée autour de  $(0.5,0.5)$  r.l.u.) et son volume est proportionnel à  $1+\delta$  suggérant qu'à la fois les trous de dopage et les trous des sites de cuivre composent cette bande de conduction. On observe la déformation de celle-ci, qui s'arrondit pour les faibles dopages. Cela s'oppose au cas de LSCO, où la surface de Fermi devient de type électron dans le régime sur-dopé [97].

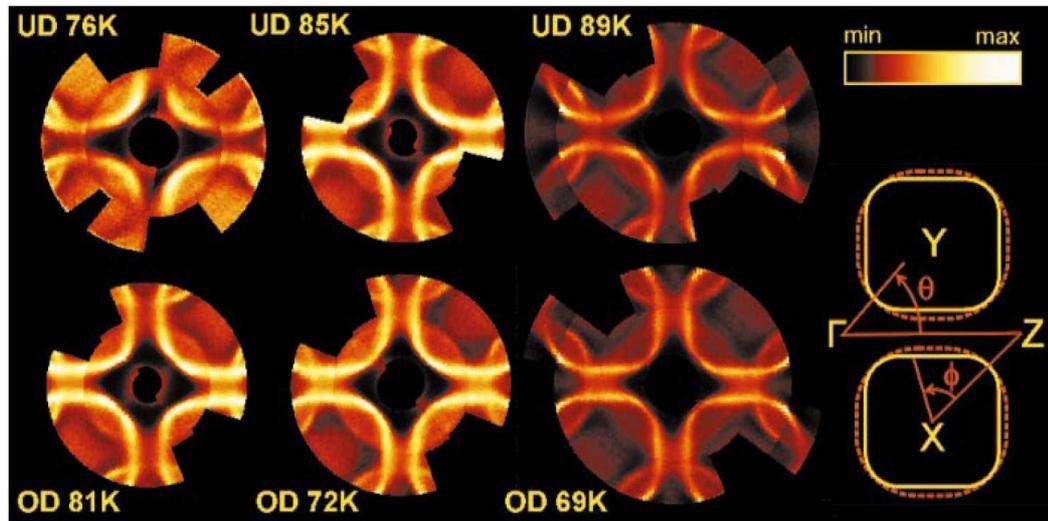


FIGURE 1.4 – Surface de Fermi mesurée par ARPES haute résolution pour différents dopages de Bi2212 du sous-dopé (UD) au sur-dopé (OD).

Récemment, des mesures de la constante de Hall [60, 119] ont révélé la présence d'oscillations quantiques à basse température ( $<10\text{K}$ ) et sous champ ( $>45\text{T}$ ) dans le composé YBCO sous-dopé. Cela a été confirmé par des mesures d'aimantation [99]. Cela suggère l'existence d'une surface de Fermi fermée et cohérente. Le signe négatif de l'effet Hall à basse température indique que les porteurs de charges qui ont la mobilité la plus importante sont des électrons.

Bien que la technique utilisée ne permette pas de définir la position de cette surface de Fermi, un repliement de la surface de Fermi dû à la brisure d'invariance par translation du réseau permettrait d'expliquer l'aire de la surface de Fermi [99]. Dans cette interprétation, les oscillations quantiques observées proviendraient de poches d'électrons situées dans les régions anti-nodales (définis sur la **Fig. 1.6**). Cependant d'autres explications sont possibles parmi lesquelles les oscillations se feraient sur les arcs de Fermi rejoints par un gap d'appariement dans les régions anti-nodales (cf. **Fig. 1.6**) [149].

### 1.2.8 Dopage en électrons

Nous ne parlerons que très peu de la partie du diagramme de phases dopé en électrons dans ce manuscrit. Il est important toutefois de noter la dissymétrie du diagramme de phases entre les dopages en électrons et en trous. Lorsque l'on ajoute des électrons :

- la phase antiferromagnétique perdure jusqu'à des dopages d'environ 13%.
- il n'y a pas de phase verre de spin entre le dôme supraconducteur et la phase

antiferromagnétique.

- la phase supraconductrice est contiguë à la phase antiferromagnétique. Le diagramme de phases rappelle celui des fermions lourd, où la supraconductivité se développe autour du point critique quantique (cf **Fig. 1.5**) associé à une transition magnétique à température nulle.
- la température critique maximale est très inférieure à celle du côté dopé en trous.

Il est important de remarquer que l'environnement en oxygène des cuivres est différent entre les cuprates dopés en électrons et ceux dopés en trou. Alors que ceux dopés en trous possèdent tous (à l'exception de  $\text{NaClCuO}_4$ ) des oxygènes apicaux formant soit un octaèdre soit une pyramide autour de l'atome de cuivre, ce n'est pas le cas des cuprates dopés en électrons.

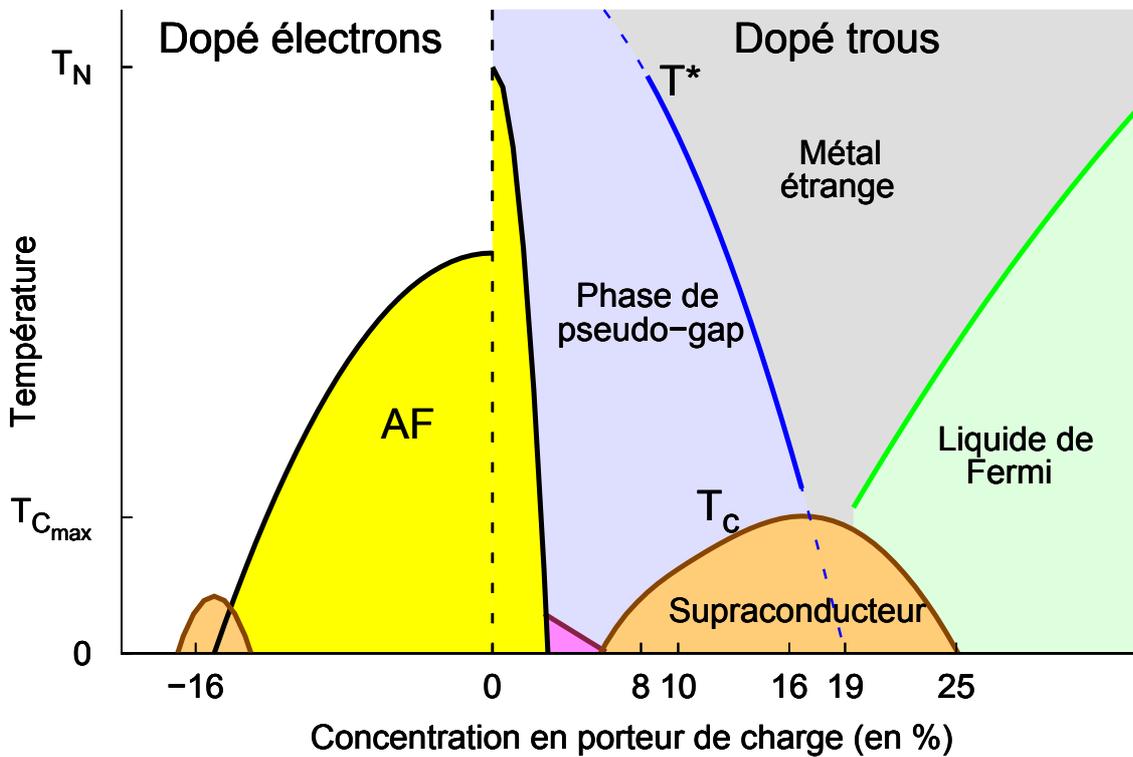


FIGURE 1.5 – Diagramme de phases générique des cuprates dopé en électron (à gauche) et dopé en trous. On observe une asymétrie entre les deux types de dopage. On observe une co-existence entre la phase AF et la supraconductivité autour de 14% d'électrons par site de cuivre.

## 1.3 La phase supraconductrice

### 1.3.1 Caractère non-conventionnel

#### 1.3.1.1 Quelques points communs avec BCS

**Paires de Cooper.** Des mesures d'effet Josephson [63] et de quantification de flux [76] montrent qu'à l'instar des supraconducteurs conventionnels, les porteurs de charges possèdent une unité de charge égale à deux fois celle de l'électron. Cela traduit l'existence de paires de Cooper dans les cuprates.

**Particules de Bogoliubov.** Des mesures d'ARPES dans le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  [41] ont montré que les quasiparticules dans la phase normale et la phase supraconductrice présentaient des dispersions différentes. En effet dans la phase supraconductrice, la branche de dispersion se replie, indiquant clairement un mélange trou-électron attendu dans la théorie BCS. La présence de ces quasiparticules de Bogoliubov a été confirmée par Matsui et al. [133] dans  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ . Ils ont mesuré les branches de dispersion des bandes de trous et d'électrons dans l'état normal et supraconducteur et ont déduit les facteurs de cohérence, en accord avec les prédictions théoriques basées sur un modèle de type BCS.

**Etat singulet de spin.** Des mesures de RMN sur l' $^{63}Cu$  [24] ont montré que les spins de ces paires de Cooper sont dans un état singulet, tout comme dans la théorie BCS. Cette symétrie de la partie de spin de la fonction d'onde impose une symétrie paire à la partie spatiale de l'orbitale de la paire de Cooper qui ne peut alors être que paire, par exemple de type  $s$  (comme dans la théorie BCS),  $d$  etc... ou une combinaison linéaire de ces dernières.

#### 1.3.1.2 Les différences

Premièrement, la longueur de cohérence des paires de Cooper dans le plan est de l'ordre de la dizaine d'Å (soit un à deux ordres de grandeurs plus petite que dans les supraconducteurs classiques) et n'est que de 5 Angströms suivant l'axe  $c$  [11]. Cette anisotropie entre le plan et l'axe  $c$  suggère non seulement que la supraconductivité siège au niveau des plans  $CuO_2$ , mais aussi que le paramètre d'ordre possède une symétrie totalement différente de la symétrie isotrope  $s$  observée dans les métaux et alliages supraconducteurs conventionnels. En effet dans ces derniers, les longueurs de cohérence est isotrope, donc identique dans toutes les directions de l'espace. Il est donc légitime de se poser la question de la symétrie du gap supraconducteur de ces matériaux.

**Symétrie du gap.** Tout d'abord, il faut s'intéresser aux résultats des techniques expérimentales sensibles à l'amplitude du gap. Ainsi l'ARPES [164] ou encore la conductivité thermique [18] s'accordent sur la présence de noeuds dans le gap supraconducteur. Ces noeuds correspondent à l'annulation du gap, et se situent dans les directions diagonales, à 45 degrés des axes cristallographique  $a$  et  $b$ . La présence de ces zones d'annulation du gap est compatible avec deux types de symétrie : une symétrie  $s$  anisotrope ou un gap de symétrie  $d$ . Pour distinguer ces deux cas de figure, des mesures de quantification de flux sur un tricristal, sensible à la phase du gap ont été menées dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  dopé optimalement. Celle-ci a révélé un changement de signe du paramètre d'ordre, uniquement compatible avec une symétrie de type  $d_{x^2-y^2}$  [185]. Le paramètre d'ordre s'écrit alors :

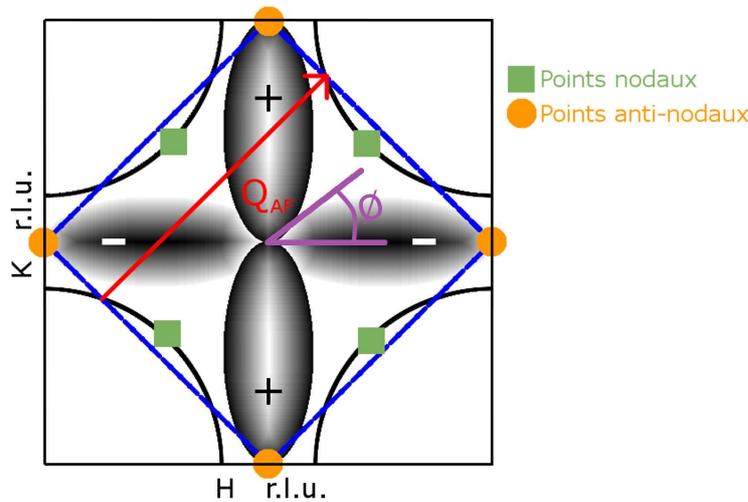


FIGURE 1.6 – Schéma de la surface de Fermi dans une zone de Brillouin. En gris le gap de symétrie  $d$  définit les points nœuds (vert) et les points anti-nœuds (orange) de la surface de Fermi. En rouge le vecteur d'onde antiferromagnétique  $Q_{AF}$ . En bleu : zone de Brillouin pour la phase AF.

$$\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_{max} (\cos(k_x) - \cos(k_y)) / 2 = \Delta_{max} \cos(2\phi) \quad (1.9)$$

avec :

- $k_x, k_y$  les composantes du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$
- $\phi$  est l'angle entre  $\mathbf{k}$  et l'axe (100) (cf. **Fig. 1.6**)

On peut alors définir deux types de points sur la surface de Fermi : les points nœuds  $((\pi, \pi)$  et  $(-\pi, \pi))$  où le gap s'annule, à 45 degrés des axes cristallographiques et les points antinœuds  $((\pi, 0)$  et  $(0, \pi))$  où l'amplitude du gap est maximum (cf **Fig. 1.6**). Cette

symétrie est compatible avec les mesures d'ARPES faites dans le composé Bi2212 dans le régime sur-dopé [134] et les mesures de Raman électronique [124]. Cependant, on observe un écart à forme du gap de l'équation 1.9 autour des points nodaux dans le régime sous-dopé [124]. Ces résultats ont posé la question de l'unicité du gap : y a-t-il un seul gap de symétrie  $d$  ou bien deux gaps, l'un de symétrie  $d$  et l'autre de symétrie  $s$  se superposant ? Cette question est toujours sujette à débat. Nous allons la discuter brièvement dans le paragraphe suivant.

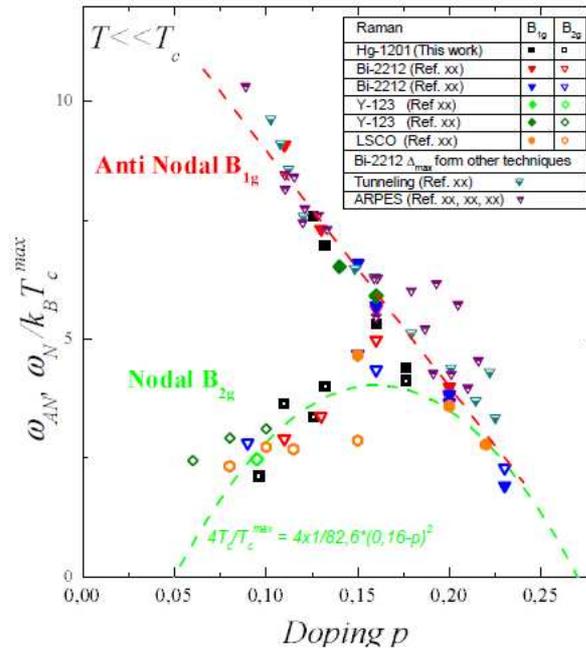


FIGURE 1.7 – Dépendance en dopage de l'énergie  $\omega_N$  (canal  $B_{2g}$ ) et  $\omega_{AN}$  (canal  $B_{1g}$ ) définis dans le texte. Cette figure est tirée de la référence [124]

**Un ou plusieurs gaps supraconducteurs.** Les mesures de spectroscopie Raman électronique dans les composés YBCO [44], Hg1201 [124] et Bi-2212 [172] ont montré qu'il existe deux échelles d'énergie dans le régime sous-dopé de ces systèmes [78]. Au dopage optimal et dans le régime sur-dopé, la réponse Raman présente un maximum d'intensité à l'énergie correspondant à l'énergie des paires de Cooper. Cette énergie est identique pour les régions nodales ( $\omega_N$ , canal  $B_{2g}$ ) et anti-nodales ( $\omega_{AN}$ , canal  $B_{1g}$ ). Lorsque l'on passe dans le régime sous-dopé, l'énergie du maximum d'intensité de la réponse Raman dans le canal  $B_{2g}$  diminue. Cette évolution en dopage de l'énergie du maximum suit donc l'évolution de  $T_C$  en dopage. Dans cette même gamme de dopage, l'énergie du maximum d'intensité de la réponse dans le canal  $B_{1g}$  continue de croître. Ces

	Supraconducteurs conventionnels	Cuprates
$T_{cmax}^*$	23K	130K
Longueur de cohérence	$\approx 1000\text{\AA}$	$\approx 50\text{\AA}$ dans le plan $\approx 5\text{\AA}$ perpendiculaire au plan
Symétrie du gap	$s$ (isotrope)	$d_{x^2-y^2}$
Etats lié de spin	singulet	singulet
Amplitude du gap ( $2\Delta$ )	$3.5k_B T_C$	$7-10k_B T_C$

TABLE 1.2 – Différence entre la supraconductivité conventionnelle et la supraconductivité non conventionnelle. \*à pression atmosphérique

deux échelles d'énergie (la première est associée à la pente du gap dans la région nodale, la seconde à l'amplitude du gap dans la région anti-nodale) suggèrent la présence de deux comportements distincts, interprété tout d'abord comme la présence dans ces systèmes de deux gaps distincts. Lorsque l'on regarde les mesures d'ARPES de la référence [122] dans le régime sous dopé du système Bi2212, les auteurs reportent l'ouverture d'un gap dans la région nodale en dessous de  $T_C$ . Ce gap s'ajouterait donc au pseudo-gap s'ouvrant au-dessus de  $T_C$  dans la phase de pseudo-gap. Cependant, les résultats de spectroscopie Raman ont pu être interprétés à l'aide d'un seul gap, en considérant une perte de cohérence du pic de quasiparticule dans les régions antinodales [27]. Le débat n'est à l'heure actuelle pas totalement tranché.

**Le rapport  $\Delta/T_C$ .** Alors que dans les supraconducteurs conventionnels, le rapport  $2\Delta_{max}/T_C$  est constant de l'ordre de 4, ce n'est pas le cas dans les cuprates supraconducteurs. On définit  $\Delta_{max}$  comme étant l'amplitude maximale du gap, aux points anti-nodaux. Dans le régime sur-dopé des cuprates, ce rapport est bien constant de l'ordre de 5. Mais ce rapport augmente en diminuant le dopage dans le régime sous-dopé, d'après des mesures de STM [69]. En effet dans le régime sous-dopé, la température critique diminue avec le dopage tandis que l'amplitude du gap continue d'augmenter.

**L'état normal.** Un dernier point crucial fait de ces supraconducteurs des systèmes non BCS : cette théorie nécessite comme point de départ un liquide de Fermi dans l'état normal. Comme nous l'avons vu dans la description du diagramme de phases, ce n'est pas le cas de ces matériaux sauf dans le régime sur-dopé.

**En résumé,** le caractère non conventionnel de cette supraconductivité lui vient de la symétrie  $d$  du gap, du rapport singulier entre ce gap et  $T_C$ , ainsi que des valeurs de ces

$T_C$  bien trop élevées pour être expliquées par la théorie BCS. Il faut ajouter aussi les anomalies de la phase normale que nous allons voir par rapport à ce qui est attendu pour un liquide de Fermi. Toutefois, la présence des paires de Cooper, des particules de Bogoliubov et l'ouverture même d'un gap laissent supposer que les fondements de la théorie BCS restent valides. Il est donc tout à fait concevable d'imaginer qu'une interaction attractive entre les électrons est à l'origine de cette supraconductivité. Dans ce cas, on en vient à se poser les questions suivantes : quel est le mécanisme d'appariement des paires d'électrons ? Autrement dit quel(s) boson(s) (phonon, magnon, fluctuations etc...) sont échangés à l'instar des phonons dans la théorie BCS ? Le poids spectral associé et l'interaction attractive devront donc être suffisamment grands pour former ces paires de Cooper et donner lieu à de telles températures critiques. Est-il nécessaire de faire intervenir l'échange d'un boson ? Le modèle théorique devra satisfaire aux contraintes imposées par l'expérience, à savoir les grandes valeurs de  $T_C$  observés mais surtout la symétrie  $d_{x^2-y^2}$  du gap. De plus, la supraconductivité étant un phénomène 3D, il faut expliquer comment la supraconductivité dans les plans se généralise à trois dimensions.

## 1.3.2 Le moteur de l'appariement

### 1.3.2.1 L'interaction électron-phonon

Le couplage électron-phonon est la première interaction à laquelle on peut penser. Directement hérité de l'approche BCS, le potentiel attractif qui en découle a déjà été expliqué dans la première partie de ce chapitre, mais le gap était de symétrie  $s$ . Est-il possible de générer un gap de symétrie  $d_{x^2-y^2}$  à partir de cette interaction ? La réponse est oui si l'on considère un mode de phonon particulier ainsi que la répulsion coulombienne intra site [40]. Il est alors possible de générer une interaction attractive diminuant pour les grands vecteurs d'ondes ( $\mathbf{Q}$ ) permettant ainsi la bonne symétrie. De manière générale pour satisfaire la symétrie  $d$  du potentiel d'interaction, il faut nécessairement un potentiel d'interaction décroissant à grand  $\mathbf{Q}$ [40]. Aucune valeur de  $T_C$  n'a été calculée pour cette interaction. Expérimentalement, aucun effet isotopique déterminant n'a pu être mis en évidence, suggérant un mécanisme différent pour ces systèmes. Cependant, un rôle secondaire des phonons n'est pas à exclure.

### 1.3.2.2 La répulsion électronique

La répulsion électronique seule peut paradoxalement constituer le moteur de l'attraction entre électrons. En effet pour des électrons fortement corrélés, le fort écrantage lors du déplacement électronique produit dans son sillage une zone attractive pour un autre électron [112]. Une image simple est de considérer qu'un électron de conduction entraîne avec lui d'autres électrons du fait des fortes corrélations. Cela implique la création d'un potentiel électrostatique périodique autour de lui. La forte répulsion empêchant la

présence de la paire d'électrons sur un même site et la forme des orbitales impliquées permettent d'expliquer la symétrie  $d$  du paramètre d'ordre.

### 1.3.2.3 Les fluctuations antiferromagnétiques

Le modèle basé sur l'échange de fluctuations antiferromagnétiques est sans doute l'un des plus sérieux prétendants pour expliquer le mécanisme sous-tendant la supraconductivité. En effet la proximité immédiate de la phase isolante antiferromagnétique, et la persistance jusqu'à fort dopage des corrélations associées en font un bon candidat. Une manière physique de voir cette interaction est d'imaginer un électron se déplaçant avec son spin  $S = 1/2$  en présence des fortes corrélations AF. Localement, ces corrélations vont polariser les électrons voisins dans la direction contraire via le terme de super-échange  $J$ . Cette polarisation locale des électrons va donc attirer un autre électron, toujours via l'échange  $J$ . De cette manière, les corrélations AF sont responsables d'un potentiel périodique attractif, décroissant fortement à grands  $\mathbf{q}$ . Le modèle minimal pour décrire ces systèmes est un modèle de Hubbard à une bande effective. Il s'écrit :

$$H = - \sum_{i,j} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U_{eff} \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (1.10)$$

avec :

- $c_{i,\sigma}^\dagger$  ( $c_{j,\sigma}$ ) les opérateurs création (annihilation) d'électrons
- $U_{eff}$  le terme d'interaction effectif entre les électrons (répulsion coulombienne effective)
- $t_{ij}$  le paramètre de saut entre deux sites  $i$  et  $j$  typiquement les orbitales  $p$  et  $d$

Il faut noter que ce modèle ne tient pas compte de l'interaction électron-phonon et néglige les interactions coulombiennes à longue portée. Il est donc possible qu'il soit trop simpliste pour contenir toute la physique des cuprates. Il reste cependant un bon point de départ pour une description qualitative de la phénoménologie des cuprates. Nous allons discuter maintenant deux limites de ce modèle, valables chacune pour une extrémité du diagramme de phases. D'un côté, le couplage fort qui a pour point de départ les électrons localisés, c'est-à-dire la phase isolante. On regarde alors l'effet de l'ajout de trous de dopage. D'un autre côté, le couplage faible est une approche itinérante : partant du côté surdopé où le système peut être décrit dans une approche liquide de Fermi, on regarde les effets des corrélations magnétiques que l'on traite en perturbation.

**Couplage faible** La limite  $U_{eff}$  faible devant le paramètre de saut entre 2 sites voisins  $t$  est raisonnable dans le régime sur-dopé, là où les corrélations AF sont faibles. On se trouve donc proche d'un système du type liquide de Fermi. Le Hamiltonien décrivant ce liquide de Fermi s'écrit alors :

$$H = \sum_{i,j} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} \quad (1.11)$$

Pour reproduire la structure de bande observée par ARPES, il faut prendre en compte non seulement le paramètre de saut entre premiers voisins mais aussi celui entre seconds voisins. On a alors  $t^{\text{second voisin}} \approx 0.4 t^{\text{premier voisin}}$ . On observe autour des points antinodaux des bandes peu dispersives, présentant une singularité de la densité d'état. L'utilisation de l'approximation de la phase aléatoire (RPA) permet de prendre en compte l'interaction de Coulomb. Le potentiel d'interaction peut s'écrire en fonction de l'interaction effective de Coulomb et de la susceptibilité magnétique de la manière suivante [39] :

$$V(\mathbf{q}, \omega) = \frac{3}{2} U_{eff}^2 \chi_{RPA}(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.12)$$

avec :

- $\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$  le moment transféré entre les 2 électrons
- $U_{eff}$  le terme d'interaction entre les électrons (répulsion coulombienne)
- $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  la susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique s'exprime à son tour en fonction de la susceptibilité sans interaction et de l'interaction  $U_{eff}$  :

$$\chi_{RPA}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - U_{eff} \chi_0(\mathbf{q}, \omega)} \quad (1.13)$$

avec :

- $\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$  le moment transféré entre les 2 électrons
- $U_{eff}$  le terme d'interaction entre les électrons (répulsion coulombienne)
- $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$  la susceptibilité magnétique sans interaction : susceptibilité de Lindhard pour  $T > T_C$  et susceptibilité BCS pour  $T < T_C$

La susceptibilité sans interaction  $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$  est fonction uniquement de la relation de dispersion  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  des quasiparticules, c'est-à-dire de la structure de bande. Celle-ci est déduite des mesures d'ARPES. Dans le régime sur-dopé, la présence d'une grande surface de Fermi permet de calculer cette susceptibilité de spin. Il est important de noter que le spectre des excitations magnétiques dans cette approche est entièrement déterminé par la topologie de la surface de Fermi ainsi que par la densité d'état sur cette même surface, notamment la singularité de Van Hove près des points antinodaux.

Pour aller au-delà de l'approximation RPA, on peut prendre, au lieu des fonctions de Green simples, les fonction de Green des particules habillées des interactions. Cette

méthode dite FLEX (de l'anglais FLuctuation Exchange : échange de fluctuations), permet de calculer l'énergie propre notée  $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$  de manière auto-cohérente en intégrant au calcul les interactions via l'échange de fluctuations. Pour un exemple de ce type de calcul on pourra lire la référence [145]. Dans ce cas, l'énergie propre due à l'échange spin-électron s'exprime en fonction de la partie imaginaire de la susceptibilité de spin. Celle-ci renormalise donc à la fois la dispersion des quasiparticules ( $E(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) + \Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ ), c'est-à-dire la structure de bande et donc la susceptibilité elle-même. On reboucle ainsi sur le calcul de la self-énergie jusqu'à convergence. Cette technique permet d'expliquer la forme en U du gap observé mais aussi la structure dite pic-dip-hump (pic creux bosse) du spectre des excitations électroniques.

Cependant si les fluctuations AF sont responsables de l'appariement supraconducteur, il est difficile d'expliquer la symétrie observée de part et d'autre du dopage optimal pour la phase supraconductrice. En effet on s'attendrait à voir la  $T_C$  plus grande du côté sous-dopé, là où le poids spectral associé aux fluctuations AF est le plus fort. Deux explications peuvent être proposées : la première est que les fluctuations deviennent trop importantes et détruisent les quasiparticules. Le système tend vers une instabilité onde de densité de spin AF. La deuxième possibilité est que l'appariement devient suffisamment fort pour que les paires pré-existent dans la phase normale et acquièrent une cohérence de phase à basse température, définissant ainsi  $T_C$ . Nous verrons cette possibilité dans l'approche RVB développée plus loin.

**Couplage fort** Dans la limite où  $U_{eff}$  est très grand devant le paramètre  $t$ , la double occupation d'un site de cuivre devient alors impossible. On définit de nouveaux opérateurs de création et annihilation tenant compte de ce fait :  $\tilde{c}_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}(1 - n_{i,-\sigma})$  et  $\tilde{c}_{i,\sigma}^\dagger = c_{i,\sigma}^\dagger(1 - n_{i,-\sigma})$ . Le modèle de Hubbard devient alors un modèle appelé  $t$ - $J$  dont le Hamiltonien s'écrit :

$$H = - \sum_{i,j} t_{ij} \tilde{c}_{i,\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j,\sigma} + \sum_{i,j} \left( J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{n_i n_j}{4} \right) \quad (1.14)$$

avec :

- $\tilde{c}_{i,\sigma}^\dagger$  et  $(\tilde{c}_{j,\sigma})$  les opérateurs de création (annihilation) interdisant la double occupation
- $J = \frac{4t^2}{U_{eff}}$  le terme de super-échange entre deux spins voisins

En l'absence de trou, c'est-à-dire à dopage nul, on retrouve le Hamiltonien de Heisenberg antiferromagnétique. Lorsque l'on introduit des trous, ceux-ci se délocalisent au niveau des oxygènes. Il se forme alors un singulet dit de Zhang-Rice [211] du nom des théoriciens l'ayant prédit, possédant un spin  $S = 0$ . Lorsque ce singulet se déplace, dans la matrice AF, il n'obéit plus à une statistique de Fermi-Dirac ni même à celle de

Bose-Einstein. Autrement dit, sa description ne correspond alors plus ni à des fermions ni à des bosons : les opérateurs de création et d'annihilation  $\tilde{c}_{i,\sigma}^\dagger$  et  $(\tilde{c}_{j,\sigma})$  ne commutent ni n'anti-commutent. Une manière de s'affranchir de cette difficulté est de traiter cet Hamiltonien en perturbation avec les opérateurs de Hubbard agissant sur les trois états possibles :  $|\uparrow\rangle$  correspondant à un électron dont le spin est up,  $|\downarrow\rangle$  correspondant à un électron dont le spin est down, et  $|0\rangle$  correspondant à un singulet Zhang-Rice [211]. Une autre manière de s'en sortir est de séparer les degrés de liberté de charge et de spins associés à de nouvelles quasiparticules appelées holons et spinons. On parle alors de théorie de boson ou de fermion esclave. Mais ces quasiparticules ne sont qu'un artefact mathématique et ne reflètent à priori pas la réalité physique au niveau microscopique.

L'interaction d'échange  $J$  joue le rôle des corrélations électroniques dans la limite de couplage fort. De la même manière que dans l'approche de couplage faible, le terme d'interaction attractif va être proportionnel à la susceptibilité magnétique. De plus, l'interaction  $J$  peut aussi être directement à l'origine de l'appariement supraconducteur comme la répulsion électronique dans le paragraphe précédent. Il n'est alors plus nécessaire de faire intervenir l'échange de boson.

#### 1.3.2.4 La phase de pseudo-gap

La phase de pseudo-gap qui se développe dans le régime sous-dopé de la phase normale, est définie par l'ouverture d'un gap partiel au niveau de la surface de Fermi en dessous d'une température notée  $T^*$ . Cette température  $T^*$  décroît avec le dopage, et devient difficile à déterminer proche du dopage optimal. Il existe alors deux scénarios possible liant cette phase à la supraconductivité.

- Le premier considère la phase de pseudo-gap comme une phase à part entière en compétition avec la supraconductivité. Il existe donc un paramètre d'ordre et une symétrie brisée. Le diagramme de phases général pour cette approche est représenté en haut de la **Fig. 1.8**. Lorsque la température  $T^*$  devient nulle, il se forme un point critique quantique (QCP) généralement prédit autour de 19% de trous. Les fortes fluctuations associées seraient la glue permettant la formation des paires de Cooper. On remarquera que la température  $T^*$  croise  $T_C$  aux environs du dopage optimal.
- L'autre scénario considère que le pseudo-gap est intimement liée à l'état supraconducteur. Autrement dit elle est un précurseur de l'état supraconducteur, comme illustré en bas de la **Fig. 1.8**. Dans cette approche  $T^*$  ne croise jamais  $T_C$ . Par exemple,  $T_C$  peut s'interpréter comme la température de condensation des paires d'électrons préformées. Un autre exemple est d'imaginer que  $T_C$  corresponde à la mise en cohérence d'une supraconductivité pré-existante dans la phase normale. On parle alors de supraconductivité fluctuante dans l'état normal. Nous verrons plus en détail ces approches dans le paragraphe sur la phase de pseudo-gap section

## 1.4 Le pseudo-gap : phénoménologie et modèles

### 1.4.1 Les faits expérimentaux

**Les degrés de liberté de charge.** En l'absence de champ magnétique, dans l'état normal du régime sous-dopé, la surface de Fermi disparaît progressivement au niveau des points anti-nodaux. La surface de Fermi, bien définie dans le régime sur-dopé ou à haute température dans le régime sous-dopé (cf **Fig. 1.4**), se réduit alors à des arcs de Fermi (cf **Fig. 1.9c.**) lorsque l'on abaisse la température dans la région sous-dopée [143, 57]. Ces arcs de Fermi, associés à des quasiparticules, voient leurs longueurs diminuer et disparaître lorsque  $T$  tend vers zéro comme le montre la **Fig. 1.9d.** [105]. Parallèlement, les mesures de Raman [124] confirment cette dichotomie entre les points nodaux et anti-nodaux de la surface de Fermi. Cette symétrie comparable à la symétrie  $d$  du gap supraconducteur est un des arguments des théories considérant la phase de pseudo-gap comme une phase de supraconductivité fluctuante. Cette perte d'états au niveau de Fermi est vue par toutes les techniques expérimentales sensibles à la densité d'états et au spectre des excitations de charge. Parmi celles-ci on citera la diffusion Raman [139], la photo-émission [59], la conductivité optique [93], l'effet tunnel [157], la chaleur spécifique électronique [129]. On trouvera une revue plus exhaustive des propriétés associées au pseudo-gap dans les références [142, 181]. Pour ce qui est de la résistivité électrique, on remarque un écart à la linéarité dans la dépendance en température de celle-ci en dessous d'une certaine température de même ordre de grandeur que pour les autres anomalies (cf **Fig. 1.9b.**). Systématiquement, la température à laquelle toutes ces anomalies apparaissent diminue avec le dopage.

**Y a-t-il des quasiparticules dans la phase de pseudo-gap?** On peut alors se poser la question de la présence de quasiparticules dans la phase de pseudo-gap. Des mesures dans le composé dopé optimalement  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  ( $T_C=91K$ ,  $T^* \approx 130K$ ) ont montré un pic cohérent de quasiparticules dans le spectre électronique en dessous de  $T_C$  [68]. Dans la phase normale juste au dessus de  $T_C$  (95K), ce pic persiste mais il s'élargit en énergie et le poids spectral associé diminue fortement. La présence de quasiparticules dans la phase de pseudo-gap est donc controversée et il est difficile de les définir. Le débat est toujours d'actualité sur l'absence de celles-ci ou s'ils elles sont présentes de manière très amortie.

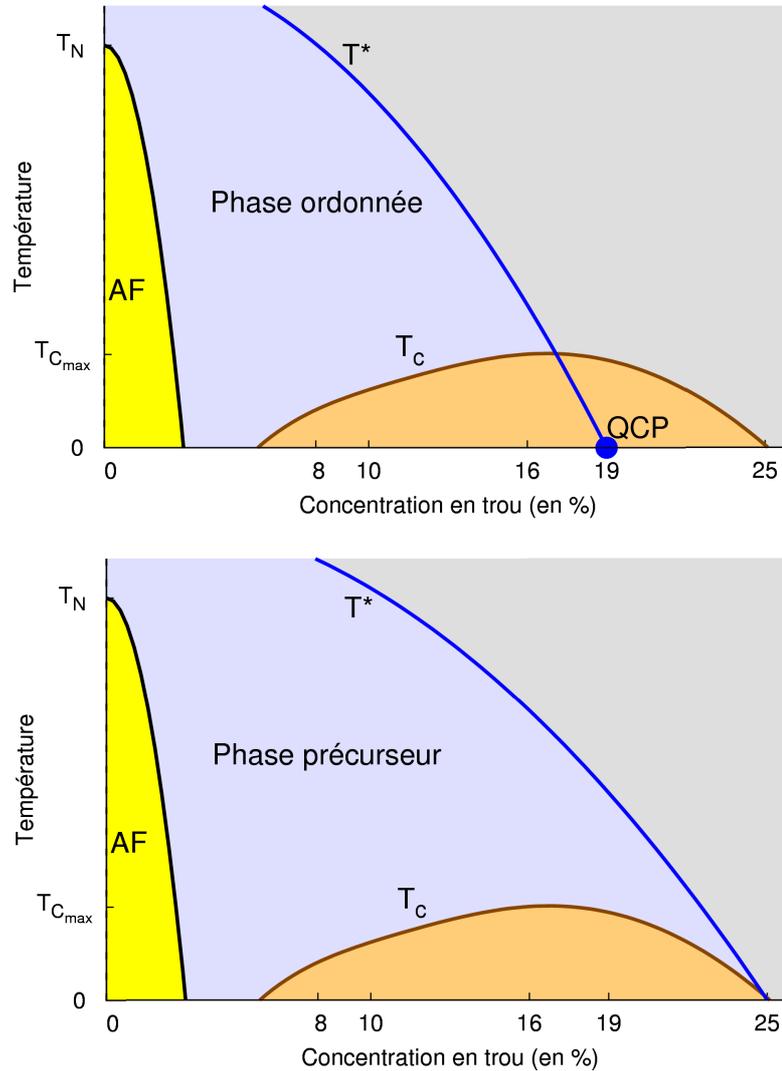


FIGURE 1.8 – **En haut.** Diagramme de phases schématique dans un modèle où le pseudo-gap est une phase à part entière avec un paramètre d'ordre et une symétrie brisée.  $T^*$  croise alors  $T_C$  autour du dopage optimal. Il se forme un point critique quantique (QCP) autour de 19% de trous, et dont les fluctuations seraient à l'origine de l'appariement supraconducteur. **En bas.** Diagramme de phases schématique dans un modèle où le pseudo-gap est un précurseur de la phase supraconductrice. Dans ce cas  $T^*$  ne croise jamais  $T_C$ . Dans une approche de supraconductivité fluctuante,  $T^*$  peut être la température critique  $T_C$  de champ moyen, et  $T_C$  la température où les paires acquièrent une cohérence de phase. On parlera d'un autre scénario dans la section 1.4 page 32.

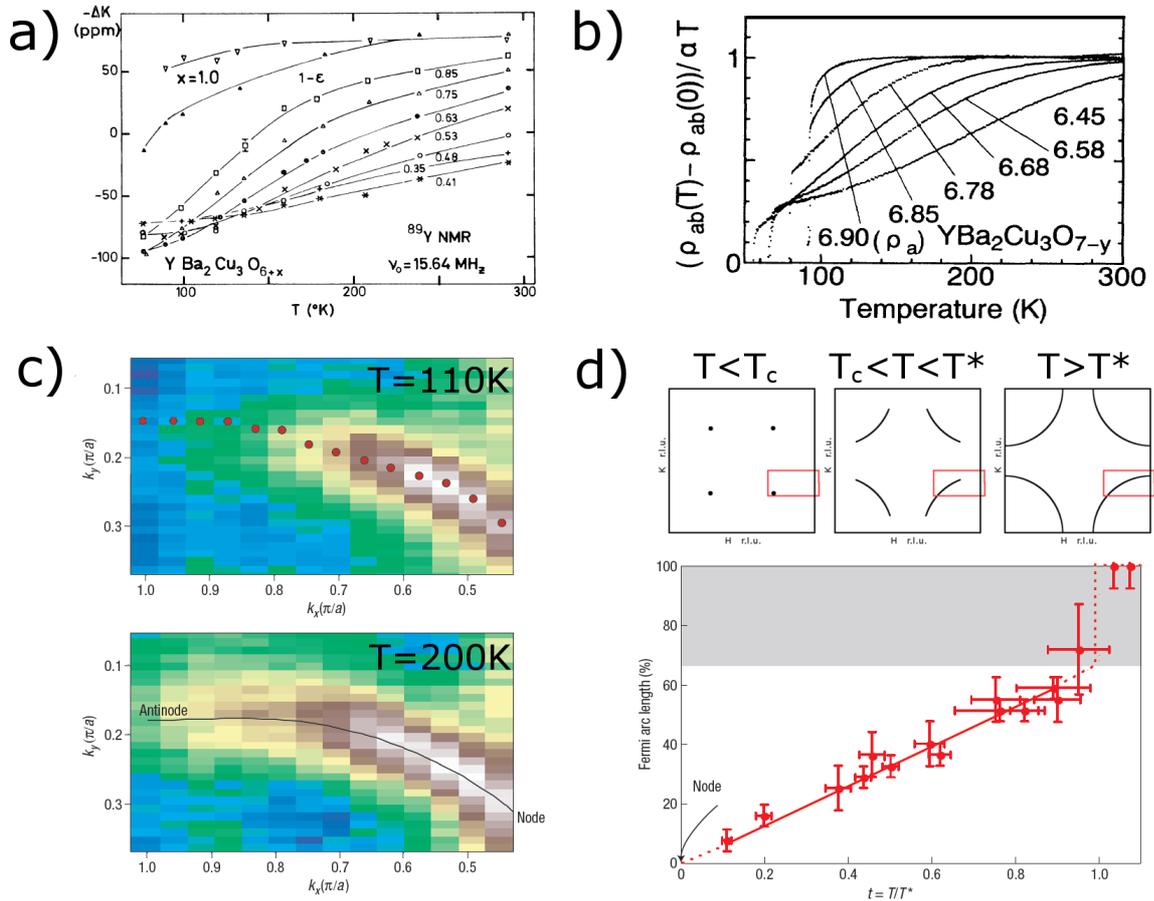


FIGURE 1.9 – **a.** Mesure du Knight shift en fonction de la température de l' $^{89}Y$  dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  pour différentes concentrations (D'après [6]). **b.** Ecart à la linéarité de la résistivité en fonction de la température (D'après [98]). **c.** Carte en fausses couleurs de la surface de Fermi mesurée par ARPES (D'après [105]), **d.** Dépendance en température de la taille des arcs de Fermi mesurés par ARPES (D'après [105]).

**Oscillations quantiques et surface de Fermi** Récemment, des mesures d'effet Shubnikov-de Haas, de Haas-van Alphen, et de résistivité de Hall ont montré la présence d'oscillations quantiques dans le régime sous dopé des composés  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  et dans Tl2201 (non sous-dopé) [60, 119, 99]. Ces oscillations quantiques, mesurées sous fort champ magnétique, suggèrent la présence d'une surface de Fermi fermée. Le signe négatif du coefficient de Hall indique que les porteurs ayant la plus grande mobilité sont des électrons : on aurait alors de poches d'électron. Cette conclusion des mesures d'oscillations quantiques apparaît donc incompatible avec la présence d'arcs de Fermi mesurés à champ nul. Une récente proposition théorique de Pereg-Barnea et al. [150] pourrait résoudre cette incompatibilité. Ils montrent qu'à partir des arcs de Fermi mesurés par ARPES, et en supposant qu'ils se terminent à leurs extrémités par un gap d'appariement supraconducteur, il est possible d'observer des oscillations quantiques périodiques en  $1/B$ . Cependant, la dépendance en température de ces oscillations n'est pas expliquée par la théorie de Pereg-Barnea et al. ainsi que la dépendance en angle de la fréquence des oscillations quantiques.

**Anisotropie.** Une autre propriété rendant difficile une image complète et cohérente de la phase de pseudo-gap est la présence d'anisotropie dans les mesures de transports et dans la dynamique de spin. Tout d'abord les mesures de diffusion inélastique de neutrons ont révélé dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.45}$  [91, 82] une anisotropie dans la dynamique de spin en dessous de 150K et par des mesures de résistivité [13]. Par analogie avec les cristaux liquides, on parle de phase nématique en dessous de 150K et de phase désordonnée au dessus de 150K. En dessous de 40K, les fluctuations de spins deviennent quasistatiques (elles se gèlent) à l'échelle de temps des neutrons (et à plus basse température à l'échelle de temps des muons). De plus, sous un champ de 15T, l'ordre statique incommensurable est stabilisé. Cette mesure permet de supposer que l'ordre magnétique observé par diffusion de neutrons est à l'origine de la modification de la surface de Fermi conduisant aux oscillations quantiques. De plus, Daou et al. [54] ont montré une anisotropie planaire en dessous d'une température ayant la même dépendance en dopage que  $T^*$  par des mesures d'effet Nernst dans différentes concentrations de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Bien que l'ordre nématique [111] puisse expliquer ces mesures, il est possible qu'elle soit due à l'anisotropie des chaînes du fait de l'orthorhombicité de ce système. En effet, il est connu que le pouvoir thermoélectrique change de signe selon qu'on le mesure parallèle ou perpendiculaire aux chaînes [94]. Ce changement de signe peut amplifier même une petite anisotropie car le pouvoir thermoélectrique (paire) contribue au signal mesuré par effet Nernst (impair).

**Les degrés de liberté de spin.** Quid des excitations magnétiques de basse énergie lorsque ce gap s'ouvre progressivement dans le spectre de charge? Il se trouve qu'historiquement, ce sont les mesures de RMN qui ont les premières suggéré l'ouverture

d'un gap (de spin) dans le spectre des excitations magnétiques des cuprates dans le régime sous-dopé. Le Knight shift est proportionnel à la partie réelle de la susceptibilité à  $Q = 0$ . Dans la théorie du liquide de Fermi, il est donc proportionnel à la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Alloul et al. [6] montrent systématiquement une diminution du Knight shift en température comme l'illustre la **Fig. 1.9a**. Pour un métal standard décrit par la théorie des liquides de Fermi, la susceptibilité est de type Pauli : constante en température. Une autre quantité mesurée par RMN est le taux de relaxation spin-réseau  $1/T_1$  qui s'écrit :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{k_B T}{4\mu_B^2 \hbar^2} \sum_q |F(q)|^2 \left. \frac{\chi''(q, \omega)}{\omega} \right|_{\omega \rightarrow 0} \quad (1.15)$$

avec :

- $k_B$  : la constante de Boltzman
- $F(q)$  : le facteur de forme hyperfin associé au noyau observé
- $\chi''(q, \omega)$  : la partie imaginaire de la susceptibilité de spin

Le taux de relaxation spin-réseau  $1/(^{63}T_1 T)$  du cuivre, dont le facteur de forme hyperfin  $F_{Cu}(q)$  sélectionne les fluctuations autour du vecteur d'onde AF est donc proportionnel à la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique proche de  $Q = Q_{AF}$ . Lorsque l'on regarde le noyau d'oxygène  $^{17}O$ , le facteur de forme sélectionne quant à lui les fluctuations autour de  $Q = 0$ . La diminution de  $1/(^{63}T_1 T)$  en dessous d'une certaine température indique une diminution du poids spectral des fluctuations AF à basse énergie. Cette perte de poids spectral a été confirmée par des mesures de diffusion inélastique de neutrons [159]. Ces mesures de Knight shift et de taux de relaxation de l'oxygène  $1/(^{17}T_1 T)$  d'un côté et le taux de relaxation du cuivre  $1/(^{63}T_1 T)$  de l'autre côté, sondant deux parties distinctes de la surface de Fermi ( $Q = 0$  et  $Q = Q_{AF}$  respectivement) indiquent deux températures proches mais différentes. Cela a suggéré l'existence de deux origines distinctes pour la perte d'états au niveau de Fermi et la perte de poids spectral des fluctuations AF.

Il est toutefois important de préciser que la température exacte de  $T^*$  se révèle différente d'une technique expérimentale à une autre, même si elles restent du même ordre de grandeur. Aussi lorsqu'on se réfère au  $T^*$  il est important de préciser à quelle technique expérimentale de détermination du  $T^*$  on fait référence. Dans la suite, nous utiliserons principalement les mesures de résistivité électrique. La température  $T^*$  par rapport à cette technique est déterminée par l'écart à la linéarité de la dépendance en température de la résistivité.

**Brisure de la symétrie par translation du réseau.** Expérimentalement, des mesures de diffraction de neutrons ont montré un ordre magnétique incommensurable (IC)

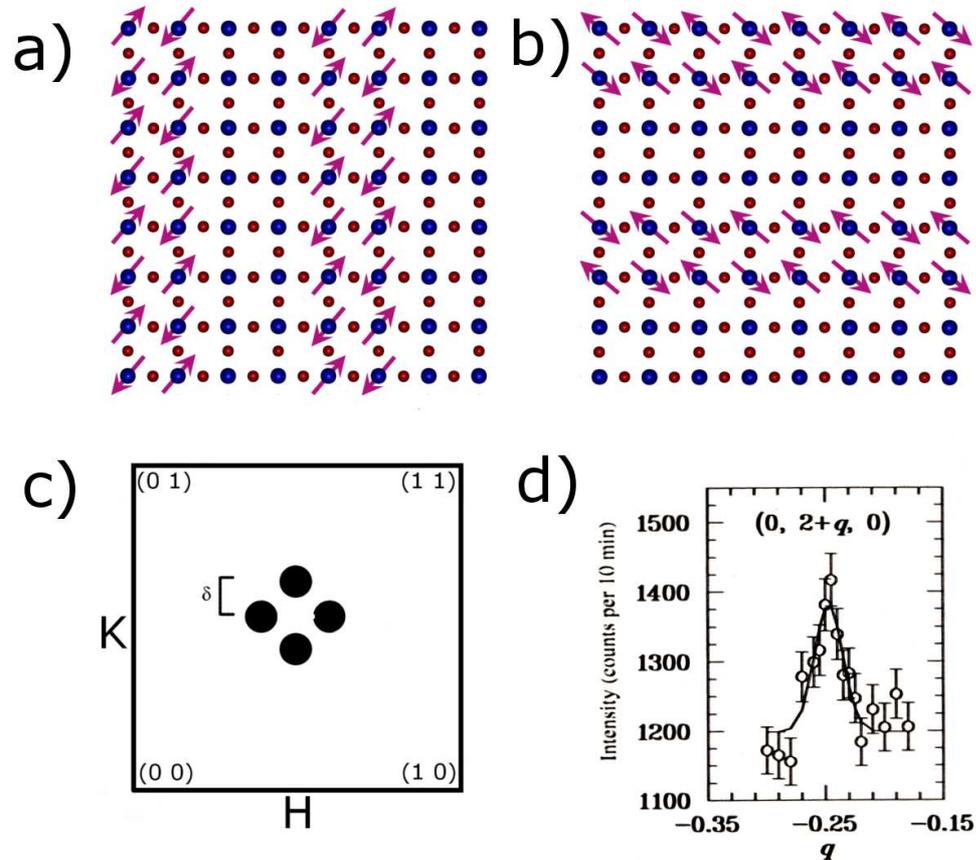


FIGURE 1.10 – a) et b) : Schéma dans l'espace réel de l'organisation des lignes de charges (sans spins) et des lignes antiferromagnétiques. Les deux domaines possibles rend la mesure d'une anisotropie 1D impossible. c) : Schéma de la première zone de Brillouin. En noir sont représentées les zones de l'espace réciproque où se trouvent les pics magnétiques de sur-structure dus à l'organisation des lignes AF. d) : Mesure du pic magnétique dans  $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$  par diffusion élastique de neutrons d'après [182].

dans les composés  $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$  et  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  autour de la concentration  $x=\delta=1/8$  [182]. Un signal magnétique élastique incommensurable apparaît autour de  $Q = Q_{AF}$  en  $Q_{IC} = Q_{AF} \pm (\delta, 0)$  et  $Q_{IC} = Q_{AF} \pm (0, \delta)$  en r.l.u. (Reduced Lattice Unit) comme illustré **Fig. 1.10d**. A plus haute température, des pics de Bragg incommensurables centrés en  $Q = 2Q_{IC}$  r.l.u. apparaissent et sont associés à l'ordre de charge. Pour cette concentration particulière  $x=1/8$ , on observe en outre une diminution de la température de transition supraconductrice. Cet ordre IC semble donc affecter la tem-

température critique. Cet ordre statique de charges et de spins n'a jamais été observé dans d'autres cuprates mais dans les nickelates [183]. Cependant, il existe dans le spectre des excitations magnétiques des fluctuations antiferromagnétique de basse énergie, notamment dans  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  (seul l'ordre statique des spins est observé) mais aussi dans d'autres cuprates.

## 1.4.2 Modèles

La communauté scientifique est actuellement loin d'avoir tranché la question sur l'origine et même la nature de ce nouvel état. Il est possible de classer les modèles proposés en trois grandes classes. Premièrement, la phase n'est qu'une évolution de la phase isolante [10, 168, 151]. Deuxièmement, les modèles présentant la phase de pseudo-gap comme un précurseur de la phase supraconductrice [155, 156, 74, 162]. D'un autre côté, ceux qui la considèrent comme une phase en compétition avec la supraconductivité, avec une brisure de symétrie (symétrie de rotation : [111], de translation [182, 43, 184], ou de renversement du temps [189]). Nous allons ici présenter brièvement quelques théories auxquelles nous allons faire le plus référence mais cette revue n'est en aucun cas exhaustive.

### 1.4.2.1 La théorie RVB.

Dans un réseau carré bidimensionnel antiferromagnétique de spin 1/2, l'état fondamental serait la superposition de tous les états singulets possibles. En d'autres termes, il s'agit d'une superposition de toutes les configurations de paires d'électrons singulet de spin. Briser un singulet, c'est-à-dire la liaison de valence, coûte donc l'énergie  $J$  de super-échange. A demi-remplissage, c'est-à-dire autour du dopage nul, la répulsion coulombienne intra-site rend le système isolant, les paires ainsi préformées ne peuvent conduire à la supraconductivité [10]. En introduisant des trous de dopage, on observe alors un liquide de paires singulets de spin. Ces paires se forment alors en dessous d'une température que l'on notera  $T_{RVB}$  et qui a la même évolution en dopage que  $T^*$ . Lorsque le nombre de trous introduits devient de l'ordre de  $t/U_{eff}$  alors ces paires acquièrent une cohérence de phase à la manière d'une condensation de Bose, en dessous d'une température que l'on notera  $T_{BC}$ . Cette température croît avec le dopage. Pour que la supraconductivité apparaisse, il faut à la fois que les paires d'électrons soient formées et qu'ils aient une cohérence de phase. On retrouve donc le dôme supraconducteur en dessous du minimum entre  $T_{RVB}$  et  $T_{BC}$ . Cette théorie est en accord avec les mesures de la densité superfluide effectuée par Uemura et al. [186] par spectroscopie  $\mu$ SR. Ils observent en effet une relation linéaire entre  $T_C$  et  $n_s/m^*$ ,  $n_s$  étant la densité de paires de Cooper et  $m^*$  la masse effective ce celles-ci [186]. Dans cette approche, la symétrie du paramètre d'ordre et nécessairement de type  $d$ , la symétrie  $s$  ayant une température de formation des paires singulet  $T_{RVB}$  nulle.

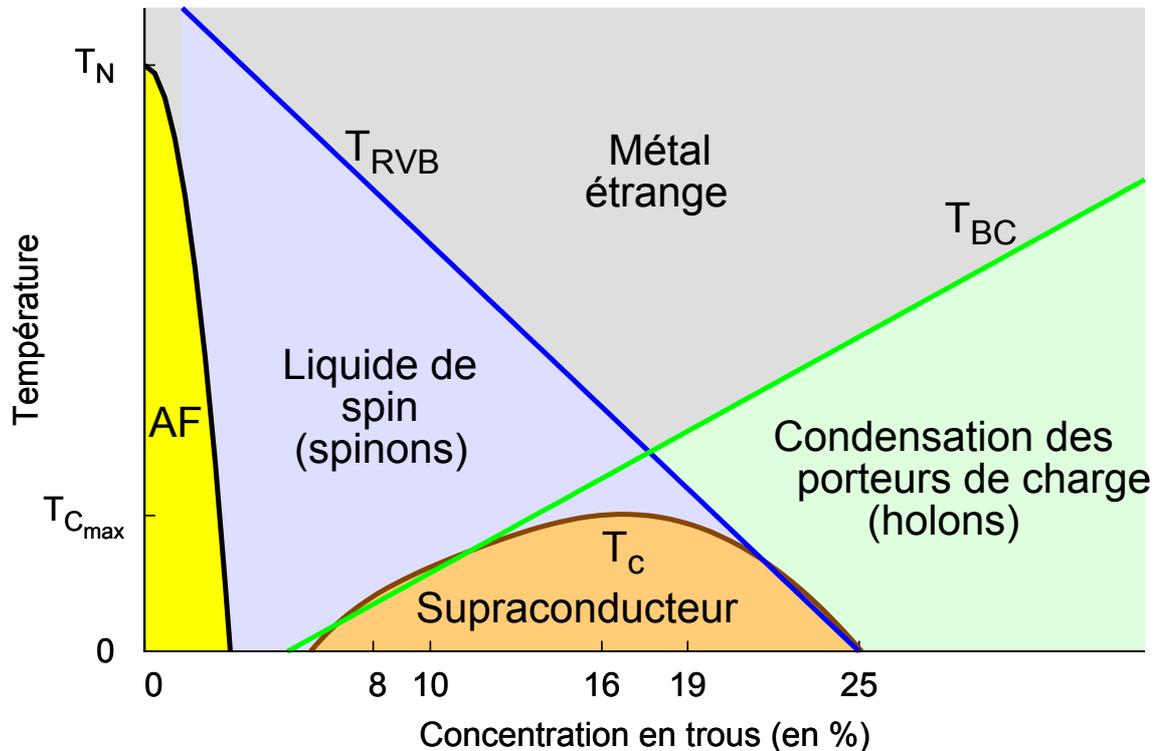


FIGURE 1.11 – Diagramme de phases dans la théorie RVB. Les degrés de liberté de spin et de charge sont séparés. Il se forme en dessous de  $T_{RVB}$  des paires de spins singulets. Ce sont des spinons. Les charges quant à elles condensent à la manière d'un condensat de Bose en dessous de  $T_{BC}$ . La supraconductivité a lieu lorsque les paires singulets sont formées et qu'elles sont en cohérence de phase, en dessous de  $T_{BC}$ .

#### 1.4.2.2 Ordre de charge et de spin : les stripes.

L'introduction de trous dans l'isolant de Mott frustre la matrice AF. En effet, le déplacement de ces trous entraîne la formation de paires d'électrons voisins ayant le spin dans la même direction. Cette brisure de liaison AF coûte une énergie  $J$  au système. Afin de minimiser le nombre de ces paires AF brisées, les charges doivent se regrouper. La conséquence serait l'existence dans l'espace réel de zones macroscopiques riches en trous et d'autres zones pauvres en trous ordonnées antiferromagnétiquement. Un deuxième effet va entrer en compétition avec ce regroupement des charges : la répulsion coulombienne entre les électrons. Celle-ci va pousser le système à uniformiser la répartition des charges dans l'espace réel. Le résultat de cette compétition est la formation de lignes de charges riches en trous séparant des lignes pauvres en trous et ordonnées antiferromagnétique-

ment. Ces lignes AF sont en opposition de phase (déphasage de  $\pi$ ) de part et d'autre de chaque ligne de charge, comme illustré sur la **Fig. 1.10a. et b.** La symétrie par translation du réseau est brisée.

Cet ordre de type stripes prend donc appui sur les mesures d'ordre ou de fluctuations incommensurables mesurées par diffusion de neutrons. A la défaveur de cette image, ces fluctuations antiferromagnétiques demeurent commensurables et centrées en  $Q_{AF} = (\pi, \pi)$  du côté dopé en électrons. De plus, si ces fluctuations sont à l'origine de l'appariement supraconducteur, la symétrie du dôme supraconducteur ne peut être expliquée : le poids spectral des fluctuations étant plus important du côté sous-dopé, l'interaction attractive entre les électrons devrait être plus forte, et la  $T_C$  devrait par conséquent être supérieure dans cette région du diagramme de phases.

### 1.4.2.3 Ordre magnétique orbital.

Plusieurs modèles théoriques impliquant des boucles de courant ont été proposés. Dans tous les cas l'ordre magnétique associé entre en compétition avec la phase supraconductrice. De manière générale, la ligne de transition  $T_{mag}$  en fonction du dopage tombe à zéro pour une valeur de dopage autour de 19%. Il y a donc formation d'un point critique quantique, auquel sont associées de fortes fluctuations critiques. Dans ce type de modèle, ce sont précisément ces fortes fluctuations qui sont le moteur de l'appariement des paires de Cooper [187].

**Onde de densité de symétrie  $d$ .** La phase Onde de densité de symétrie  $d$  (DDW :  $d$  Density Wave en anglais) proposée par Chakravarty et al. [43] en est un exemple, avec des courants circulants dans les plaquettes  $CuO_2$  le long des liaisons cuivre-oxygène comme illustré **Fig. 1.12a.** D'un carré à l'autre, le sens du courant est alterné, assurant ainsi un moment magnétique macroscopique nul. L'origine de cette distribution de courants est une onde de densité de charge non conventionnelle de symétrie  $d$ . La symétrie par translation du réseau est donc brisée ainsi que celle par renversement du temps. En diffraction on devrait alors observer un pic de Bragg magnétique en  $Q = (0.5, 0.5)$ . Aucune mesure reproductible n'a pu mettre en évidence un signal compatible avec cette phase. Il n'y a en effet aucun indice qui prouve que la phase de pseudo-gap brise la symétrie par translation du réseau. Cette phase est équivalente à une phase de flux, même si l'origine théorique est différente [138].

**Phase de Courants Circulants (CC).** Les phases  $CC - \theta_I$  et  $CC - \theta_{II}$  sont d'autres exemples que nous développerons plus en détail dans le chapitre sur la phase de pseudo-gap. Le courant circule dans ces phases dans les triangles formés par le cuivre et ses

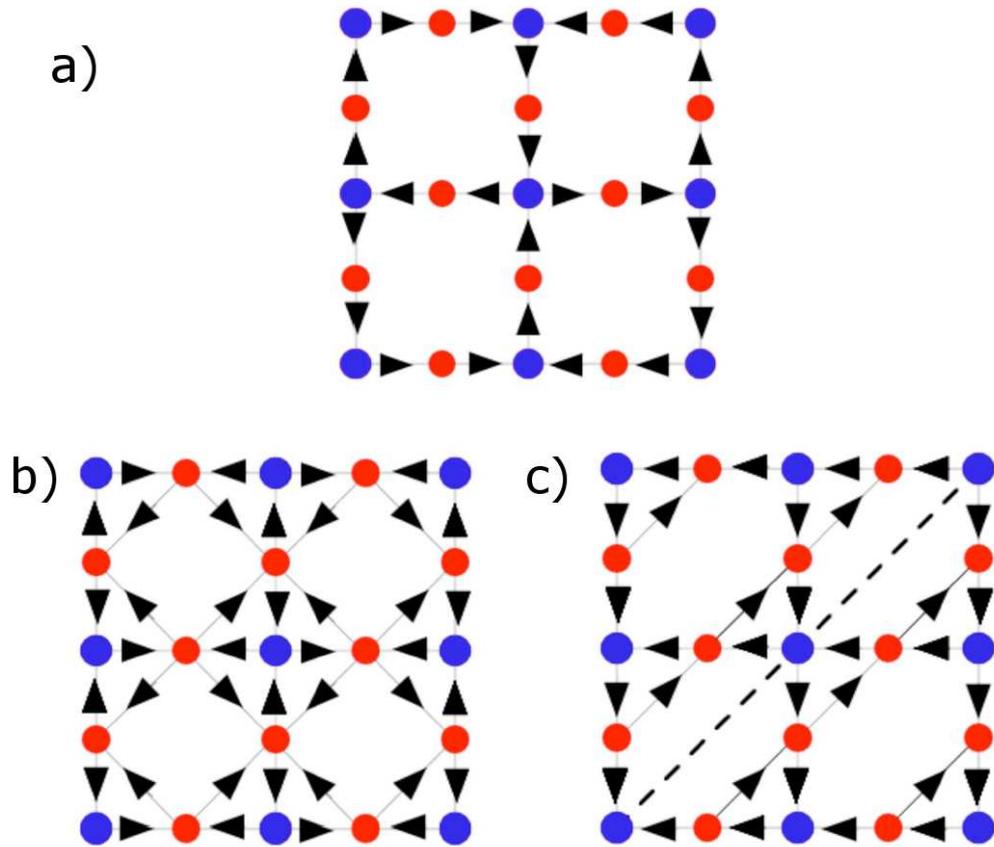


FIGURE 1.12 – a) Schéma de la distribution de courant pour la phase DDW [43]. Cette phase brise la symétrie par translation du réseau puisque la maille élémentaire magnétique est le double de la maille élémentaire cristalline. De plus, la symétrie par renversement du temps est brisée b) c) : Schéma de la distribution de courant pour les phases  $CC - \theta_I$  b) et  $CC - \theta_{II}$  c)[189].

deux oxygènes voisins (cf. **Fig. 1.12b. et c.**). Pour la phase  $CC - \theta_I$ , il y a 4 boucles de courants par plaquette  $CuO_2$ , et uniquement 2 pour la phase  $CC - \theta_{II}$ . Dans les deux cas l'invariance par translation du réseau est préservée car le motif est à l'intérieur de la maille élémentaire et les courants circulent en opposition de phase assurant ainsi un moment magnétique orbital total nul [189]. On peut alors parler d'ordre AF à  $Q = 0$ .

## 1.5 Spectre des excitations magnétiques

La présence de la phase isolante AF à proximité de la phase supraconductrice, ainsi que la persistance des fortes corrélations AF dans la phase métallique, font du magnétisme un candidat probable pour expliquer l'origine de la supraconductivité. Dans le cas des supraconducteurs conventionnels, on retrouve dans la densité spectrale des quasi-particules, le spectre des excitations phononiques. Cela a révélé le rôle des phonons en tant que bosons médiateurs de l'interaction attractive entre les électrons. Dans l'hypothèse d'une interaction via le magnétisme, on comprend alors naturellement l'intérêt de l'étude du spectre des excitations magnétiques dans ces composés. De plus, l'étude de ces excitations impose des contraintes supplémentaires pour déterminer l'état fondamental du système. Nous allons présenter ici l'évolution de la structure de ce spectre depuis la phase isolante au régime sur-dopé en fonction du dopage.

### 1.5.1 Antiferromagnétisme

#### 1.5.1.1 L'ordre de Néel

L'ordre antiferromagnétique observé à dopage nul est une conséquence de la localisation des électrons dues aux fortes corrélations électroniques (isolant à transfert de charge). En effet, les spins des électrons sur chaque site de cuivre vont s'ordonner antiferromagnétiquement via le super-échange  $J$  entre premiers voisins. Le tenseur associé au super-échange  $\bar{J}$  entre les spins de cuivre voisins se met alors sous la forme :

$$\bar{J} = \begin{bmatrix} J_x & 0 & 0 \\ 0 & J_y & 0 \\ 0 & 0 & J_z \end{bmatrix} \quad (1.16)$$

avec :

- $J_x = J_y$  : constantes de super-échange entre les composantes des spins du cuivre dans le plan  $CuO_2$
- $J_z$  : constantes de super-échange entre les composantes des spins du cuivre perpendiculaires au plan  $CuO_2$

On observe une légère anisotropie planaire avec  $|(J_x - J_z)/J_x| \approx 10^{-4}$ . Les moments sont donc dans le plan  $(a,b)$ . Cette anisotropie conduira à un gap d'anisotropie dans le spectre des excitations. Le vecteur de propagation de la maille magnétique est  $Q_{AF} = (0.5, 0.5)$  (r.l.u.).

#### 1.5.1.2 Les ondes de spins

Les excitations associées à l'ordre AF décrit ci-dessus sont calculables et ne sont pas spécifiques aux cuprates : ce sont des ondes de spins. Le Hamiltonien de Heisenberg

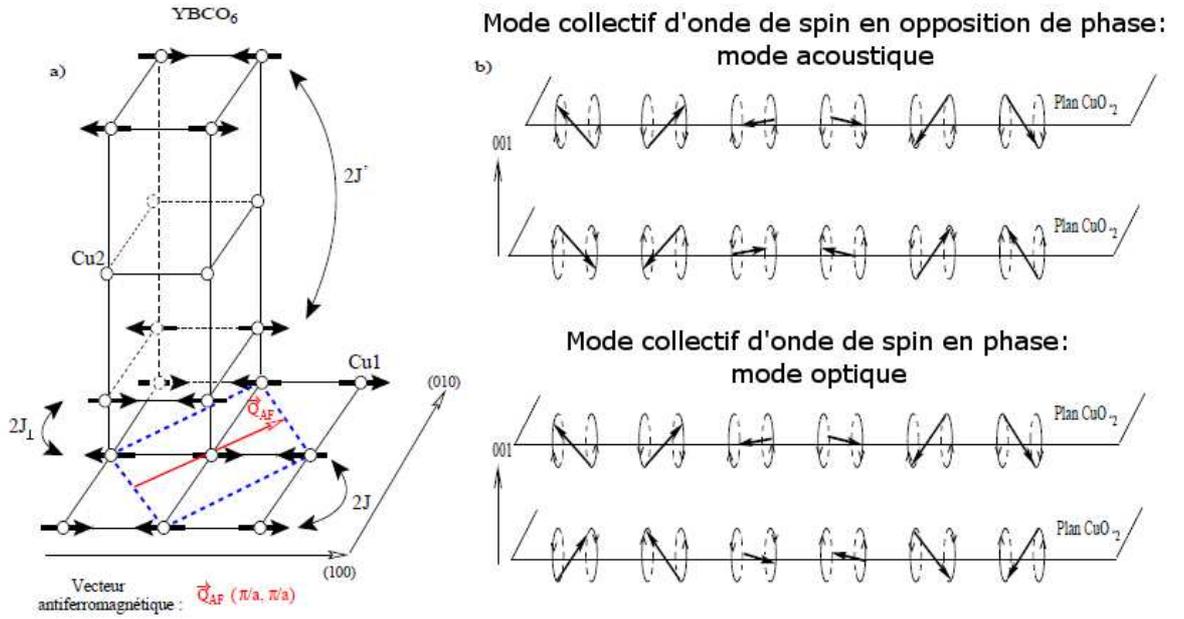


FIGURE 1.13 – **a)** : Schéma de la maille élémentaire pour un biplan (exemple  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ) ainsi que les différents couplages entre les spins : d'un plan à l'autre de la bicouche ( $J_{\perp}$ ), d'un plan d'une maille à une autre ( $J'$ ), et entre premiers voisins dans le plan ( $J$ ). **b)** : Schéma des excitations collectives associé à l'ordre AF de la maille ci contre (biphan) : un mode d'onde de spin acoustique correspondant à la rotation des spins en opposition de phase, et un mode optique correspondant à la rotation des spins en phase [159].

décrivant ce système est le suivant [16] :

$$H = \sum_{i,j,\alpha} J \mathbf{S}_{i\alpha} \mathbf{S}_{j\alpha} + \sum_{i,\alpha} J' \mathbf{S}_{i\alpha} \mathbf{S}_{i'\alpha} \quad (1.17)$$

avec :

- $i,j$  correspond aux indices des spins dans le plan
- $\alpha=1$  ou  $2$  correspond aux deux plans de la bicouche
- $J$  : couplage entre deux spins de cuivres voisins
- $J'$  : couplage entre les spins d'un biplan à l'autre ( $J'/J \approx 10^{-5}$ )

Lorsqu'il y a deux plans  $CuO_2$  par maille élémentaire, il y a alors un terme additionnel provenant du couplage entre les plans de cette bicouche, qui s'écrit :

$$H = \sum_i J_{\perp} \mathbf{S}_{i1} \mathbf{S}_{i2} \quad (1.18)$$

avec :

- $J_{\perp}$  : couplage AF entre les spins d'un plan à un autre de la bicouche ( $J_{\perp}/J \approx 10^{-1}$ )

Les interactions sont schématisées sur la **Fig. 1.13a**. Dans le cas d'un seul plan ( $J_{\perp}=0$ ), il n'y a qu'un seul mode d'onde de spin centré en  $Q = Q_{AF}$ . Le vecteur de propagation de la maille magnétique étant  $1/2$ ,  $Q = Q_{AF}$  est alors le centre de zone. Dans le cas général du calcul de la dispersion de l'onde de spin, la pente de la dispersion correspond à la vitesse de propagation de celle-ci, elle-même proportionnelle à  $J$ . De plus, à basse énergie, l'anisotropie planaire induit un gap du même nom de l'ordre de 7 meV. Dans le cas particulier de la bicouche ( $J_{\perp} \neq 0$ ), deux modes apparaissent : le mode optique et le mode acoustique. Ils correspondent aux fluctuations de spin en phase ou en opposition de phase respectivement au sein de la bicouche (cf **Fig. 1.13b**). La partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de spin (directement mesurable en neutrons comme nous le verrons dans le chapitre suivant) peut alors se décomposer sous la forme de deux termes :

- le premier correspond aux fluctuations en opposition de phase dans le biplan. Les spins d'un plan à un autre du biplan sont donc dans la direction opposée, donnant un facteur modulé en sinus suivant la direction perpendiculaire aux plans
- le second correspond aux fluctuations en phase. Les spins sont donc parallèles d'une couche à l'autre du biplan, modulant en cosinus cette susceptibilité suivant la direction perpendiculaire aux plans.

On peut alors écrire :

$$\chi''(\mathbf{q}, \omega) = \sin^2(\pi z_c L) \chi''_{ac}(\mathbf{q}, \omega) + \cos^2(\pi z_c L) \chi''_{op}(\mathbf{q}, \omega) \quad (1.19)$$

avec :

- $\chi''_{ac}(\mathbf{q}, \omega)$  et  $\chi''_{op}(\mathbf{q}, \omega)$  : parties imaginaires de la susceptibilité magnétique de spin associées aux excitations en antiphase ou en phase respectivement des spins du biplan.
- $L$  : composante suivant  $c^*$  du vecteur de diffusion en r.l.u.
- $z_c$  : rapport entre la distance entre les plans de la bicouche  $d$  ( $=3.3\text{\AA}$  dans le cas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ) et le paramètre de maille  $c$  ( $=11.7\text{\AA}$  dans le cas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ )

Il est donc possible d'accéder à  $\chi''_{ac}(\mathbf{q}, \omega)$  ou  $\chi''_{op}(\mathbf{q}, \omega)$  en faisant varier le paramètre  $L$ . En théorie, il apparaîtra à cause du terme  $J_{\perp}$  un gap pour le mode optique défini par  $\omega_{op} = 2\sqrt{JJ_{\perp}}$ . Les mesures de diffusion inélastique de neutrons permettent, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, de mesurer la dispersion de ces ondes de spin.  $J$  étant proportionnel à la pente de la dispersion, on en déduit une valeur de  $J$  autour de 120 meV pour le composé  $YBa_2Cu_3O_6$  [84] (cf fig. 1.14a). La valeur de l'énergie de ces ondes de spin en bord de zone correspond à  $2J$ . Dans la théorie des ondes de spins, on

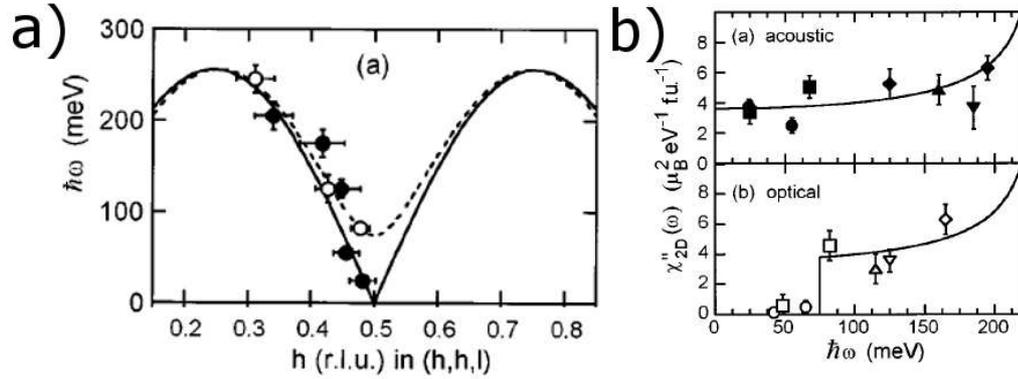


FIGURE 1.14 – **a)** : Dispersion des ondes de spin dans  $YBa_2Cu_3O_{6.15}$  d'après [84]. **b)** : Susceptibilité intégrée sur la totalité de la zone de Brillouin en fonction de l'énergie pour le mode acoustique (en haut) et le mode optique (en bas) d'après [84].

trouve à basse température en bord de zone  $\hbar\omega = ZSJ$  (cf. [148] page 399) avec  $S = 1/2$  le spin de l'électron sur le site du cuivre et  $Z$  le nombre de premiers voisins. Cela indique que chaque spin est entouré de 4 voisins : nous sommes dans un système 2D. On trouve un gap optique de 67 meV pour  $YBa_2Cu_3O_6$ , dont on déduit  $J_{\perp} \approx 10$  meV. De plus, on observe à basse énergie dans le mode acoustique un petit gap d'anisotropie dû à l'orientation préférentielle des spins dans le plan  $(a,b)$  de l'ordre de 7 meV. Le spectre magnétique à dopage nul est donc totalement compris par un modèle de type magnon (onde de spin). L'intensité intégrée dans la première zone de Brillouin que l'on note  $\chi''_{2D}(\omega)$  est égale à  $10\mu_B^2.eV^{-1}$  et constante en énergie dans le domaine où la dispersion reste linéaire comme illustré **Fig. 1.14b**.

**Evolution en dopage.** En introduisant des trous au niveau des plans de  $CuO_2$ , on observe une diminution de l'intensité intégrée  $\chi''_{2D}(\omega)$ . De plus, celle-ci n'est plus constante en énergie. Au dessus de  $T^*$ , on observe une bosse très amortie centrée autour de 50meV. Lorsque l'on descend en dessous de  $T^*$  dans le régime sous-dopé, le spectre se structure. Il est alors commode de définir deux zones pour ce spectre, chacun ayant un comportement différent en température : la partie basse énergie ( $\hbar\omega \leq 50$  meV) et la partie haute énergie ( $\hbar\omega \geq 50$  meV). Cette évolution en température du spectre magnétique est représenté **Fig. 1.15**.

### 1.5.2 Les fluctuations de haute énergie.

En introduisant des trous au niveau de la matrice AF, il a été montré par diffusion inélastique de neutrons que les excitations de haute énergie ( $>50$  meV) persistent. La

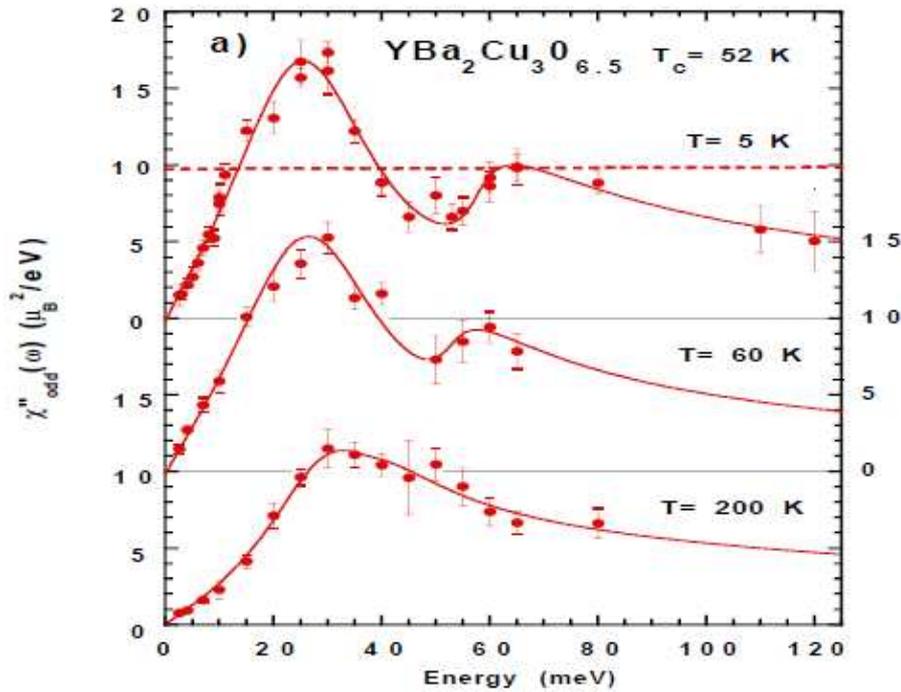


FIGURE 1.15 – Evolution du spectre des excitations magnétiques dans  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  pour différentes températures. L'intensité reportée est obtenue par intégration de l'intensité magnétique dans toute la zone de Brillouin. On observe à basse température une structure permettant de distinguer une partie haute énergie ( $>50$  meV) et une partie basse énergie ( $<50$  meV) (D'après [33]).

forme de cette partie du spectre n'est pas affectée par la température que ce soit au travers de  $T^*$  ou de  $T_C$ . Elle est donc généralement considérée comme une réminiscence de la phase isolante AF. La pente de la dispersion de cette excitation est réduite de 70% dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.15}$  par rapport au composé non dopé, conduisant à un couplage effectif  $J$  de 70 meV. Cet effet continue à plus fort dopage avec  $\omega_{op}=53$  et 35 meV pour les composés  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  [36] et  $YBa_2Cu_3O_{6.7}$  [72]. Cette réduction de la vitesse explique totalement la diminution du gap optique observée. On en déduit que le couplage  $J_{\perp}$  demeure inchangé. Cette diminution de  $J$  est reportée aussi par les mesures de diffusion Raman à deux magnons [28].

Si l'on s'intéresse maintenant à la structure en  $Q$  de ces fluctuations, la question se pose quant à l'anisotropie des branches dispersives. En effet deux mesures différentes sont en désaccord sur la distribution en  $Q$  de l'intensité magnétique à haute énergie. Comme l'illustre la **Fig. 1.16a. et b.**, dans un cas la distribution est isotrope et on peut l'attribuer à un modèle de type onde de spin, dans l'autre cas, l'intensité est répartie

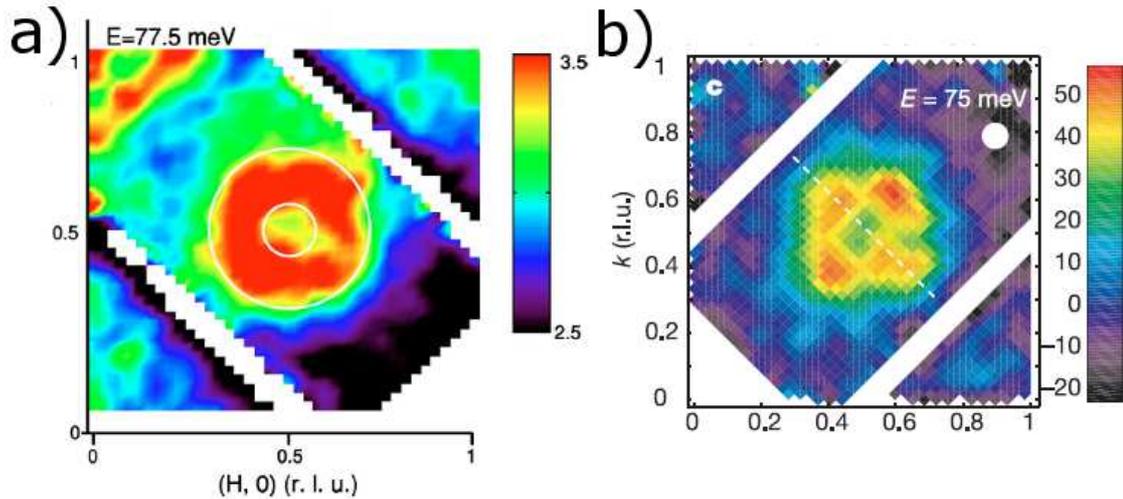


FIGURE 1.16 – **a)** : Carte en fausses couleurs de l'intensité magnétique dans la zone de Brillouin à 77.5 meV  $T=10K$  dans  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  mesurée par Stock et al. [169] **b)** : Carte en fausses couleurs de l'intensité magnétique dans la zone de Brillouin dans  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  à 75 meV  $T=10K$  mesurée par [83]. Dans un cas la distribution de l'intensité magnétique apparaît isotrope (à gauche) ou anisotrope suivant les diagonales (à droite).

suivant les diagonales. Elles peuvent alors s'interpréter comme la signature d'une phase de type stripe (stripes fluctuantes), mais aussi par des effets de topologie de la surface de Fermi dans une approche itinérante. Ces différences peuvent être attribuées au couplage avec les chaînes, ou encore à l'orthorombicité. Lorsque l'on augmente le dopage, l'orthorombicité s'accroît tandis que la température d'apparition de l'anisotropie diminue [91]. Il est toutefois important de noter que même si le dopage pour ces deux mesures est proche, on observe plutôt une tendance vers un modèle onde de spin dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  et plutôt anisotrope pour le composé légèrement plus dopé  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ . Le débat sur la structure en  $Q$  et cette anisotropie reste toujours d'actualité.

En résumé, la partie haute énergie du spectre des excitations magnétiques ressemble fortement à celle des ondes de spins du composé non dopé, et on l'associe volontiers aux fortes corrélations antiferromagnétique héritées de la phase isolante AF à proximité. Ces pseudo-ondes de spins possèdent une largeur en  $Q$  intrinsèque qui augmente avec le dopage, suggérant que ces magnons se propagent dans un domaine de taille finie [33].

### 1.5.3 Les fluctuations de basse énergie.

La partie basse du spectre en énergie dans les cuprates subit de forts changements au travers de  $T_C$ . Au dessus de  $T_C$ , le spectre présente une intensité maximum autour de 30meV très large en énergie, tandis qu'en dessous de  $T_C$  apparaît une excitation appelée résonance, dont on va parler dans cette section. De plus, un gap de spin associé à la phase supraconductrice apparaît.

#### 1.5.3.1 Etat normal

Il est commode, pour étudier les excitations de basses énergie de l'état normal, de subdiviser le diagramme de phases en trois parties aux comportements différents. Celles-ci se composent de la phase isolante jusqu'aux dopages de 5% en trous, de la phase métallique sous-dopée correspondant à la phase de pseudo-gap, et de la phase métallique sur-dopée au-delà du dopage optimal.

**Phase isolante ( $0\% < \delta < 5\%$ ).** Dans cette région du diagramme de phases, nous voyons le mode d'onde de spin à basse énergie disparaître et l'ordre antiferromagnétique devient courte portée. Cela conduit à un pic quasi-élastique autour du vecteur d'onde AF. La largeur en énergie de ce pic diminue en fonction de la température. A basse température on observe des fluctuations de basse énergie amorties centrées autour de 2 meV. Il n'y aucune trace de gap de spin ni de résonance dans cette région. Pour YBCO, la température de Néel tombe à zéro autour de 3% de trous dans le système ( $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{6+x}$  [42], là où commence le dôme supraconducteur. Pour le système LSCO, la température de Néel tombe à zéro pour un dopage de 2%. Au-delà, et jusqu'au dôme supraconducteur, il existe des fluctuations incommensurables le long des diagonales de la zone de Brillouin [173].

**Phase métallique sous-dopée ( $6\% < \delta < 16\%$ ).** Si le mécanisme d'appariement des paires de Cooper est d'origine magnétique, il est intimement lié au poids spectral des fluctuations magnétiques dans la phase normale, c'est-à-dire à la susceptibilité magnétique au dessus de  $T_C$ . Le spectre au dessus de  $T_C$  est dominé par une excitation autour de 30 meV très large en énergie comme illustré **Fig. 1.15**. On note un déplacement du poids spectral vers les hautes énergies ainsi qu'une diminution de son intensité lorsque l'on augmente le dopage comme le montre la **Fig. 1.17**. Aucune excitation magnétique et donc aucune énergie caractéristique n'est mesurable au-delà du dopage optimal. On pourra cependant noter qu'en RMN, il semble que les fluctuations AF soient présente dans tout le diagramme de phase, donc également dans le régime sur-dopé.

Lorsque l'on s'intéresse à la structure en  $Q$  de cette excitation, le signal apparaît centré sur le vecteur d'onde AF, et possède une largeur intrinsèque (sa largeur est plus

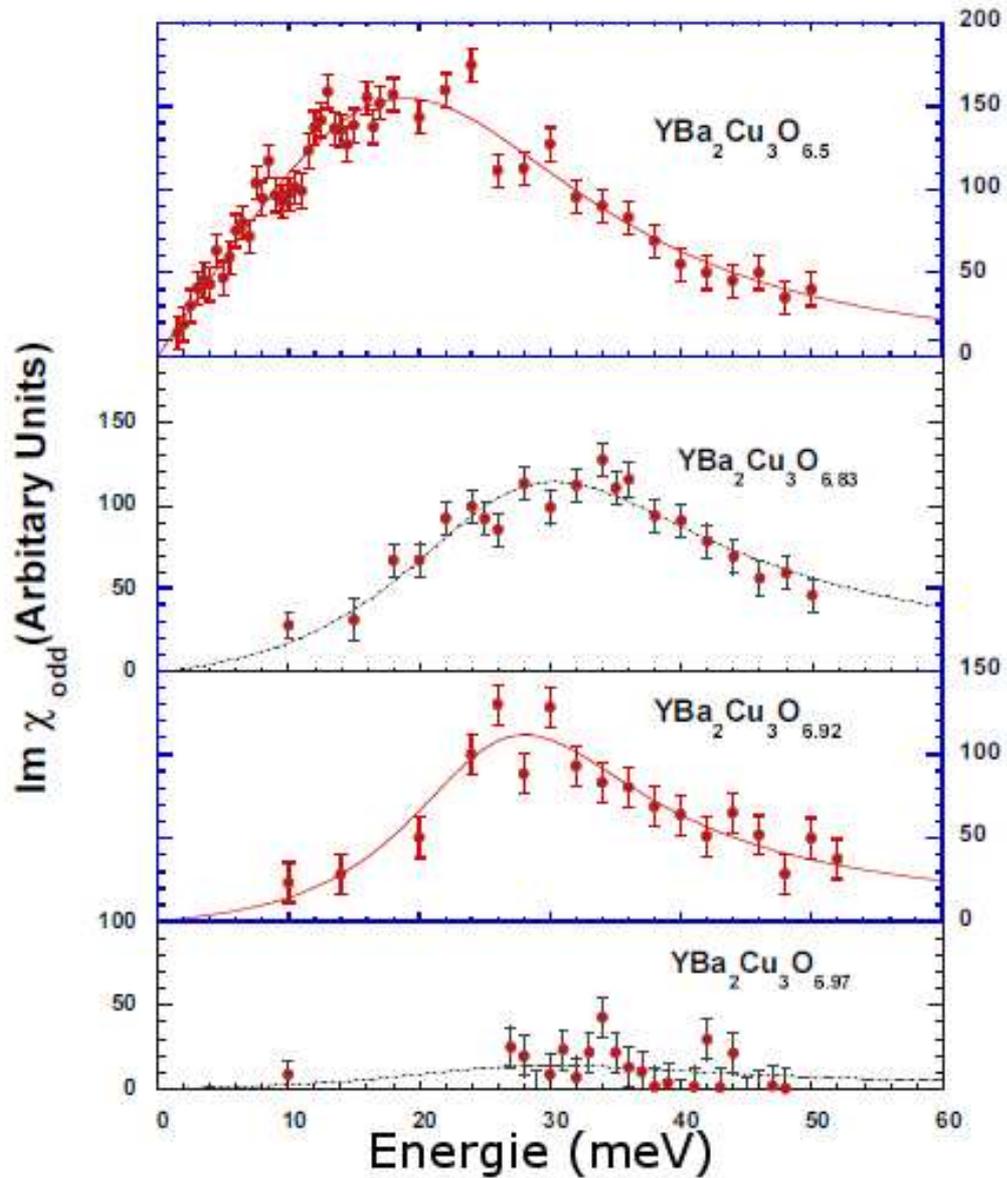


FIGURE 1.17 – Partie imaginaire de la susceptibilité de spin en fonction de l'énergie pour différents dopages du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  avec  $x=0.5, 0.83, 0.92, 0.97$  correspondant aux  $T_C=45, 80, 91, 92.5$  K respectivement.

grande que la résolution instrumentale) [90] .

**Phase métallique sur-dopée ( $\delta > 16\%$ ).** Pour ce qui est de la phase métallique sur-dopée, l'interprétation semble plus simple. Aucune fluctuation magnétique n'a été mise en évidence dans les erreurs statistiques (moins de  $30 \mu_B^2 \cdot eV^{-1}$ ) comme illustré **Fig. 1.17**. Ceci peut s'expliquer par l'éloignement progressif de la phase antiferromagnétique et donc de la perte des fortes corrélations AF. Il n'y a donc aucune énergie caractéristique dans le spectre des excitations. L'ensemble des propriétés de cette partie du diagramme de phases semble en accord avec une description de type liquide de Fermi.

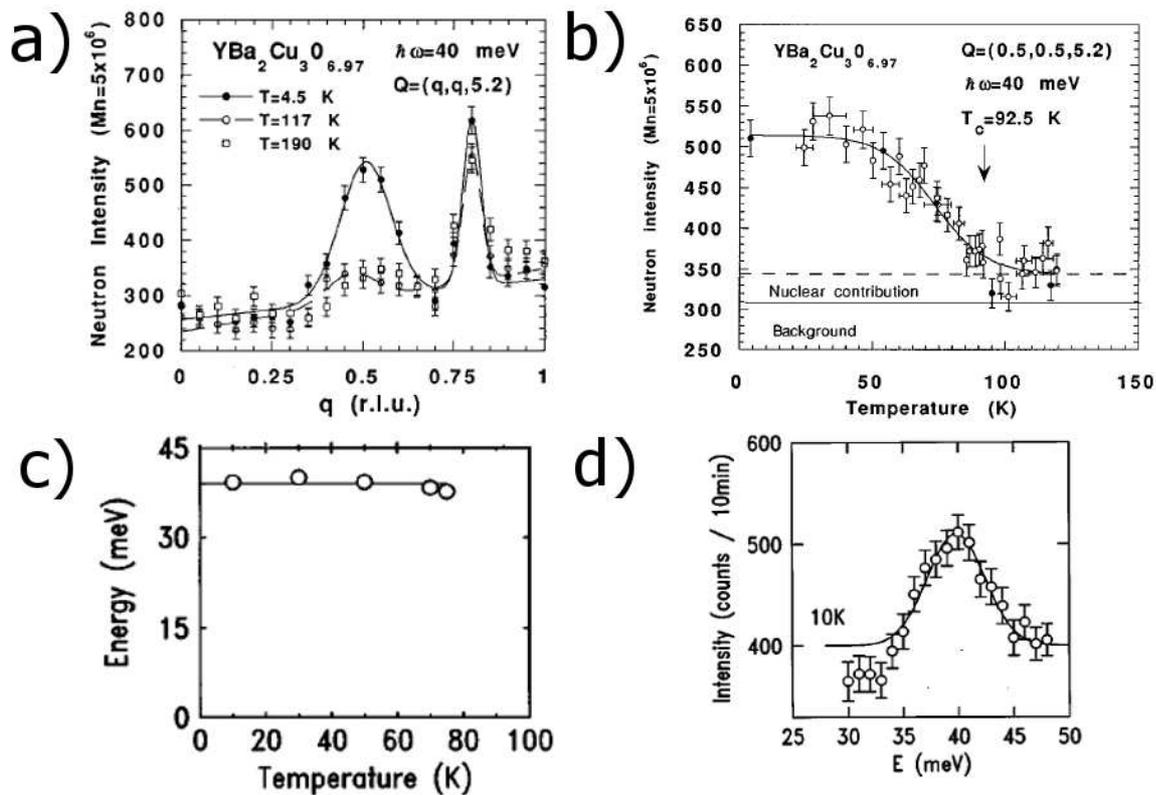


FIGURE 1.18 – **a**) : Coupe en  $Q$  suivant la diagonale autour du vecteur d'onde  $Q = (0.5, 0.5, 5.2)$  à 40 meV à hautes (117K et 190K) et basse (4.5K) températures dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.97}$  (D'après [35]). **b**) : Evolution en température de l'intensité de la résonance mesurée à 40 meV au vecteur d'onde  $Q = (0.5, 0.5, 5.2)$  pour le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.97}$  (d'après [35]). **c**) : Evolution en température de l'énergie de la résonance dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.97}$  (d'après [71]). **d**) : Coupe en énergie pour un vecteur d'onde  $Q = (0.5, 0.5, 5.2)$  à basse température ( $T=10$ K) dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.97}$  (d'après [71]).

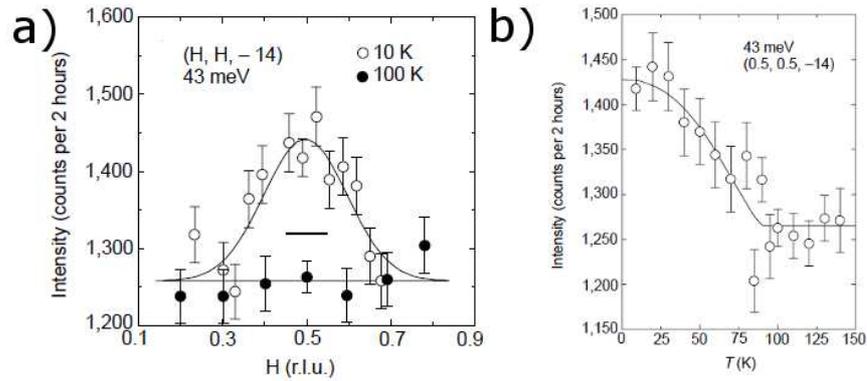


FIGURE 1.19 – **a)** : Coupe diagonale autour du vecteur d’onde antiferromagnétique à énergie constante égale à 43 meV dans  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  d’après [70]. On observe une largeur de  $0.45\text{\AA}^{-1}$  supérieure à la résolution. **b)** : Dépendance en température de la résonance à 43 meV au vecteur d’onde antiferromagnétique dans  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  d’après [70].

### 1.5.3.2 Etat supraconducteur

**La résonance.** La résonance est une excitation magnétique observée par diffusion inélastique de neutrons dans la plupart des cuprates supraconducteurs et exclusivement en dessous de  $T_C$  [159].

**Dopage optimal.** Comme nous le verrons par la suite, il n’y a pas ou peu de signal magnétique dans l’état normal. Il est donc possible d’observer le mode en dessous de  $T_C$  et de le voir disparaître dans l’état normal. La résonance est centrée en  $Q_{AF}$  et sa largeur est de l’ordre de  $0.25\text{\AA}^{-1}$  dans  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  (cf fig 1.18a.) et plus large ( $0.45\text{\AA}^{-1}$ ) dans  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  (cf fig 1.19a.), du fait des impuretés intrinsèques à ce système [65]. L’énergie caractéristique de cette excitation est indépendante de la température comme le montre la **Fig. 1.18**. Sa largeur en énergie est limitée par la résolution dans tous les cuprates (notamment  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  illustré **Fig. 1.18d.**,  $Tl_2Ba_2CuO_4$  [88] et  $HgBa_2CuO_4$  [210]) à l’exception du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  pour lequel elle est finie ( $\approx 10$  meV). Tout comme la largeur en  $Q$  plus grande que dans les autres composés (cf. **Fig. 1.19**), ceci est dû aux impuretés naturellement présentes dans le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  et qui induisent une distribution de gap dans l’espace réel [106]. Cette distribution de gap observée en STM [106] rend compte de la largeur [66, 65]. Cette largeur peut être reproduite en substituant le Ni au Cu dans le système  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Le désordre introduit provoque un élargissement comparable à celui constaté dans  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  [167]. Pour ce qui est de la dépendance en température, l’intensité de ce mode se comporte comme un paramètre d’ordre d’une

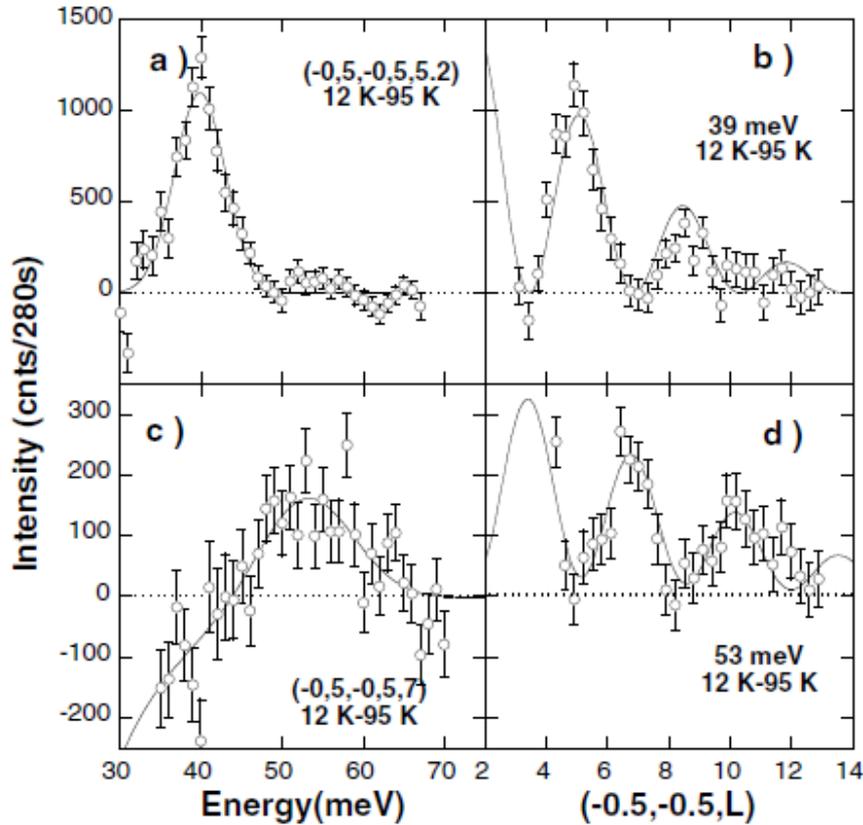


FIGURE 1.20 – a) et c) : Scans en énergie autour du vecteur d’onde AF  $Q_{AF}$  dans le canal acoustique (a)  $L=5.2$  et optique (c)  $L=5.7$ . c) et d) : Dépendance en  $L$  de l’intensité dans le canal acoustique (c) et optique (d) d’après [146].

transition magnétique du second ordre.

Pour le système  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , le couplage entre les plans de la bicouche implique l’existence de 2 modes pour cette résonance, à l’instar des ondes de spins dans la phase isolante. Par analogie, on définit un mode acoustique, autour de 41 meV, et un mode optique, autour de 53 meV pour le dopage optimal. Le facteur de structure pour chacun de ces modes est défini par l’équation 1.19. On reporte **Fig. 1.20** deux scans en  $L$  pour ces deux énergies. On retrouve bien cette dépendance en  $L$  en cosinus pour le mode optique et en sinus pour le mode acoustique. On peut remarquer que ces énergies sont autour de la valeur de l’énergie de résonance pour un composé mono-couche comme  $Tl_2Ba_2CuO_4$  pour lequel  $\omega_r=47$  meV. On peut toutefois noter que la résonance observée dans  $HgBa_2CuO_4$  au dopage optimal [210] se trouve à une énergie de 56 meV, contrastant avec les autres familles de cuprates . La résonance n’en reste pas moins une

propriété quasiment universelle des cuprates indépendante du nombre de plan  $CuO_2$  par maille élémentaire.

Dans le système  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ , cette résonance n'a pas été observée. La réponse magnétique demeure incommensurable autour du vecteur d'onde AF sur les positions  $(0.5 \pm \delta, 0.5)$  et  $(0.5, 0.5 \pm \delta)$  [165, 132, 1, 201]. L'intensité est maximum à basse énergie. Il a été montré que pour le dopage optimal dans ce système, on observe une dispersion comme dans les autres composés [45].

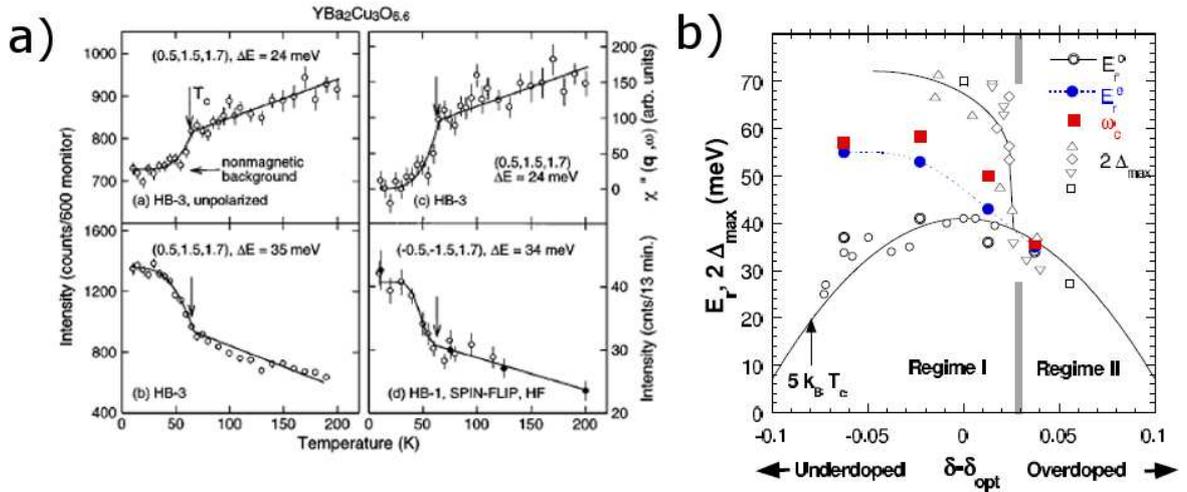


FIGURE 1.21 – a) : (d'après [50]) : **en haut à gauche** : dépendance en température de l'intensité magnétique en  $Q = (0.5, 1.5, 1.7)$  pour  $\hbar\omega=24$ meV. **en haut à droite** : susceptibilité magnétique à 24 meV déduite de la figure de gauche en divisant par le facteur de balance détaillée. **en bas à gauche** : dépendance en température de l'intensité magnétique en  $Q = (0.5, 1.5, 1.7)$  pour  $\hbar\omega=35$  meV. **en bas à droite** : dépendance en température de l'intensité magnétique en  $Q = (-0.5, -1.5, 1.7)$  pour  $\hbar\omega=34$  meV mesuré en neutron polarisé dans le canal  $P$  parallèle à  $Q$ . Les cercles pleins correspondent aux coupes en  $Q$ . **b)** : dépendance en dopage de l'énergie de la résonance dans le canal acoustique et optique (mesuré par diffusion inélastique de neutrons), de la bordure du continuum et du maximum du gap  $2\Delta_{max}$  (mesuré Spectroscopie Raman Electronique) d'après [147].

**Régime sous-dopé.** Dans cette région, l'excitation magnétique est toujours présente. Son énergie caractéristique diminue avec le dopage pour atteindre 27 meV pour le mode acoustique de  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ . La dépendance en température montre toujours une augmentation de l'intensité en dessous de  $T_C$  mais la ligne de base est en pente, indiquant

la présence de fluctuations antiferromagnétiques dès la température ambiante qui augmentent en diminuant la température (cf. **Fig. 1.21**). La présence de ces fluctuations dans l'état normal n'en fait plus une bonne référence de bruit de fond. L'évolution en dopage de l'énergie des modes acoustique et optique est différente. Alors que l'énergie du mode acoustique suit la température critique et diminue avec le dopage, l'énergie du mode optique continue de croître en diminuant le dopage comme illustré sur la **Fig. 1.21b**. On a alors  $\omega_r^{ac} \approx 5k_B T_C$ .  $\omega_r^{op}$  croît en diminuant le dopage jusqu'à une saturation dans le régime sous-dopé [147]. Dans tous les cas, ces deux modes sont à plus basse énergie que  $2\Delta_{max}$ .

**Le régime sur-dopé.** Dans cette région l'énergie caractéristique diminue en augmentant le dopage. Ce comportement est identique pour les modes acoustique et optique. On a alors  $\omega_r^{ac}$ ,  $\omega_r^{op}$  et  $\Delta_{max}$  de l'ordre de  $5k_B T_C$ .

### 1.5.3.3 La dispersion de la résonance

**Dispersion.** Au dessus et en dessous de l'énergie de la résonance, une réponse incommensurable a été mise en évidence par diffusion inélastique de neutrons par exemple dans le système  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  au dopage optimal [49, 37, 34] ou dans le régime sous-dopé [146, 49, 15, 51, 136]. Ces quatre points de l'espace réciproque, situés en  $Q = (0.5, 0.5 \pm \delta)$  et  $Q = (0.5 \pm \delta, 0.5)$  dispersent depuis la résonance vers les basses énergies. Les branches vers le haut quant à elles dispersent suivant les diagonales, autour des quatre points  $Q = (0.5 \pm \delta, 0.5 \pm \delta)$  [83]. On utilise souvent le terme de dispersion en X ou de sablier. L'observation de cette dispersion permet d'interpréter la résonance comme un mode collectif de spin  $S=1$ . De part et d'autre du vecteur d'onde AF, à haute énergie, il existe des régions en  $Q$  où aucun mode résonant n'est observé.

**Anisotropie.** Des mesures de diffusion inélastique de neutrons dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  (sous-dopé) ont révélé une anisotropie dans la branche des basses énergies en dessous de  $T_C$  [90]. Bien que la dispersion vers les hautes énergies demeure incommensurable et isotrope dans les directions  $a$  et  $b$ , on ne distingue pas d'incommensurabilité pour la branche dispersant vers le bas dans la phase normale. On parle alors de dispersion en Y dans la phase normale et en X dans la phase supraconductrice. De plus, la largeur en  $Q$  de ce mode suivant  $a^*$  est plus grande que suivant  $b^*$  comme l'illustre la **Fig. 1.22**.

**Gap de spin (SG).** La branche qui disperse vers les basses énergies n'est pas observée jusqu'à énergie nulle. En effet, celle-ci s'arrête brusquement à basse énergie. On parle alors de gap de spin, qui s'ouvre en dessous de  $T_C$ . L'introduction d'impureté ajoute des états supplémentaires à l'intérieur de ce gap [166, 103]. L'amplitude de ce gap de spin est généralement proportionnelle à la température critique avec  $\omega_{SG} = 3.8K_B T_C$  [49],

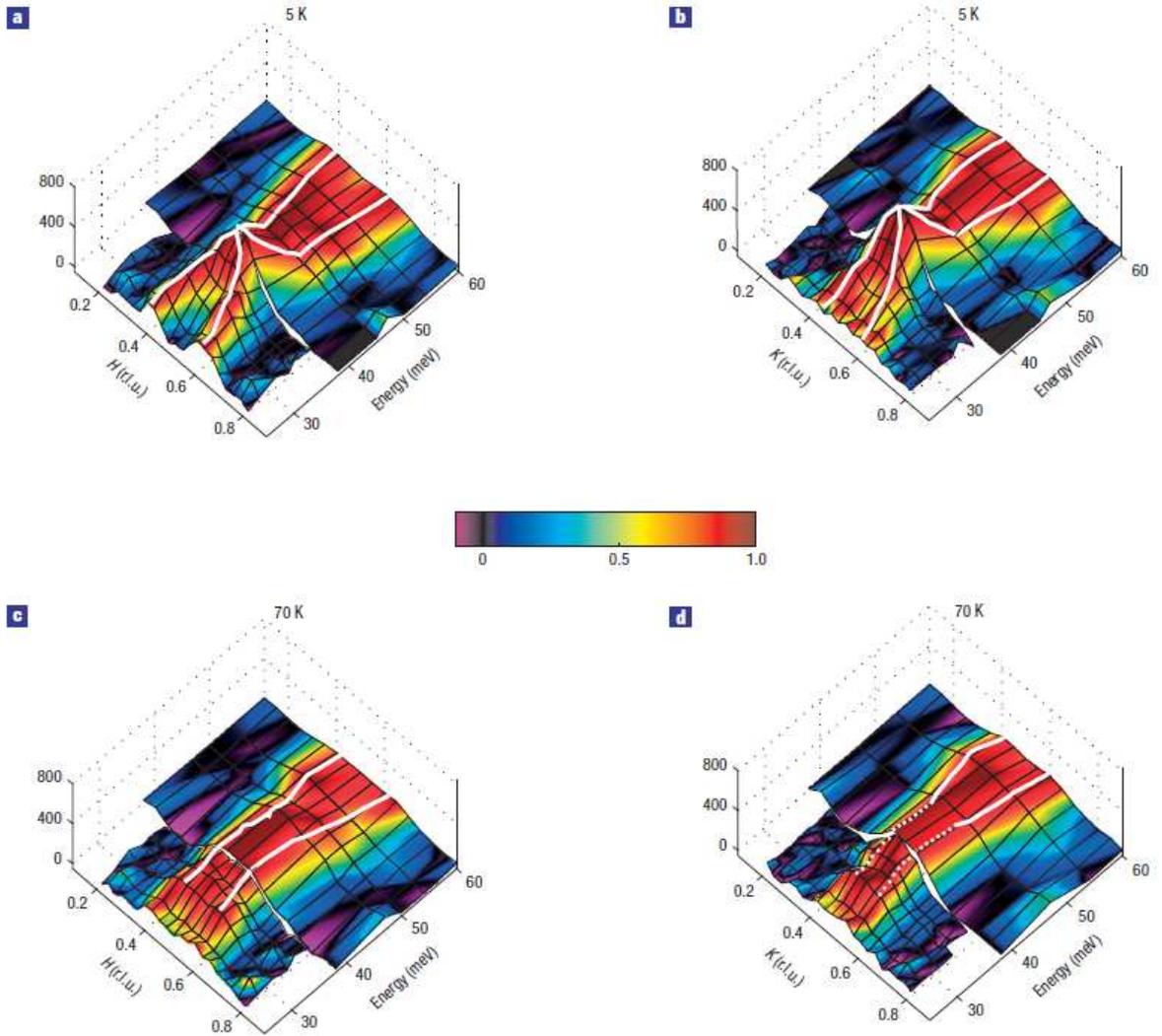


FIGURE 1.22 – Dispersion de l'intensité magnétique dans l'état supraconducteur (a) et b)) et dans l'état normal (c) et d)) suivant l'axe  $a^*$  (H, -1.5,-1.7) (a) et c)) et  $b^*$  (1.5, K, 1.7) (b) et d)) d'après [90] sur un échantillon  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  démaclé ( $T_C=63K$ ). Dans tous les cas la branche à haute énergie de la dispersion est incommensurable, mais la branche dispersant vers les basses énergies devient commensurable dans la phase normale. De plus, on notera une nette anisotropie dans la branche à basse énergie, le paramètre d'incommensurabilité étant plus grand suivant  $a^*$ .

et dévie dans le régime très sous dopé [72]. Il est typiquement de l'ordre de 3 à 6 meV dans  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  [202, 115] et autour de 17 meV dans  $YBa_2Cu_3O_{6.7}$  [72].

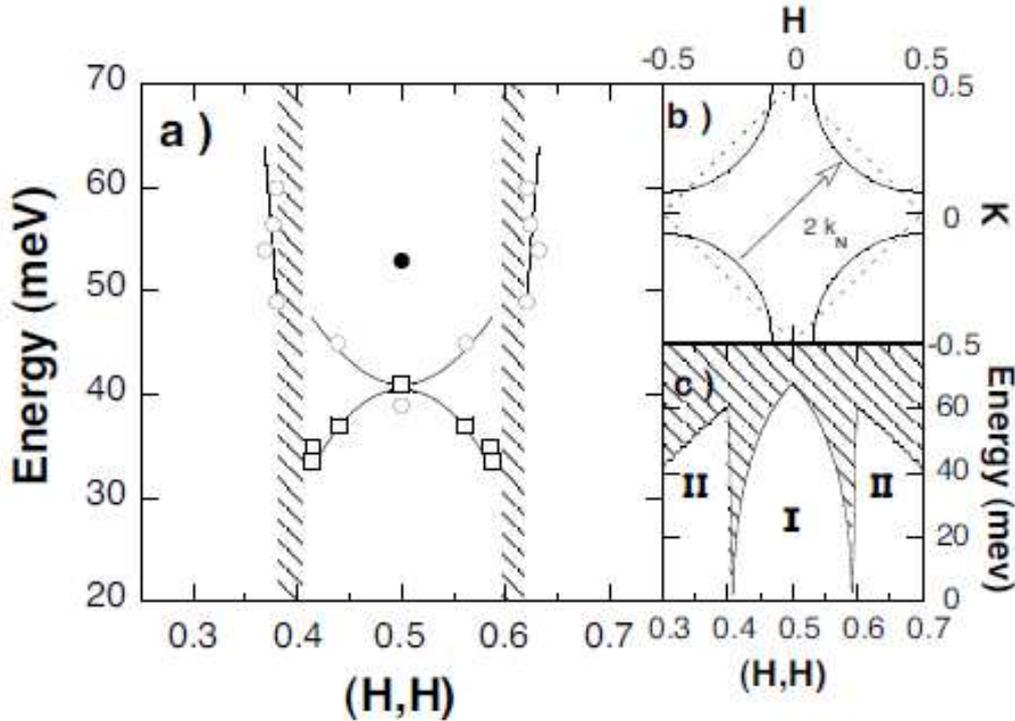


FIGURE 1.23 – **a.** Dispersion de la réponse incommensurable autour du vecteur d’onde AF dans la direction diagonale pour l’échantillon  $YBa_2Cu_3O_{6.85}$  dans le canal acoustique (symboles ouverts) et optique (symboles pleins) [146]. Les zones hachurées correspondent aux zones non-gapées. **b.** Schéma de la zone de Brillouin. La ligne continue représente la surface de Fermi, la ligne discontinue la maille AF. **c.** Energie du continuum électron-trou dans la direction diagonale.

**Approche itinérante.** Dans une approche itinérante, l’ouverture du gap de symétrie  $d$  ainsi que la topologie de la surface de Fermi conduisent à un continuum d’excitations élémentaires au dessus d’une énergie notée  $\omega_c$ . Cette énergie est dépendante du vecteur d’onde et est représentée sur la **Fig. 1.23c**. Au dessus de  $\omega_c$ , les excitations sont de type électron-trou. En dessous de celui-ci, il se développe un mode collectif de spin  $S=1$  : un excitation de spin [62]. La résonance disperse alors vers le bas en suivant ce continuum, le poids spectral à plus haute énergie considéré comme des modes résonants amortis par le continuum. Les régions où les modes collectifs ne sont pas observés correspondent alors aux régions où la bordure du continuum tombe à énergie nulle 1.23a. Dans cette approche, on peut imaginer le gap de spin qui s’ouvre en dessous de  $T_C$ , donnant lieu à un déplacement de poids spectral des basses énergies vers les hautes énergies. Ceci permettrait d’expliquer pourquoi les grands gaps de spin comme dans  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  conduisent à une forte résonance tandis que les faibles gaps de spin comme dans  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

n'induisent pas de résonance marquée. Pour introduire les anisotropies reportées par les mesures de diffusion inélastique de neutrons [90], on peut imaginer une distorsion de la surface de Fermi à faible dopage [204].

**Approche localisée.** Dans cette approche, les excitations sont issues de la phase AF. A haute énergie, les branches de dispersions sont de types onde de densité de spin. De la même manière que pour l'approche itinérante, celles-ci sont amorties au dessus du continuum. L'intérêt de cette approche est d'expliquer l'augmentation du poids spectral pour les faibles dopages à haute énergie [161]. En effet, l'amortissement diminue et la fonction de corrélation de spin  $\langle S_{-q}^z S_q^z \rangle$  augmente en s'approchant de la phase isolante AF. Cependant, l'amortissement diminuant la largeur en énergie devrait diminuer à faible dopage, ce qui n'est pas le cas par exemple dans YBCO [33]. Dans cette approche, une théorie pour expliquer l'anisotropie est celle de la formation de stripes. Les charges (trous) vont s'arranger en rubans. On obtient alors une alternance de lignes de charges et de lignes de spins AF [182]. Il existe alors un mode collectif le long de ces lignes correspondant à la branche dispersant alors dans vers les basses énergies dans la direction  $a$ . Le mode collectif se propageant perpendiculairement à ces lignes de charges correspond à la branche dispersant vers le haut dans la direction  $b$ .

## 1.6 Apport de cette thèse dans la problématique des cuprates

Nous avons vu dans cette introduction que les cuprates n'ont rien de conventionnel. Ils ne sont pas vraiment métalliques dans l'état normal, voir même isolants à dopage nul ou en appliquant un champ intense supprimant la supraconductivité dans  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . La symétrie du gap est de type  $d_{x^2-y^2}$  et il existe une forte anisotropie dans les longueurs de corrélation dans le plan et suivant l'axe  $c$ . Néanmoins, la présence de paires de Cooper laisse penser que les fondements de la théorie BCS, notamment l'interaction attractive entre les électrons, restent valables.

Dans cette thèse nous avons évoqué la phase de pseudo-gap dans le régime sous-dopé du diagramme de phases. Cette phase reste un mystère au moins autant que la phase supraconductrice en elle-même. En effet, aucun modèle à l'heure actuelle ne permet de décrire toute la phénoménologie qui lui est associée. Par exemple, la théorie décrivant l'ordre magnétique à  $Q = 0$  observé par Fauqué et al. [67] ne permet pas d'expliquer l'ordre nématique observé dans la dynamique de spin à basse température dans cette même région [90]. Nous discuterons cet ordre magnétique et présenterons les résultats de notre étude sur différents cuprates, allant du parfaitement tetragonal  $HgBa_2CuO_{4+x}$  à l'archétype  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  en passant par le composé  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  où l'ordre a déjà

été mis en évidence, et pour lequel on suivra son évolution en fonction du dopage et des impuretés de zinc. Pour finir, nous discuterons la phénoménologie de cette phase à la lumière des résultats obtenus par les autres techniques.

# Chapitre 2

## Aspects expérimentaux

### 2.1 Introduction

Le neutron est une particule de charge électrique nulle, possédant un spin  $S=1/2$ . Sa durée de vie est de l'ordre de 890 s. Il s'avère être une sonde adaptée pour la matière condensée pour plusieurs raisons :

- sa neutralité électrique assure une grande pénétration dans le matériau : le neutron est donc une sonde en volume du matériau et s'affranchit ainsi des effets de surfaces. De plus, la nature de son interaction nucléaire le rend sensible à des atomes de faible numéro atomique. Il est en cela une technique complémentaire des rayons X, de longueur de pénétration de l'ordre du  $\mu\text{m}$  et peu sensibles aux atomes de faibles numéros atomiques
- sa longueur d'onde, de l'ordre de l'Angström, est comparable aux distances interatomiques dans les cristaux, permettant ainsi l'étude des structures cristallines par diffraction de neutrons
- l'interaction magnétique entre son spin  $1/2$  et le spin des électrons et du noyau en fait une sonde adaptée à la résolution de structures magnétiques parfois complexes.
- sa gamme d'énergie de l'ordre de la dizaine (voire centaine) de meV correspond aux énergies caractéristiques des excitations collectives dans les matériaux. La diffusion de neutrons est pour cette raison la technique expérimentale la plus adaptée à la mesure des spectres de phonons et de magnons. Ces excitations collectives de basse énergie permettent ainsi de remonter à l'état fondamental du système étudié. Comme nous le verrons par la suite, la diffusion inélastique de neutrons (DIN) est l'unique technique mesurant directement la fonction de corrélation de spins, et ce pour une large gamme d'énergies et de vecteurs de l'espace réciproque.

Après avoir introduit les éléments de la théorie de diffusion des neutrons, je vais décrire le fonctionnement d'un spectromètre 3 axes puis l'environnement échantillon

incluant les conditions de mesures.

## 2.2 Eléments de théorie de la diffusion de neutrons

Physiquement, le nombre de neutrons détectés lors d'une expérience de diffusion est relié à l'interaction neutron-matière par ce qu'on appelle la section efficace de diffusion notée  $\sigma$ . Cette quantité est proportionnelle à la probabilité du neutron d'être diffusé par l'échantillon, pour une interaction donnée. Elle s'exprime en barns ( $10^{-24}cm^2$ ). En pratique on a recours à la section efficace différentielle  $\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega}$ , qui est la section efficace de diffusion par unité d'angle solide  $\partial\Omega$  et d'énergie  $\partial\omega$ , permettant ainsi de décrire à la fois les processus élastiques et inélastiques. D'après la règle d'or de Fermi, la section efficace différentielle de diffusion s'écrit alors :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda_i, \lambda_f} \sum_{\sigma_i, \sigma_f} p_{\lambda_i} p_{\sigma_i} | \langle \mathbf{k}_f, \sigma_f, \lambda_f | V | \mathbf{k}_i, \sigma_i, \lambda_i \rangle |^2 \delta(\hbar\omega - (E_f - E_i)) \quad (2.1)$$

avec :

- $\mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k}_f$  : vecteur d'onde du faisceau de neutron initial (avant échantillon) et final (après échantillon)
- $\sigma_i$  et  $\sigma_f$  : spins du neutron initial et final
- $\lambda_i$  et  $\lambda_f$  : état initial et final du diffuseur (échantillon)
- $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$  : le transfert d'impulsion au cours du processus de diffusion
- $m_n$  : masse du neutron ( $1.674 \cdot 10^{-27} kg$ )
- $\hbar$  : la constante de Planck réduite ( $1.05457148 \cdot 10^{-34} m^2.kg.s^{-1}$ )
- $p_{\lambda_i}$  : probabilité du diffuseur de se trouver dans l'état  $\lambda_i$
- $p_{\sigma_i}$  : probabilité du neutron de se trouver dans l'état de spin  $\sigma_i$
- $E_i$  et  $E_f$  : énergie du diffuseur dans l'état initial et final
- $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_n} - \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_n}$  : transfert d'énergie au système (compté algébriquement) au cours du processus de diffusion, c'est-à-dire l'énergie du neutron final moins l'énergie du neutron initial
- $\delta(\hbar\omega - (E_f - E_i))$  : traduit la conservation de l'énergie au cours du processus de diffusion
- $V$  : le potentiel d'interaction neutron-matière dépendant du type d'interaction considéré
- la somme s'effectue sur tous les états initiaux  $\lambda_i$  et finaux  $\lambda_f$  de l'échantillon et sur tous les états initiaux  $\sigma_i$  et finaux  $\sigma_f$  de spins du neutron

Nous allons maintenant développer les différents types d'interactions que nous rencontrerons : l'interaction nucléaire (neutron-noyau) ainsi que l'interaction électromagnétique.

tique (spin du neutron-spin de l'électron ou du noyau). Dans cette partie nous ne nous intéresserons pas à la section efficace d'absorption du neutron par l'échantillon. Il est toutefois important de noter qu'elle n'est pas négligeable dans certains cas comme nous le verrons pour les composés contenant du Mercure (Hg). Nous modéliserons les fonctions d'onde comme des ondes planes (approximation de Born) pour les états initiaux et finaux. Cette approximation est correcte tant que la source des neutrons est suffisamment loin de l'échantillon. Dans le cas d'un spectromètre trois axes, l'échantillon est placé sur un module constituant le deuxième axe. La rotation de l'échantillon ainsi que le choix de l'angle de diffusion permet de parcourir l'espace réciproque dans le plan formé par les vecteurs  $k_i$  et  $k_f$ . Nous avons alors accès à tous les vecteurs d'onde dans ce plan de diffusion. Il est toutefois possible de sortir de ce plan en utilisant les goniomètres de l'échantillon mais la marge de manoeuvre reste réduite. En effet la rotation ne peut excéder 18 degrés et diminue encore selon l'environnement échantillon. Nous verrons cela plus en détail lors de la description du spectromètre 3 axes.

### 2.2.1 Section efficace de diffusion nucléaire

Pour l'interaction nucléaire le modèle le plus courant est le pseudo-potentiel de Fermi qui s'écrit :

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_j^N b_{N_j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.2)$$

avec :

- $b_N(j)$  : longueur de diffusion de l'atome  $j$ . Cette longueur de diffusion diffère non seulement d'un atome à l'autre mais aussi d'un isotope à l'autre
- $\mathbf{R}_j$  : position de l'atome  $j$
- $N$  : le nombre d'atomes dans l'échantillon
- la somme se fait sur tous les atomes de l'échantillon

On remarquera que ce potentiel produit une diffusion isotrope, et considère les noyaux comme ponctuels. Il est normalisé de telle sorte que la diffusion totale d'un noyau unique soit égale à  $4\pi |b_N(j)|^2$ . L'interaction nucléaire (équation 2.2) étant indépendante de l'état de spin du neutron, la somme sur les états de spin se simplifie. En considérant les neutrons comme des ondes planes, l'équation 2.1 devient alors :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'}^N \langle b_{N_j} b_{N_{j'}} \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_{j'}(t=0))} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.3)$$

avec :

- $\langle \dots \rangle$  : moyenne thermodynamique

Si on considère qu'il n'y a pas de corrélation spatiale des longueurs de diffusion on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle b_{N_j} b_{N_{j'}} \rangle &= \langle b \rangle^2 \text{ pour } j \neq j' \\ \langle b_{N_j} b_{N_{j'}} \rangle &= \langle b \rangle^2 + (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \text{ pour } j = j' \end{aligned} \quad (2.4)$$

Autrement dit, tout couple d'atomes (j,j') génère un terme de diffusion cohérente ( $b_{coh}^2 = \langle b \rangle^2$ ) qui correspond à un système dont les noyaux auraient tous la même longueur de diffusion. Cette diffusion est la plus importante en ce qui nous concerne. Le cas particulier j=j' ajoute un terme de diffusion incohérente ( $b_{incoh}^2 = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$ ) qui provient de la distribution spatiale aléatoire des longueurs de diffusion : on parle de désordre isotopique. Ce terme n'a pas de dépendance en  $\mathbf{Q}$ . Pour la suite, nous noterons  $b$  la longueur de diffusion cohérente. Dans le cas particulier d'un cristal, on peut décomposer la position de chaque atome comme  $\mathbf{R}_j = \mathbf{l} + \mathbf{d}$  avec  $\mathbf{l}$  un vecteur du réseau de Bravais et  $\mathbf{d}$  la position de l'atome dans la maille élémentaire située en  $\mathbf{l}$ . A cette position d'équilibre s'ajoute un terme de déplacement noté  $\mathbf{u}_{\mathbf{l},\mathbf{d}}$ . On utilise l'identité de Bloch (cf. démonstration [130] page 95) :

$$\langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{u}_{\mathbf{l}',\mathbf{d}'}(t=0)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{u}_{\mathbf{l},\mathbf{d}}(t)} \rangle = e^{-W_{\mathbf{d}}(\mathbf{Q})} e^{-W_{\mathbf{d}'}(\mathbf{Q})} e^{\langle \mathbf{Q}\mathbf{u}_{\mathbf{l}',\mathbf{d}'}(t=0)\mathbf{Q}\mathbf{u}_{\mathbf{l},\mathbf{d}}(t) \rangle} \quad (2.5)$$

pour réécrire l'équation 2.3 :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\mathbf{d}, \mathbf{d}', \mathbf{l}, \mathbf{l}'} \int dt e^{-i\omega t} b_{\mathbf{d}}^* b_{\mathbf{d}'} e^{-(W_{\mathbf{d}}(\mathbf{Q}) + W_{\mathbf{d}'}(\mathbf{Q}))} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{d} - \mathbf{d}')} e^{\langle \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{l},\mathbf{d}} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{l}',\mathbf{d}'} \rangle} \quad (2.6)$$

### 2.2.1.1 Diffusion élastique

La section efficace de diffusion élastique se déduit de l'équation 2.6 en développant l'exponentielle à l'ordre zéro en  $\langle \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{l},\mathbf{d}} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{l}',\mathbf{d}'} \rangle$ , ce qui donne l'équation :

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{coh}^{el}(\mathbf{Q}) = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}) |F_N|^2 \quad (2.7)$$

où :

$$F_N = \sum_{\mathbf{d}} b_{\mathbf{d}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}} e^{-W_{\mathbf{d}}(\mathbf{Q})} \quad (2.8)$$

avec :

- $v_0$  : le volume de la maille élémentaire

- $\mathbf{G}$  : un vecteur de l'espace réciproque
- $W_{\mathbf{d}}(\mathbf{Q})$  : le facteur de Debye-Waller : l'agitation thermique permet aux atomes de se déplacer par rapport à leurs positions d'équilibre. L'arrangement périodique du cristal est légèrement perturbé et l'intensité des pics de Bragg diminue.  $W_{\mathbf{d}}$  correspond au carré du déplacement moyen de l'atome  $\mathbf{d}$  :  $W_{\mathbf{d}}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \langle (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{1},\mathbf{d}})^2 \rangle$
- $F_N$  : facteur de structure nucléaire élastique
- la somme porte sur tous les vecteurs du réseau réciproque  $\mathbf{G}$

### 2.2.1.2 Diffusion inélastique

Dans le cas de la diffusion inélastique, nous allons développer l'exponentielle de l'équation 2.3 au premier ordre en  $\langle \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{1},\mathbf{d}} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{1},\mathbf{d}'} \rangle$ . Cela correspond au processus à un phonon. Nous ne nous intéresserons pas aux termes de phonons multiples.

$$\left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{coh}^{inél}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{k_f (2\pi)^3}{k_i v_0} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{q}, j} \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - \mathbf{G}) |F_j(\mathbf{Q})|^2 S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.9)$$

où :

$$F_j(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{d}} \frac{1}{\sqrt{M_{\mathbf{d}}}} b_{\mathbf{d}} e^{-W_{\mathbf{d}}(\mathbf{Q})} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{d}}^j(\mathbf{q})) \quad (2.10)$$

et :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\omega_j(\mathbf{q})} [(1 + n_B(\omega_j, T)) \delta(\omega - \omega_j) + n_B(\omega_j, T) \delta(\omega + \omega_j)] \quad (2.11)$$

avec :

- $F_j(\mathbf{Q})$  : le facteur de forme du phonon
- $M_{\mathbf{d}}$  : la masse du noyau à la position  $\mathbf{d}$
- $\mathbf{e}_{\mathbf{d}}^j(\mathbf{q})$  : le vecteur polarisation du phonon
- $n_B(\omega_j, T)$  : fonction de distribution de Bose-Einstein :  $n_B(\omega_j, T) = (e^{\beta \hbar \omega_j} - 1)^{-1}$
- les termes  $\delta(\omega - \omega_0)$  et  $\delta(\omega + \omega_0)$  assurent la conservation de l'énergie
- le terme  $\delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - \mathbf{G})$  assure la conservation du moment cinétique

Une première chose à remarquer est que la section efficace est proportionnelle au module de  $\mathbf{Q}$  au carré. Il sera donc plus facile de mesurer les phonons à grand  $\mathbf{Q}$ . Toute la spécificité liée au cristal est contenue dans le facteur de forme du phonon. De plus, le poids de la diffusion inélastique dépend du processus mis en jeu. Le processus de création de phonon (terme proportionnel à  $\delta(\omega - \omega_0)$ ) est pondéré par  $1 + n_B(\omega_j, T)$  tandis que le processus d'annihilation l'est par  $n_B(\omega_j, T)$ . Cela s'explique physiquement par le fait que pour annihiler un phonon il faut qu'il soit présent dans l'échantillon. Sa probabilité d'exister est donnée par la statistique de Bose-Einstein. A température nulle, aucun

processus ne peut être mis en jeu puisqu'aucun phonon n'existe dans l'échantillon. Dans le processus de création, il est toujours possible de créer les phonons dans limite où les neutrons incident ont une énergie suffisante, quelque soit la température de l'échantillon. Il existe donc une asymétrie entre le processus d'annihilation et de création.

### 2.2.2 Section efficace de diffusion magnétique

Le neutron possède un moment magnétique de spin, dont l'opérateur s'écrit  $\mu_n = -\gamma\mu_N\sigma$  avec  $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_n} \gamma \approx 1.91$  le rapport gyromagnétique et  $\sigma$  les matrices de Pauli associées au spin  $S=1/2$  du neutron. Il interagit avec la distribution de champs magnétiques dans l'échantillon  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ . Le potentiel d'interaction s'écrit alors :

$$V(\mathbf{r}) = -\mu_n \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation 2.1, et en exprimant le champ magnétique en  $\mu_B$  on trouve alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}(\mathbf{Q}, \omega) &= \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 (2\gamma\mu_N\mu_B)^2 \\ &\times \sum_{\lambda_i, \lambda_f, \sigma_i, \sigma_f} p_{\lambda_i} p_{\sigma_i} | \langle \mathbf{k}_f, \sigma_f, \lambda_f | \sigma \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) | \mathbf{k}_i, \sigma_i, \lambda_i \rangle |^2 \delta(\hbar\omega - (E_f - E_i)) \end{aligned} \quad (2.13)$$

On utilise l'expression du champ produit par un électron :

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{rot} \left( \frac{\boldsymbol{\mu}_e \times \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} \right) + \frac{-e \mathbf{v}_e \times \mathbf{r}}{c |\mathbf{r}|^3} \quad (2.14)$$

avec :

- $\boldsymbol{\mu}_e = -2\mu_B \mathbf{S}$  : l'opérateur moment magnétique de l'électron
- $\mathbf{v}_e$  : la vitesse de l'électron
- $c$  : la vitesse de la lumière

On peut alors calculer le terme  $\langle \mathbf{k}_f | \sigma \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) | \mathbf{k}_i \rangle$  et le remplacer dans l'équation 2.13 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}(\mathbf{Q}, \omega) &= \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 (2\gamma\mu_N\mu_B)^2 (4\pi)^2 \\ &\times \sum_{\lambda_i, \lambda_f, \sigma_i, \sigma_f} p_{\lambda_i} p_{\sigma_i} | \langle \sigma_f, \lambda_f | \sigma \cdot \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}) | \sigma_i, \lambda_i \rangle |^2 \delta(\hbar\omega - (E_f - E_i)) \end{aligned} \quad (2.15)$$

où :

$$\mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}) = \sum_i e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i} \left[ \tilde{\mathbf{Q}} \times (\mathbf{S}_i \times \tilde{\mathbf{Q}}) - \frac{i}{\hbar|\mathbf{Q}|} \tilde{\mathbf{Q}} \times \mathbf{p}_i \right] \quad (2.16)$$

avec :

- $\tilde{\mathbf{Q}}$  : vecteur unitaire dans la direction  $\mathbf{Q}$ .  $\tilde{\mathbf{Q}} = \frac{\mathbf{Q}}{|\mathbf{Q}|}$
- $\mathbf{p}_i = -i\hbar\nabla$  : l'opérateur de moment de l'électron  $i$
- $\mathbf{S}_i$  : l'opérateur de spin de l'électron  $i$
- $c$  : la vitesse de la lumière

On remarque que seule la composante des moments perpendiculaires à  $\mathbf{Q}$  notée  $\mathbf{M}_\perp$  contribue à l'interaction magnétique. De plus,  $\mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q})$  est la somme de 2 termes : le premier est la contribution du spin de l'électron, le second est la contribution orbitale, liée au mouvement de l'électron. On notera  $r_0 = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} 2\gamma\mu_N\mu_B 4\pi = 0.54 \cdot 10^{-12}$  cm le rayon classique de l'électron. Nous allons pour la suite nous intéresser au cas du magnétisme dû uniquement aux spins de l'électron. Nous négligerons donc le deuxième terme de l'équation 2.16. En utilisant l'identité :

$$\mathbf{M}_\perp^\dagger \cdot \mathbf{M}_\perp = \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\mathbf{Q}}_\alpha \tilde{\mathbf{Q}}_\beta) M_\alpha^\dagger M_\beta \quad (2.17)$$

on trouve donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}(\mathbf{Q}, \omega) &= \frac{k_f}{k_i} r_0^2 \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\mathbf{Q}}_\alpha \tilde{\mathbf{Q}}_\beta) M_\alpha^\dagger M_\beta \sum_{\lambda_i, \lambda_f} p_{\lambda_i} \sum_{j,j'} f_{\mathbf{d}}^*(\mathbf{Q}) f_{\mathbf{d}'}(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \\ &\times \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle S_j^\alpha(t=0) S_{j'}^\beta(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (2.18)$$

avec :

- $f_{\mathbf{d}}(\mathbf{Q})$  : facteur de forme de l'ion magnétique  $\mathbf{d}$  défini comme la transformée de Fourier de sa densité de spin normalisée.
- $\alpha$  et  $\beta$  étant les composantes suivant x, y, ou z.
- $\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{|\mathbf{Q}|^2}$  est appelé facteur d'orientation et traduit le fait que seule la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  contribue à l'interaction magnétique

On peut d'ores et déjà distinguer deux facteurs dans cette expression : le facteur d'orientation, qui traduit que seule la composante perpendiculaire au vecteur d'onde de diffusion contribue à la diffusion magnétique. Ensuite le facteur de forme dont la dépendance en  $Q$  impose une forte diminution de la section efficace pour les grandes valeurs de  $Q$ . A titre d'exemple, la facteur de forme de cuivre a été tracé **Fig. 2.1**.

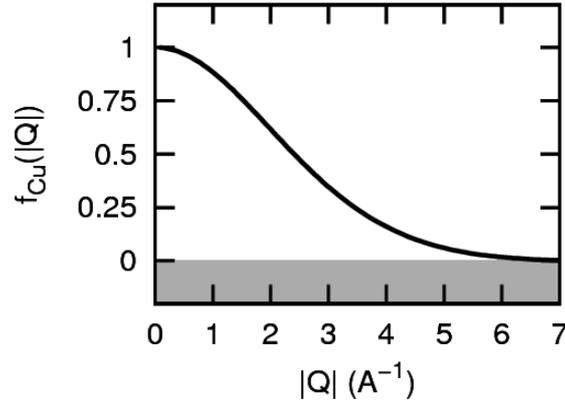


FIGURE 2.1 – Facteur de forme du cuivre en fonction du module du vecteur d’onde. On a supposé celui-ci isotrope.

### 2.2.2.1 Diffusion élastique

Dans le cas d’une diffusion élastique on peut récrire la section efficace de la même manière que le section efficace de diffusion élastique nucléaire (équation 2.7) :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}(\mathbf{Q}) = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}) |F_M(\mathbf{Q})|^2 \quad (2.19)$$

où :

$$F_M(\mathbf{Q}) = r_0 \sum_{\mathbf{d}} f_{\mathbf{d}}(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}} e^{-W_{\mathbf{d}}} \sigma \cdot \mathbf{M}_{\perp}(\mathbf{d}) \quad (2.20)$$

avec :

- $F_M$  : facteur de structure magnétique élastique

On peut par analogie avec la section efficace de diffusion élastique nucléaire (équation 2.7), définir une longueur de diffusion magnétique :

$$b_m = r_0 f_{\mathbf{d}}(\mathbf{Q}) \sigma \cdot \mathbf{M}_{\perp}(\mathbf{d}) \quad (2.21)$$

### 2.2.2.2 Diffusion inélastique

Pour la diffusion inélastique magnétique nous reprenons l’expression 2.18 et définissons la fonction de diffusion  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} r_0^2 \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\mathbf{Q}}_\alpha \tilde{\mathbf{Q}}_\beta) M_\alpha^\dagger M_\beta \sum_{\lambda_i, \lambda_f} p_{\lambda_i} \sum_{j, j'} f_{\mathbf{d}}^*(\mathbf{Q}) f_{\mathbf{d}'}(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \quad (2.22)$$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle S_j^\alpha(t=0) S_{j'}^\beta(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.23)$$

La fonction de diffusion  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  est proportionnelle à la transformée de Fourier dans l'espace et le temps de la fonction de corrélation de spin  $\langle S_j(r, t=0) S_{j'}(r', t) \rangle$ . Cette fonction de corrélation peut être reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique. La susceptibilité magnétique est définie par  $M = \chi(\mathbf{Q}, \omega) B_{ext}$ . On notera  $\chi'(\mathbf{Q}, \omega)$  et  $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$  les parties réelle et imaginaire respectivement, de telle sorte que  $\chi(\mathbf{Q}, \omega) = \chi'(\mathbf{Q}, \omega) + i\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$ . On a alors dans la théorie de la réponse linéaire une relation entre  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  et  $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$  donnée par le théorème de fluctuation-dissipation :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1 + n_B(\omega, T)}{\pi} \frac{\chi''(\mathbf{Q}, \omega)}{(g\mu_B)^2} \quad (2.24)$$

avec :

- $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$  : la partie imaginaire de la susceptibilité est exprimée en  $\mu_B^2 \cdot eV^{-1}$
- $1 + n_B(\omega, T)$  : le facteur de balance détaillée (aussi appelé facteur de Bose par abus de langage). Il traduit l'assymétrie entre le processus de création et d'annihilation (cf équation 2.11). La diffusion inélastique de neutron est donc une mesure directe des excitations magnétiques du système à basse énergie.

### 2.2.3 Neutrons polarisés

Pour comprendre les neutrons polarisés, il faut se pencher sur la section efficace de diffusion magnétique (équation 2.15). On remarquera notamment que le spin du neutron se couple à la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  des moments (équation 2.20). De plus l'interaction magnétique peut retourner le spin du neutron : le Spin-Flip. C'est là une différence majeure entre l'interaction magnétique et nucléaire. Regardons de plus près le terme  $\sigma \cdot \mathbf{M}_\perp$  de l'équation 2.15, avec  $\sigma$  les matrices de Pauli pour un spin  $S = 1/2$  en unité de  $\hbar$ . La direction de polarisation des neutrons, notée  $\mathbf{P}$  définit l'axe de quantification  $z$  pour le spin du neutron. En décomposant  $\mathbf{M}_\perp$  en une composante parallèle à  $\mathbf{P}$  notée  $\mathbf{M}_\perp^{\parallel \mathbf{P}}$ , et deux autres perpendiculaires à  $\mathbf{P}$  notées  $\mathbf{M}_\perp^{\perp \mathbf{P}x}$  et  $\mathbf{M}_\perp^{\perp \mathbf{P}y}$ , on remarque (cf équations 2.25 que la composante du moment parallèle à  $\mathbf{P}$  n'est pas retournée, alors que c'est le cas pour les deux autres composantes.

$$\begin{aligned}
 \sigma_z \cdot \mathbf{M}_\perp^{//\mathbf{P}} &= + \mathbf{M}_\perp^{//\mathbf{P}} \\
 \sigma_y \cdot \mathbf{M}_\perp^{//\mathbf{P}y} &= - \mathbf{M}_\perp^{//\mathbf{P}y} \\
 \sigma_x \cdot \mathbf{M}_\perp^{//\mathbf{P}x} &= - \mathbf{M}_\perp^{//\mathbf{P}x}
 \end{aligned}
 \tag{2.25}$$

Cette différence peut être exploitée en polarisant le faisceau de neutron et en analysant la polarisation des neutrons sortant de l'échantillon. On peut alors définir deux processus distincts :

- le processus Spin-Flip (SF) : durant la diffusion le spin du neutron est renversé passant de l'état  $|+\rangle$  à l'état  $|-\rangle$ . L'intensité dans ce canal est proportionnelle au carré des composantes des moments perpendiculaires à la fois à  $\mathbf{Q}$  et à  $\mathbf{P}$ . Elle est uniquement due à l'interaction magnétique. On remarque que dans le cas particulier où  $\mathbf{Q}$  et  $\mathbf{P}$  sont colinéaires, alors l'intensité dans ce canal est maximum car la contribution vient des 2 composantes dans le plan normal à ces deux vecteurs. Les deux autres orientations de la polarisation par rapport à  $\mathbf{Q}$  ne donnent une information que sur une seule composante des moments. On peut ainsi en mesurant dans les 3 directions de polarisation, remonter à l'orientation des moments dans l'échantillon : c'est l'analyse de polarisation.
- le processus Non-Spin-Flip (NSF) : le spin du neutron n'est pas renversé au cours de la diffusion. L'intensité dans ce canal provient de la diffusion nucléaire mais aussi de la composante des moments perpendiculaire à  $\mathbf{Q}$  mais parallèle à  $\mathbf{P}$ . Dans le cas particulier où  $\mathbf{Q}$  et  $\mathbf{P}$  sont colinéaires, il n'y a plus de composante provenant de la diffusion magnétique. L'intensité est d'origine purement nucléaire.

Il existe cependant des structures magnétique complexes, faisant intervenir de la chiralité où encore un couplage entre les moments et le réseau. Dans ce cas notre approche n'est plus complète et d'autres termes s'ajoutent dans chacun des canaux. De plus nous n'avons décrit que le cas où la direction de polarisation est la même avant et après l'échantillon (analyse longitudinale). Il peut être utile pour des ordres magnétiques complexes de mesurer les termes non-diagonaux de la matrice de polarisation (analyse sphérique), c'est-à-dire les termes où un neutron polarisé suivant  $\mathbf{x}$  avant l'échantillon ressort polarisé suivant  $\mathbf{y}$ . On trouvera le traitement complet de la matrice de polarisation dans la référence [32].

La contribution magnétique et nucléaire dans chaque canal est résumée dans le **Tab. 2.1**, ceci pour un cas idéal, c'est-à-dire lorsque la polarisation du faisceau est de 100%. Une interprétation géométrique est donnée fig 2.2

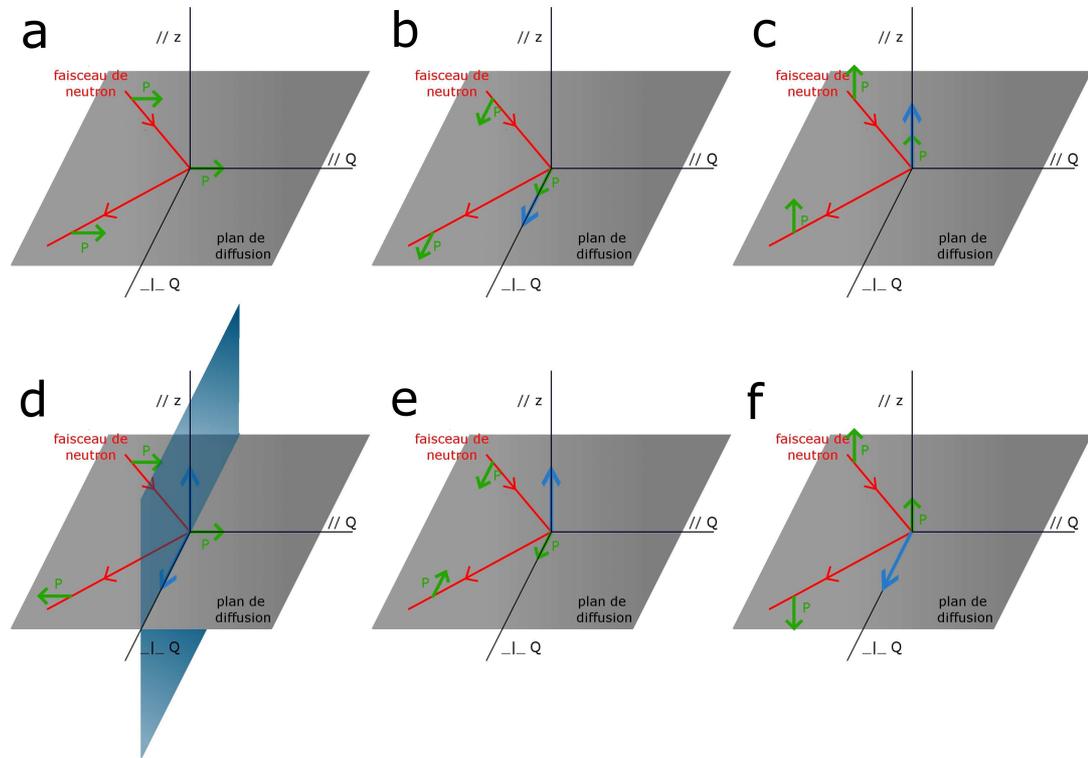


FIGURE 2.2 – En rouge le faisceau de neutrons diffusé par l'échantillon situé à l'origine du repère  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  avec  $\mathbf{x}$  suivant  $\mathbf{Q}$ ,  $\mathbf{y}$  perpendiculaire à  $\mathbf{Q}$  dans le plan de diffusion et  $\mathbf{z}$  perpendiculaire au plan de diffusion. En vert le vecteur polarisation avant et après la diffusion sur l'échantillon. **a-c)** représentent les 3 directions de polarisation dans le canal NSF (sans renversement de la polarisation). **d-f)** représente la même chose dans le canal SF (renversement de la polarisation). En bleu la(les) composante(s) des moments à laquelle est sensible l'intensité dans chaque canal. **a)** NSF  $P//Q$  : l'intensité n'est due qu'à l'interaction nucléaire. **b)** NSF  $P\perp Q$  : l'intensité est due à l'interaction nucléaire et à la composante des moments perpendiculaire à  $Q$  et parallèle à  $P$  :  $M_y$ . **c)** NSF  $P//z$  : l'intensité est due à l'interaction nucléaire et à la composante des moments perpendiculaire à  $Q$  et parallèle à  $P$  :  $M_z$ . **d)** SF  $P//Q$  : l'intensité est due aux composantes des moments perpendiculaires à  $Q$  et à  $P$  :  $M_y$  et  $M_z$  (le plan en bleu). **e)** SF  $P\perp Q$  : l'intensité est due aux composantes des moments perpendiculaires à  $Q$  et à  $P$ , c'est-à-dire uniquement  $M_z$ . **f)** SF  $P//z$  : l'intensité est due aux composantes des moments perpendiculaires à  $Q$  et à  $P$ , c'est-à-dire uniquement  $M_y$ .

Polarisation	Canal Non-Spin-Flip	Canal Spin-Flip
$\mathbf{P} // \mathbf{Q} (\mathbf{P} // \mathbf{x})$	$I_N$	$I_{M_y} + I_{M_z}$
$\mathbf{P} \perp \mathbf{Q} (\mathbf{P} // \mathbf{y})$	$I_N + I_{M_y}$	$I_{M_z}$
$\mathbf{P} // \mathbf{z}$ (vertical)	$I_N + I_{M_z}$	$I_{M_y}$

TABLE 2.1 – Résumé des contributions nucléaire et magnétique dans les canaux SF et NSF pour les 3 directions de polarisations dans le cas d’une polarisation égale à 100%, dans le cas simple où il n’y a ni chiralité ni couplage spin-réseau.

**Cas idéal** La qualité de polarisation du faisceau est donnée par le rapport de Flipping sur un pic de Bragg non magnétique. Le rapport de Flipping s’écrit :

$$FR = \frac{I_{NSF}}{I_{SF}} \quad (2.26)$$

avec :

- $I_{NSF}$  : intensité dans le canal Non-Spin-Flip
- $I_{SF}$  : intensité dans le canal Spin-Flip

Sur un Bragg purement nucléaire, il n’y a pas de composante magnétique et l’intensité Spin-Flip devrait être nulle, et le rapport de flipping devrait tendre vers l’infini.

**Cas réel** La polarisation n’étant pas parfaite, une fuite de polarisation existe et induit une intensité non nulle dans le canal SF. De plus, cette qualité de polarisation diffère d’une polarisation à une autre. On peut donc définir la polarisation comme :

$$P = \frac{FR - 1}{FR + 1} = \frac{I_{NSF} - I_{SF}}{I_{NSF} + I_{SF}} \quad (2.27)$$

Les contributions pour chacun des canaux dans le cas réel sont reportées **Tab. 2.2**.

**Règle de somme.** Lorsque l’on regarde les contributions dans le cas idéal pour chacune des directions de polarisation (**Tab. 2.1**), on s’aperçoit que l’intensité magnétique dans le canal  $SF$  en configuration  $P//Q$  est égale à la somme des intensités dans les deux autres configurations de polarisation (sans chiralité ni couplage spin-réseau). Dans le cas réel, on retrouve la même chose une fois la fuite de polarisation déduite. Cette égalité n’est satisfaite que dans le cas où le magnétisme est responsable de l’intensité diffusée. C’est ce que l’on appelle la règle de somme :

$$I_{P//Q} = I_{P\perp Q} + I_{P//z} \quad (2.28)$$

Polarisation	Canal Non-Spin-Flip	Canal Spin-Flip
$\mathbf{P} // \mathbf{Q}$ ( $\mathbf{P} // \mathbf{x}$ )	$I_N + \frac{I_{M_y} + I_{M_z}}{FR_x^0}$	$I_{M_y} + I_{M_z} + \frac{I_N}{FR_x^0}$
$\mathbf{P} \perp \mathbf{Q}$ ( $\mathbf{P} // \mathbf{y}$ )	$I_N + I_{M_y} + \frac{I_{M_z}}{FR_y^0}$	$I_{M_z} + \frac{I_N}{FR_y^0}$
$\mathbf{P} // \mathbf{z}$ (vertical)	$I_N + I_{M_z} + \frac{I_{M_y}}{FR_z^0}$	$I_{M_y} + \frac{I_N}{FR_z^0}$

TABLE 2.2 – Résumé des contributions nucléaire et magnétique dans les canaux SF et NSF pour les 3 directions de polarisations dans le cas d’une polarisation inférieure à 100%.  $FR_\alpha^0$  est le rapport de Flipping dans la direction  $\alpha$  sur un pic de Bragg sans contribution magnétique. Il sert de référence pour la qualité de la polarisation.

## 2.3 Le spectromètre 3 axes

### 2.3.1 Sources de neutrons

Il existe deux principaux types de source de neutrons : les sources continues issues de réacteurs et les sources à spallation. Historiquement, les premières expériences furent menées dans des réacteurs nucléaires. Les neutrons sont issus, pour ces sources continues, de la fission du noyau d’ ${}^{235}_{92}\text{U}$  suivant la réaction nucléaire  ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n = {}^3_0n + \text{Produits de fissions}$ . Les neutrons libérés ont une énergie de l’ordre du MégaélectronVolt (MeV). Pour augmenter la section efficace de l’interaction avec l’Uranium et provoquer ainsi une réaction en chaîne, on utilise un matériau dit modérateur qui permet aux neutrons de céder une grande partie de leur énergie par collisions, sans être absorbés. Parallèlement, une partie de ces neutrons sont collectés par des guides pour être utilisés. Ils sont thermalisés par différents modérateurs dépendant de la gamme d’énergies souhaitée. C’est ainsi que sont produit les neutrons à Orphée (Saclay, France), à l’ILL (Grenoble, France), à FRM-II (Munich, Allemagne).

	Energie	Longueur d’onde (vecteur d’onde)	Modérateur	Exemple de spéctromètre
neutrons froids	0-20 meV	$>2\text{\AA}$ ( $0-3.1\text{\AA}^{-1}$ )	hydrogène liquide	4F1 (Orphée) IN12 (ILL)
neutrons thermiques	10-130 meV	$0.8-2.9\text{\AA}$ ( $2.2-7.9\text{\AA}^{-1}$ )	eau lourde	2T (Orphée) IN8 et IN20 (ILL)
neutrons chauds	60-500 meV	$0.4-1.2\text{\AA}$ ( $5.4-15.5\text{\AA}^{-1}$ )	graphite chauffé	IN1 (ILL) 5C (Orphée)

TABLE 2.3 – Gammes d’énergies et de longueurs d’ondes pour les différents types de sources.

Le mode de production des neutrons dans les sources à spallation est différent. Un

faisceau de proton est produit dans un accélérateur et entre en collision avec une cible constituée de métaux lourds (Mercure ou Tantale), produisant ainsi des neutrons de forte énergie (ils emportent une grande partie de l'énergie des protons). Il s'agit alors d'une source pulsée (sauf cas particulier comme SINCQ). ISIS (Angleterre), SINCQ (Suisse) ou SNS (Oak Ridge, USA) utilisent cette technique.

A la sortie de la source, les neutrons sont thermalisés puis répartis en fonction de leur gamme d'énergies (cf. **Tab. 2.3**). A ce moment le faisceau est polychromatique et on a perdu 6 ordres de grandeur par rapport au flux de neutrons au niveau du coeur. Les neutrons arrivent ensuite sur le monochromateur.

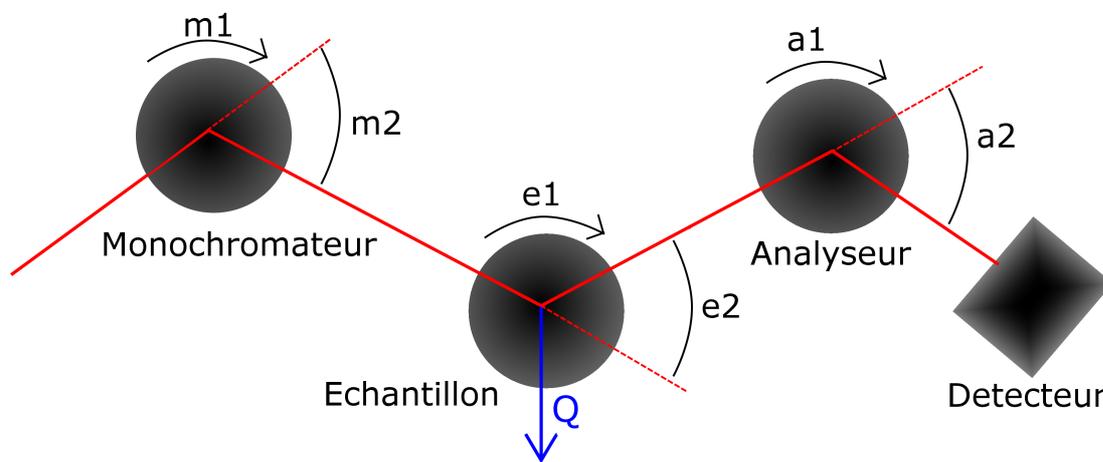


FIGURE 2.3 – Schéma d'un spectromètre 3 axes.

### 2.3.2 Monochromateur et analyseur

Le monochromateur et l'analyseur constituent le premier et troisième axe du spectromètre (cf **Fig. 2.3**). Le rôle du premier est de sélectionner la longueur d'onde des neutrons arrivant sur l'échantillon, le second sélectionne la longueur d'onde des neutrons arrivant sur le détecteur. Mais il en existe un qui permet de polariser les neutrons et d'analyser cette polarisation en sortie de l'échantillon en même temps qu'il sélectionne la longueur d'onde. Le monochromateur tout comme l'analyseur est constitué de plusieurs lames de monocristaux coalignés. Il permet de sélectionner une seule longueur d'onde en utilisant la loi de Bragg (Fig 2.4) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.29)$$

avec :

- $d$  : la distance interréticulaire
- $\lambda$  : la longueur d'onde associée au neutron incident. Elle est reliée au vecteur d'onde par la relation  $k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i}$
- $\theta$  : l'angle entre le faisceau incident et le monocristal
- $n$  : un nombre entier correspondant aux longueurs d'ondes d'ordres  $n$  ( $\lambda' = \lambda/n$ ) pour lesquelles la loi de Bragg est aussi satisfaite

	Distance interréticulaire	Exemple de spectromètre
PG (0, 0, 2)	3.3535 Å	2T (Orphée) et IN8 (ILL)
Si (1, 1, 1)	3.135 Å	IN8 (ILL)
Cu (1, 1, 1)	2.087 Å	1T (Orphée)
Cu (2, 0, 0)	1.807 Å	IN8 (ILL)
Cu (2, 2, 0)	1.278 Å	1T (Orphée)
<i>Cu<sub>2</sub>MnAl</i> (1, 1, 1) (Heusler)	3.435 Å	4F1 (Orphée) et IN20 (ILL)

TABLE 2.4 – Différents types de monochromateurs et leurs distances interréticulaires associées.

En changeant l'angle  $\theta$  entre le faisceau incident et le monochromateur, on choisit la longueur d'onde, et donc l'énergie du faisceau incident. Ce degré de liberté correspond au premier axe du spectromètre. Les monochromateurs les plus utilisés sont le Graphite sur la raie (0, 0, 2), le Cuivre sur la raie (2, 0, 0) ou (1, 1, 1) ou encore un alliage Heusler (*Cu<sub>2</sub>MnAl*) (1, 1, 1) pour polariser les neutrons (cf. **Tab. 2.4**). Le flux perd de 2 à 4 ordres de grandeur en passant par le monochromateur. Pour optimiser le flux, on a recours à la courbure de celui-ci. En effet sur certains monochromateurs, alors constitués de plusieurs lames monocristallines, il est possible de courber verticalement et aussi horizontalement, focalisant ainsi le faisceau de neutrons sur l'échantillon. Le choix du monochromateur ainsi que sa courbure a une incidence sur la résolution en énergie comme nous le verrons par la suite, mais aussi sur la gamme d'énergie accessible. Plus la distance interréticulaire est petite (cf. **Tab. 2.4**), plus on peut s'éloigner du faisceau direct et plus la résolution en énergie est bonne. De plus, un monochromateur Si (1, 1, 1) ne produit pas d'harmonique d'ordre deux puisque sa structure diamant annule la réflexion (2, 2, 2).

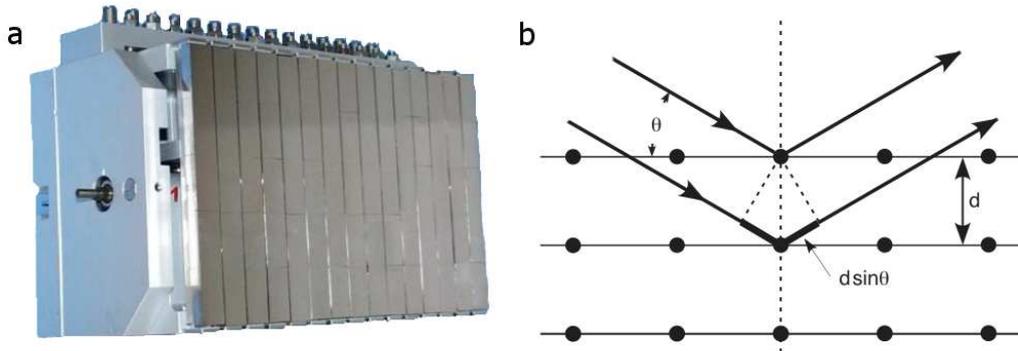
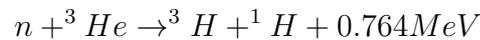


FIGURE 2.4 – a) Photo d'un monochromateur Heusler. La normale au plan du monochromateur est la direction  $Q=(1\ 1\ 1)$ . b) Schéma explicatif de la loi de Bragg.

### 2.3.3 Détecteur

Le détecteur à  ${}^3\text{He}$  fonctionne sur le principe d'absorption d'un neutron/réémission de particules chargées. A l'intérieur du détecteur, un gaz d' ${}^3\text{He}$  absorbe le neutron via la réaction :



La section efficace d'absorption du neutron par l' ${}^3\text{He}$  est de 5333 barns. Les particules libérées vont ioniser le gaz libérant ainsi des électrons. Ces électrons sont accélérés par une tension de quelques kV. L'efficacité de ces détecteurs est proche de 100%.

### 2.3.4 Résolution

Le spectromètre 3 axes ne mesure pas exactement la section efficace de diffusion en un seul point de l'espace à quatre dimensions constitué des 3 dimensions de l'espace réciproque et de l'énergie. Ceci est dû à la résolution de l'appareil qui mesure en fait tout un volume en 4 dimensions autour d'un quadrivecteur  $(\mathbf{q}, \omega)$ . Ceci est d'ailleurs fort utile puisque sinon il serait impossible de mesurer un pic de Bragg, qui théoriquement pour un cristal parfait se trouve être une fonction de Dirac. On ne pourrait le mesurer tant le pas lors d'une coupe devrait être infinitésimal. La forme de ce volume 4d est une ellipsoïde lorsqu'on la projette dans n'importe quel plan. Le signal mesuré est donc le signal théorique convolué avec cette ellipse de résolution à 4 dimensions. Il est nécessaire de la comprendre car des effets dits de focalisation peuvent jouer sur l'intensité et la largeur du signal, en fonction de l'orientation du grand axe de cette ellipse par rapport à

la pente de la dispersion. En effet lorsque le grand axe de l'ellipse dans le plan  $(Q, \omega)$  est parallèle à la pente de la dispersion, on est alors en position focalisée et le pic apparaît intense et fin. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque le grand axe de l'ellipse est perpendiculaire à la pente de la dispersion, on est en condition défocalisée et le même signal apparaîtra plus large et moins intense. Ceci est uniquement dû à la résolution et n'est pas lié à la physique du système considéré. La **Fig. 2.5** illustre ce phénomène pour un phonon acoustique longitudinal en centre de zone autour de 12.5 meV.

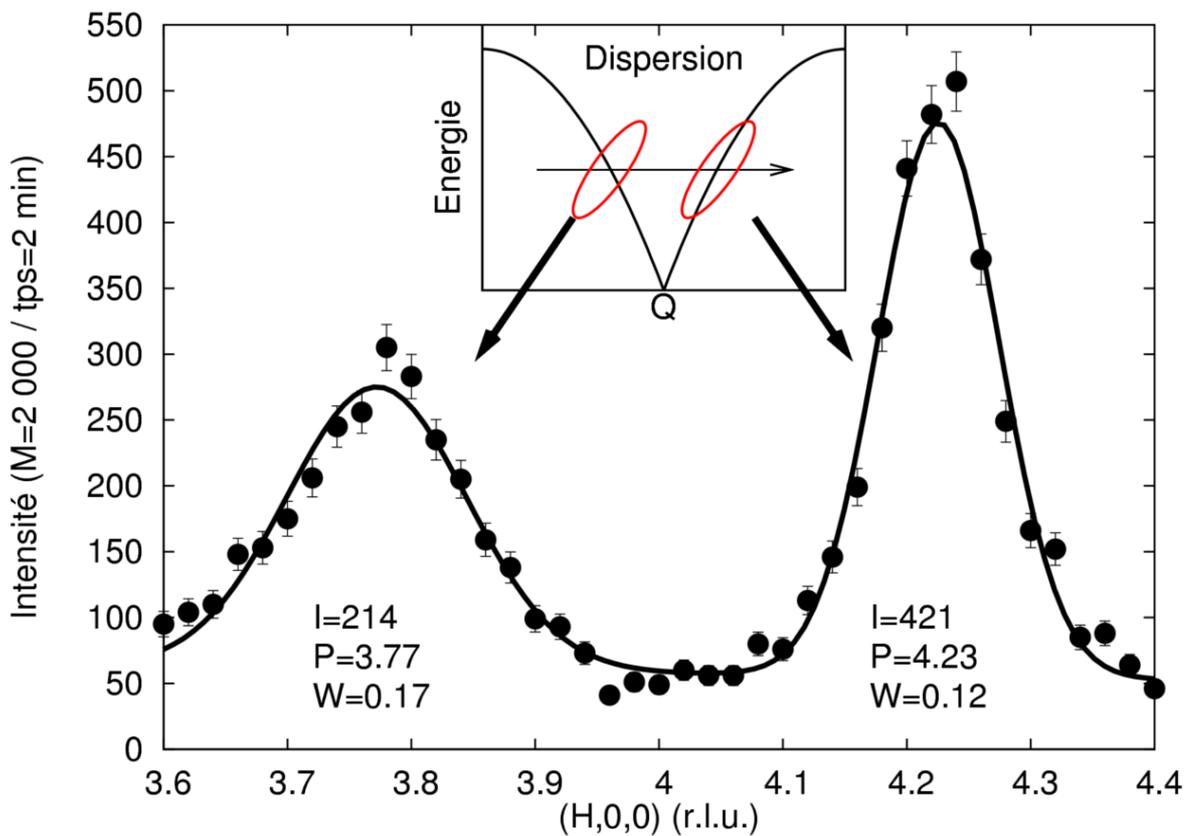


FIGURE 2.5 – Effet de l'ellipse de résolution sur la forme en  $Q$  d'un phonon. Ici il s'agit d'un phonon acoustique de  $CaF_2$  mesuré proche du centre de zone à 12.5 meV. Le pic à gauche est plus large car l'ellipse de résolution n'est pas parallèle à la dispersion et intègre donc l'intensité du phonon même loin de la position du maximum. Au contraire à droite, l'ellipse de résolution est parallèle à la dispersion du phonon, le pic est donc fin et plus intense. On dit alors qu'on est focalisé.

Pour remonter à la section efficace de diffusion il est alors important de prédire cette ellipse afin de déconvoluer le signal mesuré. L'intensité au niveau du détecteur s'écrit

$$I(\mathbf{Q}, \omega) = \int S(\mathbf{Q}_0, \omega) R(\mathbf{Q}_0 - \mathbf{Q}, \omega - \omega_0) d^3\mathbf{Q} d\omega \quad (2.30)$$

avec :

- $I(\mathbf{Q}, \omega)$  : le signal mesuré par le spectromètre
- $S(\mathbf{Q}, \omega)$  : le signal théorique
- $R(\mathbf{Q}, \omega)$  : fonction de résolution

D'après Nathan et Cooper, la fonction de résolution s'écrit au premier ordre :

$$R(\mathbf{Q}, \omega) = R_0 e^{-\sum_{i,j=1}^4 X_i A_{ij} X_j} \quad (2.31)$$

avec :

- $X_1$  : la composante suivant  $\mathbf{Q}$
- $X_2$  : la composante suivant la perpendiculaire à  $\mathbf{Q}$  dans le plan de diffusion
- $X_3$  : la composante verticale perpendiculaire au plan de diffusion
- $X_4$  : correspond à l'énergie
- $R_0$  : facteur de normalisation

La fonction de résolution est donc une ellipsoïde à 4 dimensions et  $A_{ij}$  est une matrice symétrique à 4 dimensions dont les valeurs propres sont positives. De plus, la résolution verticale n'est pas couplée avec les autres directions. Elle a donc la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 & A_{14} \\ A_{12} & A_{22} & 0 & A_{24} \\ 0 & 0 & A_{33} & 0 \\ A_{14} & A_{24} & 0 & A_{44} \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Les calculs de Nathan et Cooper ne prennent pas en compte les courbures du monochromateur et de l'analyseur. Il s'avère qu'en les intégrant au calcul, on peut utiliser la même formule avec une renormalisation de la matrice A.

## 2.4 Conditions expérimentales et environnement échantillon

### 2.4.1 Cryogénie

**Displex** Le displex est l'appareil que nous avons le plus utilisé au cours de cette thèse. Son fonctionnement est identique à celui d'un réfrigérateur en utilisant comme gaz l'Helium. Le gaz est comprimé par une tête froide en phase liquide et s'évapore

au niveau de l'échantillon en absorbant de la chaleur. Le tout est dans une enceinte refroidie à l'azote liquide isolée de l'extérieur par du vide. L'Hélium étant en circuit fermé, le displax ne consomme pas d'Helium. Il permet de descendre à des températures d'environ 10K (voire 3K). On régule la température grâce à une résistance au niveau de l'échantillon qui le chauffe par effet Joule. La température est mesurée au niveau de l'échantillon par une résistance calibrée.

**Cryostat** Le cryostat est un dispositif à circulation d'Hélium liquide. L'Hélium liquide arrive directement sur l'échantillon et se vaporise. La régulation du débit d'Helium se fait au niveau d'une vanne froide, tandis que la température est maintenue par une résistance chauffante comme pour le displax. Il permet de descendre jusqu'à 1.5K.

### 2.4.2 Neutrons polarisés

Les neutrons possédant un spin  $1/2$ , il peut être intéressant d'aligner tous les spins du faisceau dans la même direction. Le faisceau ainsi polarisé est un outil puissant pour l'étude des propriétés magnétiques parfois complexes comme la chiralité ou simplement pour déterminer l'orientation des moments dans l'échantillon. Il existe différentes méthodes permettant l'obtention d'un faisceau incident polarisé :

- l'alliage d'Heusler  $Cu_2MnAl$  : utilisé comme monochromateur, il a la remarquable propriété de posséder une longueur de diffusion magnétique ( $b_m$ ) qui compense exactement la longueur de diffusion nucléaire ( $b_n$ ) pour une direction de spin donnée. En effet, l'alliage  $Cu_2MnAl$  est un ferromagnétique, saturé par un champ magnétique extérieur vertical produit par des aimants permanents. Tous les moments du cristal sont alors alignés dans une seule direction. Les neutrons vont interagir avec la structure ferromagnétique. Comme nous l'avons vu dans les équations 2.21 et 2.7, les intensités des faisceaux diffusés pour chaque polarisation dépendent de la direction relative du spin du neutron par rapport aux moments magnétiques. L'intensité diffusée pour les neutrons polarisés  $|+\rangle$  (même direction que les moments de l'alliage) est proportionnelle à  $b_n + b_m$  et l'intensité des neutrons polarisés  $|-\rangle$  est proportionnelle à  $b_n - b_m$ . Dans le cas de  $Cu_2MnAl$ , ce sont les atomes de manganèse qui s'ordonnent et la longueur de diffusion  $b_m$  est négative avec  $b_m = -b_n$  donc seuls les neutrons polarisés  $|-\rangle$  seront diffusés.
- l'hélium polarisé : cette méthode très prometteuse, en cours de développement, s'appuie sur le fait que la section efficace de capture de  ${}^3He$ , isotope de l'atome d'hélium à 3 nucléons (2 protons et 1 neutron), dépend du spin du neutron incident. Si celui-ci peut s'apparier avec le spin du nucléon célibataire pour former une paire à spin total nul (spins antiparallèles), la section efficace d'absorption est 1000 fois plus forte que dans le cas contraire. Quand un faisceau de neutrons

traverse un volume de gaz  $^3\text{He}$  polarisé (spins des noyaux tous parallèles), 1000 neutrons  $|-\rangle$  sont capturés pour un seul  $|+\rangle$ . Le faisceau de sortie est donc polarisé à 99.9%. Le principal inconvénient de cette technique est la stabilité de la polarisation des noyaux d'  $^3\text{He}$  dans le temps. Celle-ci décroît rapidement et le faisceau de neutrons se dépolarise en quelques heures. Contrairement à la polarisation par un monochromateur Heusler, les neutrons se trouvent dans la configuration  $|+\rangle$ .

- le bender (ou supermiroir polarisant) : il est constitué d'une alternance de couches non magnétiques  $TiGd$  et ferromagnétiques  $FeCo$  saturées par un champ magnétique extérieur produit par des aimants permanents. Un neutron dont le spin a la même direction que les moments ferromagnétiques sera réfléchi tandis que le miroir sera transparent pour un neutron de spin de direction opposé aux moments ferromagnétiques. Ce dispositif se place à la suite d'un monochromateur classique puisqu'il ne sélectionne pas la longueur d'onde. Cependant il est important de noter que l'efficacité du bender est lié à la longueur d'onde et qu'au delà de  $k_i=2.662\text{\AA}^{-1}$ , la transmission devient très mauvaise. Il est donc principalement utilisé sur des sources froides. Tout comme pour l'hélium polarisé, les neutrons à la sortie du bender se trouvent dans la configuration de spin  $|+\rangle$ .

On applique le long de la trajectoire des neutrons polarisés un champ de guide d'une vingtaine de Gauss, tout en évitant une variation brutale de l'intensité du champ ou des zones de champ nul qui diminueraient la qualité de polarisation. Ces champs de guide sont présents entre le monochromateur et l'échantillon ainsi qu'entre l'échantillon et l'analyseur. Une fois le faisceau polarisé, on peut passer d'une configuration de spin dans laquelle tous sont dans l'état up  $|+\rangle$  à une configuration de spin pour la quelle tous sont dans l'état down  $|-\rangle$ . Ceci se fait de façon non-adiabatique grâce à un flipper. Il en existe plusieurs types :

- le flipper à bobine (Mezei) constitué de deux bobines de Helmholtz distinctes : une première bobine génère un champ vertical compensant le champ extérieur, créant ainsi une zone de champ nul ; une seconde bobine produit un champ horizontal  $B_2$  permettant de faire précesser le spin jusqu'à le retourner (non-adiabatique) : la précession de Larmor. En effet un moment magnétique  $\mu_n$  en présence d'un champ extérieur  $B_2$  subit un couple  $\tau = \mu_n \times \mathbf{B}_2$ . Ce couple fait donc précesser le moment autour de l'axe  $\mathbf{B}_2$  avec une fréquence de Larmor notée  $\omega_L \propto B_2$ . Le spin du neutron effectue un demi tour s'il subit ce champ  $B_2$  pendant un temps  $t = \frac{1}{2} \frac{2\pi}{\omega_L}$ . Ce temps est inversement proportionnel à la vitesse des neutrons  $v_n = \frac{\hbar k_i}{m_n}$ , conduisant à une relation de proportionnalité entre  $k_i$  et  $B_2$  pour satisfaire la condition de Spin-Flip. Le courant appliqué à cette deuxième bobine est donc dépendant de la longueur d'onde du neutron, proportionnel à la longueur d'onde du neutron.

- le cryoflipper : le neutron dans la configuration  $|+\rangle$  passe au travers d'une zone de champ nul (effet Meissner) créée par un supraconducteur (Niobium). A la sortie de cette zone de champ nul, on applique un champ de guide opposé au précédent champ de guide, et donc au spin du neutron. Le spin du neutron n'ayant pas changé de direction il se retrouve opposé au champ de guide et se trouve donc dans l'état  $|-\rangle$ . Du point de vue du neutron, le champ change de signe brutalement de manière non-adiabatique. L'intérêt de cette méthode vient du processus qui est indépendant de la longueur d'onde du neutron. Mais la nécessité de maintenir le supraconducteur en dessous de sa température critique en fait un dispositif encombrant et coûteux à cause de la cryogénie.

Il faut maintenant un outil pour orienter la polarisation du neutron dans toutes les directions possibles de l'espace. Pour cela il existe 2 moyens :

- le dé : il est constitué de 5 bobines de Helmholtz : 2 générant un champ vertical, 3 bobines générant un champ horizontal, chacun à 120 degrés l'un de l'autre. Il est ainsi possible, en jouant sur l'intensité du courant dans chaque bobine de former un champ de guide pour amener la polarisation dans la direction voulue de manière adiabatique. Dans la pratique on mesure le champ de fuite vertical lorsqu'aucun courant ne circule dans la bobine, et on applique avec les 2 bobines verticales un champ opposé pour compenser. Avec le dé on ne peut effectuer qu'une analyse longitudinale de la polarisation, c'est-à-dire obtenir uniquement les termes diagonaux de la matrice de polarisation. C'est suffisant dans la plupart des cas.
- cryopad : cet appareil permet de polariser les neutrons à son entrée dans n'importe quelle direction. Ceci s'effectue par des petites bobines appelées nutateurs. Le neutron entre ensuite dans une zone de champ nul créée par un supraconducteur. Il interagit ensuite avec l'échantillon. A la sortie de la zone de champ nul, on sélectionne grâce à des nutateurs la composante de la polarisation que l'on veut récupérer. De cette façon on peut accéder à toute la matrice de polarisation et donc aux termes non-diagonaux. De plus il a l'avantage de permettre d'étudier en neutron la phase supraconductrice grâce à sa zone en champ nul autour de l'échantillon. En effet les lignes de champs ne sont pas piégées dans une direction particulière dans l'échantillon supraconducteur en dessous de sa température critique comme c'est le cas pour le dé. Cryopad est un appareil coûteux car il consomme de l'Hélium liquide pour maintenir le supraconducteur en dessous de  $T_C$  pour la zone de champ nul. Cependant, la qualité de polarisation est plus homogène sur les 3 directions.

### 2.4.3 Filtres et collimations

Entre le monochromateur et l'échantillon ou entre l'analyseur et l'échantillon, on peut insérer des filtres. Les deux filtres principalement utilisés sont le filtre graphite PG et le filtre en Béryllium :

- le filtre en graphite pyrolytique, dont la courbe de transmission est représentée **Fig. 2.6** permet de supprimer les harmoniques supérieures (principalement les longueurs d'onde  $\lambda/2$ ), inhérentes à l'utilisation des monochromateurs. Par exemple on remarque que pour un  $k_i=2.662 \text{ \AA}^{-1}$  (ou  $2.57 \text{ \AA}^{-1}$ ), le filtre graphite ne laisse pas passer les neutrons  $k_f=2*2.662=5.32 \text{ \AA}^{-1}$  (ou  $2*2.57=5.14 \text{ \AA}^{-1}$ ). Il en va de même pour  $k_i=4.1 \text{ \AA}^{-1}$ .
- le filtre en Béryllium ne laisse passer que les neutrons ayant une énergie inférieure à 5 meV ( $\lambda_i > 4 \text{ \AA}$ ,  $k_i < 1.57 \text{ \AA}^{-1}$ ). Il agit donc comme un filtre passe bas donc la transmission est représentée **Fig. 2.6**.

On peut aussi insérer des collimations au même niveau. Cela réduit la divergence du faisceau, et donc améliore la résolution en  $Q$ . En contrepartie, le flux est fortement réduit.

### 2.4.4 Moniteur

Le moniteur fonctionne de la même manière que le détecteur. Il est placé sur la trajectoire du faisceau incident après le monochromateur. Son efficacité est beaucoup plus faible, il n'absorbe qu'une petite partie des neutrons (1 pour 10000 environ). Il permet ainsi de mesurer le flux de neutrons arrivant sur l'échantillon. Durant nos expériences, nous travaillons à moniteur constant, c'est-à-dire que nous compterons chaque point avec le même nombre de neutrons incidents. De cette façon, on s'affranchit des problèmes liés à la variation de puissance du réacteur. En effet si on travaillait à temps constant, les fluctuations du réacteur pourraient biaiser le résultat, principalement parce qu'une grande partie du bruit de fond est dépendant du temps. De plus son efficacité dépend du vecteur d'onde  $k_i$  des neutrons, de façon à compenser exactement le terme  $k_f/k_i$  des équations 2.9 et 2.22.

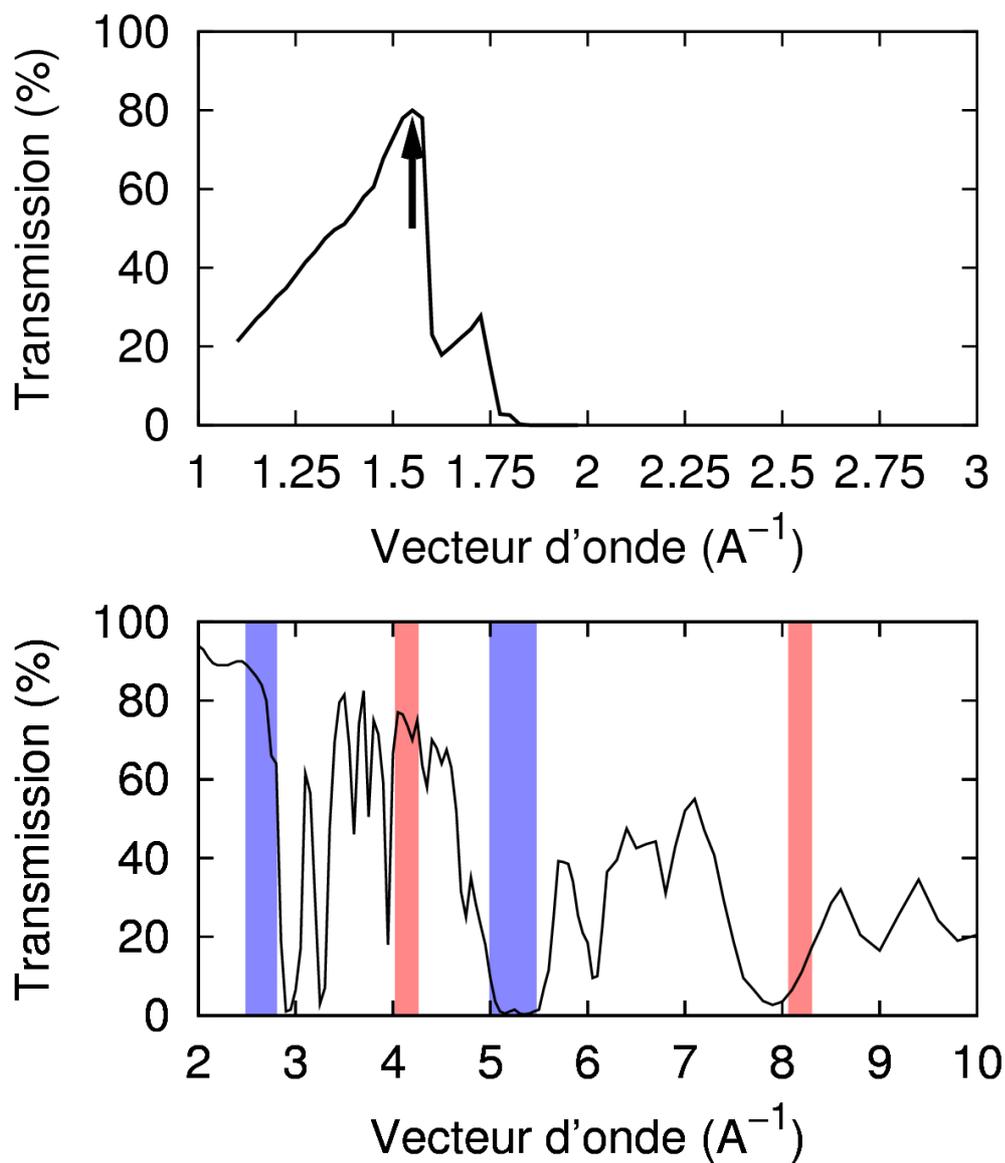


FIGURE 2.6 – **En haut.** Courbe de transmission du filtre Beryllium en fonction de la longueur d'onde. On observe le maximum de transmission pour une longueur d'onde de  $1.55\text{\AA}^{-1}$  (flèche noire). Il filtre tous les neutrons de vecteur d'onde supérieur à  $1.7\text{\AA}^{-1}$ . **En bas.** Courbe de transmission du filtre graphite. On observe deux vecteurs d'ondes  $k_1=2.662\text{\AA}^{-1}$  (en bleu) et  $k_2=4.1\text{\AA}^{-1}$  pour lesquels l'harmonique d'ordre deux ne passe pas (zones en bleu et rouge pour  $k = 2k_1$  et  $k = 2k_2$ ).



# Chapitre 3

## Phase de boucles de courant

La phase supraconductrice en elle-même a posé de lourdes contraintes sur les modèles théoriques cherchant à décrire la physique des cuprates. Tout d'abord, la symétrie  $d$  du paramètre d'ordre supraconducteur [185]. S'ajoute à cela le spectre des excitations magnétiques, dominé par le pic de résonance [159] dans l'état supraconducteur. Malgré ces contraintes, il existe encore plusieurs modèles possibles permettant de décrire la phase supraconductrice ainsi que ses propriétés. C'est pourquoi l'étude de la phase normale est nécessaire. Dans cette phase normale, on observe dans le régime sous-dopé de nombreuses anomalies en dessous d'une température notée  $T^*$ , suggérant l'ouverture d'un gap. C'est cette phase dite "de pseudo-gap" qui nous intéresse dans ce chapitre.

La première technique à avoir mis en évidence ces anomalies est la Résonance Magnétique Nucléaire. La RMN est sensible au degré de liberté du spin. Les grandeurs mesurées par la RMN sont entre autres le Knight shift  $K_s$  et le taux de relaxation spin-réseau  $1/T_1$ . Le premier est proportionnel à la partie réelle de la susceptibilité magnétique à  $Q=0$   $\chi'(Q=0, \omega \rightarrow 0)$ , elle-même proportionnelle à la densité d'état au niveau de Fermi dans le cas d'un liquide de Fermi. Le taux de relaxation spin-réseau est quant à lui relié à la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique par la relation :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{k_B T}{4\mu_B^2 \hbar^2} \sum_q |F(q)|^2 \left. \frac{\chi''(q, \omega)}{\omega} \right|_{\omega \rightarrow 0} \quad (3.1)$$

$F(q)$  : le facteur de forme hyperfin, dépendant du noyau et de son environnement. Pour le site du cuivre par exemple, le taux de relaxation est dominé principalement par les fluctuations AF en  $q=(\pi, \pi)$ . Alors que l'on s'attend à une susceptibilité de type Pauli (constante en température) pour un liquide de Fermi, les mesures du taux de relaxation spin-réseau ( $T^{-1}$ ) décroît en dessous d'une température  $T^*$  supérieure à  $T_C$ . De plus, les mesures de la susceptibilité uniforme, via le Knight shift sur le site du cuivre ou de l'yttrium ont montré une décroissance continue en dessous d'une température  $T_0$

supérieure à  $T^*$  [6, 197], suggérant l'ouverture d'un gap de spin dans le spectre des excitations magnétiques. De plus, Takigawa et al. [175] ont montré que cette température est identique sur les sites du cuivre et de l'oxygène. La température d'apparition de ces anomalies pour le  $1/T_1T$  du cuivre est différente de celle du Knight shift pour le cuivre et l'oxygène. Ce comportement peut s'expliquer par les fluctuations AF, visible pour les mesures sur le site du cuivre, et non sur l'oxygène.

Les mesures de transport, notamment l'évolution de la résistivité en fonction de la température montrent un écart à la linéarité en dessous de la température de pseudo-gap mesuré par RMN. Ceci a été montré dans le composé  $YBa_2Cu_4O_8$  par Bucher et al en 1993 [38]. Cette diminution de la résistivité peut s'expliquer par l'ouverture d'un gap dans le spectre des porteurs de charge. Le pseudo-gap implique donc aussi les degrés de liberté de charge. Des anomalies thermodynamiques comme la chute du coefficient de chaleur spécifique [128], la perte progressive d'états au niveau de Fermi mesurée par STM [180], les mesures de transport [98], de susceptibilité magnétique [123], viennent confirmer et enrichir ces propriétés de la phase de pseudo-gap. Mais l'un des plus grands apports a été fourni grâce au développement de la photoémission résolue en angle (ARPES). En effet cette technique résolue en angle permet de remonter à la surface de Fermi. Les mesures de Ding et al. [58] ont permis de mettre en évidence une perte d'état au niveau de Fermi en dessous de  $T^*$  autour des points antinodaux  $(0,\pi)$  de la surface de Fermi (cf. **Fig. 1.6**) du composé Bi2212 sous-dopé. Les arcs de Fermi (les portions de la surface de Fermi non gapées) ainsi formés dans la phase de pseudo-gap vont se réduire jusqu'à former un point autour des points nodaux dans la phase supraconductrice.

Pour décrire toutes ces propriétés de la phase de pseudo gap, de nombreux modèles ont été proposés. Ceux ci peuvent se répartir en 2 classes distinctes en fonction du rapport de la phase de pseudo-gap avec la phase supraconductrice. On peut mettre dans une première les modèles considérant la phase de pseudo-gap comme un précurseur de la supraconductivité. Dans ce cas, les paires de Cooper sont préformées dans la phase de pseudo-gap et acquièrent une cohérence de phase en dessous de  $T_C$  (cf. **Fig. 1.8a**). Dans la seconde classe figurent les modèles définissant la phase de pseudo-gap comme une phase à part entière en compétition avec la supraconductivité. Il existe donc un paramètre d'ordre propre et une brisure de symétrie. Dans ces modèles, l'ordre conduirait à un point critique quantique lorsque la température de transition atteint le zéro absolu (cf. **Fig. 1.8b**). D'après les mesures de thermodynamiques, ce point critique quantique dans un tel scénario se trouverait autour de 19% de trous [177, 178]. Les mesures de densité superfluide par  $\mu$ SR suggèrent aussi un changement de l'état fondamental électronique autour de cette valeur [26]. Nous nous intéresserons ici au modèle de C. Varma appartenant à ce type de modèle [189].

### 3.1 Un ordre magnétique caché

Le modèle minimal pour décrire la physique des plans  $CuO_2$  a longtemps consisté en un modèle de Hubbard effectif à une bande. La bande effective considérée étant celle du cuivre, renormalisée par l'hybridation avec les oxygènes voisins. Dans le modèle que nous allons décrire ici, le Hamiltonien minimal tient bien entendu compte de l'orbitale du cuivre mais aussi, à la différence des autres modèles, de celles des deux oxygènes voisins[191]. Nous les noterons  $d$ ,  $p_x$  et  $p_y$  respectivement. En considérant les intégrales de sauts entre le cuivre et l'oxygène  $t_{pd}$ , ainsi qu'entre les 2 oxygènes  $t_{pp}$ , on peut écrire ce Hamiltonien minimal comme la somme de 3 termes :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad (3.2)$$

avec :

$$\begin{aligned} H_0 = & \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_d n_{d\mathbf{k}\sigma} \\ & + 2t_{pd} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \left[ \sin\left(\frac{k_x a}{2}\right) p_{x\mathbf{k}\sigma} + \sin\left(\frac{k_y a}{2}\right) p_{y\mathbf{k}\sigma} \right] \\ & - 4t_{pp} \sin\left(\frac{k_y a}{2}\right) \sin\left(\frac{k_y a}{2}\right) p_{x\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{x\mathbf{k}\sigma} + h.c. \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$H_1 = \sum_i U_d n_{di\downarrow} n_{di\uparrow-\sigma} + U_p (n_{pxi\uparrow\sigma} n_{pxi\downarrow-\sigma} + n_{pyi\uparrow\sigma} n_{pyi\downarrow-\sigma}) \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} H_2 = 2V \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \cos\left(\frac{q_x a}{2}\right) d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} p_{x\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger p_{x\mathbf{k}'\sigma'} \\ + \cos\left(\frac{q_y a}{2}\right) d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} p_{y\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger p_{y\mathbf{k}'\sigma'} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Le premier terme  $H_0$  correspond à l'énergie cinétique du système et se décompose lui-même en 3 termes :

- un premier terme pour l'énergie cinétique des électrons sur l'orbitale  $d$  ( $\epsilon_d$  représente la différence d'énergie entre les orbitales  $d$  et  $p$ )
- un deuxième terme pour l'énergie cinétique lors du passage d'un électron d'une orbitale  $p$  à  $d$ .
- un troisième et dernier terme pour l'énergie cinétique lors du passage d'un électron d'une orbitale  $p_x$  d'un oxygène à un autre oxygène  $p_y$ .

Le deuxième terme du Hamiltonien ( $H_1$ ) fait intervenir l'interaction locale (répulsion coulombienne intra-site) : elle représente le coût en énergie pour un électron de venir sur un site déjà occupé par un électron de spin opposé, ceci pour le cuivre (terme contenant

$U_d$ ) et les oxygènes (terme contenant  $U_p$ ).

Le troisième et dernier terme correspond à l'interaction entre premiers voisins entre les sites de cuivre et d'oxygène.

Nous nous retrouvons alors devant un problème à N corps que l'on peut traiter en champ moyen. C. Varma impose à ce moment que son paramètre d'ordre ne brise pas la symétrie par translation du réseau. Cette hypothèse vient de l'absence de preuve expérimentale de brisure de la symétrie du réseau. Les décompositions les plus intéressantes sont celles du terme d'interaction  $H_2$ . Plusieurs possibilités donneront lieu à des phases de courants circulants différentes :  $CC-\theta_I$  et  $CC-\theta_{II}$  [189] pour certaines conditions sur  $t_{pd}$ ,  $V$  et  $\epsilon_d$ . Nous ne développerons pas ici le calcul pour la phase  $CC-\theta_I$  car celle-ci a été mise en défaut comme nous le verrons par la suite. Nous ne décrivons ici que la phase  $CC-\theta_{II}$  pour laquelle le paramètre d'ordre s'écrit :

$$\pm \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \langle d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{x\mathbf{k}'\sigma'} \rangle \pm \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \langle d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{y\mathbf{k}'\sigma'} \rangle \quad (3.6)$$

Les nouveaux états propres du système s'écrivent alors comme combinaison linéaire à coefficients complexes des états propres sans interaction c'est-à-dire des orbitales  $d$ ,  $p_x$  et  $p_y$ . Les vecteurs propres s'écrivent donc pour la bande de conduction :

$$\alpha_{k\sigma} = R_d e^{i\phi_d(\mathbf{k}, \sigma)} d_{\mathbf{k}\sigma} + R_x e^{i\phi_x(\mathbf{k}, \sigma)} p_{x\mathbf{k}\sigma} + R_y e^{i\phi_y(\mathbf{k}, \sigma)} p_{y\mathbf{k}\sigma} \quad (3.7)$$

On remarque alors qu'à chacune des orbitales correspond une phase différente. Ce déphasage de la fonction d'onde crée un courant proportionnel au sinus de la différence de phase entre l'orbitale initiale et finale, c'est-à-dire du déphasage [188] :

$$\begin{aligned} j_{dx} &\propto t_{pd} \sin(\phi_d - \phi_x) \\ j_{xy} &\propto t_{pp} \sin(\phi_x - \phi_y) \end{aligned} \quad (3.8)$$

De la première expression des équations 3.8, on peut déduire que le courant passant entre l'orbitale du cuivre en  $i$  et l'orbitale de l'oxygène en  $i + a/2$  est égale en module mais opposé en signe au courant entre l'orbitale du cuivre en  $i$  et l'orbitale de l'oxygène en  $i - a/2$ . Ceci est dû au changement de signe de l'intégrale de saut  $t_{pd}$ . De la seconde expression des équations 3.8, on remarque que le sens du courant entre les oxygènes change de manière cyclique. Cela est dû, comme pour  $t_{pd}$ , au changement de signe cyclique de  $t_{pp}$ . De la formation de ces courants, on déduit le schéma de boucles de courant **Fig. 3.1**. Cette phase brise donc l'invariance par renversement du temps ainsi que la symétrie de rotation d'ordre quatre. Notons toutefois que le produit des deux symétries reste conservé. Cette brisure de symétrie a pour conséquence de décrire la transition à  $T^*$  comme une vraie transition de phase. De plus, cette phase préserve la symétrie de

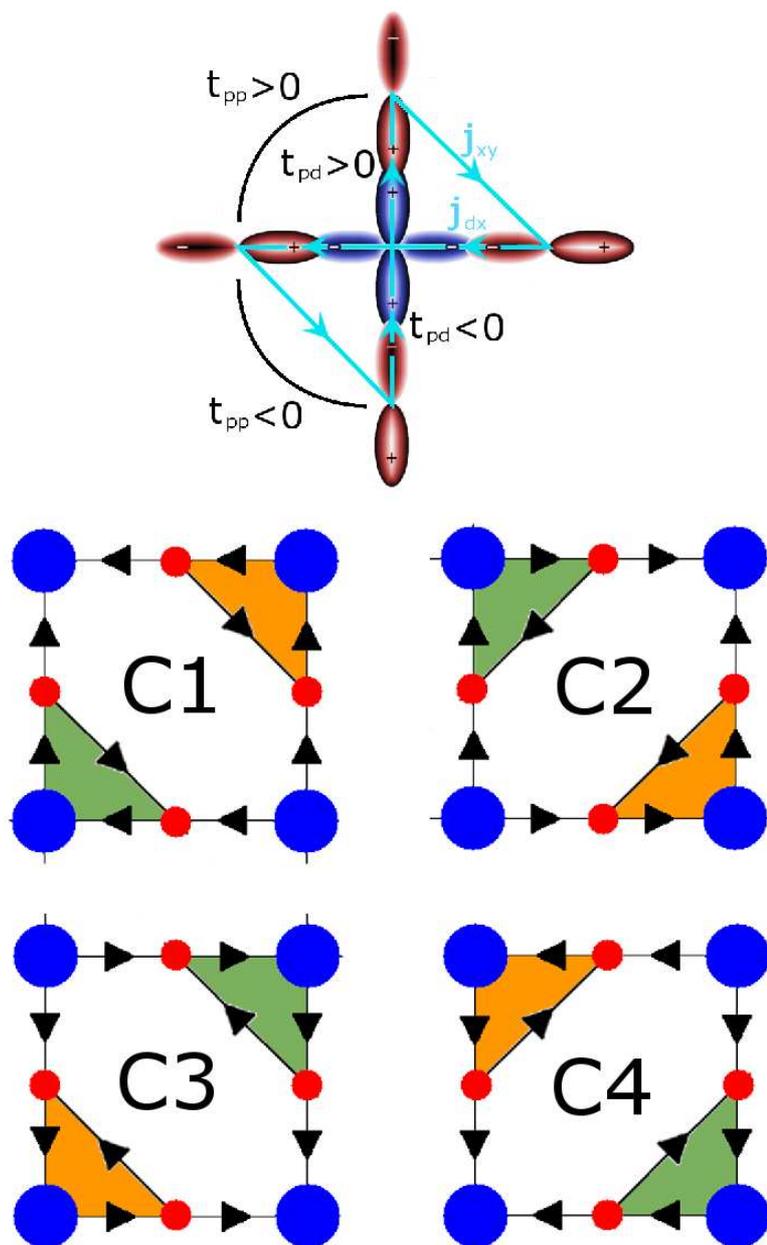


FIGURE 3.1 – **En haut** : Schéma des orbitales du cuivre et d'oxygène pour un plan  $\text{CuO}_2$ . Les signes des intégrales de saut changent de manière cyclique créant ainsi les courants dans le sens indiqué en bleu ciel. **En bas** : Les quatre configurations classiques possibles pour les boucles de courant à l'intérieur d'une plaquette  $\text{CuO}_2$ . On notera ces domaines classiques  $C1$ ,  $C2$ ,  $C3$ , et  $C4$ .

translation du réseau puisque le paramètre d'ordre de champ moyen a été choisi pour cela.

Cette phase de boucles de courant circulant ne peut être stable qu'en imposant certaines conditions sur l'interaction  $V$  entre les orbitales  $p$  et  $d$ , la différence d'énergie entre ces orbitales  $\epsilon_d$  et l'intégrale de saut entre  $p$  et  $d$  :  $t_{pd} \approx V \gg \epsilon_d$ . D'après [96], en unité de  $t_{pd}$ , on a  $t_{pp} = 0.5$ ,  $U_d = 8$ ,  $U_p = 3$  et  $\epsilon_d < 1$  après renormalisation par traitement en champ moyen (Hartree-Fock).

La température de transition décroît bien en augmentant le dopage et s'annule pour une concentration critique  $p_c=0.19$ . Cela conduit à la formation d'un point critique c'est-à-dire une transition de phase à température nulle. A cet ordre sont associées des fluctuations isotropes responsables de l'appariement des paires de Copper [4]. On déduit de la fonction de couplage un appariement uniquement de symétrie  $s$  ou  $d_{x^2-y^2}$ . L'un ou l'autre dépend de la structure de bande. Dans le cas des cuprates dopés en trous, la symétrie  $d_{x^2-y^2}$  est favorisée car elle ouvre un gap dans les régions anti-nodales où les bandes dispersent le moins et donc maximise la minimisation de l'énergie. Autre conséquence : lorsque l'on dope en électrons, on s'attend à un appariement de symétrie  $s$ .

## 3.2 Excitations associées à la phase CC- $\theta_{II}$

La brisure de la symétrie de rotation d'ordre quatre génère donc quatre états classiques dégénérés différents représentés **Fig. 3.1**. Chacun de ces états brise la symétrie par renversement du temps ainsi que l'une des deux symétries de réflexion ( $x = y$  ou  $x = -y$ ). Chaque état se déduit du premier par une rotation d'un angle de  $\pi/2$ ,  $\pi$  ou  $3\pi/2$ . Ces quatre états différents peuvent être décrits classiquement par un modèle d'Ashkin Teller [17], que l'on peut comparer à deux sous-réseaux de type Ising. En ajoutant un terme de fluctuations quantiques au Hamiltonien des équations 3.2, 3.3, 3.4, et 3.5, on obtient un état fondamental constitué d'une supersposition quantique des quatre états classiques [85]. Ces tous récents développements conduisent à deux principales conclusions : des excitations magnétiques peu dispersives, ainsi qu'une conséquence sur l'orientation des moments ordonnés observée par diffusion élastique de neutrons polarisés.

**Excitations magnétiques.** Dans le cas où le couplage que l'on notera  $J_4$  entre les deux sous réseaux est nul, nous avons alors deux modèles Ising en champs transverses découplés. Le calcul des modes collectifs d'un modèle Ising en champ transverse a été résolu par de Gennes [55]. L'état fondamental dans ce cas est donc le produit direct de la solution pour un simple modèle Ising. On trouve alors trois modes distincts :

- deux modes dégénérés correspondant chacun à la propagation d'un mode pour lequel un domaine subit une rotation de plus ou moins 90 degrés. Si l'on se réfère à la **Fig. 3.1**, cela correspond au passage de la configuration  $C1$  à la configuration  $C2$ .
- un troisième mode correspondant à un mode non dispersif, mélangeant les deux sous réseaux. Ce mode implique un changement du moment angulaire de 2 unités, et n'est donc pas mesurable en neutron. En effet, les spins du neutron étant  $S = 1/2$ , seuls les processus correspondant à une variation  $\Delta S=1$  peuvent être vus.

Lorsque l'on ajoute un couplage entre les deux réseaux, la dégénérescence des deux modes collectifs est levée. Dans les deux cas ( $J_4 = 0$  ou  $J_4 \neq 0$ ), ces excitations collectives commencent en centre de zone ( $Q = 0$ ) à une énergie finie non nulle, et dispersent faiblement (cf **Fig. 3.2**).

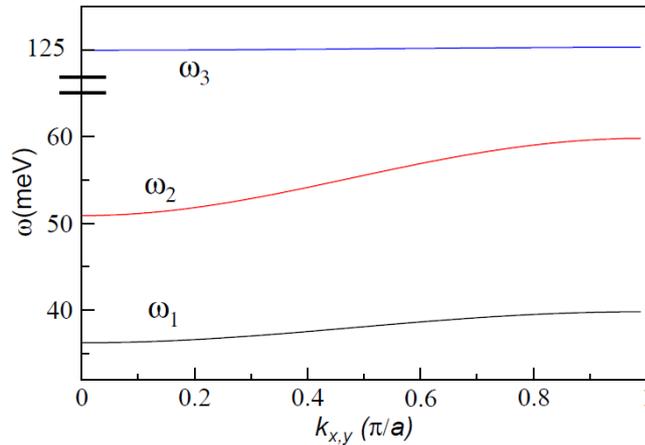


FIGURE 3.2 – Dispersion des modes collectifs dans la théorie des courants circulants en champ transverse dans le cas où  $J_4$  (couplage entre les deux sous-réseaux Ising) est non nul. On observe trois modes peu dispersifs dégénérés.

**Direction des moments ordonnées vus par diffusion élastique de neutrons polarisés.** L'ajout du terme de fluctuation quantique dans le Hamiltonien de l'équation 3.2 change l'état fondamental de ce dernier. En effet ceux-ci ne correspondent plus aux quatre états classiques  $C1$ ,  $C2$ ,  $C3$  et  $C4$ . Le nouvel état fondamental se trouve être en fait la superposition quantique de ces quatre états. L'état fondamental s'écrit alors :

$$|\text{Etat Fondamental}\rangle = \alpha |C1\rangle + \beta |C2\rangle + \gamma |C3\rangle + \delta |C4\rangle \quad (3.9)$$

Cette superposition d'état va donner lieu à une composante dans le plan du moment magnétique observé par diffusion de neutrons. Le moment magnétique orbital n'a pas physiquement une composante dans le plan, mais les effets d'interférences quantiques vont générer un signal par diffusion de neutrons comparable à un celui d'un moment ayant une composante dans le plan non nulle.

### 3.3 Mettre en évidence expérimentalement cet ordre magnétique

#### 3.3.1 La diffraction de neutrons polarisés

**Modèle équivalent.** La distribution de courant peut être remplacée par une distribution de moments magnétiques placés au barycentre des triangles formés par le cuivre et les oxygènes comme illustré **Fig. 3.3**. Il y a donc deux moments de sens opposés par plaquette  $CuO_2$ . Ces moments sont perpendiculaires aux plans  $CuO_2$ . Le moment total est nul, et la symétrie par translation du réseau est conservée. On peut alors parler d'ordre antiferromagnétique à  $Q = 0$ . On a représenté **Fig. 3.4** le facteur de structure magnétique élastique associé à cet ordre. On voit que l'intensité magnétique se superpose aux pics de Bragg nucléaires comme attendu pour un ordre respectant la symétrie du réseau. De plus l'intensité en  $(H, K) = (0, 0)$  est nulle. Ceci est dû aux deux moments opposés par maille élémentaire dont la somme est nulle : pas d'aimantation macroscopique.

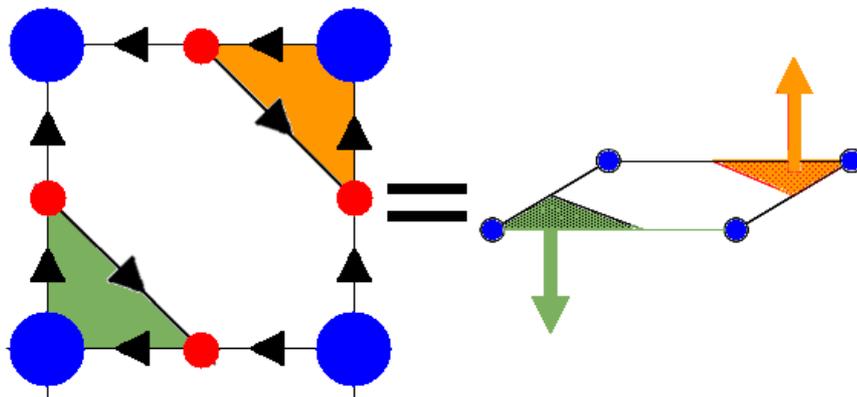


FIGURE 3.3 – Equivalence entre boucles de courant et distribution de moments magnétiques. On peut remplacer le courant circulant dans le triangle formé du cuivre et des deux oxygènes voisins (à gauche) par un moment magnétique orbital situé au centre de gravité de ce triangle.

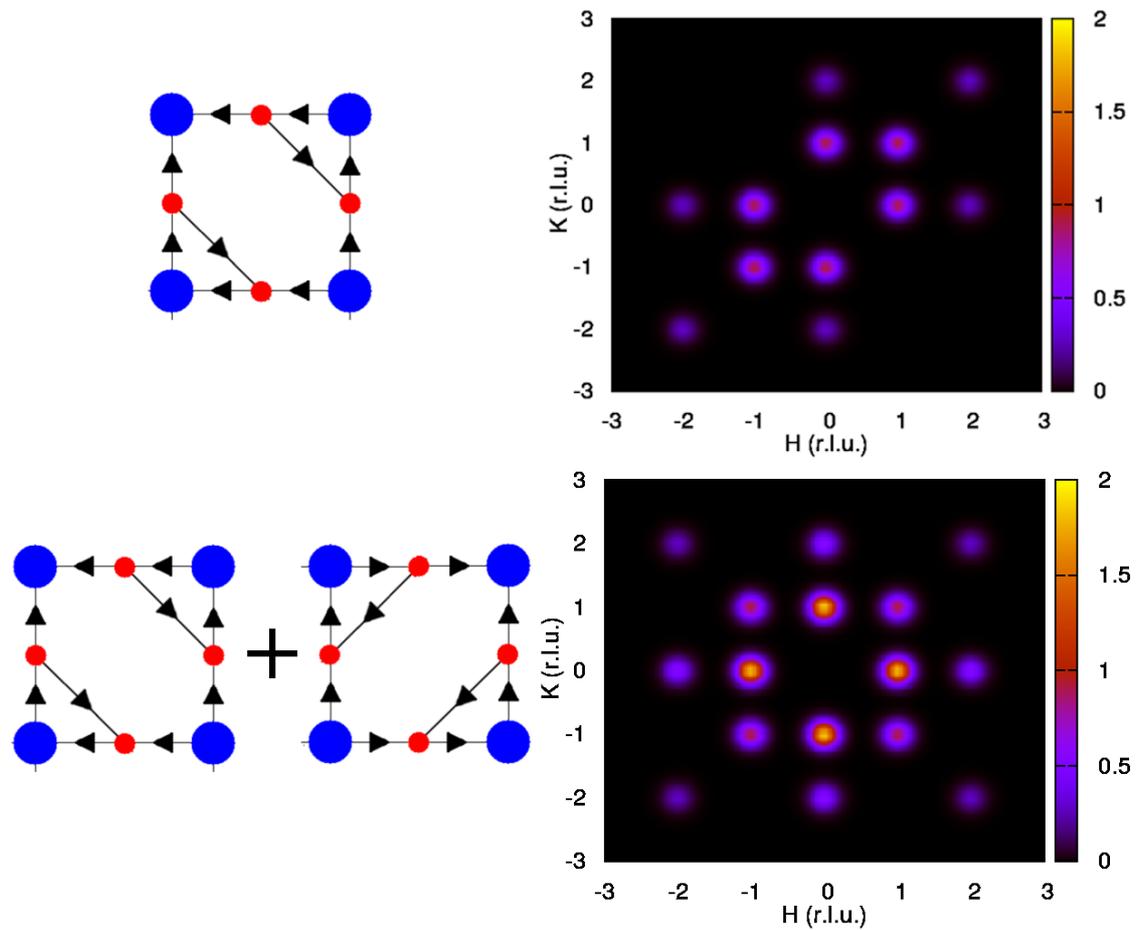


FIGURE 3.4 – **En haut** : Schéma des boucles de courant pour un domaine classique possible (correspondant au domaine  $C1$  de la **Fig. 3.1** et la distribution de l'intensité magnétique dans le plan  $(a^*, b^*)$  de l'espace réciproque associée. **En bas** : Schéma des boucles de courant pour la superposition classique (pas d'effet d'interférence) de deux domaines possibles (correspondant aux configurations  $C1$  et  $C2$  de la **Fig. 3.1**) et la distribution de l'intensité magnétique dans l'espace réciproque associée.

**Diffraction de Neutrons Polarisés.** On cherche donc à mesurer une faible intensité magnétique de quelques millibarns sur un pic de Bragg dont l'intensité est de plusieurs barns, soit un rapport d'intensité de l'ordre de  $10^3$ ,  $10^4$  selon les pics de Bragg [65]. Pour cela nous allons utiliser la diffraction de neutrons polarisés. En effet, cette technique permet de séparer dans deux canaux distincts (cf fig 3.5) :

- les neutrons ayant subi une inversion du sens de leur polarisation au cours de

l'interaction avec l'échantillon. On dit que le spin du neutron s'est renversé (flip en anglais) : on parle de processus Spin-Flip ( $SF$ ).

- les neutrons n'ayant pas subi d'inversion de la polarisation au cours de l'interaction avec l'échantillon. On retrouve donc ces neutrons dans le canal Non-Spin-Flip.

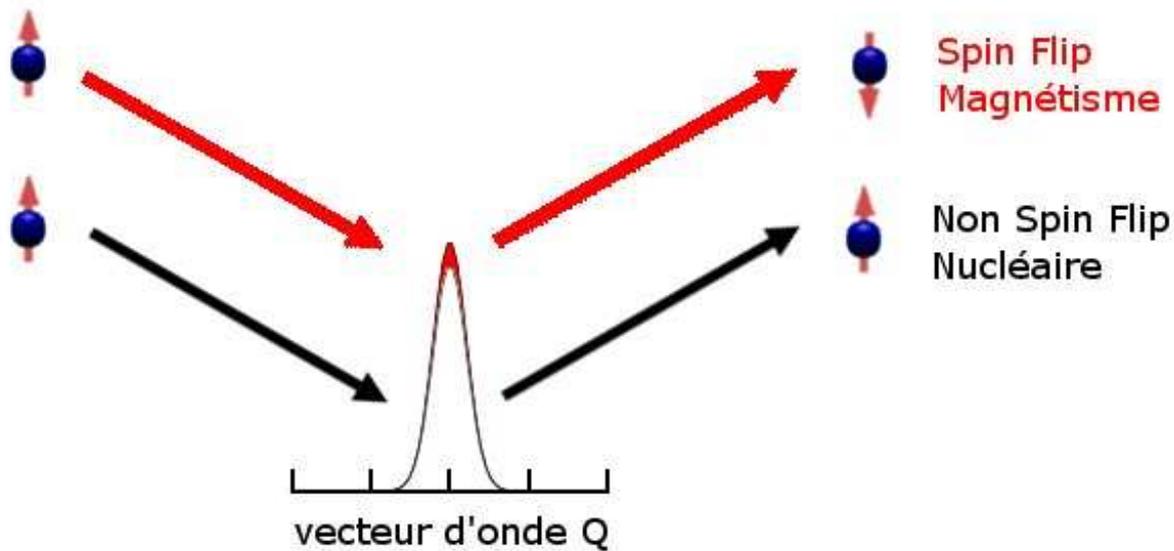


FIGURE 3.5 – Schéma d'une coupe dans l'espace réciproque autour d'un pic de Bragg nucléaire (en noir) auquel s'ajoute une faible intensité magnétique (en rouge). Le canal  $NSF$  est sensible principalement à l'intensité nucléaire tandis que le canal  $SF$  est sensible principalement à la composante magnétique.

Dans le cas idéal (polarisation parfaite de 100%) :

- dans le canal  $NSF$ , nous retrouvons l'intensité due à l'interaction nucléaire, ainsi que l'intensité magnétique dû au moment perpendiculaire à  $Q$  et parallèle à la polarisation du faisceau incident  $P$ .
- dans le canal  $SF$ , nous retrouvons l'intensité due à l'interaction magnétique uniquement, proportionnelle au carré des moments perpendiculaire à  $P$  et à  $Q$ . On remarque alors que le signal magnétique est maximisé dans ce canal lorsque  $P$  et parallèle à  $Q$ .

Dans le cas réel la polarisation est inférieure à 100%. En effet, une faible partie des neutrons incidents ( $\approx 4\%$ ) auront une polarisation opposée à la direction voulue. Ces neutrons ne verront pas leur spin se retourner via l'interaction nucléaire avec l'échantillon. Lorsque nous analyserons ces neutrons, ils seront comptés comme neutrons initialement bien polarisés ayant été retournés au cours de l'interaction avec l'échantillon. Il

s'ensuivra un surplus de l'intensité dans le canal  $SF$  venant de l'interaction nucléaire : c'est la fuite de polarisation du canal  $NSF$  dans le canal  $SF$ . L'effet inverse existe aussi lorsque l'intensité  $SF$  est suffisamment grande pour apparaître dans le canal  $NSF$  pour les mêmes raisons.

**Qualité de la polarisation** On peut mesurer la qualité de polarisation sur un pic de Bragg purement nucléaire, c'est-à-dire qu'aucune intensité magnétique ne s'y superpose. Dans le cas idéal de neutrons polarisés à 100%, aucune intensité ne devrait être mesurée dans le canal  $SF$  (bruit de fond soustrait). On définit le rapport de flipping  $R$  comme le rapport entre l'intensité dans le canal  $NSF$   $I_{NSF}$  et l'intensité dans le canal  $SF$   $I_{SF}$ . Dans le cas idéal celui-ci est infini puisque  $I_{SF}=0$ . Dans le cas réel, il varie entre 10 et 20 pour des neutrons thermiques avec un monochromateur et analyseur Heusler, et entre 30 et 100 pour des neutrons froids avec un bender et un analyseur Heusler. Plus celui-ci est grand plus la qualité de polarisation est grande. On définit la polarisation par  $P = (R - 1)/(R + 1)$  de l'ordre de 96%.

**Où mesurer dans l'espace réciproque ?** Le protocole expérimental consiste donc à suivre en température l'intensité du canal  $SF$  sur un pic de Bragg nucléaire  $(H,K) \neq (0,0)$ . Nous devrions observer alors une augmentation de l'intensité en dessous d'une température correspondant à la transition de phase associée au pseudo-gap. Il faut donc nous assurer qu'elle n'est pas due à une augmentation de l'intensité dans le canal  $NSF$ . Pour cela il est intéressant de tracer sur un même graphe la courbe de l'intensité  $SF$  ainsi que l'intensité  $NSF$  divisée par le rapport de flipping. Pour maximiser le signal dans le canal  $SF$  nous nous placerons dans la configuration où la polarisation des neutrons est parallèle au vecteur de diffusion  $Q$ . En effet, l'intensité  $SF$  est proportionnelle aux composantes des moments perpendiculaires au vecteur d'onde  $Q$  et à la polarisation  $P$ . En ce qui concerne le pic de Bragg sur lequel faire la mesure, il existe deux contraintes principales. La première est liée au facteur de forme de l'objet magnétique à mesurer, qui impose de chercher le signal autour d'un vecteur d'onde pas trop grand pour qu'un éventuel signal magnétique ne soit pas supprimé par le facteur de forme. La seconde contrainte est l'intensité du pic de Bragg qui doit être la plus petite possible afin d'éviter au maximum les fuites de polarisation du canal  $NSF$  trop importantes dans le canal  $SF$ . On gagne ainsi sur le rapport signal sur bruit dans le canal  $SF$  qui nous intéresse. On reporte sur la **Fig. 3.6** les différentes intensités des pics de la forme  $(0, 1, L)$  pour un échantillon  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  ( $T_C=54K$ ). On remarque que la raie  $(0, 1, 1)$  satisfait les contraintes énumérées ci-dessus.

En résumé, la mesure consiste en un suivi en température de l'intensité  $SF$  et  $NSF$

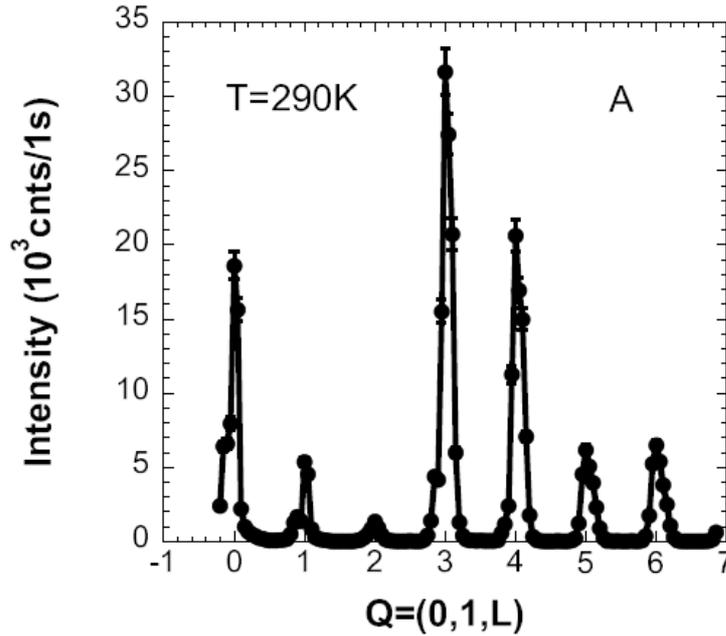


FIGURE 3.6 – Intensité nucléaire pour différents pics de Bragg de la forme  $(0,1,L)$  pour le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  ( $T_C=54K$ ). D’après [65]

sur un pic de Bragg  $(H, K) \neq (0, 0)$  (cf **Fig. 3.4**) avec  $H+K$  le plus petit possible et dont l’intensité nucléaire est la plus faible possible pour éviter une trop grande contamination par la fuite de polarisation. On se placera dans la configuration où le spin du neutron est co-linéaire au vecteur de diffusion  $Q$  : la configuration notée  $Hpx$  au chapitre 2. Par exemple, pour  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , le pic de Bragg  $(0,1,1)$  semble un bon candidat d’après la **Fig. 3.6**.

### 3.3.2 Premiers résultats

La première preuve d’un ordre magnétique associé à la phase de pseudo-gap compatible avec la phase  $CC-\theta_{II}$  a été publiée en 2006 par Fauqué et al. [67]. Ces mesures de diffraction de neutrons polarisés ont été effectuées sur le spectromètre à neutrons froids 4F1 au Laboratoire Léon Brillouin au CEA-Saclay, avec un vecteur d’onde incident  $k_i=2.662 \text{ \AA}^{-1}$  correspondant à une énergie  $E_i=14.7\text{meV}$ . Le faisceau de neutrons incidents est polarisé à l’aide d’un bender. La polarisation finale est mesurée par un analyseur Heusler. Un flipper de Mezei placé sur le faisceau incident permet de passer de la mesure dans le canal  $SF$  à celle dans le canal  $NSF$ . Le rapport de flipping (proportionnel à la qualité de polarisation) était autour de  $R = 40$  ce qui donne une polarisation du faisceau de 95%. Le plan de diffusion était  $((0, 1, 0), (0, 0, 1))$ , permettant

Composition	dopage	$T_c$ (K)	macle	$T_{mag}$ (K)	$I_{mag}$ (mbarns)
$YBa_2Cu_3O_{6.50}$ (A)	0.091	54	maclé	$300 \pm 10$	$2.8 \pm 0.3$
$YBa_2Cu_3O_{6.60}$ (B)	0.107	61	maclé	$250 \pm 20$	$1.7 \pm 0.2$
$YBa_2Cu_3O_{6.60}$ (C)	0.115	64	démaclé	$220 \pm 20$	$1.5 \pm 0.2$
$YBa_2Cu_3O_{6.75}$ (D)	0.135	78	maclé	$170 \pm 30$	$0.6 \pm 0.1$
$Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_2Cu_3O_{6.50}$ (E)	0.209	75	maclé	-	$0.0 \pm 0.1$

TABLE 3.1 – Echantillons étudiés par Fauqué et al. [67]. L'intensité magnétique est donnée pour la raie (0,1,1). La normalisation s'est faite par rapport à la raie (0,0,4) prise à 7 barns.

ainsi d'accéder à tous les pics de Bragg de la forme (0,  $K$ ,  $L$ ).

Pour cinq compositions du système  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  dopé en trous comprises entre 9 et 14% notées A à E (cf tableau 3.1), l'intensité du pic de Bragg (0, 1, 1) a été suivie dans une gamme de températures comprises entre 10 et 300K, dans les canaux  $SF$  et  $NSF$ . La polarisation est parallèle à  $Q$  ( $I_{Hpx}$ ) pour maximiser le signal (figure 3.7c.). Pour tous ces échantillons, les intensités dans le canal  $SF$  et  $NSF$  sont identiques dans les barres d'erreur à haute température. En dessous d'une certaine température, notée  $T_{mag}$ , l'intensité  $SF$  augmente pour les quatre échantillons sous-dopés. Ces résultats sont reportés **Fig. 3.7**. L'intensité  $NSF$  demeure constante excluant la fuite de polarisation comme origine du signal dans le canal  $SF$ . Dans le composé sur-dopé, cet effet n'a pas été observé.

Fauqué et al. ont ensuite mesuré le pic de Bragg (0, 0, 2) sur les échantillons A et C, et n'ont observé aucun signal (cf **Fig. 3.7c**). Il est alors possible d'imaginer un ordre ferromagnétique avec des moments orientés suivant l'axe  $c$ . Cette hypothèse n'est pas possible car en contradiction avec les mesures de susceptibilité qui n'observent aucun moment ferromagnétique, et en contradiction avec l'analyse de polarisation effectuée sur l'échantillon B dont nous allons parler au prochain paragraphe, qui donne une composante planaire non nulle. Cette absence de ferromagnétisme et la préservation de la symétrie par translation du réseau impose au modèle théorique au moins 2 moments par maille élémentaire.

L'analyse de polarisation a été faite sur la raie (0,1,1) pour l'échantillon B ( $T_C=61K$ ) : l'intensité a été suivie en température pour une polarisation perpendiculaire à  $Q$  dans le plan de diffusion  $I_{Hpy}$  et pour une polarisation perpendiculaire au plan de diffusion  $I_{Hpz}$ . La règle de somme  $I_{Hpx} = I_{Hpy} + I_{Hpz}$  (cf. chapitre 2) a été vérifiée, ce qui conclut définitivement sur la nature magnétique du signal (figure 3.7). On peut déduire une estimation de l'angle que fait le moment avec les plans  $CuO_2$  :  $45 \pm 20$  degrés. Cet angle

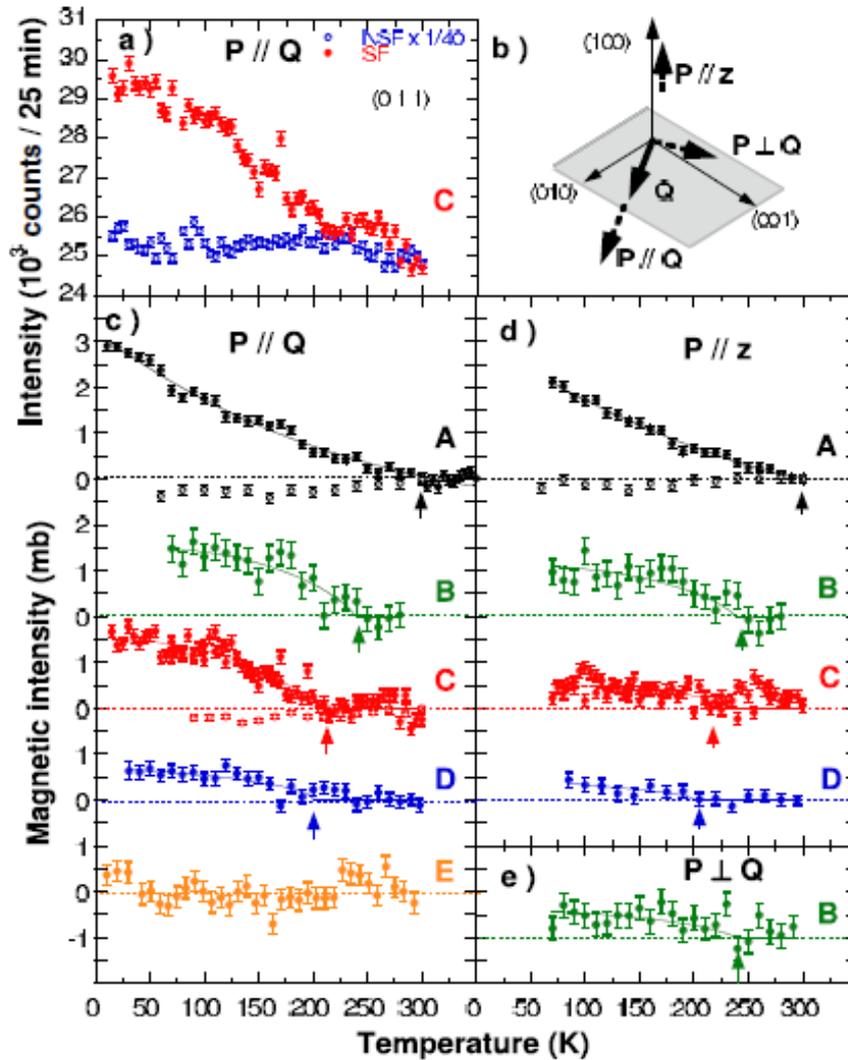


FIGURE 3.7 – **a.** Suivi en température de l'intensité  $SF$  en  $Q=(0,1,1)$  dans le canal  $SF$  (rouge) et  $NSF$  (bleu) dans la configuration  $Hpx$  dans l'échantillon C  $T_C=64K$  (cf tableau 3.1). **b.** Schéma représentant les 3 direction de polarisation ainsi que le plan de diffusion (en gris). **c.** Evolution en température de l'intensité  $SF$  mesurée en  $(0,1,1)$  dans la configuration  $Hpx$  pour les 5 échantillons du tableau 3.1. Les cercles vides sont les mesures sur la  $(0,0,2)$  pour les échantillons A et C (cf tableau 3.1). **d.** Evolution en température de l'intensité  $SF$  sur la raie  $(0,1,1)$  des 4 échantillons sous-dopés (A-D) dans la configuration  $Hpz$ . **e.** Evolution en température de l'intensité  $SF$  sur la raie  $(0,1,1)$  de l'échantillon B dans la configuration  $Hpy$ .

est différent des 90 degrés attendus pour des courants circulants dans le plan  $ab$ .

Une coupe en  $Q$  suivant l'axe  $c^*$  de l'intensité  $SF$  autour de la raie  $(0, 1, 1)$  montre un pic d'une largeur de  $0.017\text{\AA}^{-1}$  (limité par la résolution) centré en  $L = 1$  indiquant un ordre à longue portée supérieur à  $50\text{\AA}$  dans cette direction 3.8a. Enfin, la mesure pour différents pics de la forme  $(0, 1, L)$  montre une rapide diminution de l'intensité à grand module de  $Q$ , en accord avec un facteur de forme d'un objet étendu dans l'espace réel 3.8b. La mise en unités absolues de la section efficace de diffusion magnétique sur la raie  $(0, 1, 1)$  se fait par rapport à l'intensité de la raie  $(0, 0, 4)$  prise à 7 barns. Dans l'hypothèse d'un facteur de forme faiblement dépendant de  $Q$ , l'échantillon A dopé à 9% donne un moment magnétique ordonné de l'ordre de  $0.1 \mu_B$ .

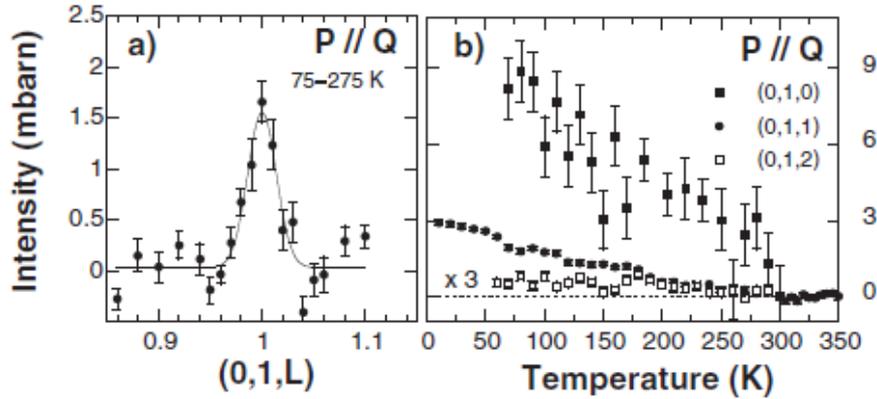


FIGURE 3.8 – **a.** Coupe en  $Q$  suivant  $c^*$  autour de la raie  $(0, 1, 1)$  dans le canal  $SF$  pour l'échantillon A. Le signal est déduit de la différence entre basse (75K) et haute température (275K). **b.** Evolution en température de l'intensité magnétique pour différents pics de Bragg dans l'échantillon A.

A ce stade, une première conclusion est qu'il s'agit d'un ordre à  $Q = 0$  puisqu'il n'est présent que sur les pics de Bragg nucléaires. On en conclut que l'ordre associé à ce signal préserve la symétrie par translation du réseau. On parle alors d'ordre AF à  $Q = 0$  : le motif antiferromagnétique se trouve à l'intérieur même de la plaquette  $CuO_2$ . Ensuite, lorsque l'on trace la température de transition magnétique  $T_{mag}$  en fonction du dopage on observe qu'il correspond à la température d'ouverture du pseudo-gap  $T^*$  observée par résistivité [98]. Les données sont résumées dans le tableau 3.1 et sur la **Fig. 3.9**.

Bien qu'il n'y ait pas de mesure de longueur de corrélation suivant l'axe  $a$  et  $b$  du cristal, on peut supposer que l'observation de l'intensité magnétique au-dessus de la structure nucléaire avec une telle intensité est isotrope et provient d'un ordre 3D. Nous

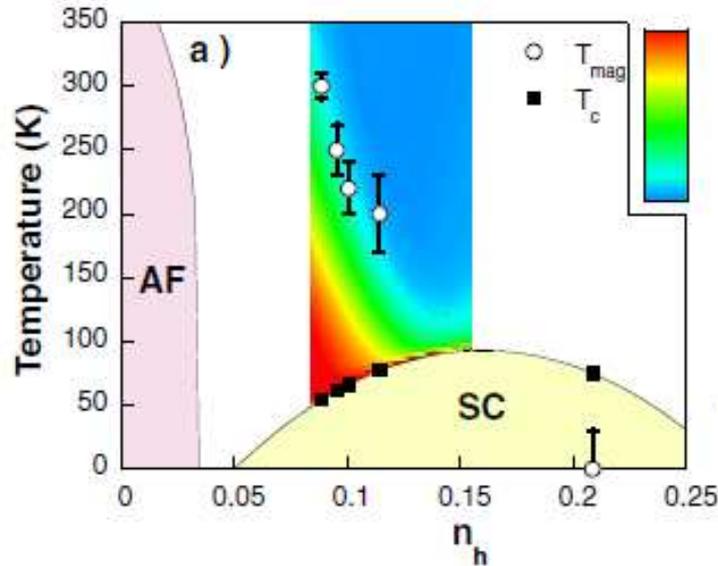


FIGURE 3.9 – Diagramme de phases des cuprates. Les points représentent la température d'appartition de l'ordre magnétique (cf tableau 3.1. La carte en couleur représente l'écart à la linéarité de la résistivité électrique d'après la référence [98].

avons donc un ordre magnétique 3D et à longue portée suivant l'axe  $c$ . Cet ordre brise la symétrie par renversement du temps mais pas la symétrie de translation. La décroissance rapide à grand  $Q$  indique un objet étendu dans l'espace réel. La présence de signal uniquement sur les pics de Bragg nucléaires excepté sur ceux de la forme  $(H, K) = (0, 0)$  indique la nécessité d'au moins deux moments par maille élémentaire. L'évolution en dopage de cette température de transition correspond à celle de la température  $T^*$ . Il existe alors un paramètre d'ordre magnétique associé à la phase de pseudo-gap dans la famille  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Tous ces points sont en accord avec la théorie de C. Varma. Il semble nécessaire de prendre en compte les orbitales des oxygènes dans le modèle minimal pour décrire la physique du pseudo-gap des cuprates. La seule ombre vient de l'angle que fait le moment avec le plan d'oxyde de cuivre : le moment n'est pas perpendiculaire au plan.

Un développement théorique pour expliquer cette composante dans le plan du moment ordonné a été fait par Aji et al. [2]. Il s'agit d'introduire un couplage entre le spin de l'électron circulant dans la plaquette  $CuO_2$  et le moment orbital qu'il génère, ce qui induit un ordre de spin orienté dans le plan. C'est la faible symétrie du composé YBa-CuO (orthorhombique) qui permet ce couplage, notamment les oxygènes et les cuivres des plans  $CuO_2$  qui ne sont pas dans le même plan (dimpling). Le moment dans le plan est ainsi évalué à  $0.01 \mu_B$ , bien trop faible pour expliquer l'angle de 45 degrés observé. Il

faut aussi noter que, dans un composé parfaitement tetragonal comme  $HgBa_2CuO_{4+x}$ , ce couplage n'aura pas lieu.

Un ordre de spin a été proposé pour expliquer la symétrie du signal. Cet ordre consiste en quatre spins localisés sur les oxygènes du plan  $CuO_2$  en alternance. Mais cet ordre aurait dû être vu par RMN sur le site de l'oxygène et apparaît donc comme peu probable [65].

### 3.3.3 Les autres sondes

**La RMN.** De la forme des courants, on déduit que le site du cuivre et de l'oxygène sont des points de haute symétrie pour la distribution de courants, de même que pour la distribution de moment équivalente. La somme des moments orbitaux est donc nulle sur ces sites. Il est donc impossible d'observer une modification du signal de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) au travers de  $T^*$  associée à cet ordre magnétique.

**Les muons** pourraient en théorie être capables de mesurer une composante magnétique de cette nature. Des tentatives dans  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  ont révélé l'absence d'un tel ordre [131]. Il faut toutefois savoir que l'échelle de temps des muons ( $10^{-9}$  s) est beaucoup plus longue que celle des neutrons ( $10^{-11}$  s). Un ordre statique à l'échelle de temps des neutrons peut être dynamique à l'échelle des muons. Une autre raison pour laquelle les muons ne seraient pas sensibles aux moments orbitaux est que la charge du muon peut venir modifier localement le dopage en trous et détruire ces boucles de courants, ce qui a été confirmé par le calcul [163, 53].

**Chaleur spécifique.** On s'attend pour un moment ordonné associé aux boucles de courants à un saut de chaleur spécifique autour de  $T^*$ . Malgré l'ordre à longue portée, des simulations numériques ont montré qu'il est possible dans un modèle d'Ashkin-Teller, qu'il n'y ait pas de divergence de la chaleur spécifique à  $T^*$  [77].

**Dichroïsme.** Des mesures de dichroïsme sur le composé sous-dopé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  ont révélé que le photo-courant induit par un photon incident polarisé circulairement droit est différent du courant induit par un photon incident polarisé circulairement gauche [104]. Cette mesure a été faite pour quatre concentrations différentes dans le régime sous-dopé et deux concentrations dans le régime sur-dopé. L'effet est uniquement observé en dessous de  $T^*$  pour les composés sous-dopé comme l'illustre la **Fig. 3.10**. Cela s'interprète comme la brisure de la symétrie par renversement du temps. Cette mesure reste toutefois controversée puisqu'elle n'a jamais pu être reproduite [31]. Une autre interprétation donnée est que ce signal dichroïque vient de la sur-modulation des

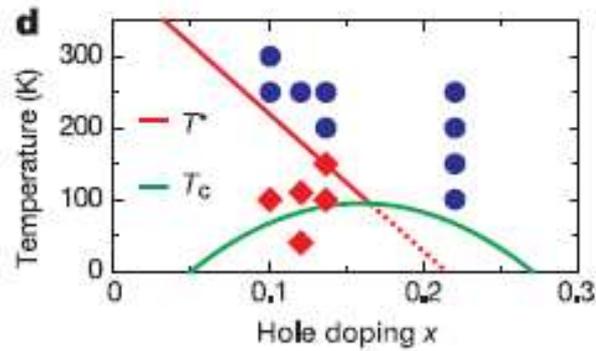


FIGURE 3.10 – Diagramme de phases de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ . Les losanges (en rouge) indiquent la présence d’un signal dichroïque et les cercles (en bleu) l’absence d’un tel signal. La température d’apparition du signal est compatible avec la ligne d’ouverture du pseudo-gap  $T^*$  (en rouge). La transition supraconductrice est représentée par la ligne continue en vert. D’après [104].

plans de BiO. En effet ce signal semble absent du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  dopé en Pb, qui a pour effet de supprimer la surstructure [31].

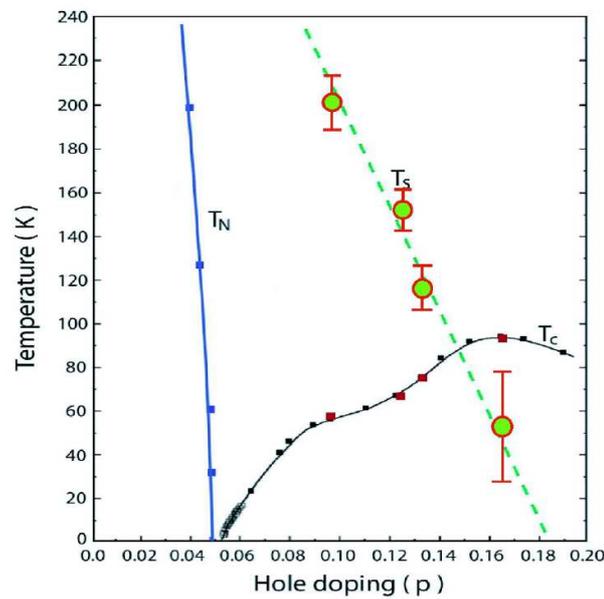


FIGURE 3.11 – Diagramme de phases de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Les cercles verts indiquent la température en dessous de laquelle l’effet Kerr est observé (D’après [200]).

**Effet Kerr.** Suite aux résultats de diffraction de neutrons, des mesures d'effet Kerr en champ nul ont été faites dans le système YBCO [200]. Les auteurs reportent une brisure de l'invariance par renversement du temps en dessous d'une certaine température. La dépendance en dopage de cette température de transition rappelle celle de  $T^*$ , comme illustré **Fig. 3.11**. Cet effet Kerr est la signature classique d'un moment ordonné ferromagnétique. Son intensité est de l'ordre de  $10^{-4}$ - $10^{-5} \mu_B$ . Dans la phase  $CC - \theta_{II}$ , la symétrie ne permet pas d'expliquer la présence d'un tel moment ferromagnétique [3].



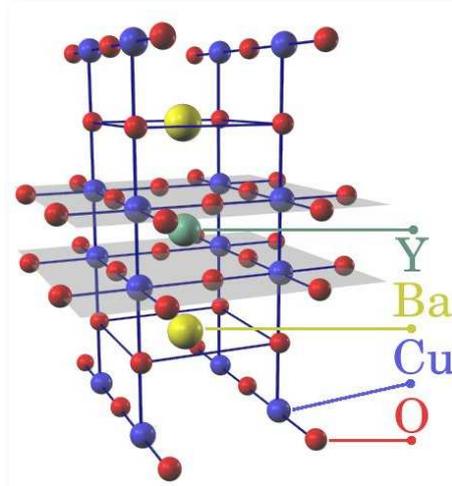
# Chapitre 4

## Etude de la phase de pseudo-gap de la famille $YBa_2Cu_3O_{6+x}$

Nous avons vu au chapitre précédent le contexte dans lequel se place cette thèse. Nous allons présenter tout d'abord les mesures dans la même famille que celle étudiée par Fauqué et al. Nous étudierons ensuite comment est affecté cet ordre magnétique dans le régime très sous-dopé et par des impuretés non magnétiques dans les composés  $YBa_2Cu_3O_{6.45}$  et  $YBa_2(Cu_{0.98}Zn_{0.02})_3O_{6.6}$ . Tous les résultats de diffusion élastique de neutrons polarisés présentés dans cette partie ont été obtenus sur le spectromètre 3 axes 4F1 au Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay. Le faisceau de neutron avec  $k_i=2.57 \text{ \AA}^{-1}$  est polarisé par un bender. Un flipper de Mezei est placé juste après le bender afin de renverser la polarisation incidente. Un filtre graphite est placé avant le bender afin d'arrêter les harmoniques supérieures ( $2k_i=5.14 \text{ \AA}^{-1}$ ). Un champ de guide d'une dizaine de Gauss est appliqué tout au long du chemin parcouru par le neutron. Des bobines de Helmholtz permettent d'orienter la polarisation dans n'importe quelle direction au niveau de l'échantillon.

### 4.1 Présentation de la famille $YBa_2Cu_3O_{6+x}$

**Structure.** La maille élémentaire du composé  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  est représentée sur la **Fig. 4.1**. Cette maille est orthorombique ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma=90$  degrés) et centrosymétrique. On a :  $a \approx 3.83 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 3.88 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 11.75 \text{ \AA}$ [100]. La différence entre  $a$  et  $b$  est de quelques centièmes d'  $\text{ \AA}$  et on considérera par la suite la maille comme pseudo-tétraplonaire, et l'on adoptera les notations tétraplonaire pour exprimer les vecteurs d'onde, ceci pour faciliter la comparaison avec les autres cuprates, dont la structure peut être tétraplonaire à l'instar de  $HgBa_2CuO_{4+x}$ . Dans les plans  $CuO$  situés aux extrémités de la maille représentée **Fig. 4.1**, les liaisons  $Cu - O$  forment des chaînes. Le dopage se fait par la modification de la concentration en oxygènes dans ces plans : à dopage nul la

FIGURE 4.1 – Structure cristalline du composé  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

stoechiométrie de cet échantillon est  $YBa_2Cu_3O_6$  et les sites d'oxygène des chaînes sont vides. Dans les plans  $CuO_2$  La position des atomes d'oxygène et des atomes de cuivre ne sont pas dans le plan : c'est le dimpling. L'angle que fait la liaison Cu-O par rapport au plan  $(a, b)$  est de l'ordre de 7 degrés.

**Propriétés.** Du fait de son orthorhombicité, on peut distinguer deux types d'échantillons : les échantillons maclés, c'est-à-dire qu'il existe deux type de domaines tournés à 90 degrés l'un de l'autre, partageant le même axe  $c$ , rendant  $a$  et  $b$  indiscernables. Lorsque toutes les mailles élémentaires de l'échantillon présentent l'axe  $b$  dans la même direction, on parle alors d'échantillon démaclé. Il présente une  $T_C$  maximale de 93K pour une stoechiométrie proche de  $YBa_2Cu_3O_{6.95}$  [199] : tous les sites d'oxygènes des plans  $CuO$  sont occupés.

## 4.2 Etude du composé $YBa_2Cu_3O_{6.6}$

### 4.2.1 Présentation de l'échantillon

En collaboration avec H. Mook (Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA), nous avons recherché l'ordre orbital observé par Fauqué et al. sur un échantillon de grande qualité. La mosaïque de cet échantillon a été mesuré par un rocking scan (scan dans l'espace réciproque gardant le module de  $Q$  constant), donnant une valeur de  $1.2 \pm 0.01$  degrés comme le montre la **Fig. 4.2**. Cet échantillon d' $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  de 25 grammes possède une  $T_C$  de 63K correspondant à une concentration en oxygène de  $x = 0.6$ . Nous sommes donc dans le régime sous-dopé. Cette température critique a été

mesurée par dépolarisation du faisceau de neutrons comme nous allons l'expliquer dans le paragraphe suivant.

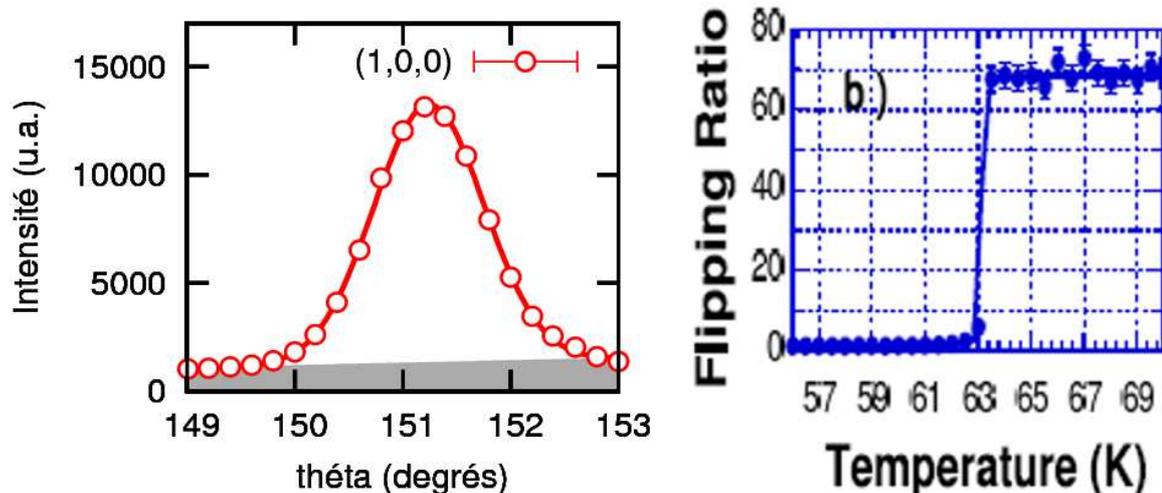


FIGURE 4.2 – **A gauche** : Rocking scan (voir texte) autour de la raie (1,0,0). La largeur de la gaussienne est de 1.2 degrés pour cet échantillon  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$   $m=25g$  et  $T_C=63K$ . **A droite** : Mesure de la température critique par dépolarisation de neutrons sur la raie (0,0,4). L'échantillon est refroidi sous un champ orienté suivant l'axe  $c$ . En dessous de  $T_C$ , on change la direction de polarisation en la mettant suivant (1,0,0). Le faisceau n'est alors plus polarisé et le rapport de flipping est autour de 1. En réchauffant, le faisceau se repolarise au dessus de la température de transition supraconductrice. On observe alors un saut du rapport de flipping, ici à 63K.

**Mesure de la température critique par dépolarisation.** Il faut refroidir, à partir d'une température supérieure à  $T_C$ , l'échantillon dans la configuration où le champ magnétique extérieur appliqué, c'est-à-dire la polarisation, est parallèle à l'axe  $c$  du cristal. Typiquement la raie (0,0,4) en configuration  $Hpx$  est utilisée. En passant en dessous de  $T_C$ , les défauts vont piéger les lignes de champs (vortex) dans la direction (0,0,1) lorsque l'on rentrera dans la phase supraconductrice. Une fois à basse température, on change la direction de la polarisation. Le faisceau est alors dépolarisé par les lignes de champs perpendiculaires à la nouvelle direction de polarisation : le champ de guide ne change pas de manière adiabatique. Le rapport de flipping (proportionnel à la qualité de polarisation) avoisine alors 1, soit autant de neutrons dans la configuration de spin haut que bas. En réchauffant l'échantillon, cette dépolarisation va disparaître. Le faisceau est alors polarisé et l'on mesure un rapport de flipping de l'ordre de 70 au dessus de la température

critique dans notre cas. On remarquera la finesse de la transition supraconductrice **Fig. 4.2**, gageant de la qualité et de l'homogénéité en dopage de l'échantillon.

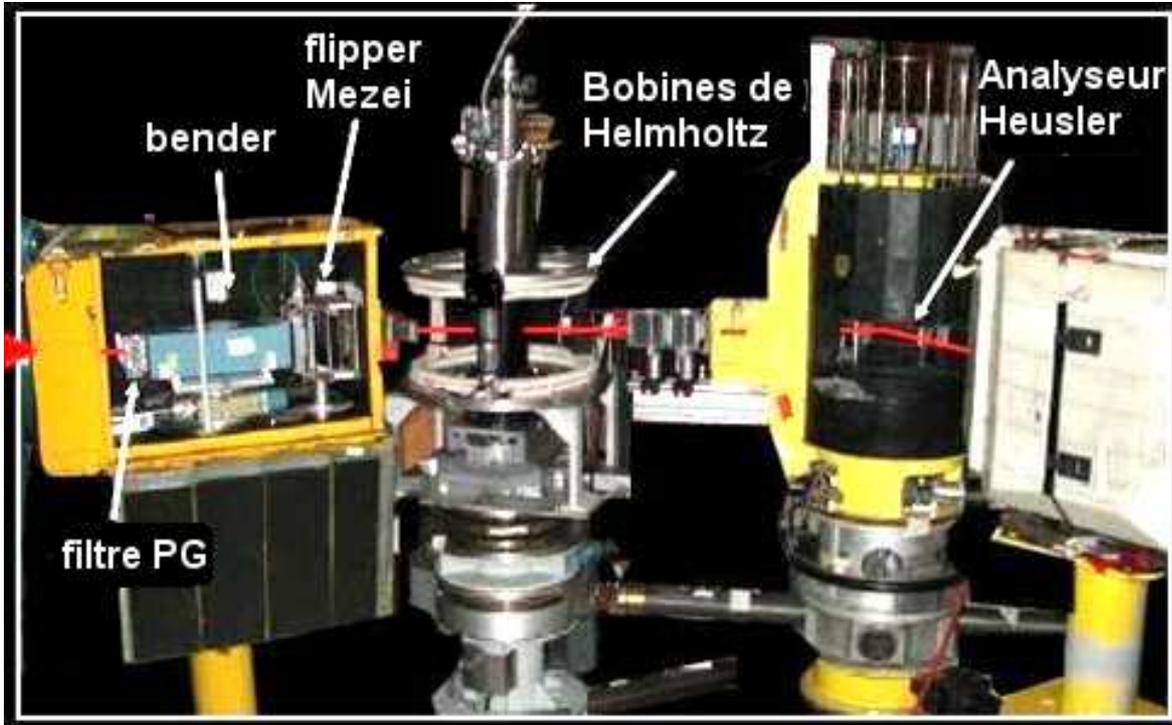


FIGURE 4.3 – Photographie du spectromètre 3 axes 4F1 du Laboratoire Léon Brillouin-Reacteur Orphée en configuration de neutrons polarisés. On observe de gauche à droite : le filtre, le bender polarisant le faisceau de neutrons verticalement, le flipper permettant d'inverser le sens de la polarisation initiale, les bobines de Helmholtz permettant d'orienter la polarisation des neutron dans toutes les directions et l'analyseur Heusler ne réfléchissant que les neutrons dont l'état de spin est haut.

#### 4.2.2 Résultats

**Conditions expérimentales.** Nous avons placé cet échantillon sur le spectromètre 3 axes 4F1 au LLB CEA-Saclay 4.3. Le vecteur d'onde incident et final est fixé à  $2.57 \text{ \AA}^{-1}$ . Ce vecteur d'onde particulier a été choisie pour garantir un flux maximum tout en restant dans la gamme de longueur d'onde où le filtre graphite est efficace. Un filtre graphite a été mis devant le bender afin de supprimer les harmoniques supérieures (cf. **Fig. 2.6**). Le rapport d'intensité entre le signal magnétique et nucléaire étant de l'ordre de  $I_{NSF}/I_{SF} \approx 10^4$ , nous avons besoin d'une grande qualité de polarisation afin de limiter les fuites de polarisation définies au chapitre 2 page 70. Pour ce faire, nous avons caché à

l'aide de Cadmium (dont la section efficace d'absorption de neutron est élevée) 4 lames de l'analyseur sur les 5. Il ne reste alors que la lame centrale. Ceci réduit l'intensité du faisceau à la sortie de l'analyseur, mais la qualité de la polarisation est bien meilleure car on intègre les neutrons du centre du faisceau, où la qualité de polarisation est plus homogène. Ceci est possible car l'échantillon est de taille suffisante (25 grammes). Nous avons ensuite compacté au maximum le spectromètre afin de limiter le bruit de fond et d'obtenir une polarisation homogène sur tout le trajet du neutron, obtenue par les champs de guides. Nous avons obtenu ainsi un rapport de flipping de 75 soit un faisceau polarisé à plus de 97%. La difficulté de la mesure réside principalement dans la stabilité et l'homogénéité de cette polarisation en température. En effet, l'échantillon subit de petits déplacements en température, ce qui peut le déplacer dans le faisceau de neutrons. Si le faisceau n'est pas polarisé de manière homogène, on observera une modification du rapport de flipping en température liée à ces déplacements. Le plan de diffusion pour cet échantillon est  $((1, 0, 0), (0, 0, 1))$ , c'est-à-dire que l'on a accès à toutes les raies de la forme  $(H, 0, L)$ .

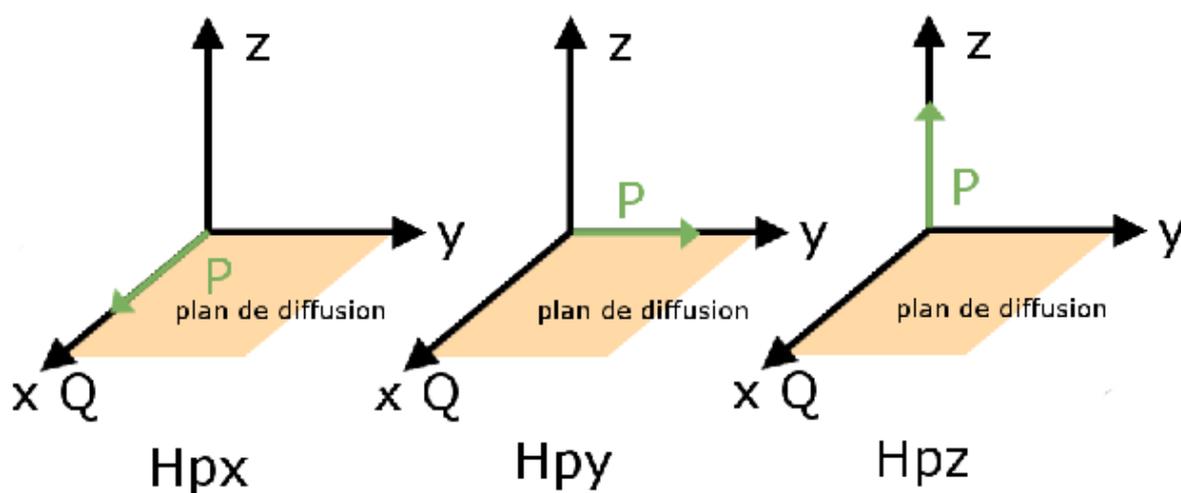


FIGURE 4.4 – Schéma des 3 configurations possibles :  $Hpx$ ,  $Hpy$ , et  $Hpz$ . La polarisation en vert correspond à la direction du champ de guide  $H$  et donc à la direction des spins des neutrons.  $x$ ,  $y$  et  $z$  correspondent respectivement à la direction du vecteur d'onde  $Q$ , à la direction perpendiculaire au vecteur d'onde  $Q$  dans le plan de diffusion, et à la direction perpendiculaire au plan de diffusion.

**Notations.** Nous définissons une base pour la direction de la polarisation  $(x, y, z)$ , avec  $x$  parallèle à  $Q$ ,  $y$  perpendiculaire à  $Q$  mais dans le plan de diffusion et  $z$  perpendi-

culaire au plan de diffusion. Dans ce cas le plan de diffusion est  $(x, y)$ . Pour la direction de la polarisation nous utiliserons la notation suivante, illustrée sur la **Fig. 4.4** :

- $Hpx$  signifie que le champ de guide  $H$  est parallèle à  $x$ , c'est-à-dire que la polarisation est parallèle à  $Q$ .
- $Hpy$  signifie que le champ de guide  $H$  est parallèle à  $y$ , c'est-à-dire que la polarisation est dans le plan de diffusion mais perpendiculaire à  $Q$ .
- $Hpz$  signifie que le champ de guide  $H$  est parallèle à  $z$ , c'est-à-dire que la polarisation est perpendiculaire au plan de diffusion.

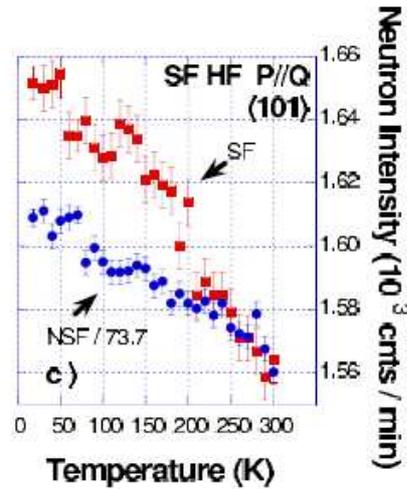


FIGURE 4.5 – Evolution en température de l'intensité dans le canal  $SF$  et de l'intensité dans le canal  $NSF$  divisée par le rapport de flipping à haute température (300K) pour la raie  $(1,0,1)$ . Dans cette figure on suppose le rapport de flipping constant en température.

**Méthode d'analyse.** Nous avons tout d'abord mesuré la raie  $(1,0,1)$  dans le canal  $SF$  et  $NSF$  dans la configuration  $Hpx$ . Le rapport de flipping à haute température (300K) est de  $R_{101,300K}=73.7$ . On représente alors l'évolution en température du canal  $SF$  ainsi que l'intensité  $NSF$  divisée par  $R_{101,300K}$  sur la **Fig. 4.5**. L'intensité  $NSF$  ainsi divisée par le rapport de flipping représente alors l'évolution du canal  $SF$  dans le cas où il n'y aurait pas de transition magnétique, et donc l'évolution dans le canal  $SF$  uniquement due à une fuite de polarisation. Mais dans cette mesure, on suppose le rapport de flipping constant en température. Afin de vérifier cette hypothèse, on mesure l'évolution du rapport de flipping sur la raie  $(2,0,1)$ . Sur cette raie de Bragg, aucun signal magnétique n'a pu être mis en évidence par Fauqué et al. [67]. On remarque alors que  $R(T)$  n'est pas constant. On définit  $R(T)$  l'évolution du rapport de flipping en température (cf. **Fig. 4.6b.**) de cette raie  $(2,0,1)$  : il servira de référence par la suite. Ceci

constitue une méthode d'analyse plus précise que celle utilisée précédemment. Elle permet une meilleure estimation de l'intensité et donc de vérifier quantitativement la règle de somme, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

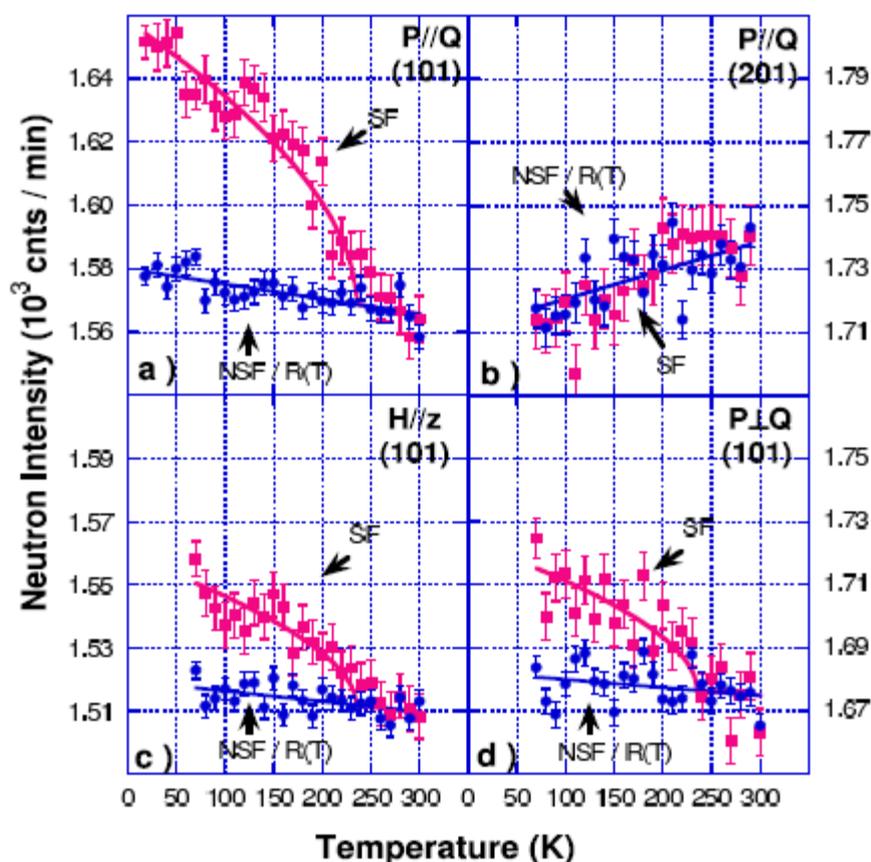


FIGURE 4.6 – Evolution en température de l'intensité  $SF$  et de l'intensité  $NSF$  divisée par le rapport de flipping mesurée en  $(2, 0, 1)$  noté  $R(T)$  (b.) en configuration  $Hpx$  (a.),  $Hpy$  (c.) et  $Hpz$  (d.) [137].

**Analyse de polarisation sur la raie  $(1, 0, 1)$ .** Nous avons donc par la suite continué l'étude de la raie  $(1, 0, 1)$  dans le canal  $SF$  et  $NSF$  dans les trois configurations de polarisation. On reporte l'intensité  $SF$  et  $NSF$  divisée par  $R(T)$  défini ci-dessus **Fig. 4.6a, c et d**. On observe une augmentation de l'intensité  $SF$  en dessous d'une température de l'ordre de celle trouvée par Fauqué et al. [67] pour cette concentration (autour de 230K). La détermination plus précise de cette température critique sera expliquée dans le paragraphe suivant. Les intensités de chacun de ces canaux sont reportées dans le

**Tab. 4.1.** On remarque alors que la somme de l'intensité magnétique dans les canaux  $Hpy$  et  $Hpz$  égale l'intensité dans le canal  $Hpx$ . Ceci vérifie bien la règle de somme énoncée page 70 par l'équation 2.28. Cette règle n'étant vérifiée que dans le cas d'un signal d'origine magnétique, l'ordre observé est indubitablement magnétique.

**Température et exposant critique.** L'intensité dans le canal  $SF$  se développe à la manière d'un paramètre d'ordre d'une transition du second ordre 4.6a. Il est intéressant alors de déterminer l'exposant critique associé au moment magnétique ordonné pour cette transition afin de le comparer à ceux connus. On note  $I_{M\ Hpx}(T)$  l'augmentation d'intensité observée. Ce signal ne peut être dû à une fuite de polarisation du canal  $NSF$  dans le canal  $SF$  puisqu'il n'apparaît pas sur la courbe  $I_{NSF\ Hpx}/R(T)$ . Dans la théorie des transition de phase [87], l'exposant critique associé au moment lors d'une transition de phase du second ordre est défini par :

$$M(T) \propto \left(1 - \frac{T}{T_{mag}}\right)^\beta \quad (4.1)$$

D'après l'équation 2.19, l'intensité mesurée par diffusion de neutrons est proportionnelle au carré du moment. Pour déterminer la température de transition ainsi que l'exposant critique, nous utilisons donc la fonction suivante :

$$I(T) = a + bT + I_0 \left(\frac{T_{mag} - T}{T_{mag}}\right)^{2\beta} \quad (4.2)$$

pour déterminer à la fois la température de transition et l'exposant critique. Ici  $a + bT$  représente le bruit de fond supposé linéaire et  $I_0$  l'intensité à température nulle. Nous trouvons alors  $T_{mag} = 235 \pm 15$  K similaire à la température d'ouverture du pseudo-gap mesurée par résistivité [98] et un exposant critique  $\beta = 0.185 \pm 0.06$  (cf fig. 4.6). Cette valeur d'exposant critique est compatible avec un modèle de type Ising à deux dimensions. Pour un modèle de type Ising 2D la valeur de l'exposant critique  $\beta=1/8$  [87]. Cet exposant critique est donc aussi compatible avec les boucles de courant, qui s'apparente à deux réseaux de moments Ising 2D intercalés (mais avec des moments de nature orbitale  $L = 1$ ).

**Longueur de corrélation.** Afin de déterminer la longueur de corrélation suivant l'axe  $c$ , nous avons effectué une coupe en  $L$  autour de la raie  $(1, 0, 1)$ . Nous avons mesuré cette coupe dans le canal  $SF$  et  $NSF$  à 70K et 300K dans la configuration  $Hpx$ , maximisant ainsi le signal. Pour chaque température nous avons soustrait au canal  $SF$  le bruit due à la fuite de polarisation. Ce bruit de fond est défini par l'intensité du canal  $NSF$  divisée par le rapport de flipping. Nous avons ensuite fait la différence entre les deux température, et reporté cette double différence **Fig. 4.7**. Sur cette même figure est représenté

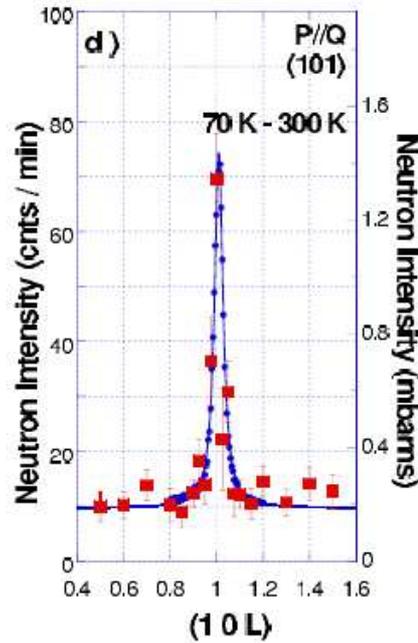


FIGURE 4.7 – Coupe en  $L$  de l'intensité magnétique mesuré autour de la raie  $(1, 0, L)$ . Elle correspond à la différence entre la basse température (70K) et la haute température (300K) du signal déduit par l'intensité  $SF$  à laquelle on a soustrait l'intensité  $NSF$  divisée par le rapport de flipping  $R^0(T)$  en rouge. Pour comparaison, le pic de Bragg nucléaire est représenté (mesuré dans le canal  $NSF$ ), normalisé à la même échelle afin de comparer les largeurs. On notera que le signal magnétique est aussi fin que le signal nucléaire et donc limité par la résolution instrumentale [137].

le pic de Bragg nucléaire mesuré dans le canal  $NSF$ , renormalisé en amplitude pour faciliter la comparaison entre les largeurs des deux pics. La largeur du signal magnétique est comparable à celle du pic de Bragg nucléaire, indiquant qu'elle est limitée par la résolution instrumentale. Cela permet de donner une limite inférieure à la longueur de corrélation suivant l'axe  $c$  estimée à  $75 \text{ \AA}$  [137] soit environ 7 mailles élémentaires.

La détermination de la longueur de corrélation planaire s'avère plus délicate. La coupe suivant  $a^*$  nécessite un mouvement plus ample du spectromètre. En effet, la coupe suivant  $c^*$  correspond à un rocking scan, c'est-à-dire uniquement à un mouvement de rotation de l'échantillon. Ceci permet de conserver la même qualité de polarisation sur tous les points du scan. Dans le cas d'un scan suivant  $a^*$ , les mouvements sont composés à la fois de la rotation du module échantillon mais aussi de toute la partie analyseur. Cela induit des changements de la qualité de la polarisation en fonction des points rendant l'analyse difficile.

**Direction des moments ordonnés.** De la mesure dans les trois configurations de polarisation, on déduit la direction des moments. On résume dans le **Tab. 4.1** l'intensité dans les 3 canaux  $H_{px}$ ,  $H_{py}$  et  $H_{pz}$ , ainsi que les composantes des moments auxquelles elles correspondent. Pour retrouver ces composantes impliquées on pourra se référer à la **Fig. 4.8** ainsi qu'au **Tab. 2.1** du Chapitre 2.

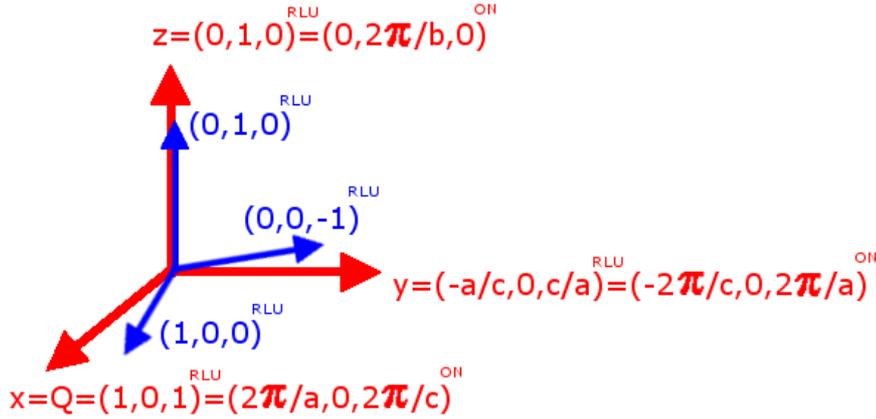


FIGURE 4.8 – Schéma représentant la base du réseau réciproque en bleu, ainsi que la base  $(x,y,z)$  pour la direction de polarisation. L'exposant RLU indique les coordonnées en unités réduite (Reduced Lattice Unit en anglais) et l'exposant ON indique les coordonnées dans la base OrthoNormée. On détermine ainsi à quelles composantes du moment l'intensité dans chacune des directions de polarisation est proportionnelle (cf **Tab. 2.1**)

Polarisation	Intensité (u.a.)	Composantes du moment magnétique impliquées
$H_{px}$	$0.06 \pm 0.005$	$\frac{\left(\frac{2\pi}{c}\right)^2}{\left(\frac{2\pi}{c}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} M_a^2 + M_b^2 + \frac{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2}{\left(\frac{2\pi}{c}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} M_c^2$
$H_{py}$	$0.03 \pm 0.005$	$M_b^2$
$H_{pz}$	$0.03 \pm 0.005$	$\frac{\left(\frac{2\pi}{c}\right)^2}{\left(\frac{2\pi}{c}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} M_a^2 + \frac{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2}{\left(\frac{2\pi}{c}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} M_c^2$

TABLE 4.1 – Intensités magnétiques mesurées dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  [137] dans les 3 configurations de polarisations, ainsi que les composantes des moments auxquelles sont sensibles les intensités dans chacun des canaux.

La structure cristalline de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  est orthorhombique. L'échantillon étudié ici est maclé, c'est-à-dire qu'il contient un ensemble équiprobable de deux domaines

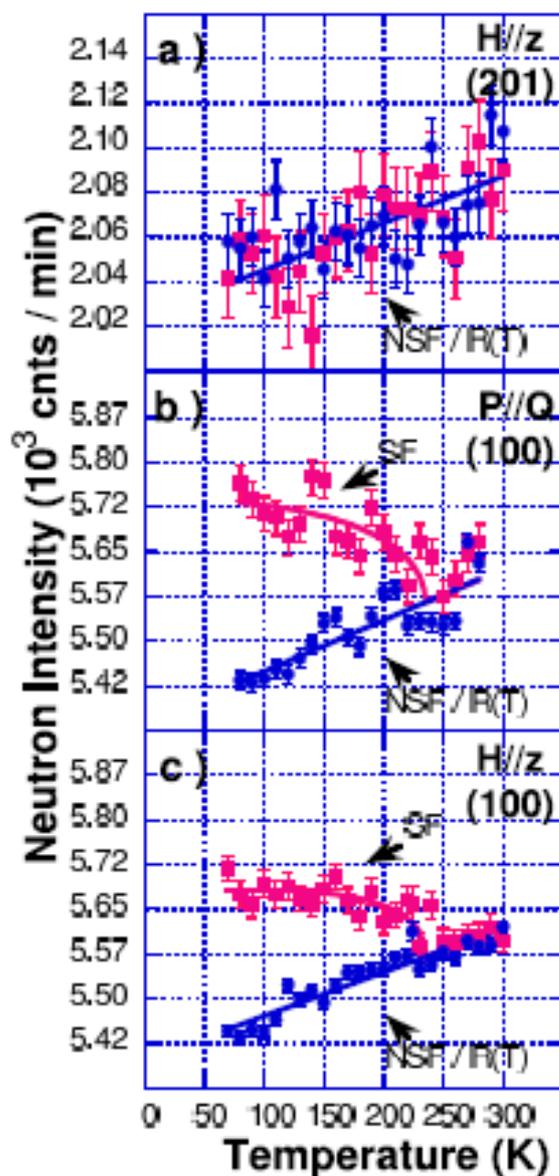


FIGURE 4.9 – **a.** Evolution en température sur la raie non magnétique de l'intensité  $SF$  en configuration  $Hpz$  et de l'intensité  $NSF$  divisée par le rapport de flipping  $R(T)$ . C'est ce rapport de flipping qui sert de référence pour étudier la raie  $(1, 0, 0)$ . **b.** Evolution en température de l'intensité  $SF$  et  $NSF/R(T)$  dans le canal  $Hpx$  de la raie  $(1, 0, 0)$ . **c.** Evolution en température de l'intensité  $SF$  et  $NSF/R(T)$  dans le canal  $Hpz$  de la raie  $(1, 0, 0)$ .

ayant tous le même axe  $c$ , mais pour lesquels les axes  $a$  et  $b$  sont tournés de 90 degrés d'un domaine à l'autre. Les directions  $a$  et  $b$  sont donc indiscernables et l'on peut donc supposer que  $M_a=M_b$ . En prenant  $a=b=3.85 \text{ \AA}$  et  $c=11.7 \text{ \AA}$ , on a alors  $M_a=M_b=M_c$ . On en déduit alors l'angle entre le moment et le plan  $CuO_2$  :  $\theta = \arctan(\frac{M_c}{\sqrt{M_a^2+M_b^2}}) = 35 \pm 7$  degrés. Cet angle n'est donc pas compatible avec des boucles de courants circulants dans les plans  $CuO_2$  générant des moments suivant l'axe  $c$ . Nous reviendrons sur ce point par la suite.

**Autres réflexions de Bragg.** Nous avons effectué un suivi en température sur la raie  $(1, 0, 0)$  dans le canal  $SF$  et  $NSF$  pour les configurations  $Hpx$  et  $Hpz$ . Pour ces mesures, le rapport de flipping de référence a été pris sur la raie  $(2, 0, 1)$  en configuration  $Hpz$  (cf. **Fig. 4.9**). Les intensités  $SF$  et  $NSF/R(T)$  sont reportés pour les deux configurations de polarisation sur la **Fig. 4.9b. et c.** On observe en dessous d'une température de l'ordre de 230K une augmentation de l'intensité  $SF$  comme attendue. Lorsque l'on compare l'intensité en  $(1, 0, 1)$  et  $(1, 0, 0)$  à celle de la raie  $(0, 0, 4)$  (prise à 7 barns) on retrouve respectivement  $1.4 \pm 0.2$  mbarns (comparable à la valeur trouvée dans la référence [67]) et  $5.4 \pm 0.4$  mbarns.

### 4.3 Etude du composé $YBa_2(Cu_{1-z}Zn_z)_3O_{6+x}$

Lorsque l'on introduit des impuretés non magnétiques dans les composés de la famille YBCO dans le régime sous-dopé, on remarque que la température critique diminue rapidement. La supraconductivité est totalement détruite pour une concentration de 3% correspondant à  $z = 0.03$  [212]. Malgré cette diminution de  $T_C$  la température d'ouverture du pseudo-gap ne semble pas affectée par ces impuretés. Des mesures par RMN dans le composé  $YBa_2(Cu_{1-z}Zn_z)_3O_{6+x}$  ont en effet révélé une diminution du Knight shift du cuivre en dessous d'une température similaire à la température dans le composé pur [8]. Les principales questions auxquelles cette étude peut répondre sont les suivantes : comment l'ordre magnétique évolue-t-il en ajoutant des impuretés non-magnétiques? L'ordre disparaît-il? S'il persiste, la température  $T_{mag}$  est-elle affectée? L'amplitude du moment ordonné est-elle affectée?

#### 4.3.1 Présentation de l'échantillon

Nous avons donc étudié le composé  $YBa_2(Cu_{0.98}Zn_{0.02})_3O_{6.6}$  démaclé pour vérifier si l'ordre magnétique découvert dans le composé pur est présent malgré les impuretés de zinc (ici 2%,  $z = 0.02$ , et  $x = 0.6$ ). Pour cette concentration en zinc, la température critique est réduite de 64K (pour  $z=0$ ) à 34K comme le montre la mesure par dépolarisation de neutrons **Fig. 4.10** compatible avec des mesures faites dans le même échantillon

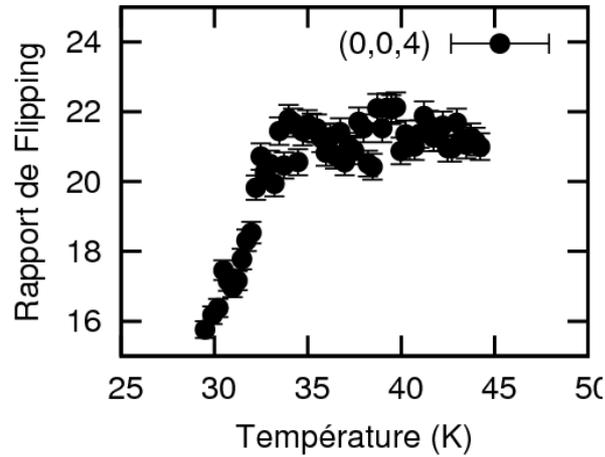


FIGURE 4.10 – Mesure de la température critique par dépolarisation de neutrons sur la raie  $(0, 0, 4)$ . L'échantillon est refroidi sous un champ orienté suivant l'axe  $c$ . La technique est décrite page 105. On observe alors un saut du rapport de flipping correspondant à  $T_C$  autour de 34K.

[170]. La température  $T^*$  reste la même que dans le composé pur autour de 350K d'après les mesure de Knight shift [8]. Cet échantillon a la particularité d'être démaclé, ce qui rend les raies  $(H, 0, L)$  discernables des raies  $(0, K, L)$  : les paramètres de maille  $a$  et  $b$  sont différents. Nous choisissons donc d'étudier les raies de la forme  $(0, K, L)$ , pour lesquelles l'intensité nucléaire est plus faible en raison de l'absence de contribution des chaînes  $CuO$ . La masse totale de l'échantillon est de 650 mg.

### 4.3.2 Résultats

**Conditions expérimentales et méthode d'analyse.** Nous nous sommes intéressés tout d'abord à la raie  $(0, 1, 1)$  dans les mêmes conditions de mesures que citées précédemment avec les cinq lames de l'analyseur. En effet la masse d'échantillon étant de l'ordre du gramme, nous avons maximisé l'intensité en conservant la totalité des lames de l'analyseur. Du fait des cinq lames, la qualité de polarisation est moins bonne : les rapports de flipping sont de l'ordre de 35. Sachant que la masse de l'échantillon est environ 40 fois moins importante que pour le composés pur  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  étudié auparavant, et que l'intensité magnétique peut être réduite par la présence des impuretés de Zn, le rapport signal sur bruit devrait être beaucoup plus faible qu'auparavant. C'est pourquoi dans cette mesure nous nous sommes intéressés au bruit de fond pour le soustraire et affiner notre analyse. Pour chacune des directions de polarisation ( $Hpx$ ,  $Hpy$  et  $Hpz$ ), nous avons mesuré de bruit de fond en fonction de la température en  $Q = (0, 0.9, 1)$

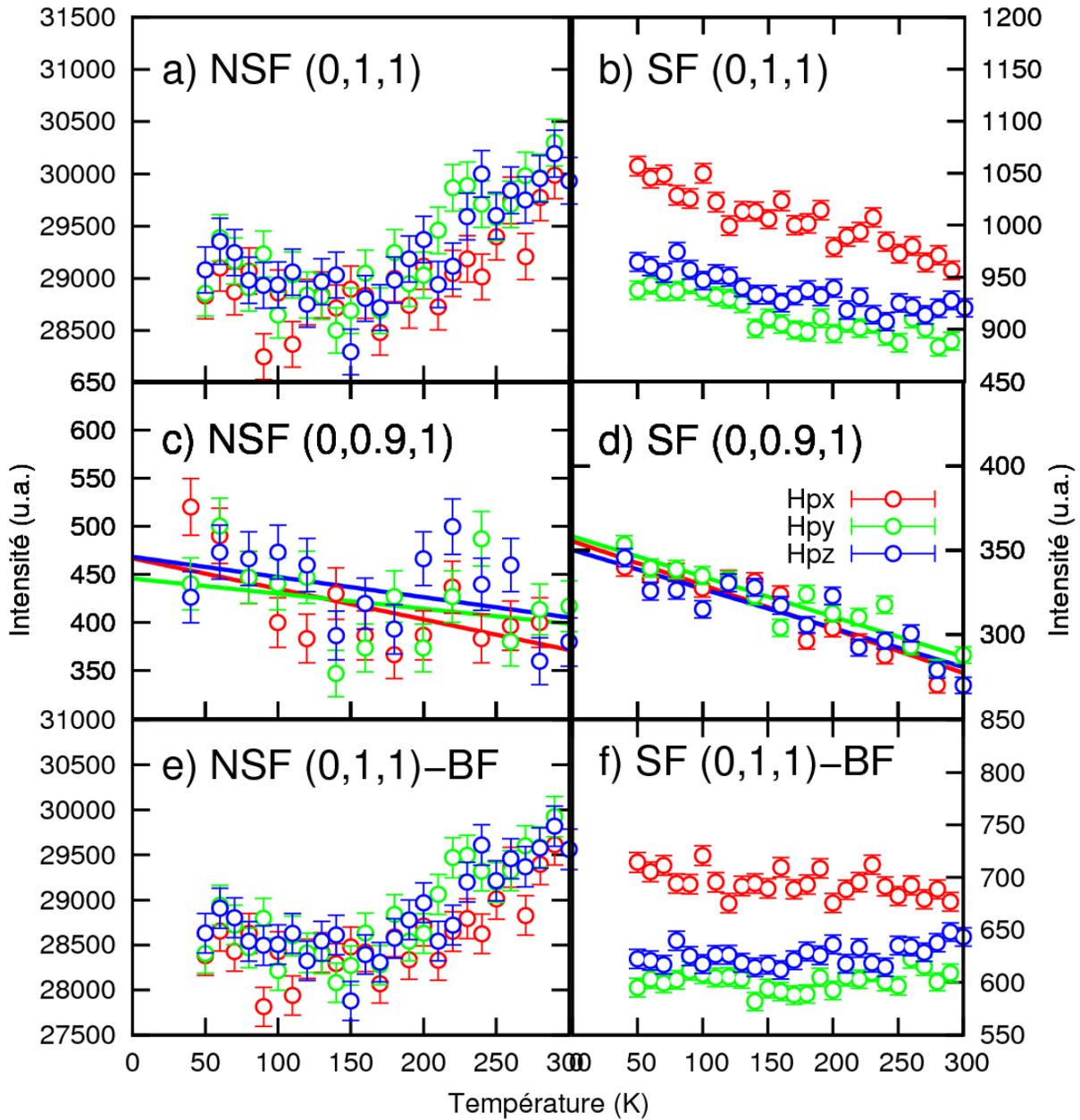


FIGURE 4.11 – Suivi en température de l'intensité *NSF* **a. c. et e.** et *SF* **b. d. et f.** pour le pic de Bragg (0, 1, 1) **a-b**, le bruit de fond mesuré en (0, 0.9, 1) **c-d** ainsi que la différence entre le signal mesuré en (0, 1, 1) et le bruit de fond en (0, 0.1, 1) dans le composé  $YBa_2(Cu_{0.98}Zn_{0.02})_3O_{6.6}$  **e-f** pour les trois configurations de polarisations.

ainsi que l'intensité sur le pic de Bragg  $(0, 1, 1)$  dans les canaux  $SF$  et  $NSF$  comme le montre la **Fig. 4.11a-d**. L'intensité corrigée du bruit de fond est représentée **Fig. 4.11e-f**.

Nous affinons le bruit de fond par une droite que nous soustrayons à l'intensité  $SF$  et  $NSF$ . La différence entre l'intensité  $SF$  et l'intensité  $NSF$  (alors toutes deux corrigées du bruit de fond) divisée par le rapport de flipping à haute température  $R(295K)$  (32 pour la configuration  $Hpx$ , 33 pour  $Hpy$  et 34 pour  $Hpz$ ) représente alors l'intensité magnétique corrigée de toute fuite de polarisation ainsi que du bruit de fond. Ceci est légitime et équivalent à diviser la  $R(T)$  puisque nous avons constaté que le rapport de flipping est constant en température sur la réflexion de Bragg de référence  $(0, 2, 1)$ . Cette double différence est représentée sur la **Fig. 4.12b**. Nous observons dans chacun des trois canaux une augmentation de l'intensité en dessous d'une température autour de 260K en accord avec la température  $T^*$  mesurée par résistivité [98] et la température d'ordre magnétique déterminée dans le composé pur dans la référence [137].

**Analyse de polarisation sur la raie  $(0, 1, 1)$ .** Les mesures en fonction de la température pour les trois configurations de polarisation sont reportées **Fig. 4.12**. On vérifie la règle de somme :

$$I_{M\ Hpx}(T) = I_{M\ Hpy}(T) + I_{M\ Hpz}(T)$$

issue de l'équation 2.28 page 70. On trouve à basse température par extrapolation à  $T=0K$  (nous verrons comment plus en détail dans le paragraphe sur la mise en unités absolues)  $I_{M\ Hpx}=0.8\pm 0.1$  mbarns,  $I_{M\ Hpy}=0.4\pm 0.1$  mbarns et  $I_{M\ Hpz}=0.25\pm 0.1$  mbarns. De ces mesures on peut déduire l'angle que fait le moment ordonné avec le plan  $CuO_2$ . Nous sommes dans la même configuration géométrique que dans le cas du composé pur  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ . En utilisant le schéma 4.8 page 112 et le **Tab. 4.1** page 112, on trouve un angle  $\theta=45\pm 10$  degrés en accord avec l'angle trouvé dans le composé pur [137].

**Autres réflexions de Bragg.** Pour la raie  $(0, 1, 0)$  nous avons mesuré l'intensité du bruit de fond en  $(0, 0.9, 0)$  uniquement dans la polarisation  $Hpx$ . En effet, le bruit de fond étant identique dans les trois directions de polarisation pour la raie  $(0, 1, 1)$  (figure 4.11c-d.), on peut raisonnablement considérer qu'il en est de même pour la raie  $(0, 1, 0)$ . Nous avons donc soustrait ce même bruit de fond au suivi en température pour les trois directions de polarisation. D'après la règle de somme vérifiée en  $(0, 1, 1)$ , le signal est d'origine magnétique et l'on a pour toutes les raies  $I_{M\ Hpy}(T)+I_{M\ Hpz}(T)=I_{M\ Hpx}(T)$ . Etant donné la taille de l'échantillon, la statistique obtenue avec un comptage d'une demi-heure par point dans chacun des canaux est trop faible pour définir un signal ainsi

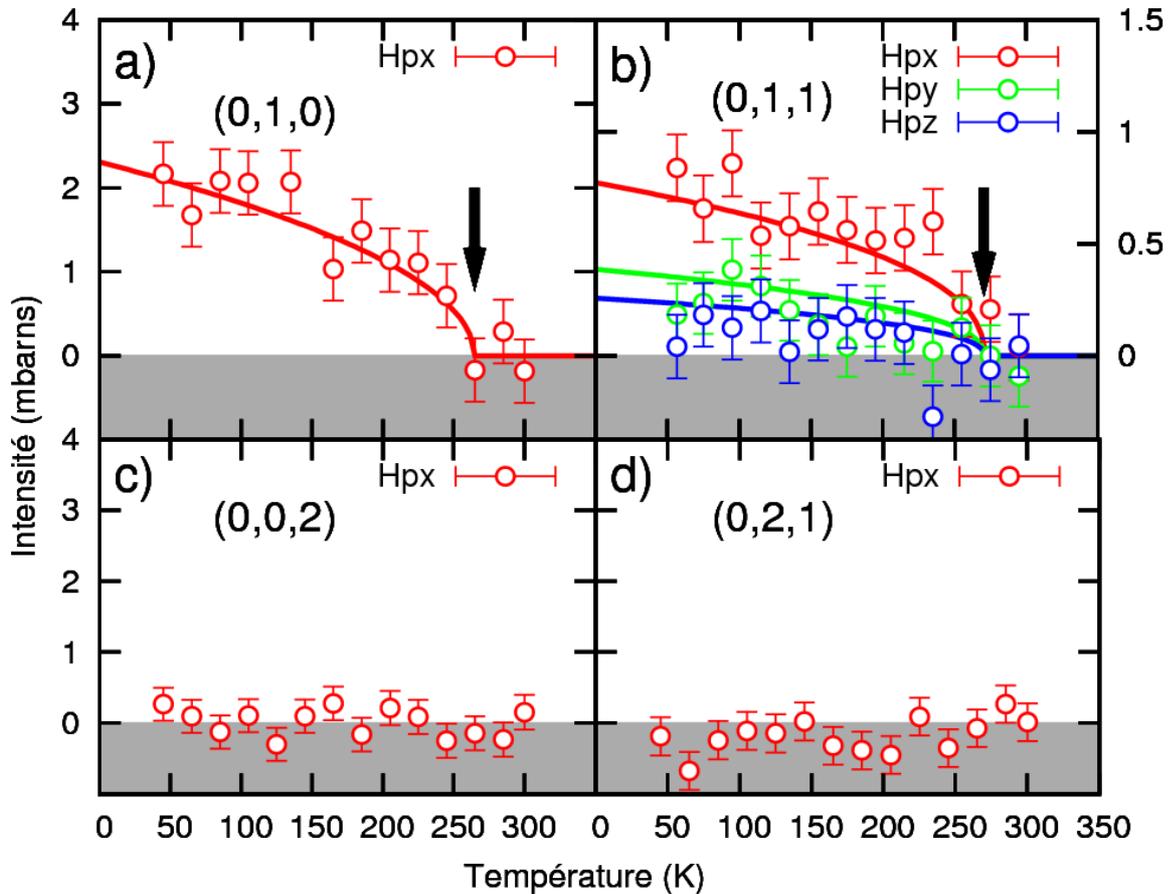


FIGURE 4.12 – Suivi en température de l'intensité  $SF$  pour différents Bragg dans  $YBa_2(Cu_{0.98}Zn_{0.02})_3O_{6.6}$ . Sur les raies  $(0, 1, 0)$  et  $(0, 1, 1)$  on observe l'apparition d'un signal en dessous de  $T_{mag} \approx 260K$ , comme dans le cas du composé pur. Ce signal est absent des raies  $(0, 0, 2)$  et  $(0, 2, 1)$  comme le laisse supposer un éventuel facteur de structure et de forme associé aux boucles de courants. L'analyse de polarisation sur la  $(0, 1, 1)$  ne laisse aucun doute sur la nature magnétique du signal. L'intensité est toutefois réduite par rapport au composé pur. La comparaison quantitative est faite dans le **Tab. 4.2**.

que son intensité et à fortiori une température de transition. Afin d'améliorer la statistique sur cette raie nous avons sommé l'intensité mesurée dans les trois configurations de polarisation. Cela donne donc deux fois l'intensité magnétique que l'on devrait mesurer uniquement dans le canal  $Hpx$  d'après la règle de somme évoquée ci-dessus. Lorsque l'on reporte ainsi l'intensité magnétique **Fig. 4.12a**, cela confirme que l'ordre se développe bien en dessous d'une température de l'ordre de 260K identique à celle mesurée sur la raie  $(0, 1, 0)$  et en accord avec la température  $T^*$  mesurée par résistivité dans le com-

posé pur (non dopé au Zn) [98]. Enfin, pour vérifier le facteur de structure particulier observé dans le composé pur, nous nous sommes intéressés à la raie  $(0, 0, 2)$ . Le bruit de fond pour cette raie est déterminée à l'aide du suivi en température aux vecteurs d'onde  $(0, 0, 1.8)$  et  $(0, 0, 2.2)$ . Comme on peut le voir sur la **Fig. 4.12c.**, aucun signal n'a pu être mis en évidence. Aucune évolution de l'intensité magnétique en température n'est visible à l'incertitude statistique près, qui est ici de l'ordre de 0.1 mbarns. Une dernière raie a été étudiée afin de confirmer le même facteur de structure et de forme que pour le composé pur : il s'agit de la raie  $(0, 2, 1)$ . Le bruit de fond est déduit des mesures en température aux vecteurs d'onde  $(0, 1.9, 1)$  et  $(0, 2.1, 1)$ . Le résultat après mise en unités absolues est présenté **Fig. 4.12d.** Pour ce vecteur d'onde, aucun signal n'est appréciable aux incertitudes statistiques près de l'ordre de 0.1 mbarns. Ceci confirme l'idée d'un facteur de forme décroissant rapidement en  $Q$ , suggérant un objet magnétique étendu dans l'espace réel.

**Mise en unités absolues** Pour la mise en unités absolues nous prenons comme référence la raie nucléaire  $(0, 0, 4)$  dont la section efficace nucléaire est estimée à 7 barns. Nous utilisons toujours cette raie comme référence afin de pouvoir comparer quantitativement les résultats des différentes compositions de cette famille. Ainsi la même référence a été utilisée dans l'article de Fauqué et al. [67]. On déduit alors simplement la section efficace pour l'intensité magnétique :  $0.9 \pm 0.2$  mbarns pour la raie  $(0, 1, 1)$  et  $2 \pm 0.8$  mbarns pour la raie  $(0, 1, 0)$ . La limite supérieure pour la raie  $(0, 0, 2)$  est donnée par les barres d'erreur d'origine statistique, qui sont de l'ordre de 0.1 mbarns. La comparaison des intensités entre le composé pur et le composé dopé à 2% de Zn est reportée dans le **Tab. 4.2.** Celles-ci sont déterminées par une extrapolation des données à  $T=0K$  par la fonction énoncé page 110 équation 4.2.

**Température de transition.** Afin de déterminer plus précisément la température de transition, nous avons ajusté l'évolution en température obtenue pour les raies  $((0, 1, 0))$  et  $((0, 1, 1))$  par la fonction donnée dans l'équation 4.2 avec  $a$  et  $b$  nuls (bruit de fond constant et nul). On obtient alors une température critique moyenne pour ces deux raies de  $265 \pm 20K$ , ainsi qu'un exposant critique  $\beta=0.23 \pm 0.06$ . Ces résultats sont compatibles avec les résultats trouvés dans le composé pur [137].

### 4.3.3 Discussion

Nous avons donc mis en évidence la présence de l'ordre magnétique dans le composé  $YBa_2(Cu_{0.98}Zn_{0.02})_3O_{6.6}$ . La substitution par le zinc n'affecte pas la température d'apparition de cet ordre puisqu'elle est comparable à la température  $T_{mag}$  du composé pur et donc au  $T^*$  mesuré par résistivité [98].

Vecteur d'onde Q	$YBa_2Cu_3O_{6.6}$	$YBa_2(Cu_{0.98}Zn_{0.02})_3O_{6.6}$
(0,0,2)	$0 \pm 0.2$ mbarns	$0 \pm 0.1$ mbarns
(0,1,0)	$5.4 \pm 0.4$ mbarns	$2.3 \pm 0.2$ mbarns
(0,1,1)	$1.4 \pm 0.2$ mbarns	$0.8 \pm 0.1$ mbarns

TABLE 4.2 – Intensités magnétiques mesurées dans le composé pur  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  étudié dans cette thèse et dopé en zinc  $YBa_2(Cu_{0.98}Zn_{0.02})_3O_{6.6}$ .

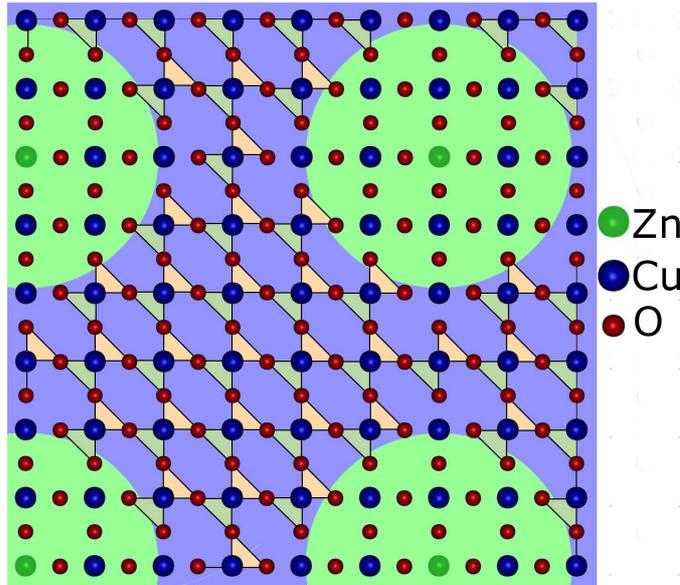


FIGURE 4.13 – Schéma représentant les zones où subsiste l'ordre magnétique associé à la phase de pseudo-gap (bleue), et les zones où cet ordre est détruit par les impuretés de zinc (vert). Ces impuretés de zinc ont leur couche 3d pleine ( $3d^{10}$ ) et sont donc non magnétique ( $S=0$ ), contrastant avec le site du cuivre en configuration  $3d^9$  possédant un spin  $S=1/2$ . Pour ce schéma, il y a 1 atome de zinc pour 35 atomes de cuivre, correspondant à une substitution d'environ 3% de Zn dans les plans  $CuO_2$ .

**Interprétation dans un modèle de "gruyère".** On peut en déduire que l'ordre n'est détruit que localement autour des sites de zinc, ce qui explique à la fois la diminution de l'intensité par rapport au composé pur et le fait que le zinc n'affecte pas  $T^*$ . On peut comparer les intensités afin de déterminer le nombre de cellules  $CuO_2$  affectées autour de chaque zinc (**Tab. 4.2**). Ce rapport d'intensité est  $I_M^{z=0.02}/I_M^{z=0} = 0.50 \pm 0.13$ . On peut supposer que les moments ordonnés ont la même amplitude que dans le composé pur, c'est-à-dire que la chute d'intensité n'est due qu'à la destruction locale de l'ordre autour des sites de Zn, i.e. uniquement à la réduction du nombre de moments ordonnés : c'est le modèle dit de gruyère [8]. Cet argument vient du fait qu'en champ moyen la température de transition  $T_{mag}$  est une fonction du moment ordonné. Cela im-

plique qu'un changement de l'amplitude du moment induit un changement de  $T_{mag}$ , ce qui n'est pas vérifié expérimentalement ici. On évalue le nombre de moments ordonnés à  $70 \pm 10\%$  du nombre de moments dans le composé pur en considérant que l'intensité est proportionnelle au carré des moments. Dans un modèle de dilution magnétique [79] par des impuretés non magnétiques, on peut écrire :

$$M^z = M^{z=0}(1 - \alpha z) \quad (4.3)$$

avec  $\alpha$  le coefficient d'efficacité. On sait aussi que le dopage en zinc ne se fait que dans les plans  $CuO_2$  pour cette valeur de  $z$ . On n'observe en effet la présence de Zn dans les chaînes uniquement au dessus de 4% [8]. Le taux de zinc par site de cuivre dans les plans est donc  $\frac{3}{2}z$  soit 3%. On peut calculer alors la distance moyenne entre deux atomes de Zn qui est d'environ 6 mailles élémentaires. Cela permet de déterminer le coefficient d'efficacité pour  $z=0.03$  :  $\alpha=10 \pm 4$ . Chaque impureté de zinc détruit donc autour d'elle l'ordre magnétique à  $Q = 0$  dans un rayon de  $2a$ , ce qui correspond à une surface d'environ 10 mailles élémentaires. Ce nombre est compatible avec les mesures de RMN qui évaluent l'effet du zinc sur une quinzaine de sites, c'est-à-dire jusqu'au troisième voisin [8]. Le schéma 4.13 présente l'effet du Zn sur l'ordre magnétique dans l'espace réel pour un échantillon substitué à  $z=2\%$  par du Zn ( $YBa_2(Cu_{0.98}Zn_{0.02})_3O_{6.6}$ ). On remarque que le zinc détruit l'ordre magnétique autour de lui dans un rayon d'un peu plus de  $2a$  que l'on peut comparer à la **Fig. 22** de la référence [8]. Ce modèle est également en accord avec les mesures de RMN [101] reportant une exclusion des porteurs de charges des îlots où les moments AF sont très forts, à l'instar des boucles de courants (les charges sont localisées loin des sites de Zn).

#### **Autre scénario avec réduction effective de l'amplitude du moment local.**

Dans le cas où l'on considère que l'ordre magnétique n'est pas détruit autour de zinc, il faut supposer une réduction de l'amplitude du moment ordonné. On a vu que le rapport d'intensité entre le composé pur et le composé dopé à 2% est  $I_M^{z=0.02}/I_M^{z=0} = 0.50 \pm 0.13$ . En considérant qu'en champ moyen la température de transition est affectée par cette réduction du moment, comme la racine de celui-ci, on obtient alors une réduction de la température de transition de  $0.43 \pm 0.13\%$ . La température de transition pour le composé dopé à 2% de Zn devrait donc se trouver entre 70 et 130K, ce qui est bien au-delà des barres d'erreurs sur la détermination de  $T_{mag}$ . Cette hypothèse ne semble donc pas plausible si le rapport entre l'amplitude du moment magnétique ordonné est la température de transition est celle d'une théorie de champ moyen, c'est-à-dire quadratique. Nous discuterons de cela dans le chapitre 7 à la lumière de l'ensemble des résultats.

## 4.4 Etude du composé $YBa_2Cu_3O_{6.45}$

### 4.4.1 Présentation de l'échantillon

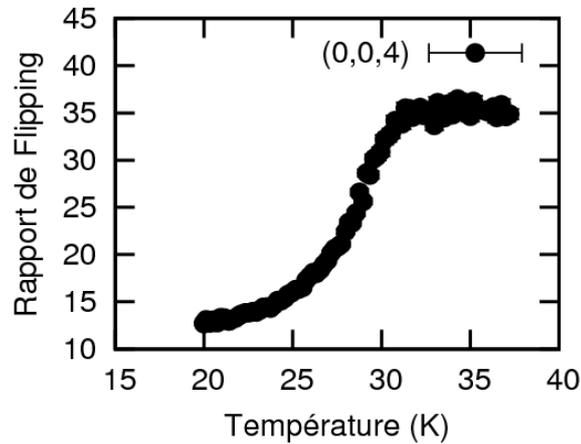


FIGURE 4.14 – Mesure de la température critique par dépolarisation de neutrons sur la raie  $(0, 0, 4)$ . On observe une transition correspondant à  $T_C$  autour de 30K. La technique de mesure de la température critique par dépolarisation de neutron est décrite page 105.

L'étude de Fauqué et al. s'est arrêtée dans le régime sous-dopé à une concentration en trous supérieure à 9% correspondant au composé  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ . Il est intéressant d'observer l'évolution de cet ordre magnétique lorsque l'on se rapproche de l'ordre AF. Nous avons pour cela étudié le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.45}$  démaclé de  $T_c=31K$  correspondant à un dopage de 8%. Cet échantillon est constitué d'une centaine de petits monocristaux co-alignés pour une masse totale d'environ 2g. Dans ce même échantillon, il a été reporté que les fluctuations incommensurables autour du vecteur d'onde AF deviennent spontanément unidimensionnelles en dessous de 150K [91]. Cela suggère la brisure de la symétrie de rotation d'ordre quatre. Par analogie avec les cristaux liquides, on parle de liquide électronique nématique, coexistant avec la phase supraconductrice. La température à laquelle cette anisotropie apparaît est notée  $T_{ELC}$ . A plus basse température, on observe un gel de ces fluctuations par diffusion inélastique de neutrons. En d'autres termes, en abaissant la température, le poids spectral est transféré vers les basses énergies et devient quasi-statique à l'échelle des neutrons [91]. On parle alors d'onde de densité de spin (Spin Density Wave en anglais) et on note la température d'ordre quasi-statique  $T_{SDW}$ , autour de 30K pour cet échantillon. Cependant, on parle d'ordre quasi-statique, car à l'échelle de temps des muons, on n'observe un gel des fluctuations uniquement que lorsque la température tend vers zéro. L'interprétation de ces fluctuations peut se faire dans le cadre de différents modèles tels celui des stripes [110] ou d'un modèle spiral

[114]. De plus, l'application d'un champ (15T) dans ce composé augmente l'intensité cet ordre quasi-statique. La température d'apparition augmente et le spectre des excitations magnétiques s'en trouve modifié[82]. Nous avons mesuré la température de transition supraconductrice par dépolarisation de neutrons, reporté **Fig. 4.14**.

#### 4.4.2 Résultats

**Conditions expérimentales.** Les résultats que nous allons présenter dans cette partie ont été obtenus dans les mêmes conditions de mesure que pour l'échantillon  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  à savoir un filtre avant l'analyseur et surtout une seule lame de l'analyseur : la lame centrale, les quatre autres étant cachées par du Cadmium.

La raie  $(0, 2, 0)$  nous a servi de référence pour l'évolution en température du rapport de flipping en l'absence de signal magnétique. Cette référence est représentée sur la **Fig. 4.15a**. En effet dans les études précédentes, aucun signal n'a pu être mis en évidence sur cette réflexion de Bragg, pour laquelle on peut raisonnablement penser que le facteur de forme magnétique atténue le signal très fortement. Sur la même figure, nous reportons l'évolution en température du rapport de flipping des raies  $(0, 1, 0)$  et  $(0, 1, 1)$ . Nous observons la diminution du rapport de flipping pour ces deux raies à basse température. Cette baisse de rapport de flipping peut s'interpréter comme l'apparition d'un ordre magnétique qui dépolarise le faisceau. Il semble donc que l'ordre magnétique observé dans les échantillons à plus grand dopage est présent dans pour cette concentration de 8%.

**Température de transition et exposant critique.** Afin de déterminer la température de transition magnétique, on trace l'intensité magnétique en prenant l'intensité  $SF$  dans le canal  $Hpx$  à laquelle on soustrait l'intensité  $NSF$  divisée par le rapport de flipping de la raie  $(0, 2, 0)$ . Le résultat est présenté **Fig. 4.15b-c**. L'ajustement de l'évolution en température de l'intensité magnétique de la raie  $(0, 1, 1)$  par la fonction  $I(T) = I_0 * (1 - \frac{T}{T_{mag}})^{2\beta}$  ( $\beta$  étant l'exposant critique associé au moment ordonné pour une transition de phase) donne une valeur de  $T_{mag} = 150 \pm 20K$ ,  $I_{(0,1,1)} = 0.43 \pm 0.05$  mbarns et  $\beta_{(0,1,1)} = 0.5 \pm 0.1$ . En imposant la valeur de  $T_{mag}$  obtenue pour la raie  $(0, 1, 1)$ , nous trouvons par la même méthode  $I_{(0,1,0)} = 2.2 \pm 0.2$  mbarns et  $\beta_{(0,1,0)} = 0.5 \pm 0.1$ . Les exposants critiques sont comparables entre eux et aux valeurs trouvées pour les autres concentrations étudiées dans cette thèse. Nous avons décrit ci-dessus la méthode de détermination de  $T_{mag}$ . Etant donné la forme de l'évolution en température de l'intensité magnétique, on peut se poser la question sur la légitimité à définir ainsi la température  $T_{mag}$ . On peut remarquer que même pour la concentration  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ , l'évolution en température devient petit à petit linéaire (cf **Fig. 3.7c**). Néanmoins, la température à laquelle on observe l'apparition de cet ordre est bien inférieure à celle attendue. En effet, la tendance

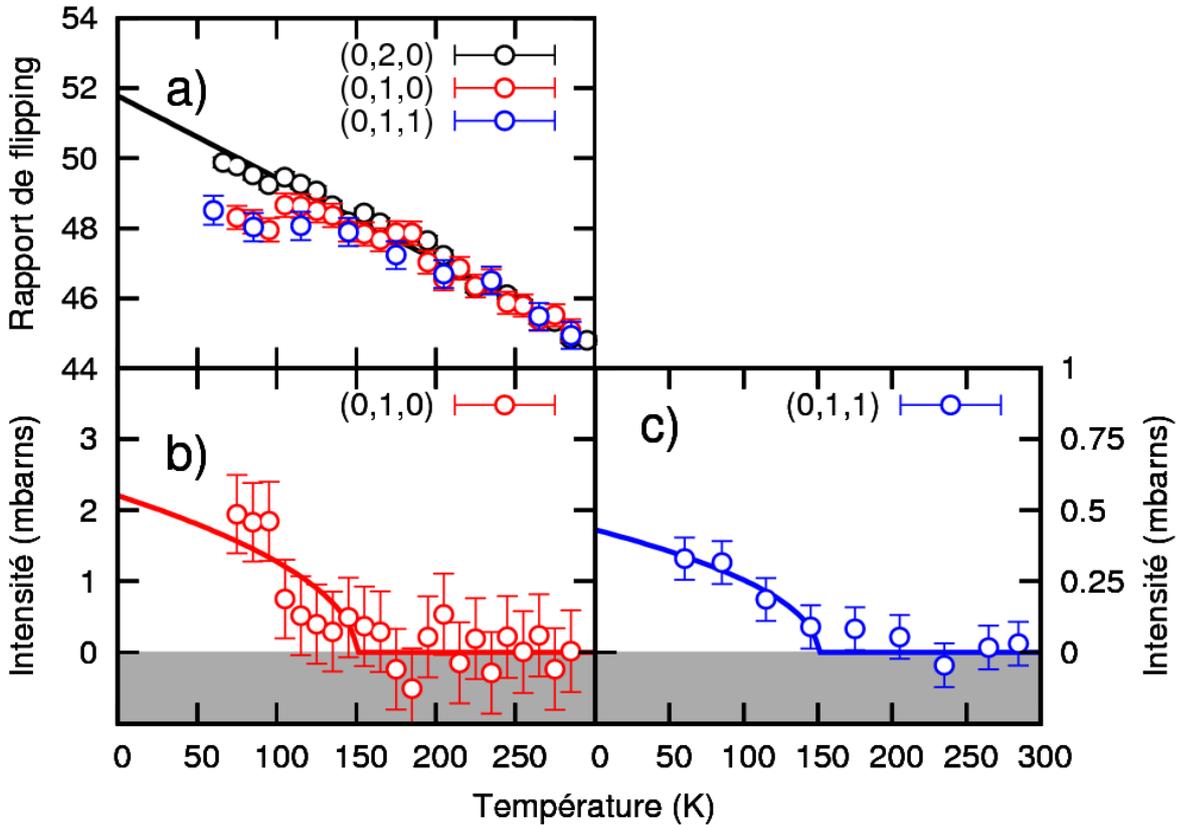


FIGURE 4.15 – **a.** : Evolution en température de rapport de flipping mesuré sur la raie  $(0, 2, 0)$  où aucun signal magnétique n'a pu être mis en évidence dans les précédentes études. Cette évolution sert de référence pour extraire la contribution magnétique sur les réflexions de Bragg. Sur la même figure sont reportées les évolutions en température des rapports de flipping des raies  $(0, 1, 0)$  (en rouge) et  $(0, 1, 1)$  (en bleu). On note une diminution de celui-ci en dessous de 150K par rapport à la référence  $(0, 2, 0)$ . **b.** et **c.** : Evolution en température de l'intensité magnétique sur la raie  $(0, 1, 0)$  (**b**) et  $(0, 1, 1)$  (**c**). La ligne rouge ainsi que la ligne bleue sont des ajustements de la fonction  $I(T) = I_0 * (1 - \frac{T}{T_{mag}})^{2\beta}$  ( $\beta$  étant l'exposant critique associé au moment ordonné pour une transition de phase).  $T_{mag}$  est déterminé pour la raie  $(0, 1, 1)$  à  $150 \pm 20K$ , et l'on impose cette valeur pour la raie  $(0, 1, 0)$ . On trouve alors  $I_{(0,1,0)} = 2.2 \pm 0.2$  mbarns,  $I_{(0,1,1)} = 0.43 \pm 0.05$  mbarns,  $2\beta_{(0,1,0)} = 0.5 \pm 0.1$  et  $2\beta_{(0,1,1)} = 0.5 \pm 0.1$ . L'analyse consiste à prendre l'intensité dans le canal  $SF$  en configuration  $Hpx$  à laquelle on soustrait l'intensité  $NSF$  divisée par le rapport de flipping  $R(T)$  de la raie  $(0, 2, 0)$ .

de  $T_{mag}$  est d'augmenter en diminuant le dopage. On peut alors se poser la question :

quelle est la valeur de l'intensité magnétique comparée à celle du composé dopé à 9% ? Pour cela nous allons mettre en unités absolues l'intensité magnétique mise en évidence.

**Mise en unités absolues de l'intensité magnétique.** On obtient pour un moniteur type de  $M=10\ 000$ , un comptage de l'ordre de 15 coups pour l'intensité magnétique de la raie  $(0, 1, 1)$  et 80 coups pour celle de la raie  $(0, 1, 0)$ . Sachant qu'au même moniteur la raie  $(0, 0, 4)$  fait 322 320 coups, et que sa section efficace est de l'ordre de 7 barns, on en déduit facilement la section efficace magnétique pour chacune des raies. On trouve alors l'évolution en température représentée **Fig. 4.15b-c**. Alors que l'intensité du moment ordonné augmentait en diminuant le dopage dans l'étude de Fauqué et al. [67], on observe ici une forte réduction de celle-ci. Un comparatif est fait avec le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.50}$  de la référence [67] et  $YBa_2Cu_3O_{6.60}$  étudié dans cette thèse dans le **Tab. 4.3**.

Vecteur d'onde Q	$YBa_2Cu_3O_{6.60}$	$YBa_2Cu_3O_{6.50}$	$YBa_2Cu_3O_{6.45}$
$(0,1,0)$	$5.4 \pm 0.4$ mbarns	$9.0 \pm 1.8$ mbarns	$1.7 \pm 0.2$ mbarns
$(0,1,1)$	$1.4 \pm 0.2$ mbarns	$2.9 \pm 0.3$ mbarns	$0.3 \pm 0.2$ mbarns

TABLE 4.3 – Comparaison entre les intensités magnétiques mesurées dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.50}$  (d'après [67]),  $YBa_2Cu_3O_{6.60}$  et  $YBa_2Cu_3O_{6.45}$  étudiés dans cette thèse pour différents pics de Bragg.

### 4.4.3 Discussion

En diminuant le dopage, s'approchant ainsi de la phase isolante AF, on observe une atténuation de l'ordre AF à  $Q=0$ . Il semblerait donc que la proximité de la phase AF, et donc des corrélations antiferromagnétiques associées, soit défavorable à l'ordre magnétique observé. En effet, on remarque une diminution de l'intensité d'un facteur  $6 \pm 2$  ce qui implique une diminution de l'intensité du moment ordonné d'un facteur  $2.5 \pm 0.5$ . Deux scénarios peuvent alors expliquer ce résultat : soit le nombre de moments ordonnés a diminué, à l'instar du composé  $YBa_2(Cu_{0.98}Zn_{0.02})_3O_{6.6}$  (modèle de type gruyère), soit c'est l'intensité de chacun des moments qui a diminué. De plus on observe une diminution de la température de transition  $T_{mag}$ . En effet, pour  $YBa_2Cu_3O_{6.50}$ , elle est de  $300 \pm 10$  K, et n'est que de  $150 \pm 20$  K ici. Dans une approche de champ moyen, la température de transition, ici  $T_{mag}$  est proportionnelle au moment au carré. Lorsque l'on trace  $T_{mag}$  en fonction du moment mesuré dans  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , ainsi qu'un ajustement par une loi quadratique, on observe un désaccord pour les composés  $YBa_2Cu_3O_{6.75}$  et  $YBa_2Cu_3O_{6.45}$ , là où les moments sont les plus faibles (cf **Fig. 4.16**). Deux interprétations sont alors possibles : l'approche de champ moyen ne fonctionne pas, ou alors l'ordre n'est pas à longue portée pour ces concentrations, et l'intensité doit être intégrée sur

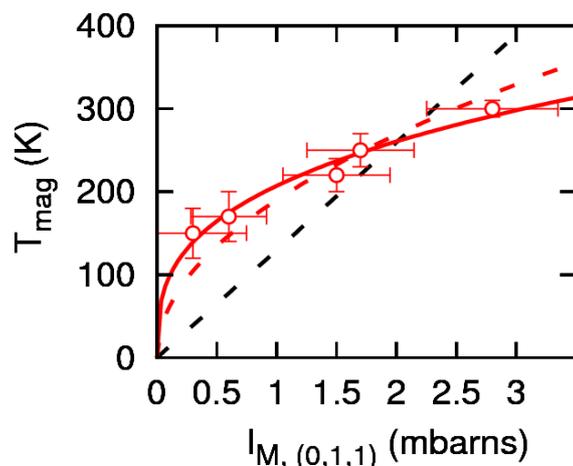


FIGURE 4.16 – Température de transition de l'ordre magnétique  $T_{mag}$  en fonction de l'intensité magnétique, c'est-à-dire du moment magnétique ordonné au carré. En champ moyen, les données devraient obéir à une loi linéaire  $T_{mag} \propto I_M \propto M_{0,1,1}^2$ . La ligne discontinue noire est une fonction de ce type ajustée aux données de [67] et de cette thèse. On observe pour les petites valeurs de  $M_{0,1,1}$  un net écart à la loi quadratique. Un ajustement par une fonction racine carrée donne un meilleur accord :  $T_{mag} \propto \sqrt{I_M} \propto M_{0,1,1}$  (ligne discontinue rouge). Lorsque l'on ajuste avec un exposant variable, on trouve un meilleur accord pour  $T_{mag} \propto I_M^{0.33} \propto M_{0,1,1}^{0.66}$ .

plus qu'un point dans l'espace réciproque. Il faudrait donc poursuivre les mesures sur ce composé et mesurer les longueurs de corrélations, c'est-à-dire la largeur en  $Q$  du signal. Lorsque l'on essaye d'ajuster les données avec une loi en racine du type  $T_{mag} \propto \sqrt{I_M}$ , on trouve un meilleur accord, indiquant que la température  $T_{mag}$  serait plutôt proportionnelle au moment  $M$ . Le meilleur accord est une fonction de type  $T_{mag} \propto I_M^{\lambda/2} \propto M_{0,1,1}^\lambda$  avec  $\lambda=0.66$ .

Nous reportons sur la **Fig. 4.17** l'ensemble des données recueillies dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Une première remarque est qu'il reproduit bien le diagramme de phases générique des cuprates représenté **Fig. 1.1** page 15. Lorsque l'on extrapole la ligne  $T_{mag}$  vers les plus forts dopages, on aboutit à un point critique quantique pour une valeur de dopage de 19%, compatible avec les valeurs données par les mesures thermodynamiques [177, 178]. Dans le régime faiblement sous-dopé, proche de la phase isolante AF, on observe une chute brutale de  $T_{mag}$  proche de la phase AF à  $Q = 0$  : non seulement la température de transition  $T_{mag}$  diminue mais l'intensité du moment ordonné aussi. Ceci peut s'interpréter comme la destruction de l'ordre à longue portée par les corrélations AF. Dans ce cas l'intensité est répartie dans l'espace réciproque et notre protocole ex-

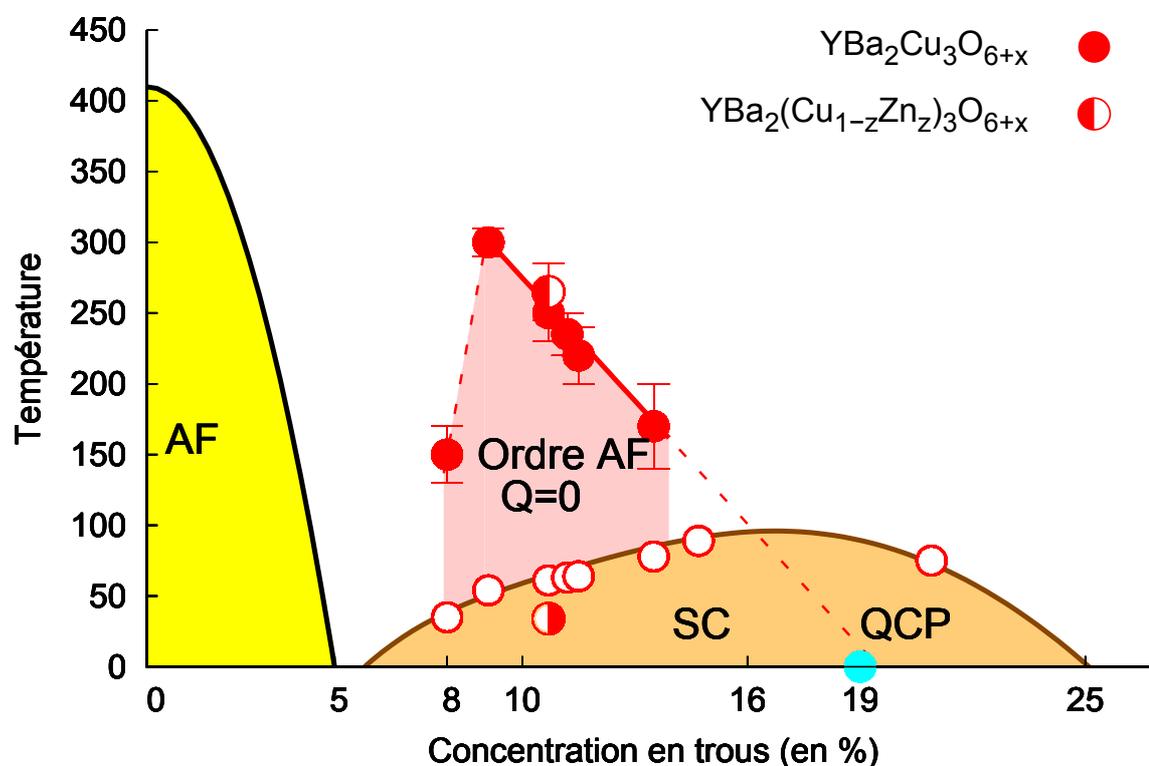


FIGURE 4.17 – Diagramme de phases de YBCO sur lequel figurent les température d'apparition de l'ordre AF à  $Q = 0$  observé pour le système  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  dans cette thèse et dans la référence [67]. Cette ligne reproduit la dépendance en dopage de la température d'ouverture de pseudo-gap  $T^*$  mesurée par résistivité [98]. L'extrapolation linéaire de cette ligne conduit à un point critique quantique (QCP) autour de 19% de trous en accord avec les mesures de thermodynamiques [177, 178]. Les cercles pleins correspondent à la température  $T_{mag}$  et les cercles vides à la température critique  $T_C$ . Les cercles à moitié pleins représentent la  $T_C$  ainsi que la température  $T_{mag}$  pour l'échantillon substitué en Zn étudié dans cette thèse.

périmental ne mesurant qu'un point de l'espace réciproque ne tient compte que d'une partie du signal. Cependant la réduction de la température  $T_{mag}$  suggère plutôt une réduction du moment ordonné. En effet, dans une théorie de champ moyen telle que celle proposée par C.M. Varma [189], la température de transition est une fonction du moment ordonné. En d'autres termes,  $T_{mag}$  suit l'évolution de l'amplitude du moment local ordonné. L'ordre resterait alors à longue portée mais est atténué par les fortes fluctuations AF à l'approche de la phase isolante. La croyance générale décrivant la température d'ouverture du pseudo-gap comme strictement croissante en diminuant le

dopage jusqu'à la phase isolante à dopage nul est donc remise en question ici.

Lorsque l'on compare les résultats obtenus dans les composés  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ ,  $YBa_2Cu_3O_{6.45}$  et  $YBa_2(Cu_{0.98}Zn_{0.02})_3O_{6.6}$  on peut déduire une différence de comportement de l'ordre AF à  $Q = 0$  lorsque l'on change le dopage ou que l'on introduit du désordre. En effet, l'introduction du désordre (Zn) dans le composé pur  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  abaisse la  $T_C$  à une valeur semblable au composé  $YBa_2Cu_3O_{6.45}$ . Cependant, l'effet sur la phase magnétique observée est bien différente : alors que le désordre n'affecte pas l'ordre orbital si ce n'est le confinement dans les zones sans Zn, la modification du dopage réduit considérablement à la fois la température d'apparition de l'ordre ainsi que l'intensité du moment ordonné. Nous avons interprété ces résultats en utilisant un modèle de guyrère, où l'ordre est détruit localement autour des sites du Zn. Partant de cette image, il est alors possible en introduisant plus d'impuretés magnétiques de détruire la phase de pseudo-gap. A partir de 4% de Zn, l'ordre a quasiment disparu dans une image du type de celle présentée **Fig. 4.13**, les zones vertes autour du site s'étendant au point de se toucher. Cette idée va à l'encontre de l'interprétation des mesures de RMN qui suggèrent que la phase de pseudo-gap est robuste aux impuretés magnétiques. Si le pseudo-gap est un effet local, alors la RMN continuera de voir l'ouverture du pseudo-gap tant que quelques domaines subsistent. En effet la RMN étant une sonde locale, il n'est pas nécessaire que l'ordre associé aux boucles de courant ait une longueur de corrélation très grande. Mais la diminution de la densité d'état vue par la diminution du Knight Shift devrait être amortie. Cette piste de réflexion sera approfondie dans le chapitre 7.

# Chapitre 5

## Etude de la phase de pseudogap de la famille $HgBa_2CuO_{4+x}$

Les récents progrès en synthèse des matériaux ont permis d'obtenir des monocristaux de  $HgBa_2CuO_{4+x}$  utilisables pour la diffraction de neutrons [23, 127]. En collaboration avec Y. Li et M. Greven de l'Université de Stanford, nous avons pu rechercher la présence de l'ordre AF à  $Q = 0$  dans cette famille de cuprates. L'intérêt de montrer l'existence du même type d'ordre dans ce composé est de prouver l'universalité de celui-ci dans les cuprates, et qu'il n'est donc pas spécifique à  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

### 5.1 Présentation de la famille $HgBa_2CuO_{4+x}$

#### 5.1.1 Généralités

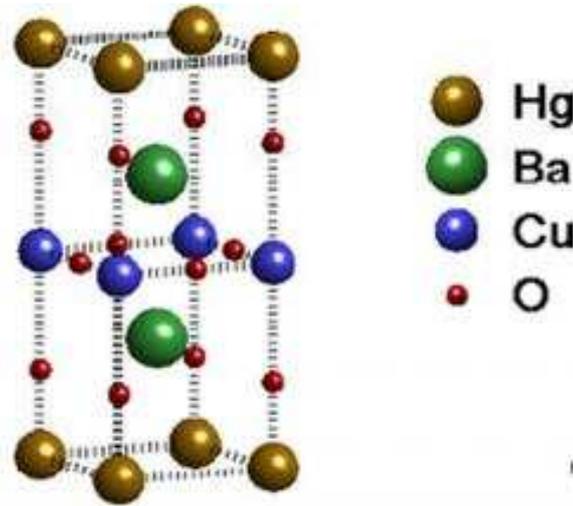
La maille cristalline de  $HgBa_2CuO_{4+x}$  se distingue d' $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  par plusieurs points :

- il ne possède qu'un seul plan  $CuO_2$  par maille élémentaire
- il est parfaitement tétragonal
- il ne possède pas de chaînes  $Cu - O$
- les oxygènes et les cuivres des plans  $CuO_2$  sont dans le même plan (pas de dimpling)
- les réservoirs de charges sont éloignés des plans  $CuO_2$

Les paramètres de mailles sont  $a = b \approx 3.88\text{\AA}$  et  $c \approx 9.52\text{\AA}$ [5].

#### 5.1.2 Présentation des échantillons

Nous avons donc le système idéal pour prouver l'universalité de l'ordre magnétique dans la phase de pseudogap [23]. Nous avons étudié quatre concentrations différentes avec

FIGURE 5.1 – Structure cristalline de la maille de  $HgBa_2CuO_{4+x}$ .

des  $T_C = 79K$  (échantillon A  $m=150mg$ ),  $81K$  (échantillon B  $m=600mg$ ) et  $89K$  (échantillon C  $m=1.2g$ ). La quatrième concentration est obtenue par recuit de l'échantillon de  $T_C=81K$  (B) pour atteindre une  $T_C=61K$  dans le régime sous-dopé. Cet échantillon sera noté B' par la suite. On reporte la mesure par dépolarisation du faisceau de neutrons de la température critique (échantillon A, B et C) et par magnétométrie (SQUID) pour l'échantillon B' sur la **Fig. 5.2**.

## 5.2 Résultats de diffusion élastique de neutrons polarisés

**Etude de la réflexion de Bragg (1, 0, 1).** Nous avons commencé par étudier la raie (1, 0, 1) du fait de sa faible intensité nucléaire. Nous reportons **Fig. 5.3a**, l'évolution en température de l'intensité  $SF$  ainsi que l'intensité  $NSF$  divisée par le rapport de flipping à haute température (ici 95), le tout dans la configuration  $Hpx$ . On remarque un signal magnétique dans le canal  $SF$  qui se développe en dessous d'une température autour de 230K. L'évolution de l'intensité dans le canal  $NSF$ , linéaire en température, peut être attribuée au facteur de Debye-Waller. La mesure a été reproduite dans les échantillons A et C. Nous les avons mises en unités absolues après renormalisation sur le pic de Bragg nucléaire (1, 0, 1) comme dans le cas du composé  $YBa_2Cu_3O_{6.45}$ . Ces résultats sont reportés **Fig. 5.3b-d**. Alors qu'on observe une augmentation de l'intensité  $SF$  dans l'échantillon A ( $T_C=71K$ ) en dessous d'une température  $T_{mag} \approx 250K$  supérieure à celle de l'échantillon B ( $\approx 230K$ ), aucun signal n'émerge à basse température pour l'échantillon C, proche du dopage optimal (5.3d.). De la même manière que pour la

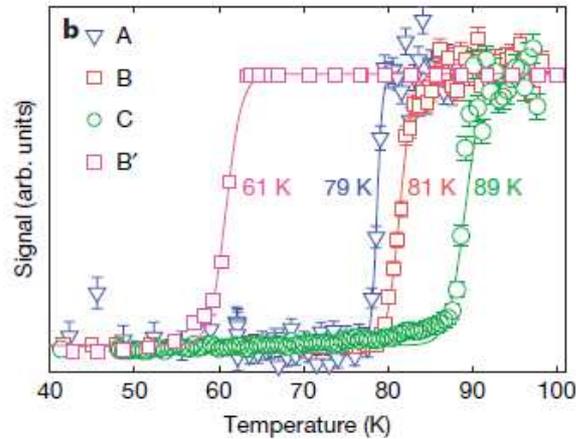


FIGURE 5.2 – Mesure de la température critique par dépolarisation de neutrons sur la raie  $(0, 0, 4)$  pour les échantillons A, B et C mentionnés dans le texte. Pour ces échantillons, l'axe des ordonnées indique le rapport de flipping. L'échantillon est refroidi sous un champ orienté suivant l'axe  $c$ . En dessous de  $T_C$ , on change la direction de polarisation en la tournant à 90 degrés afin de la mettre dans le plan  $(a, b)$ . Le faisceau est alors dépolarisé et le rapport de flipping est autour de 1. En réchauffant, le faisceau se repolarise au dessus de la température de transition supraconductrice. On observe alors un saut du rapport de flipping, ici à 79K pour l'échantillon A, 81K pour l'échantillon B et 89K pour l'échantillon C. L'échantillon B' a été mesuré par un SQUID et l'axe des ordonnées représente la susceptibilité magnétique. Le saut de susceptibilité indique une transition supraconductrice de 61K.

famille  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , cette température de transition magnétique peut être reliée à la température de pseudogap mesurée par résistivité. On superpose sur la **Fig. 5.4** l'intensité magnétique de la **Fig. 5.3b. et c.** ainsi que l'écart à la linéarité observé par des mesures de résistivité [127, 203]. Ce comportement identique en température pour les degrés de liberté de charge (sondés par les mesures de résistivité) et les degrés de libertés magnétiques (sondés par diffusion de neutrons) implique qu'ils sont liés au même phénomène : le pseudo-gap.

La même mesure que pour l'échantillon B a été faite pour le composé B'. Les résultats reportés sur la **Fig. 5.3e-f.** indiquent aussi une transition magnétique avec une température  $T_{mag} \approx 370K$  bien supérieure aux autres composés. De plus, lorsque l'on regarde l'intensité mise en unités absolues, on remarque une nette augmentation de la valeur du moment ordonné. On observe un facteur 6 entre l'intensité de l'échantillon B' par rapport à l'intensité de l'échantillon B. Cette tendance à l'augmentation du moment ordonné et de la température de transition en diminuant le dopage est comparable à celle observée dans la famille  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  (cf. **Fig. 4.16** et **4.17**). Cette intensité ma-

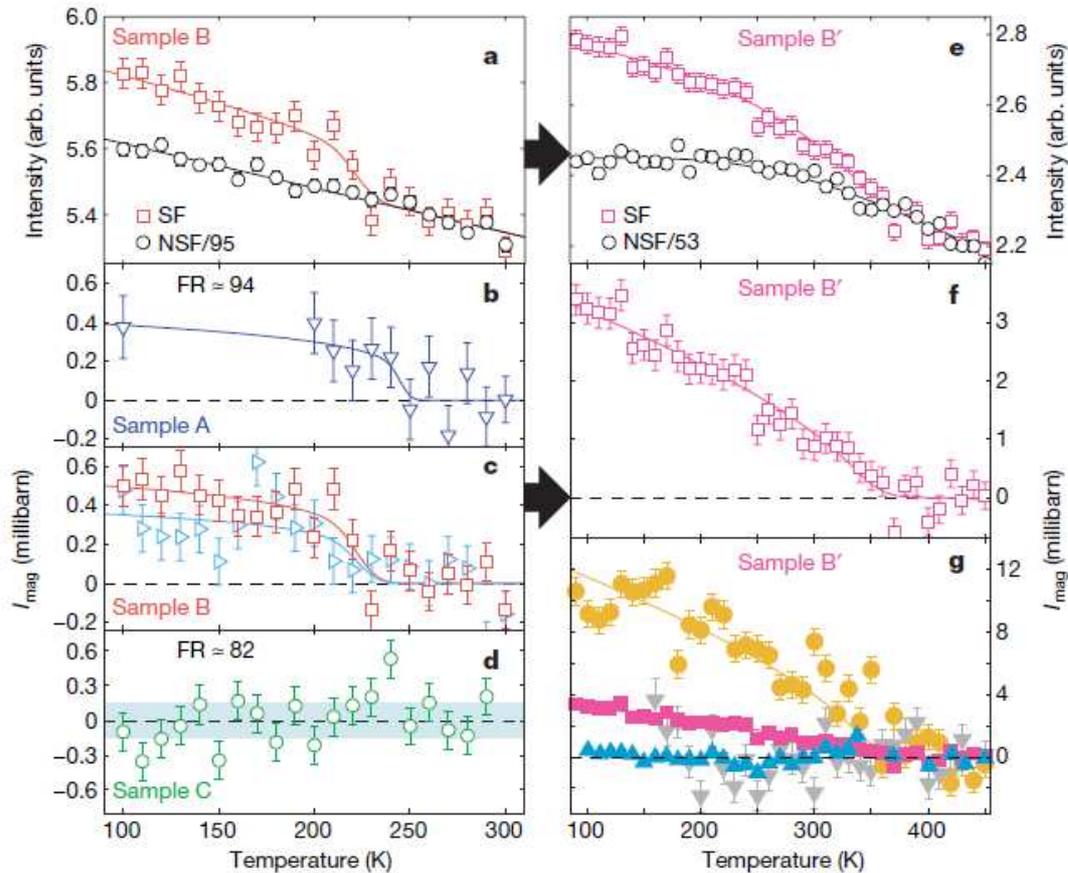


FIGURE 5.3 – **a.** Intensité  $SF$  et intensité  $NSF$  divisée par le rapport de flipping à haute température (ici 95) en fonction de la température pour l'échantillon B ( $T_C=81\text{K}$ ) sur la raie  $(1, 0, 1)$  en configuration  $Hpx$ . **b-d.** Intensité magnétique mesurée sur la raie  $(1, 0, 1)$  dans le canal  $SF$  après normalisation sur la raie nucléaire  $(1, 0, 1)$  dans la configuration de polarisation  $Hpx$  (et  $Hpy$  pour l'échantillon B **c**). L'intensité magnétique est déduite en soustrayant le bruit de fond à la mesure de l'intensité dans le canal  $SF$ . Ce bruit de fond est pris comme l'intensité  $NSF$  divisée par le rapport de flipping à haute température, supposé constant. **e.** Intensité dans le canal  $SF$  et dans le canal  $NSF$  divisée par le rapport de flipping à haute température (ici 95) en fonction de la température pour l'échantillon B' ( $T_C=61\text{K}$ ) sur la raie  $(1, 0, 1)$  en configuration  $Hpx$ . **f.** Intensité magnétique normalisée comme pour les **Fig. b-d** pour l'échantillon B' sur la raie  $(1, 0, 1)$ . **g** Intensité magnétique (normalisée comme pour les figures b-d.) dans la configuration  $Hpx$  dans l'échantillon B' mesurée pour différentes réflexions de Bragg :  $(1, 0, 0)$  (cercles jaunes),  $(1, 0, 1)$  (carrés roses),  $(2, 0, 1)$  (triangles bleus) et  $(1, 0, 2)$  (triangles gris).

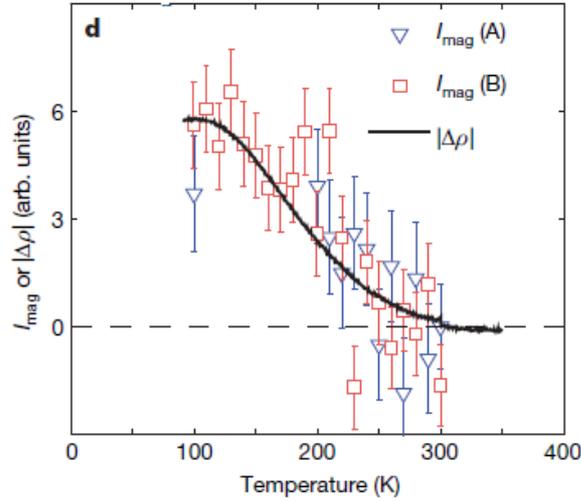


FIGURE 5.4 – Superposition de l’intensité magnétique observée par diffusion élastique de neutrons polarisés pour les échantillons A et B sur la raie  $(1, 0, 1)$  et de l’écart à la linéarité observé par mesure de la résistivité (méthode standard avec 4 points de mesures). On observe un lien entre la température de pseudo-gap mesurée par résistivité et la température d’apparition du nouvel ordre AF à  $Q = 0$  mesuré par diffusion de neutrons.

gnétique correspond à un moment ordonné de l’ordre de  $0.2\mu_B$ . Cet ordre de grandeur est identique à celui trouvé dans la famille  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Cette intensité magnétique diminue lorsqu’on augmente le dopage comme on peut le voir sur la **Fig. 5.3a-d**.

**Analyse de polarisation.** A l’instar de l’étude des composés de la famille  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , l’analyse de polarisation dans les 3 configurations peut s’avérer intéressante pour déterminer la direction du moment ordonné. Des difficultés liées à la petite taille des échantillons ne permettent pas d’obtenir un rapport de flipping constant et identique dans les 3 directions de polarisation. On reporte pour l’échantillon B l’évolution en température de l’intensité  $SF$  dans la configuration  $Hpy$  sur la **Fig. 5.3c**. L’intensité apparaît plus faible dans la configuration  $Hpy$  impliquant un moment dans le plan  $(a, b)$  non nul (on pourra se référer à la **Fig. 4.8** pour s’en convaincre). La statistique ne permet pas de conclure sur une valeur précise de l’angle entre le moment magnétique et l’axe  $c$ . On déduit uniquement que le moment n’est pas perpendiculaire aux plans  $CuO_2$  tout comme dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

**Autres réflexions de Bragg.** Sur la **Fig. 5.3g**, nous représentons l’intensité magnétique normalisée sur la réflexion de Bragg  $(1, 0, 1)$  dans le canal  $SF$  en configuration  $Hpx$  pour différentes réflexions de Bragg. On remarque une diminution de l’intensité

pour les grandes valeur de  $Q$ , cohérente avec la nature magnétique du signal. De plus, la rapidité avec laquelle l'intensité diminue suggère un facteur de forme décroissant rapidement associé à un objet magnétique étendu dans l'espace réel.

**Conclusion.** Nous avons reporté dans cette section la preuve que l'ordre AF à  $Q = 0$  est bien présent dans la famille de cuprate  $Hg1201$ . Celui-ci présente les même caractéristiques que celles de l'ordre observé dans  $YBCO$ , à savoir :

- le signal est magnétique, et respecte la symétrie par translation du réseau ( $Q = 0$ )
- aucun moment n'est présent en  $H = K = 0$ , impliquant plusieurs moment par maille élémentaire dont la somme est nulle (antiferromagnétisme)
- la température de transition de cette ordre décroît lorsque l'on augmente le dopage et l'ordre de grandeur est comparable au  $T^*$  mesuré par résistivité
- l'extrapolation de la ligne de transition  $T_{mag}(\text{dopage})$  atteint la température nulle pour un dopage de 19% où se formerait donc un point critique quantique comme le montre la **Fig. 5.5**.

## 5.3 Résultats de diffusion inélastique de neutrons

Une question que l'on peut se poser lorsque l'on observe un ordre universel comme celui décrit dans le chapitre précédent est : y a-t-il des excitations associées à cet ordre ? Nous allons présenter ici les résultats de diffusion inélastique de neutrons polarisés dans les composés  $HgBa_2CuO_{4+x}$ .

### 5.3.1 Un nouveau mode collectif

**Conditions expérimentales.** Les données que nous allons présenter dans cette partie sont principalement des résultats de mesures de diffusion inélastique de neutrons polarisés. Ces mesures ont été faites sur le spectromètre 3 axes IN20 à l'ILL (Grenoble). Le faisceau incident est polarisé à l'aide d'un monochromateur Heusler courbé horizontalement et verticalement. Avant le monochromateur, un filtre saphir permet d'arrêter les neutrons de haute énergie. Le faisceau est maintenu polarisé grâce aux champs de guide jusqu'à l'échantillon. La polarisation au niveau de l'échantillon est assurée par Cryopad. Cet appareil permet grâce à un écran supraconducteur de maintenir dans le puits échantillon un champ magnétique nul. La direction de la polarisation est donc appliquée en amont de ce puit par les nutateurs au nombre de deux : ils génèrent ainsi un champ qui va changer la polarisation de manière adiabatique. Une fois polarisés dans une direction, les neutrons entrent dans la zone de champ nul et ne vont donc changer de direction qu'à cause de l'interaction avec l'échantillon. A la sortie du puit, deux autres nutateurs permettent de ramener une direction quelconque de polarisation sortante dans

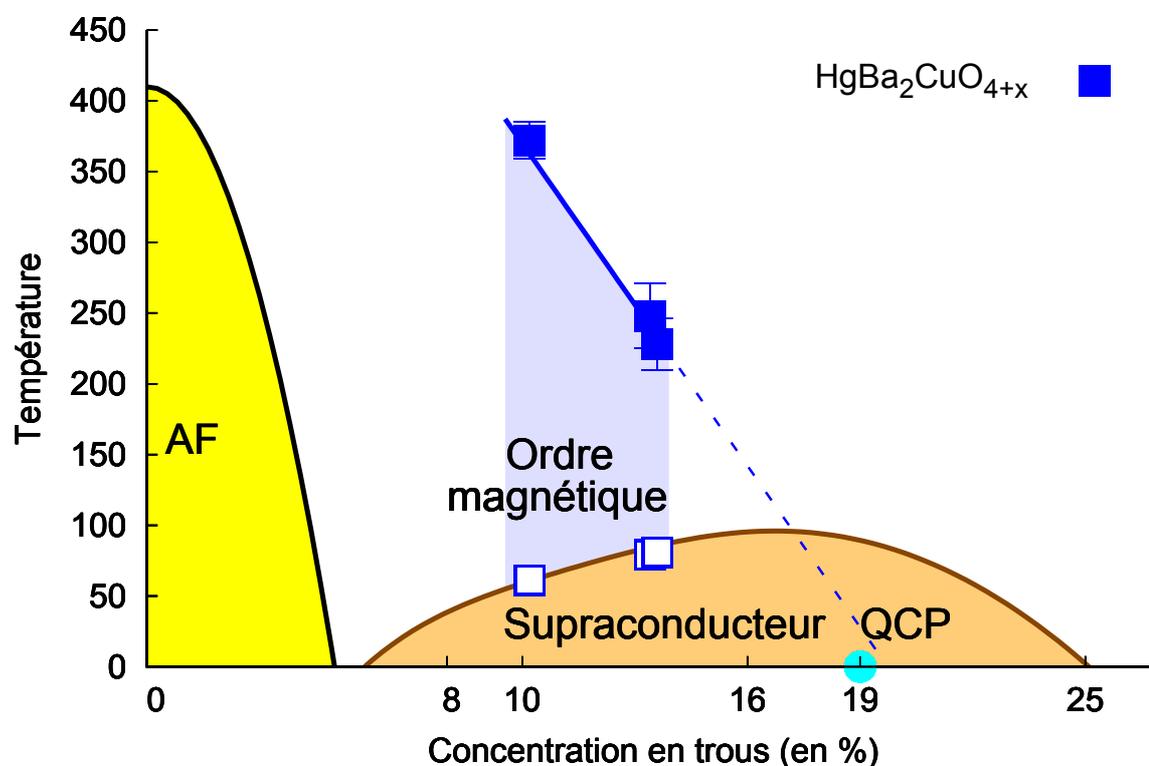


FIGURE 5.5 – Diagramme de phases de la famille Hg1201. Les cercles ouverts bleus représentent la  $T_C$ , les cercles pleins correspondent à  $T_{mag}$  déterminée par diffusion élastique de neutrons polarisés dans cette thèse. La relation entre  $T_C$  et le dopage est prise identique à celle dans le système YBCO [125]. On extrapole la ligne de transition à un point critique quantique à 19% comme dans le système YBCO.

une configuration polarisé verticalement. Le faisceau arrive ainsi sur un analyseur Heusler qui réfléchira uniquement les neutrons polarisés vers le bas. Nous travaillons à  $k_f=4.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Un filtre graphite est donc placé avant l'analyseur afin de supprimer les harmoniques supérieures. L'intérêt particulier de Cryopad est que la qualité de la polarisation est homogène dans toutes les directions de l'espace, à l'inverse des bobines où l'orientation de la polarisation par rapport aux pieds des bobines de Helmholtz influe sur la qualité de la polarisation. De plus, il permet d'accéder à la gamme de température en dessous de  $T_C$ . En effet, les lignes de champ ne sont pas piégées dans une direction particulière puisque l'échantillon est en zone de champ nul. Le faisceau n'a pas de risque de dépolarisation dans la phase supraconductrice. Avec un tel dispositif, le rapport de flipping est de l'ordre de 10 pour une énergie de transfert de 35 meV.

Nous présentons sur la **Fig. 5.6b.** une coupe en énergie au vecteur d'onde  $Q =$

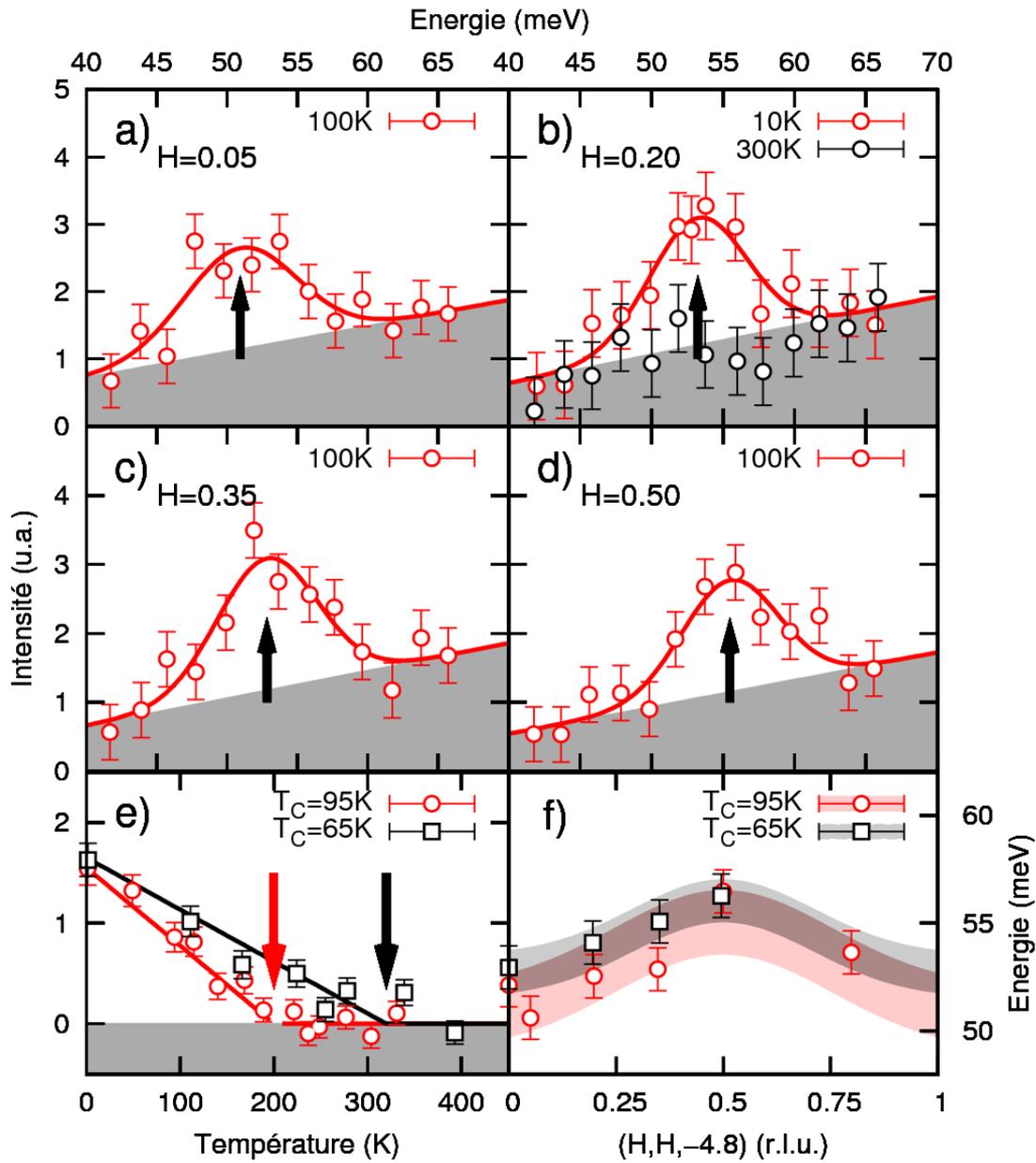


FIGURE 5.6 – Coupes en énergie pour différents points de l'espace réciproque mesurées dans le canal  $SF$  en neutrons polarisés en configuration  $Hpx$  a.  $(0.05, 0.05, -4.8)$  b.  $(0.20, 0.20, -4.8)$  c.  $(0.35, 0.35, -4.8)$  d.  $(0.50, 0.50, -4.8)$  e. Suivi en température à  $53\text{ meV}$  en  $Q = (0.20, 0.20, 5.2)$  pour le dopage optimum ( $T_C=95\text{K}$ ) et à  $54\text{ meV}$  en  $Q = (0.20, 0.20, 6.0)$  pour le sous dopage ( $T_C=65\text{K}$ ) mesuré en neutrons non polarisés f. Dispersion de la nouvelle excitation magnétique pour les deux dopages.

(0.2, 0.2, -4.8) entre 40 et 70 meV, dans le canal  $SF$  à basse et haute température dans le composé proche du dopage optimal ( $T_C=95K$ ). Un pic apparaît à basse température ( $T=10K$ ) centré en  $\omega=54$  meV et disparaît à haute température ( $T=300K$ ). Lorsque l'on regarde la même coupe à basse température dans le canal  $NSF$ , on n'observe pas de mode centré en  $\omega=54$  meV, comme le montre la **Fig. 5.7b**. Nous avons donc montré la présence d'un signal d'origine magnétique car il est présent uniquement dans le canal  $SF$  et disparaît à haute température.

Une preuve irréfutable de la nature magnétique de cette intensité est l'analyse de polarisation. Sur la **Fig. 5.7d**, nous avons reporté l'intensité de trois points de la coupe en énergie pour les trois directions de polarisations. Ces trois points comportent deux points de bruit de fond, le maximum d'intensité ainsi que deux autres points intermédiaires. On observe que les points se superposent dans les trois canaux pour le bruit de fond, alors que pour le point central, l'intensité en configuration  $Hpx$  est nettement au dessus des deux autres indiquant la présence d'une intensité magnétique.

### 5.3.2 Dispersion

Nous avons effectué par la suite une série de coupe en énergie pour différentes valeur de  $H = K=0.05, 0.35$  et  $0.5$  pour  $L=-4.8$  en r.l.u., toujours pour l'échantillon proche du dopage optimum ( $T_C = 95K$ ). Ces résultats reportés **Fig. 5.6a-b**, indique la présence à 100K d'un signal dans le canal  $SF$  centré autour de 52-56 meV. L'énergie du maximum évolue peu en fonction de  $H$ . Ces pics sont absents dans le canal  $NSF$  comme l'indiquent les **Fig. 5.7a-b**. Si l'on reporte l'énergie du maximum d'intensité en fonction de  $H$  on obtient la dispersion de la **Fig. 5.6f**. La dispersion est alors très faible de l'ordre de 8% passant de 52 meV pour  $H=0$  r.l.u. à 56 meV pour  $H=0.5$  r.l.u. Les mêmes mesures en neutrons non polarisés sur le spectromètre IN8 à l'ILL (Grenoble) dans le composé sous-dopé ( $T_C=65K$ ) montre une faible dispersion également, de l'ordre de 5% dans la même gamme d'énergie autour de 56 meV.

Cette faible dispersion est compatible avec un modèle de type Ising [55]. En effet dans le cas de moments de spins (ou de moment orbitaux comme dans le cas de la théorie des boucles de courants décrite au chapitre 3) ayant une orientation privilégiée, une image pour un mode collectif consiste physiquement à la propagation du renversement d'un de ces moments. Ce phénomène a donc une énergie finie non nulle à  $Q=0$  comme c'est le cas ici, et disperse faiblement. Cette dispersion est donc en accord avec les modes collectifs associés aux boucles de courants décrite au chapitre 3 en présence de fluctuations quantiques.

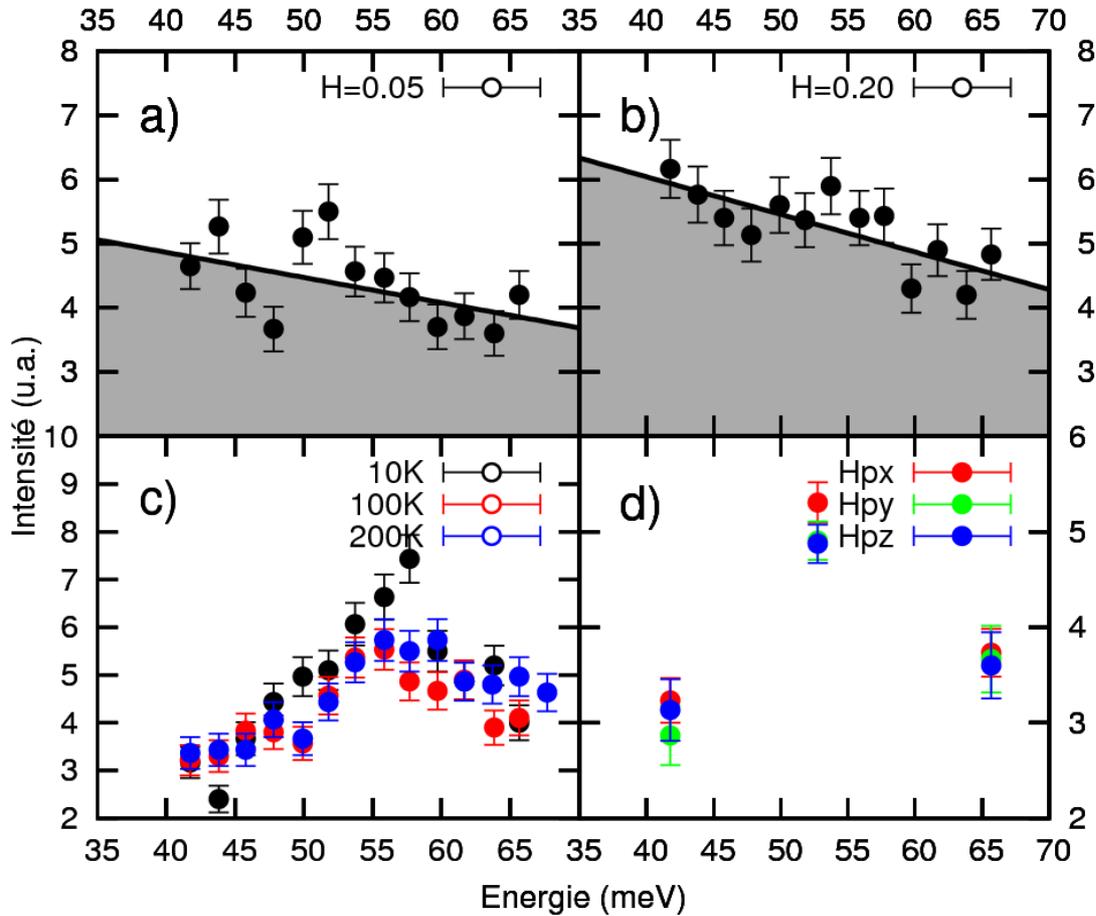


FIGURE 5.7 – **a-b.** Coupes en énergie pour différents points de l'espace réciproque mesurées dans le canal  $NSF$  en neutrons polarisés en configuration  $Hpx$  **a.** (0.05, 0.05,  $-4.8$ ). **b.** (0.20, 0.20,  $-4.8$ ). **c.** Scans en énergie dans le canal  $SF$  en configuration  $Hpx$  au vecteur d'onde (0.20, 0.20,  $-4.8$ ) pour différentes températures :  $T=10\text{K}$  (noir),  $T=100\text{K}$  (rouge) et  $T=200\text{K}$  (bleu). **d.** Analyse de polarisation dans le canal  $SF$  de deux points de bruit de fond et du point central du scan en énergie pour le vecteur d'onde (0.20, 0.20,  $-4.8$ ) à  $T=10\text{K}$ . On observe un signal magnétique au centre alors que la superspositions des points dans les trois canaux aux points de bruit de fond montrent l'absence de signal magnétique.

### 5.3.3 Dépendance en température

Pour obtenir la dépendance en température de cette nouvelle excitation magnétique, nous avons mesuré en neutrons non polarisés sur les spectromètres PUMA (FRM II, Munich) et 2T (LLB, Saclay) l'évolution en température du signal en  $Q = (0.2, 0.2, 5.2)$

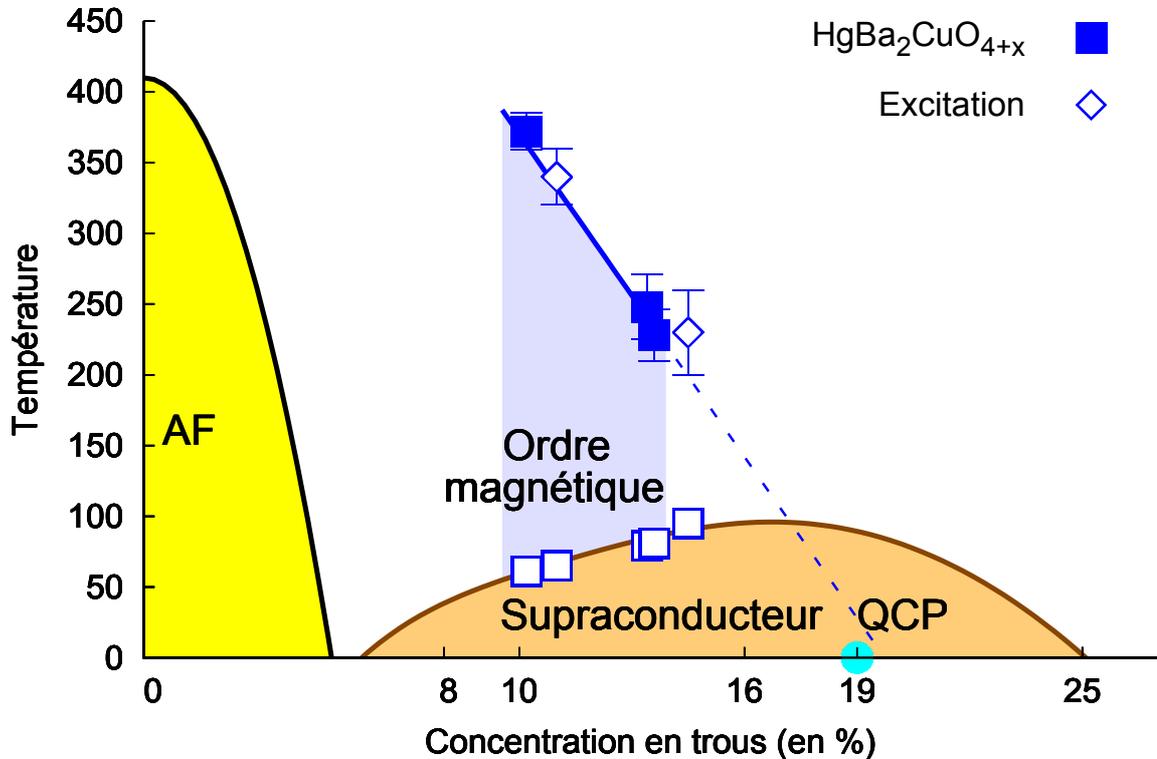


FIGURE 5.8 – Diagramme de phases du composé  $Hg1201$ . Les cercles ouverts représentent la  $T_C$  et les cercles pleins correspondent à  $T_{mag}$  déterminée par diffusion élastique de neutrons polarisés dans cette thèse. Les losanges bleus représentent la température d'apparition du nouveau mode magnétique étudié ici. Il semble donc que ce mode soit lié à l'ordre orbital observé à  $Q = 0$  car l'ordre et l'excitation apparaissent à la même température.

à 53 meV. Pour ces expériences nous avons travaillé avec un monochromateur et un analyseur graphite, avec un vecteur d'onde final fixé à  $k_f = 4.1 \text{ \AA}^{-1}$  et un filtre graphite devant l'analyseur. Afin de déterminer l'évolution du bruit de fond nous avons effectué le même suivi en température pour des énergies de transfert de 45 et 61 meV au même vecteur d'onde, et nous avons fait la moyenne de ces deux points. La différence entre le signal et le bruit de fond ainsi déterminé est reporté **Fig. 5.6e**. On obtient alors une température de transition de  $211 \pm 13 K$  par un ajustement des données avec une droite à basse température.

Sur la même figure on reporte la dépendance en température du mode magnétique similaire observé dans le composé sous-dopé de  $T_C = 65 K$ . En suivant le même protocole

expérimental que pour le composé proche du dopage optimal, le signal a été mesuré en  $Q = (0.18, 0.18, 6)$  à 54 meV. Le bruit de fond consiste en la moyenne des intensités mesurées au même vecteur d'onde pour des énergies de 50 meV et 60 meV. La dépendance en température déduite de la différence entre le signal à 54 meV et le bruit de fond donne une température d'apparition de ce nouveau mode magnétique à  $335 \pm 23$  K. Cette température coïncide avec la température d'apparition de l'ordre orbital magnétique à  $Q = 0$  présenté précédemment dans ce chapitre.

L'ensemble des données montrent alors la présence dans la phase de pseudo-gap d'une excitation magnétique dans toute la zone de Brillouin. La température d'apparition de ce mode collectif est comparable à  $T_{mag}$  mesuré par diffusion élastique de neutrons polarisés. Il est important de noter que dans le cas du composé proche du dopage optimal, l'ordre orbital statique n'a pas été mesuré. Nous reportons sur le digramme de phase générique **Fig. 5.8** les points du nouveau mode magnétique observé. On remarque qu'ils se situent sur la ligne de  $T_{mag}$  obtenue pour l'ordre magnétique à  $Q = 0$ .

### 5.3.4 Facteur de structure

Un fait remarquable de cette excitation est sa dépendance en  $L$ . Nous avons mesuré l'intensité magnétique associée à cette excitation pour différentes valeurs de  $L$  allant de  $(0.2, 0.2, -7.2)$  à  $(0.2, 0.2, -3.8)$  à 53 meV à basse température (10K) dans le canal  $SF$  en configuration  $Hpx$ . Les résultats reportés **Fig. 5.9a** montrent une oscillation suivant l'axe  $c$ .

Un comportement similaire est observé suivant la direction diagonale  $(H, H)$ . En effet on voit sur la **Fig. 5.9b**, qu'en plus de l'intensité associée à la résonance en  $(0.5, 0.5)$  (trait continu rose), l'intensité magnétique oscille (trait en pointillé bleu). On utilise pour ajuster les données une fonction de la forme :

$$I = BF + I_0 [1 + B \sin^2(\pi dH + \phi)] e^{-\alpha H^2} \quad (5.1)$$

avec :

- $BF$  : le bruit de fond
- $d$  : la distance entre deux moments magnétiques responsable de l'oscillation en unités réduites dans la direction diagonale  $(2\pi/\sqrt{2}a)$
- $\phi$  : la phase de la fonction qui est prise à  $\pi/2$  pour que l'intensité soit maximale à  $H = 0$
- $e^{-\alpha H^2}$  la fonction enveloppe associée au facteur de forme de l'objet magnétique diffuseur.

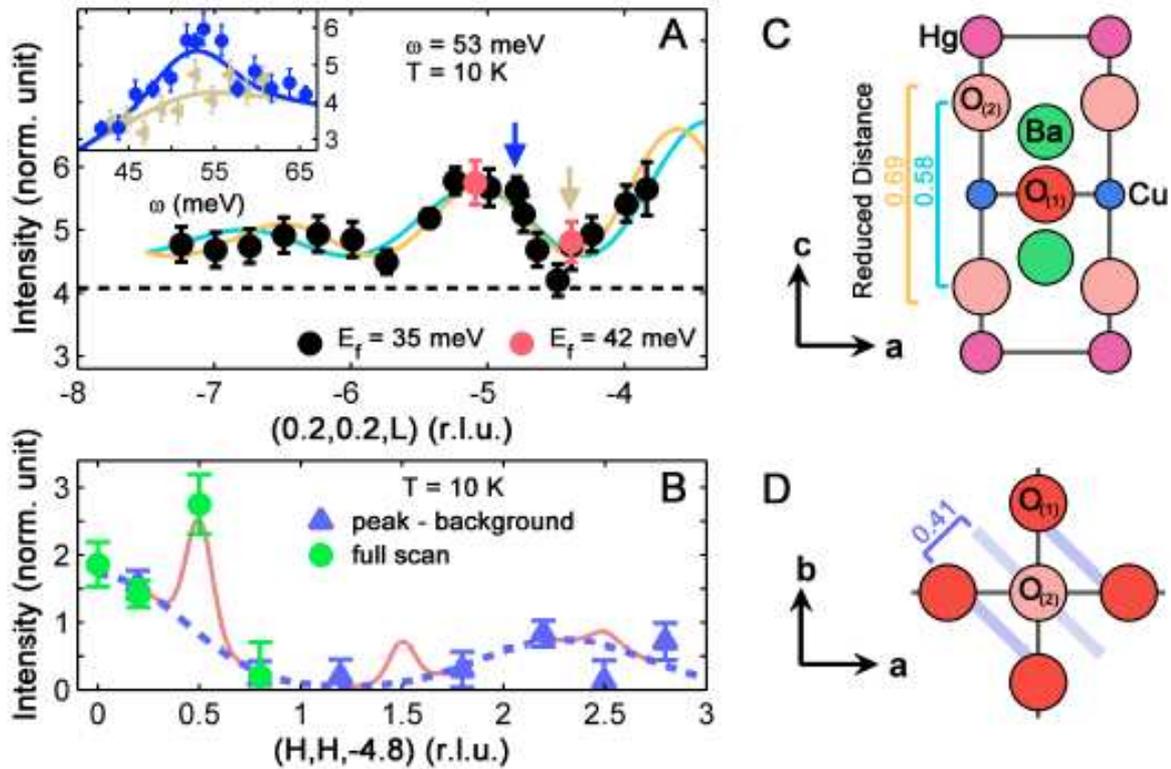


FIGURE 5.9 – **a.** Dépendance en  $L$  de l'intensité magnétique associée à la nouvelle excitation magnétique à basse température (10K) en  $Q_{2D} = (0.2, 0.2)$ . Les mesures ont été faites en neutrons polarisés dans le canal  $SF$  en configuration  $Hpx$ . Les deux lignes continues correspondent aux fonctions décrites dans le texte. Encart : coupe en énergie pour le vecteur d'onde  $Q = (0.2, 0.2, -4.8)$  indiqué par une flèche. **b.** Dépendance en  $H$  de l'intensité magnétique mesuré pour  $L = -4.8$ . Le trait en pointillé bleu indique la dépendance en  $H$  de l'intensité magnétique du nouveau mode magnétique, auquel s'ajoute la résonance en  $(0.5, 0.5)$  (trait rose). Ces mesures ont été faites en neutrons polarisés dans le canal  $SF$  en configuration  $Hpx$ . **c.** Projection de la maille élémentaire de  $HgBa_2CuO_{4+x}$  dans le plan  $(a, c)$ . **d.** Projection de la maille élémentaire de  $HgBa_2CuO_{4+x}$  dans le plan  $(a, b)$ .

Cette fonction correspond à un modèle contenant trois centres diffuseurs par maille élémentaire. On trouve alors  $d=0.41\pm 0.03$ . Cette valeur suivant la diagonale est représentée sur le schéma 5.9d. et correspond à la distance entre l'oxygène apical et l'oxygène dans le plan  $CuO_2$ .

Des mesures récentes sur le spectromètre IN20 ont montré que la dépendance en  $L$

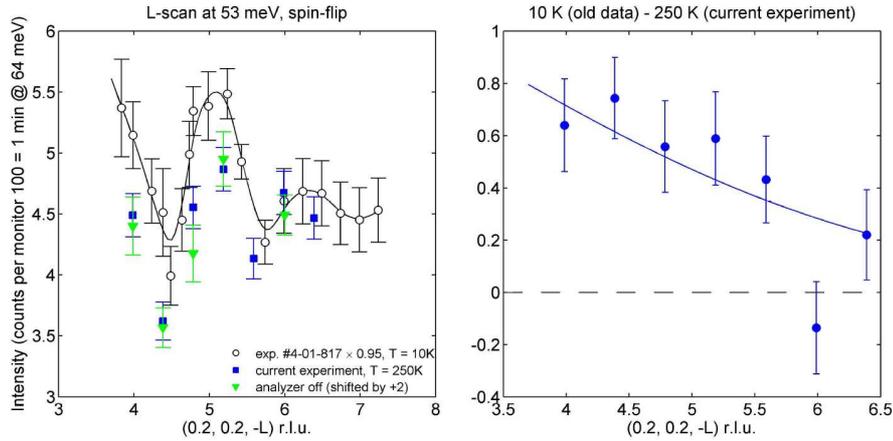


FIGURE 5.10 – **a.** Dépendance en  $L$  de l'intensité magnétique reportée **Fig. 5.9a.** (cercles vides), auquel on a superposé l'intensité à 250K de la nouvelle expérience (carrés bleus). On s'aperçoit que l'oscillation est présente à  $T=250\text{K}$  alors que la dépendance en température indique bien que le signal a disparu (figure 5.6e.). Lorsque l'on regarde l'intensité diffusée incohérente sur l'analyseur (tourné de 2 degrés par rapport à sa condition de réflexion de Bragg), on observe la même oscillation (triangles verts). **b.** Dépendance en  $L$  de l'intensité magnétique une fois soustraite la dépendance à haute température de la nouvelle expérience. On observe une décroissance monotone de l'intensité.

du signal magnétique est présente aussi à 250K, bien que la dépendance en température de la **Fig. 5.6e.** indique le contraire. De plus, lorsque l'on regarde la diffusion incohérente par l'analyseur, c'est-à-dire que l'analyseur n'est pas en position de réflexion mais tourné de 2 degrés, on observe la même oscillation. Ce facteur de structure n'est donc pas dû à une diffusion inélastique cohérente issue de l'échantillon. Cette oscillation s'avère donc un artefact provenant de la configuration du spectromètre pour chacun des points de cette coupe comme le montre la **Fig. 5.10a.** Le signal une fois corrigé de la forme du bruit de fond mesuré avec l'analyseur tourné montre un signal décroissant de façon monotone en  $L$  (cf **Fig. 5.10b.**).

### 5.3.5 Lien avec le pic de résonance magnétique à $Q = Q_{AF}$

La résonance dans les cuprates (cf. chapitre 1 page 63) est un mode collectif de spin  $S=1$  présent à  $Q = Q_{AF}$  qui domine le spectre des excitations magnétiques, comme nous l'avons vu en introduction. Il est présent dans la majorité des cuprates, qu'ils contiennent un ou plusieurs plans  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire. Ce mode est aussi présent dans  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$  et nous allons le présenter rapidement ici afin de le comparer au nouveau mode collectif.

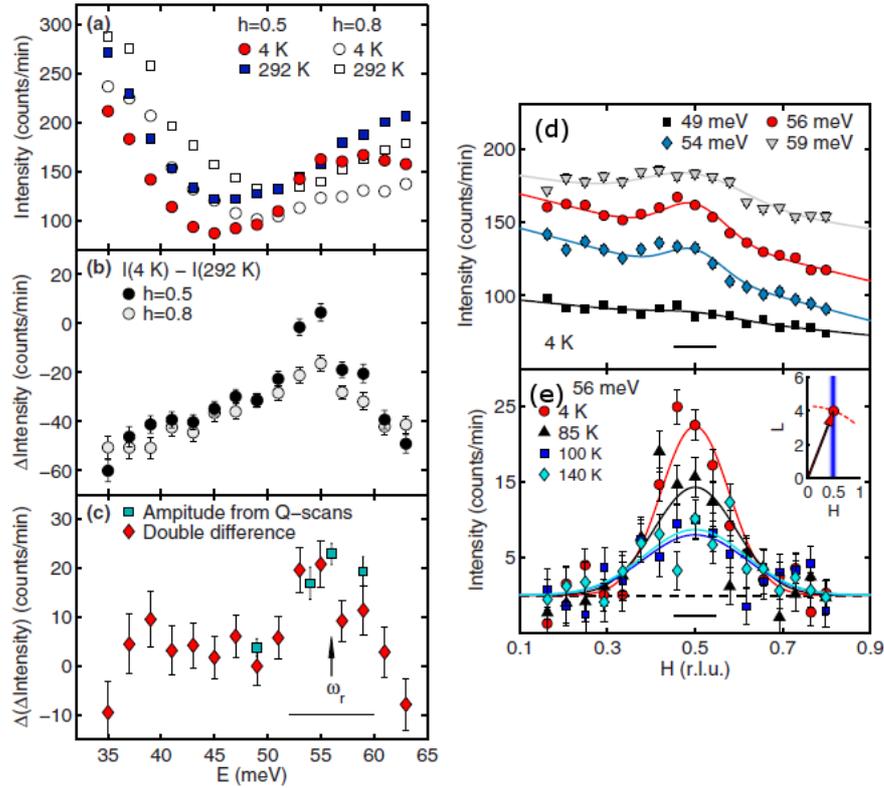


FIGURE 5.11 – **a.** Coupe en énergie autour du vecteur d’onde  $Q_{AF} = (0.5, 0.5, 5.3)$  (symboles pleins) et  $Q_{\text{bruit de fond}} = (0.8, 0.8, 4.8)$  (symboles pleins), ceci à basse (4K, cercles) et haute température (292K, carrés). **b.** Différence basse moins haute température pour les coupes en énergie **Fig. a.** **c.** Différence des coupes en énergie de la **Fig. b.** :  $I_{(0.5,0.5,5.3)} - I_{(0.8,0.8,4.8)}$ . Les carrés représentent l’amplitude du signal mesuré par des coupes en  $Q$  à différentes énergies. **d.** Coupe à énergie constante autour du vecteur d’onde  $Q = (0.5, 0.5, 4)$  à 4K pour 49,54,56 et 59meV. **e.** Rocking scan autour du vecteur d’onde  $Q = (0.5, 0.5, 4)$  à une énergie de 56meV. Les lignes continues sont des ajustements par une gaussienne et la barre horizontale la largeur à mi-hauteur de la résolution instrumentale. D’après [210]

**Energie de la résonance.** Nous allons présenter ici la résonance découverte dans le composé légèrement sous-dopé de  $HgBa_2CuO_{4+x}$  possédant une  $T_C$  de 95K. Dans le cas de ce composé, elle se trouve à une énergie de 56meV. Sur la **Fig. 5.11a.** on montre les résultats des coupes en énergie à  $Q = (0.5, 0.5, 5.3)$  et  $Q = (0.8, 0.8, 4.8)$  pour 4K et 292K [210]. Sur la même figure, on représente la différence en température pour chacun de ces vecteurs d’onde, et enfin la différence entre  $Q_{AF}$  et  $(0.8, 0.8)$ . On observe un pic centré sur  $\omega = 55 \pm 2$ meV. La largeur en énergie de ce pic est limitée par la résolution tout

comme dans les cuprates YBCO [146] et Tl2201 [88]. La double différence utilisée ici est nécessaire car on observe pour  $H = 0.8$  un pic autour de 55 meV. Ce pic comme nous venons de le voir est lié au nouveau mode magnétique associé à la phase de pseudo-gap, présent sur la quasi-totalité de la zone de Brillouin.

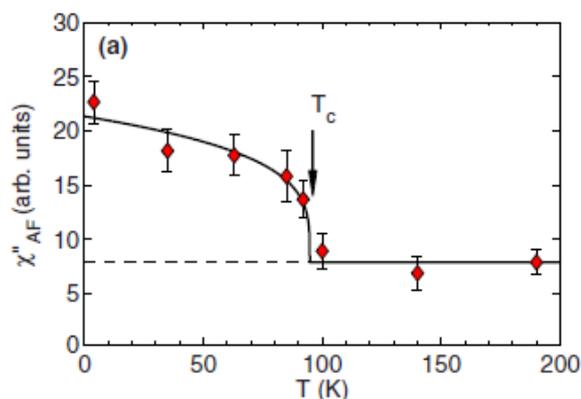


FIGURE 5.12 – Evolution de la partie imaginaire de la susceptibilité en fonction de la température au vecteur d’onde  $Q = (0.5, 0.5, 4)$  à 56 meV dans le composé proche du dopage optimal Hg1201 :  $T_C = 95K$ . (D’après [210]).

**Largeur en  $Q$  et dépendance en température.** On reporte sur la **Fig. 5.11d**. la coupe en  $Q$  pour différentes énergies autour du vecteur d’onde  $Q = (0.5, 0.5, 4)$  à basse température (4K). On observe à 56meV un pic centré en  $Q = (0.5, 0.5, 4)$ , absent aux autres énergies. La largeur en  $Q$  de ce pic ( $0.35 \text{ \AA}^{-1}$ ) est comparable aux largeur en  $Q$  de la résonance pour YBCO ( $0.25 \text{ \AA}^{-1}$ , [35]) et Tl2201 ( $0.23 \text{ \AA}^{-1}$ , [88]) Lorsque l’on s’intéresse à la dépendance en température du pic, on remarque que l’intensité du pic diminue avec la température pour devenir constant au dessus de  $T_C$  comme l’illustre la **Fig. 5.11e**. On reporte l’intensité de ce mode magnétique en fonction de la température sur la **Fig. 5.11**. Cette évolution en température du type paramètre d’ordre d’une transition du second ordre correspond à celle de la résonance observée dans les autres cuprates [35].

Des mesures de cette résonance dans le composé sous-dopé ( $T_C = 65K$ ) ont montré que son énergie reste du même ordre de grandeur pour  $T_C = 85K$  [127]. Pour le composé très sous-dopé ( $T_C = 65K$ ), des mesures préliminaires laissent penser qu’il existe deux excitations à  $Q = Q_{AF}$  autour de 39 et 56meV [127].

**Nouveau mode magnétique et résonance.** En quoi le nouveau mode magnétique mis en évidence dans ce chapitre est-il différente de la résonance ? Pour les composés au

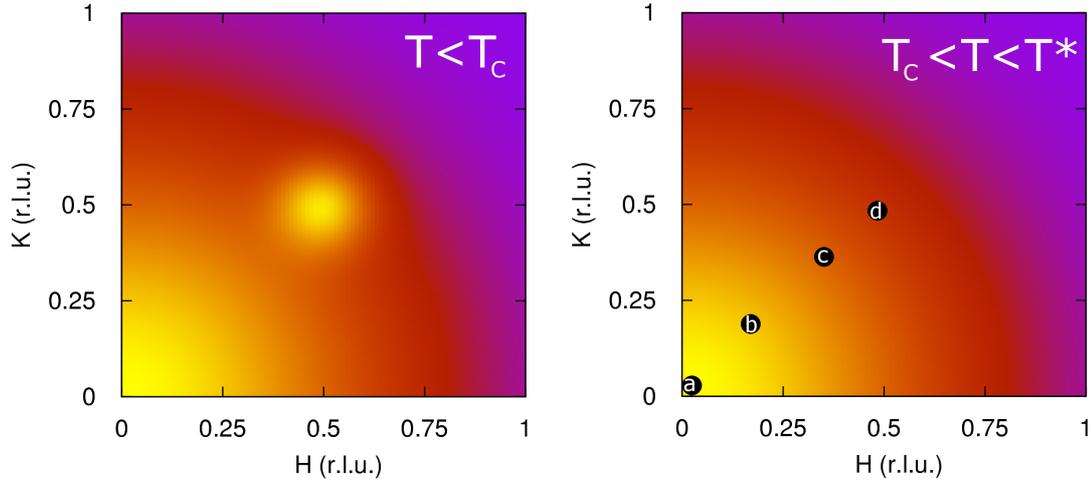


FIGURE 5.13 – Schéma de l'intensité magnétique à 56 meV dans la première zone de Brillouin. A gauche pour  $T < T_C$ , on observe la nouvelle excitation à  $Q=0$  et le pic de résonance à  $Q=Q_{AF}$  [210]. A droite au dessus de  $T_C$ , le pic de résonance magnétique a disparu et il reste uniquement la nouvelle excitation en dessous de  $T^*$ . Les points noirs (a, b, c et d) sont les points où ont été faites les coupes en énergie (cf **Fig. 5.6a-d.**)

mercure sous-dopé ( $T_C=65K$ ) et optimalement dopé ( $T_C=95K$ ) étudiés ici, la résonance se trouve à une énergie proche de 56 meV. Bien qu'apparaissant à la même énergie, la nouvelle excitation et la résonance n'ont *a priori* rien à voir d'un point de vue théorique puisque la première apparaît à  $Q = 0$  et le seconde autour de  $Q_{AF}$  et ont des dépendances en température différentes. La résonance apparaît en dessous de  $T_C$  (cf **Fig. 5.12**) alors que la nouvelle excitation perdure jusqu'à  $T^*$ . De plus, le nouveau mode est présent quasiment dans toute la zone de Brillouin et est centré en  $Q = 0$ , alors que la résonance est localisée autour du vecteur d'onde AF, et sa largeur est trop faible pour expliquer la présence d'un signal en  $H = 0.2$  comme le montre la **Fig. 5.11d**. De plus, lorsque l'on s'intéresse à la dispersion, on remarque que le nouveau mode ne disperse que très faiblement (moins de 10%). Bien que la dispersion de la résonance dans ce composé n'ait pas été mesurée, il est connu dans les autres systèmes que la résonance disperse très rapidement au point de pouvoir difficilement résoudre les incommensurabilités dans certains cas [35]. Sur la **Fig. 5.13** nous avons localisé le nouvel ordre magnétique à  $Q = 0$  ainsi que la résonance à  $Q=Q_{AF}$  dans la première zone de Brillouin : à gauche en dessous de  $T_C$ , à droite entre  $T_C$  et  $T^*$ . En noir figurent les points de l'espace réciproque où ont été faites les coupes en énergie. Ces figures ont été obtenues en utilisant la dépendance en  $H$  de l'intensité magnétique de la **Fig. 5.9b**. Le nouveau mode à  $Q=0$  est supposé isotrope, modélisée par une Gaussienne centrée en  $Q = 0$ , ajusté en fonction

de la **Fig. 5.9b.**, tandis que la résonance ne se développe qu'au voisinage de  $Q_{AF}$ . On notera que la résonance semble se superposer à l'excitation magnétique en  $Q=Q_{AF}$  en dessous de  $T_C$  comme le montre la **Fig. 5.7c.** Sur cette figure, les coupes en énergie pour  $Q = (0.5, 0.5, -4.8)$  dans le canal  $SF$  montrent une petite augmentation de l'intensité entre 200K et 100K, tandis qu'entre 100K et 10K, il semble que l'augmentation soit plus importante, probablement due à la résonance se développant en dessous de  $T_C=95K$ . Il est alors très difficile de les discerner. Avec cette image on comprend pourquoi il reste de l'intensité au dessus de  $T_C$  à  $Q = Q_{AF}$  comme on le voit dans la **Fig. 5.11.**

### 5.3.6 Poids spectral

Afin de mettre en unités absolues le poids spectral associé à cette nouvelle excitation, nous allons comparer celle-ci à la résonance. Pour cela nous allons nous référer à la **Fig. 5.9b.** où l'on peut voir simultanément l'intensité de la résonance et l'oscillation du nouveau mode collectif. Bien que l'intensité en un point de l'espace réciproque soit identique pour les deux excitations, la résonance ne couvre à peine plus de 5% de la zone de Brillouin tandis que le nouveau mode est beaucoup plus étendu. La résonance possède une largeur de  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$ . Le mode collectif a une demi-largeur à mi-hauteur de  $1.37 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous prendrons comme hypothèse que cette oscillation est isotrope dans le plan  $(a, b)$ . La surface occupée par la résonance est donc de  $0.1 \text{ \AA}^{-2}$  soit 3.6 % de la zone de Brillouin (avec  $a=3.88 \text{ \AA}$ ), et celle occupée par le nouveau mode est de  $1.47 \text{ \AA}^{-2}$  soit 56% de la zone de Brillouin. Il est important aussi de noter que nous n'intégrons pas ici suivant  $L$ , et que nous considérons l'évolution en  $L$  constante en première approximation. En intégrant l'intensité pour les fluctuations AF (la résonance) et pour le nouveau mode ( $H < 1$ ), il apparaît que le poids spectral du nouveau mode est d'un ordre de grandeur plus grand que le poids spectral de la résonance.

### 5.3.7 Une seconde branche du nouveau mode magnétique

Les mesures que nous allons présenter maintenant ont été réalisées sur le spectromètre 2T (LLB, Saclay) en neutrons non polarisés avec  $k_f=4.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Un filtre graphite a été placé avant l'analyseur afin d'éliminer les harmoniques supérieures.

Dans le composé proche du dopage optimal ( $T_C = 95K$ ), des mesures préliminaires laissent supposer qu'une deuxième branche du mode à 56 meV existe à plus basse énergie. Nous reportons sur la **Fig. 5.14** la différence entre basse ( $T=10K$ ) et haute température ( $T=200K$ ) des coupes en énergies pour différents vecteur d'ondes :  $Q = (0.2, 0.2, 4.8)$ ,  $Q = (0.2, 0.2, 4.4)$ ,  $Q = (0.5, 0.5, 4.8)$ ,  $Q = (0.5, 0.5, 4.4)$  et  $Q = (1.28, 1.28, 0)$ . Sur ces figures on remarque le mode autour de 56 meV déjà mis en évidence. Ce qui est

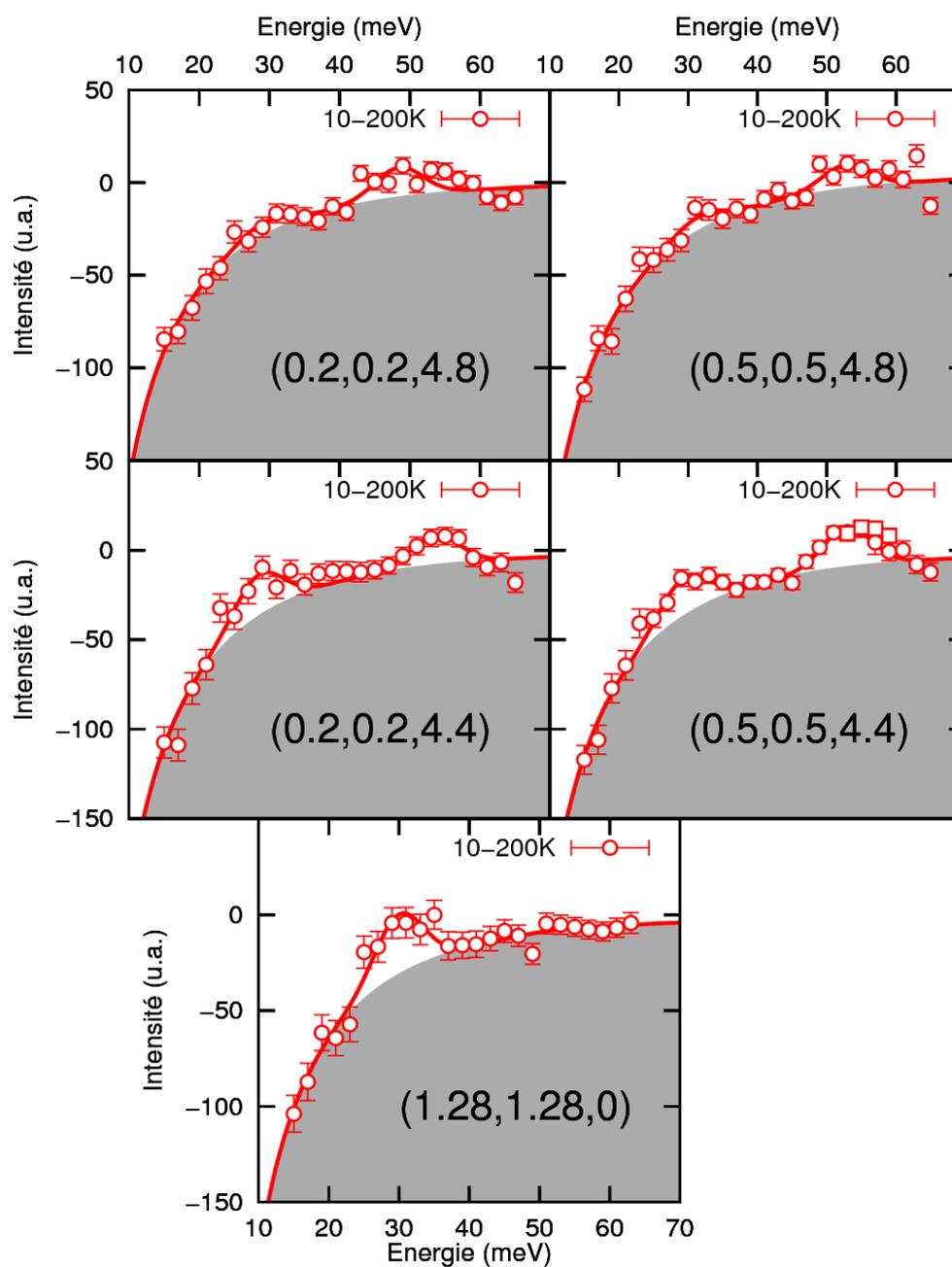


FIGURE 5.14 – a. Différence entre la basse et la haute température (10K - 200K) pour les coupes en énergie en  $Q = (0.2, 0.2, 4.8)$ ,  $Q = (0.5, 0.5, 4.8)$ ,  $Q = (0.2, 0.2, 4.4)$ ,  $Q = (0.5, 0.5, 4.4)$  et  $Q = (1.28, 1.28, 0)$ . Le bruit de fond est une fonction de la forme  $BF = A(Bose(10, \omega) - Bose(200, \omega))$ .

intéressant c'est qu'un second pic apparaît autour de 31 meV. De plus, le mode à 56 meV disparaît à  $L = 0$  tandis que le mode de basse énergie semble être maximum pour  $L = 0$ . Les courbes sont obtenues en utilisant pour le bruit de fond une fonction de la forme :

$$BF = A([1 + n_B(10K, \omega)] - (1 + n_B(200K, \omega))) \quad (5.2)$$

avec  $n_B(T, \omega)$  la distribution de Bose-Einstein décrite au chapitre 2 page 63. Le signal au dessus de ce bruit de fond est déterminé par deux gaussiennes centrées autour de 56 meV et 30 meV.

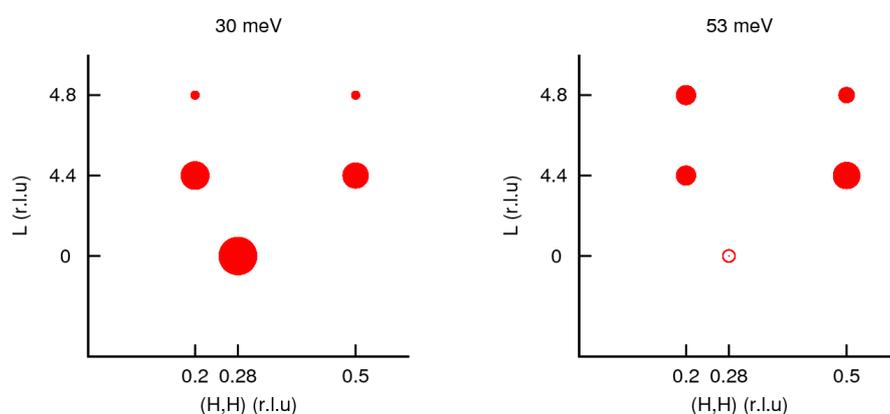


FIGURE 5.15 – Schéma de l'espace réciproque dans le plan  $(0, 0, 1), (1, 1, 0)$  où sont représentés par des points les vecteurs d'ondes où ont été faites les coupes en énergie de la **Fig. 5.14**. La surface des points est proportionnelle à l'intensité du signal : **à gauche** pour le mode autour à 30 meV et **à droite** pour le mode à 56 meV.

Sur la **Fig. 5.15**, on représente dans l'espace réciproque l'intensité mesurée pour les différents vecteurs d'onde de la **Fig. 5.14**. La taille des points  $y$  est proportionnelle à l'intensité. On remarque une faible dépendance en  $L$  pour le mode à 56 meV excepté en  $L=0$  où il disparaît. Pour le mode à 31 meV, il semble croître lorsque  $L$  diminue avec un maximum pour  $L=0$ .

**Dépendance en température.** Pour mesurer la dépendance en température du signal, on a suivi en température le vecteur d'onde  $Q = (0.2, 0.2, 4.4)$  pour des énergies de transferts de 21,31,41,53 et 65 meV. Les résultats bruts sont représentés **Fig. 5.16a-b**. Pour déduire l'intensité magnétique nous avons moyenné l'intensité mesurée pour 21 meV et 41 meV de transfert, définissant ainsi le bruit de fond pour le signal à 31 meV. De même, nous avons utilisé la moyenne entre l'intensité à 41 meV et 65 meV comme

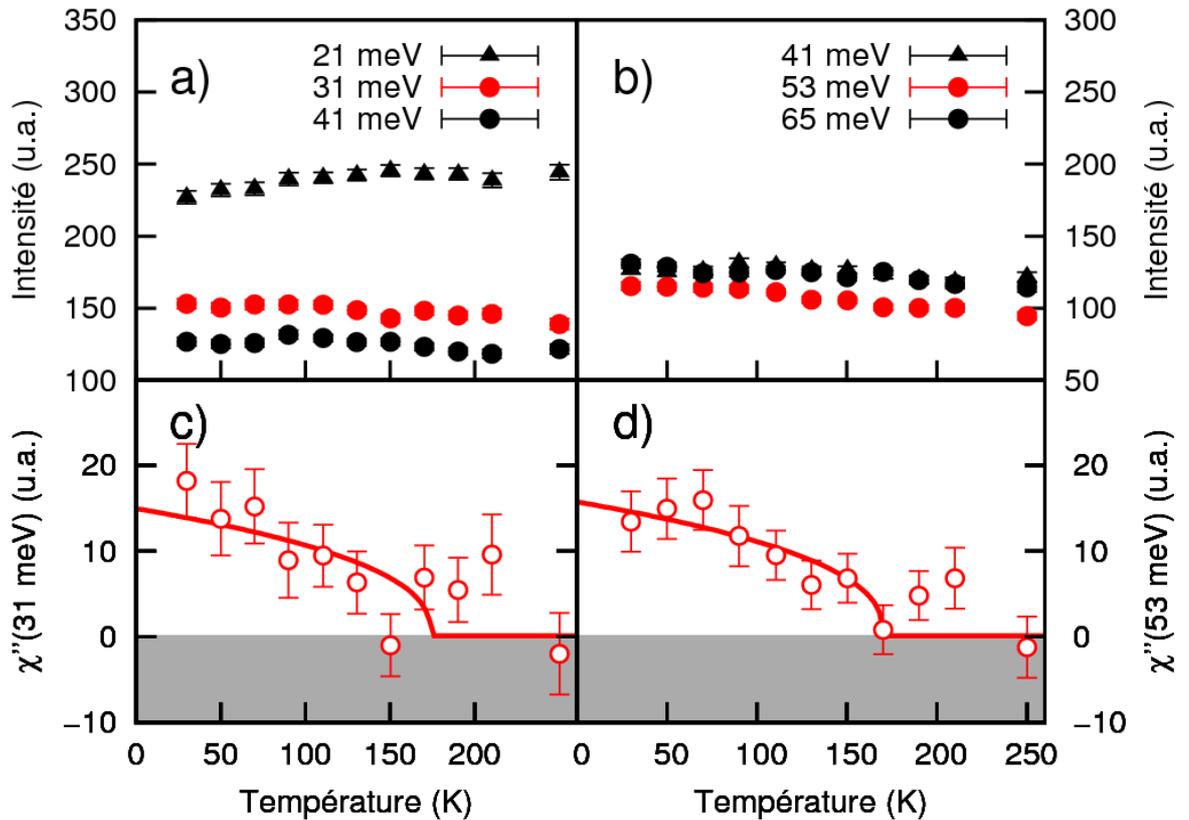


FIGURE 5.16 – **a-b.** Dépendance en température de l'intensité mesurée au vecteur d'onde  $Q = (0.2, 0.2, 4.4)$  pour différentes énergies. Les points en noirs correspondent aux points qui seront moyennés pour obtenir le bruit de fond. **c-d.** Dépendance en température de l'intensité magnétique à 31 meV (**c.**) et 53 meV (**d.**) obtenue en soustrayant le bruit de fond défini ci-dessus au signal, le tout divisé par le facteur de balance détaillée.

bruit de fond pour l'excitation à 53 meV. Sur la **Fig. 5.16c-d.**, nous avons soustrait ces bruits de fond au signaux bruts, donnant ainsi l'intensité magnétique que nous avons divisée par le facteur de balance détaillée afin de pouvoir comparer leurs intensités. Il apparaît alors que ces deux modes ont la même intensité pour ce vecteur d'onde. Afin de déterminer la température d'apparition de ces excitations nous avons ajusté les données par une fonction de type paramètre d'ordre. Nous obtenons alors pour les deux modes à 31 meV et à 53 meV une température de  $170 \pm 30 \text{ K}$ . Ces deux modes magnétiques apparaissent donc à la même température. La difficulté d'obtenir une température précise vient du fait que la ligne de bruit de fond est difficile à évaluer avec les quelques points à haute température. Néanmoins, cet ordre de grandeur est compatible avec les mesures précédentes du mode à 56 meV observé dans le composé proche du dopage optimal

Composition	dopage	$T_c$ (K)	$T_{mag}(K)$	$I_{mag}$ (mbarns)
$HgBa_2CuO_{4.064}$	0.102	61	$372 \pm 13$	$4.2 \pm 0.3$
$HgBa_2CuO_{4.084}$	0.134	79	$248 \pm 23$	$0.5 \pm 0.1$
$HgBa_2CuO_{4.085}$	0.136	81	$228 \pm 18$	$0.6 \pm 0.1$
$HgBa_2CuO_{4.090}$	0.144	89	-	$0.0 \pm 0.15$

TABLE 5.1 – Différents échantillons  $HgBa_2CuO_{4+x}$  étudiés. L'intensité magnétique est donnée pour la raie (0, 1, 1).

( $T_C=95K$ ).

## 5.4 Discussion

**Diagramme de phases.** L'ensemble des points obtenus par diffusion élastique de neutrons polarisés dans la famille  $HgBa_2CuO_{4+x}$  est résumé dans le **Tab. 5.1**. On les reporte sur le diagramme de phases générique sur la **Fig. 5.17**, ainsi que les données obtenues dans la famille  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  du chapitre précédent. Une première remarque est que l'évolution de l'intensité magnétique est identique dans les deux systèmes, et suit l'allure de  $T^*$ . De plus, l'extrapolation linéaire de la température  $T_{mag}$  de ces points en fonction du dopage aboutit un point critique quantique pour  $(T, p_c) = (0, 0.19)$ , identique à celui obtenu pour  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Cette valeur de concentration critique est en accord avec la littérature [177, 178].

### 5.4.1 Partie élastique

**Angle du moment magnétique ordonné avec le plan  $CuO_2$**  Le problème de l'angle que fait le moment ordonné d'après les mesures de l'analyse de polarisation est présent dans les deux familles de composés étudiées jusqu'à maintenant. Alors que dans la théorie des boucles de courants proposée par C.M. Varma, les moments magnétiques devraient se situer perpendiculairement aux plan  $CuO_2$  on trouve une composante dans ce plan non nulle.

La première tentative pour expliquer cet angle pour le système  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  a été d'impliquer la faible symétrie du composé et notamment le dimpling (les oxygènes et les cuivres ne sont pas dans le même plan). Aji et al. [2] proposent alors un couplage spin-orbite entre le spin de l'électron et le moment orbital généré par le courant de ce même électron. La composante dans le plan est de l'ordre de  $0.01 \mu_B$ , trop faible pour expliquer un angle de  $45 \pm 20$  degrés, déterminé expérimentalement par l'analyse de polarisation.

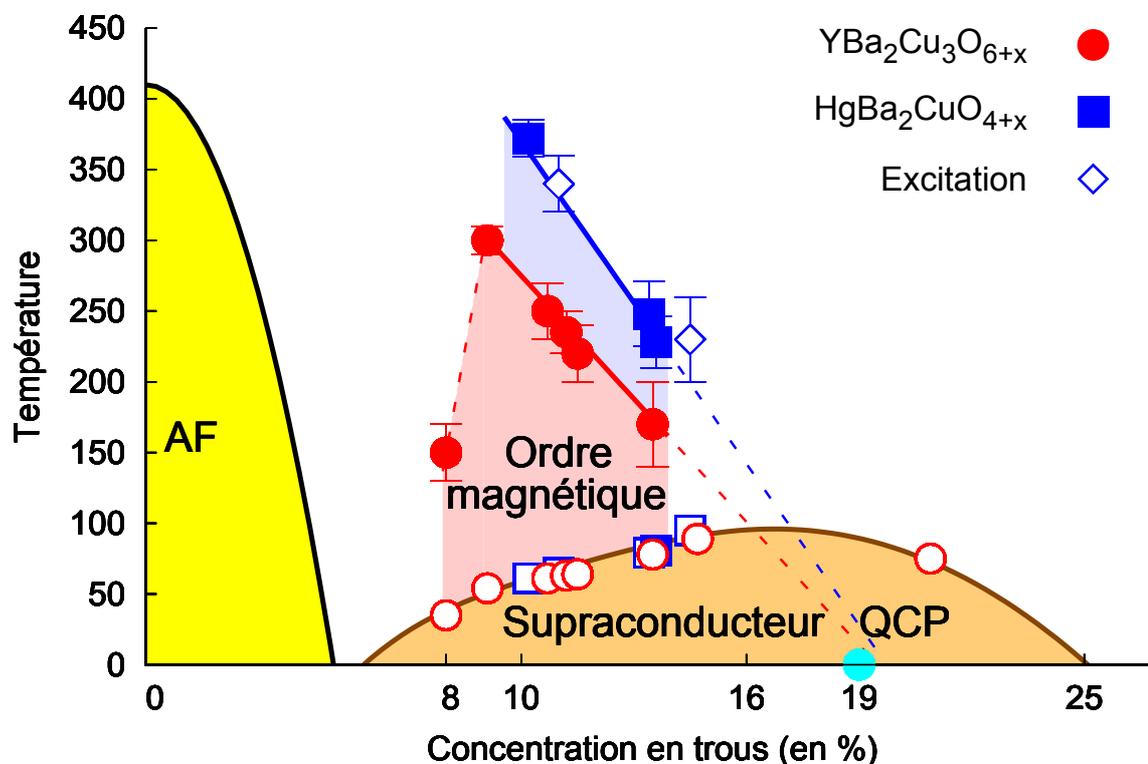


FIGURE 5.17 – Diagramme de phases générique des cuprates sur lequel figure : les température d'apparition de l'ordre AF à  $Q = 0$  observé dans cette thèse et dans la référence [67] pour  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  en rouge et  $HgBa_2CuO_{4+x}$  en bleu. Ces lignes reproduisent la dépendance en dopage de la température d'ouverture de pseudo-gap  $T^*$  mesurée par résistivité [98, 203]. L'extrapolation linéaire conduit à un point critique quantique autour de 19% de trous en accord avec les mesures de thermodynamiques [177, 178]. Les symboles pleins correspondent à la température  $T_{mag}$  et les symboles vides à la température critique  $T_C$ . Les losanges bleus correspondent à la température d'apparition de la nouvelle excitation magnétique.

Dans le composé  $HgBa_2CuO_{4+x}$ , ce dimpling n'existe pas : le système est parfaitement tétragonal, et il ne peut y avoir de couplage spin-orbite. De nouveaux travaux théoriques ont été menés par Weber et al. [198]. Ces calculs par une méthode de Monte-Carlo ont montré que les boucles de courants dans le plan pouvaient être stabilisées sur de petits clusters. Mais les courants orbitaux ne sont stables dans la limite thermodynamique que lorsque l'on prend en compte une forte hybridation avec les oxygènes apicaux. En d'autres termes, il faut inclure les orbitales des oxygènes apicaux, et donc considérer un modèle à 5 bandes : celle du cuivre, les deux orbitales des oxygènes planaires, et

enfin les deux oxygènes apicaux. Les courants circulent alors dans les triangles formés par les oxygènes des plans et les oxygènes apicaux sans passer par le site du cuivre. La principale conséquence de ces résultats est que la physique ne serait plus contenue dans les plans  $CuO_2$ . Il est alors possible de considérer deux modèles différents pour ces boucles passant par l'oxygène apical : un modèle constitué de deux boucles de courants et un autre constitué de quatre boucles de courants. Ces deux modèles sont illustrés sur la **Fig. 5.18**. Si l'on considère ces scénarios, on obtient alors des valeurs non nulles pour l'intensité magnétique sur les raies de la forme  $(0, 0, L)$ . Cependant, nous n'observons aucun signal aux incertitudes statistiques près un tel signal, que ce soit dans la famille  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ou  $HgBa_2CuO_{4+x}$ .

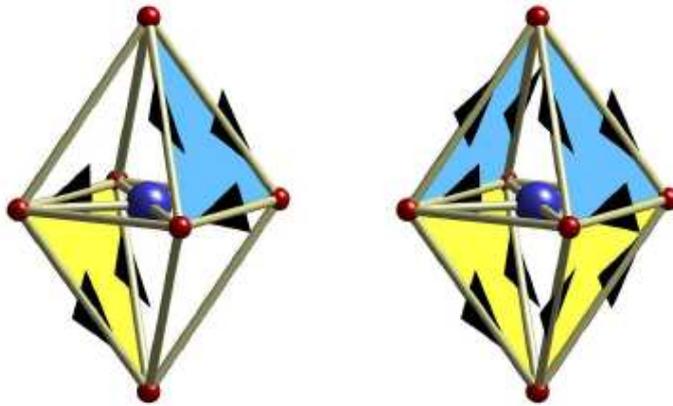


FIGURE 5.18 – Deux modèles possibles proposés par Weber et al. [198] permettant d'expliquer la composante dans le plan  $(a, b)$  du moment ordonné mesuré par diffusion élastique de neutrons polarisés. **A gauche**, deux boucles de courants passent par les oxygènes apicaux, **à droite** quatre boucles de courant sont impliquées. Dans les deux cas le moment total est nul, et le courant ne passe pas par le site du cuivre. Cela remet en cause l'aspect bidimensionnel de la physique des cuprates.

**Fluctuations quantiques de la phase  $CC - \theta_{II}$ .** La fonction d'onde minimisant l'énergie du modèle de Varma n'étant pas un état propre du Hamiltonien de la théorie des boucles de courant, il peut être important de prendre en compte les fluctuations quantiques associées. C'est l'idée développée par He et al. [85]. Ce nouveau terme dans le Hamiltonien est composé d'opérateurs de rotation. Celui-ci permet de passer ainsi d'un état à un autre parmi les quatre états possibles représentés **Fig. 3.1**. L'état quantique du système s'écrit alors comme une combinaison linéaire des quatre états classiques possibles. Il faut noter que dans ce cas particulier, le système peut être considéré comme une superposition de 4 spins  $S=1$  situés sur chacun des barycentres des triangles de

la plaquette  $CuO_2$ . Il n'y a pas de composante planaire réelle et les moments sont bien perpendiculaires aux plans  $CuO_2$ . La composante planaire observée par diffusion élastique de neutrons est une conséquence des interférences entre les 4 états quantiques superposés et le neutron. Ces calculs ont permis entre autres d'expliquer les résultats de diffusion inélastique de neutrons dans ces systèmes.

### 5.4.2 Partie inélastique

**Une excitation associée à l'ordre AF à  $Q = 0$ .** Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence une nouvelle excitation magnétique dans la famille  $HgBa_2CuO_{4+x}$ . Cette excitation se développe en dessous de  $T_{Exc} \approx T_{mag} \approx T^*$ , dans le régime sous-dopé, pour au moins deux concentrations différentes correspondant à des  $T_C$  de 65K et 95K. Il est alors raisonnable d'associer ce nouveau mode à la phase de pseudo-gap. De plus, la faible dispersion de cette excitation autour de 56 meV est en accord avec une excitation du type retournement de moment orbital dans le motif proposé par C. Varma. En effet, ce modèle appartient à la classe d'universalité du modèle d'Ashkin-Teller. Ce modèle constitué de deux sous-réseaux de modèles Ising couplés conduit à des excitations peu dispersives du fait de sa symétrie discrète [85].

**Un candidat pour le couplage électron-boson.** L'un des challenges des supraconducteurs à haute température critique est de déterminer l'interaction responsable de l'appariement des paires de Cooper. Parmi les candidats possibles apparaît le couplage entre les électrons et un boson, comme dans le cas de la supraconductivité conventionnelle avec l'échange d'un phonon. Lorsque l'on regarde les spectres des excitations de charges par photo-émission [117], de conductivité optique [89, 207] et de STM (Bi2212) [121], on observe des anomalies dans la même gamme d'énergie. Les mesures de conductivité montrent en effet un pic dans l'énergie propre optique (analogue à la l'énergie propre des quasiparticules en ARPES) autour de 56 meV dans le composé  $HgBa_2CuO_{4+x}$  [207]. Ceci a été interprété comme la signature du couplage des électrons avec la résonance (ou les phonons). Mais à la lumière des nouveaux résultats présentés dans ce chapitre, il est possible que le nouveau mode magnétique soit une explication alternative à ces mesures. Le poids spectral de la nouvelle excitation étant d'un ordre de grandeur supérieur à la résonance, l'interaction entre électrons s'en trouve renforcée et permettrait peut-être d'expliquer les fortes températures critiques observées. Il faut néanmoins garder à l'esprit que le spectre magnétique n'est qu'une partie des fluctuations que l'on doit intégrer pour générer une glue responsable de l'appariement supraconducteur suffisamment forte pour expliquer les hautes températures critiques.



# Chapitre 6

## Etude de la phase de pseudo-gap de la famille $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

### 6.1 Présentation de la famille $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

#### 6.1.1 Structure cristalline

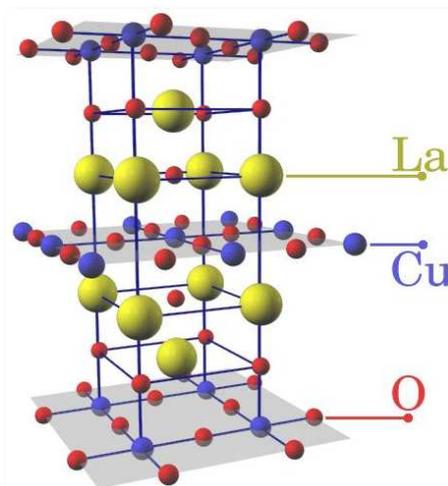


FIGURE 6.1 – Structure cristalline du composé  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ .

Le composé  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  a une structure cristalline orthorhombique suivant les diagonales des plaquettes  $CuO_2$  dans la gamme de dopage et de température où nous allons l'étudier. La maille est centrée, ce qui a pour conséquence l'absence de pic de Bragg sur certaines raies notamment la raie  $(1,0,0)$ . Les raies autorisées satisfont la règle  $H + K + L = 2n$ . Ses paramètres de mailles sont  $a \approx 5.33 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 5.38 \text{ \AA}$  et  $c \approx 13.16$ .

Å dans les notations orthorhombiques [154]. Etant donnée la faible orthorombicité de l'ordre du centième d'Angström, et pour un souci de facilité de comparaison avec les autres systèmes, nous allons adopter les notations tétraogonales avec  $a \approx b \approx 3.85$  Å et  $c \approx 13.16$  Å.

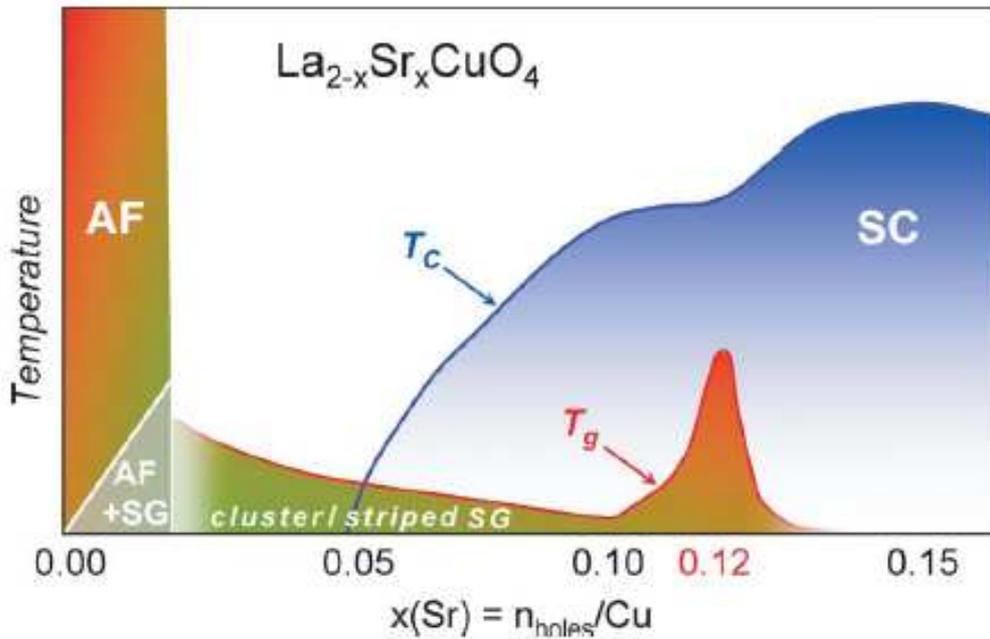


FIGURE 6.2 – Diagramme de phases du composé  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ .  $T_g$  correspond à la température de gel de l'ordre magnétique observé par RMN et muons. On observe pour une concentration de 1/8 un maximum de cette température (d'après [135]). Pour cette concentration particulière des mesures de diffusion de neutrons montrent un ordre magnétique incommensurable à longue portée [174, 109, 196].

### 6.1.2 Intérêt et propriétés de ce système

L'intérêt de rechercher cet ordre universel dans la phase de pseudo-gap de ce composé est qu'il est l'archétype des cuprates. C'est en effet le premier supraconducteur à haute température critique à base d'oxyde de cuivre découvert [25], et de nombreuses études ont été menées sur une large gamme de dopages. Bien qu'ayant une  $T_C$  maximale assez faible ( $\approx 38$ K au dopage optimal), il est considéré comme une référence par une grande partie de la communauté scientifique. Une autre particularité de ce système est la présence simultanée de la supraconductivité et d'un ordre magnétique de type verre mesuré

notamment par RMN et par  $\mu SR$  [102]. La température de gel de cet ordre magnétique est centré autour de la concentration de 1/8, pour laquelle de nombreuses mesures de diffusion de neutrons montrent un ordre magnétique à longue portée [174, 109, 196]. Le diagramme de phases de cet ordre est représenté **Fig. 6.2**. Bien que la symétrie du réseau de cette famille de composés soit orthorhombique le long des diagonales dans la région du diagramme de phases que nous allons étudier, nous adopterons les notations tétraogonales pour faciliter la comparaison avec les autres composés étudiés.

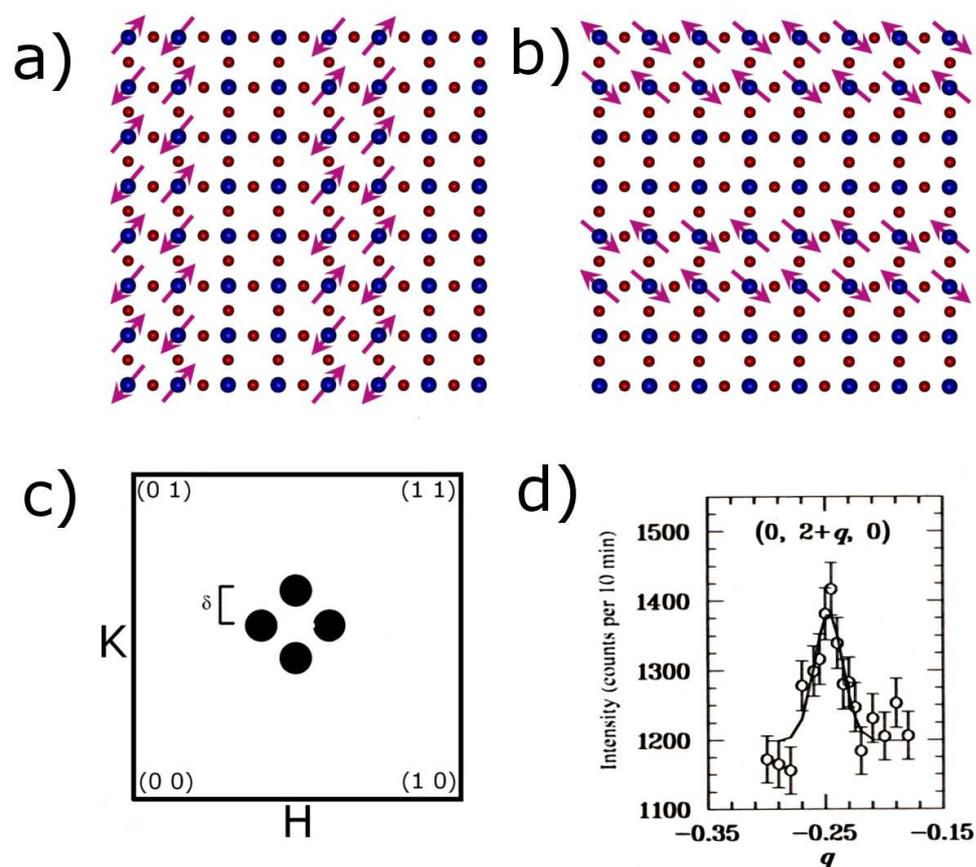


FIGURE 6.3 – **a.** et **b.** Schéma dans l'espace réel de l'organisation des lignes de charges (sans spins) et des lignes antiferromagnétiques. Les deux domaines possibles rendent la mesure d'une anisotropie 1D impossible. **c.** Schéma de la première zone de Brillouin. En noir sont représentés les zones de l'espace réciproque où se trouvent les pics magnétiques de sur-structure dus à l'organisation des lignes AF. **d.** Mesure du pic magnétique dans  $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$  par diffusion élastique de neutrons d'après [182].

Dans les composés parents  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  et  $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ , il existe à basse température une phase statique magnétique (Onde de Densité de Spin) présente à  $Q_{IC} = (0.5, 0.5) \pm (\delta, 0) \equiv (0.5, 0.5) \pm (0, \delta)$  ainsi qu'une Onde de Densité de Charge à  $Q = 2Q_{IC}$  [182]. La **Fig. 6.3** montre clairement un signal magnétique incommensurable dans le composé  $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$  à basse température. La position de cette incommensurabilité est reportée sur le schéma 6.3c. Pour donner une image simplifiée dans l'espace réel de cette instabilité, on peut la représenter comme une alternance de lignes de charges, où se concentrent les trous introduits par dopage, séparées par des lignes de spins antiferromagnétiques en opposition de phase de chaque côté de la ligne de charges. Une illustration est donnée **Fig. 6.3a-b**. Cette phase magnétique n'a donc rien à voir avec l'ordre statique AF à  $Q = 0$  observé dans les sections précédentes. En effet la phase dite de "stripes" brise non seulement la symétrie par renversement du temps mais aussi celle de l'invariance par translation du réseau. Il ne s'agit donc pas d'une phase à  $Q = 0$ . La réponse magnétique n'est donc pas localisée au même endroit dans l'espace réciproque.

## 6.2 Présentation de l'échantillon étudié

### 6.2.1 Détermination du dopage et de la température critique

L'échantillon que nous allons étudier est constitué de trois monocristaux co-alignés, le tout faisant environ 7g. Les échantillons ont été fabriqués au PSI par E. Pomjakushina. Le montage est représenté **Fig. 6.4**. Nous avons mesuré la température critique par dépolarisation du faisceau de neutrons sur la raie  $(2, 0, 0)$ . La température ainsi mesurée est de 25K comme on peut le voir sur la **Fig. 6.4**.

Dans le régime sous-dopé de  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ , une propriété remarquable est que le paramètre d'incommensurabilité  $\delta$  est directement proportionnel à la concentration en strontium et à la concentration en trous [201]. Nous avons donc étudié les incommensurabilités dans notre échantillon pour en déterminer le dopage. Nous avons fait une coupe en  $Q$  autour de la position AF  $(0.5, 0.5)$  dans la direction de  $a^*$ . Cette mesure a été faite sur le spectromètre 4F1 au Laboratoire Léon Brillouin pour un transfert d'énergie de  $\hbar\omega=3$  meV avec  $k_f=2.57 \text{ \AA}^{-1}$  à une température de 10K sur un des trois échantillons. On ajuste ensuite la position des pics incommensurables avec deux Gaussiennes. Le résultat présenté **Fig. 6.5a**, indique une incommensurabilité de  $\delta=0.085$ . On en déduit une concentration de  $x=8.5\%$  en trous par cuivre des plans  $CuO_2$  pour notre échantillon. Ces valeurs de la concentration et de  $T_C$  sont en accord avec les mesures de susceptibilité [144].

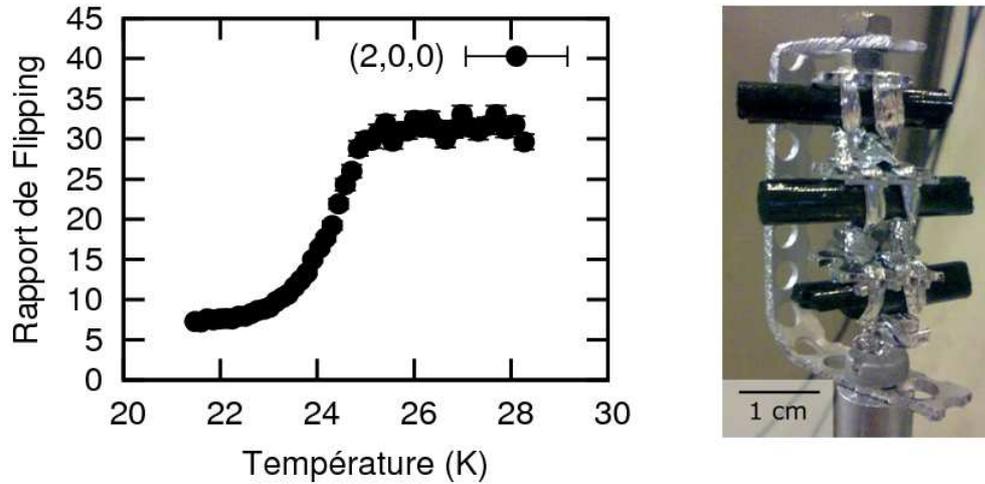


FIGURE 6.4 – Mesure de la température critique par dépolarisation de neutrons sur la raie  $(0, 0, 4)$ . Cette technique est décrite page 105. Pour ce composé, on trouve  $T_C=25K$ .

### 6.2.2 Ordre magnétique statique incommensurable

Dans le composé que nous avons étudié,  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  pour un dopage de 8.5%, nous avons cherché si cette incommensurabilité était présente à  $\omega=0$  meV à basse température. Pour cela nous avons effectué la même coupe que pour déterminer le paramètre d'incommensurabilité  $\delta$  pour différentes températures : 2K, 30K et 120K. Ces mesures ont été faites sur le spectromètre 4F1 au LLB avec des neutrons polarisés sur l'ensemble des trois monocristaux co-alignés. Nous représentons la différence en température 2K-30K ainsi que 2K-120K de l'intensité  $SF$  sur la **Fig. 6.5b et d**. On n'observe aucun signal magnétique incommensurable pour ces échantillons dans la gamme en  $Q$  mesurée. On peut alors se poser la question de l'évolution du paramètre d'incommensurabilité en fonction de l'énergie. On reporte sur la **Fig. 6.5c**, la position du pic incommensurable pour différentes énergies. Ces résultats ont été obtenus sur le spectromètre 4F1 ( $k_f = 1.55 \text{ \AA}^{-1}$ ) pour les énergies de transferts inférieures à 4 meV et sur le spectromètre 2T (neutrons thermiques,  $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  et collimation de 20' sur  $k_i$ ) pour les points à 4 et 8 meV en neutrons non polarisés à basse température ( $T=5K$ ). La méthode de détermination est la même que pour la mesure du dopage à 3 meV. On n'observe aucune évolution de la position des pics incommensurables en fonction de l'énergie. L'absence de signal élastique n'est donc pas due à un déplacement de l'incommensurabilité.

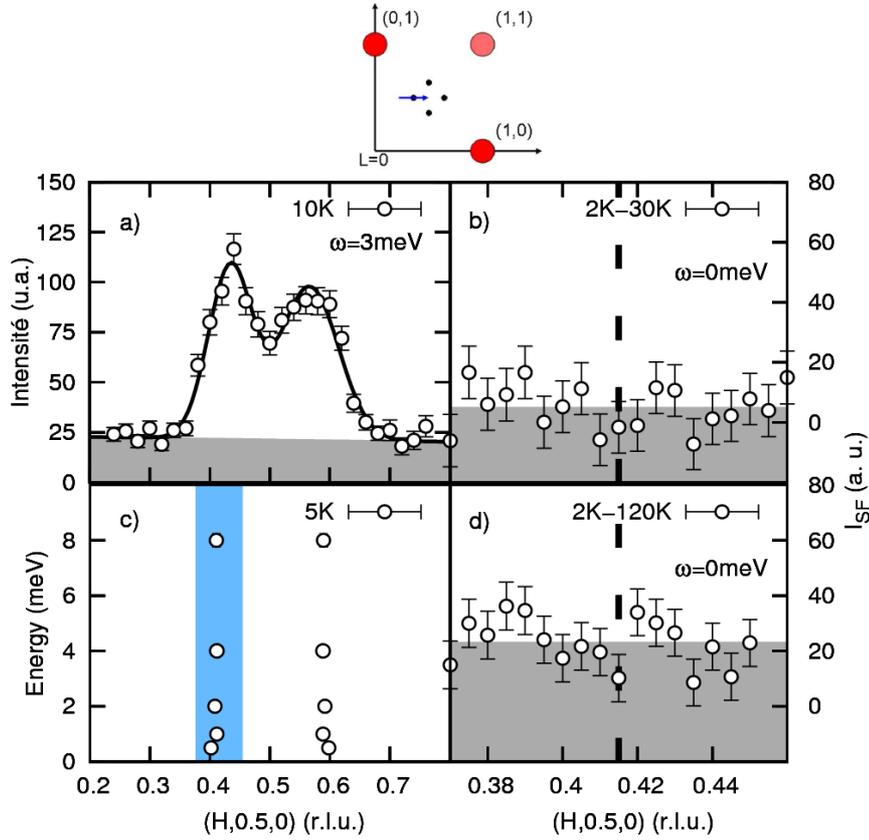


FIGURE 6.5 – **a.** Coupe à énergie constante  $\hbar\omega=3$  meV autour de  $Q_{AF} = (0.5, 0.5)$  dans la direction  $a^*$  mesurée en neutrons non polarisés sur le spectromètre 4F1 sur un des trois échantillons. Un schéma de la position des pics incommensurables dans la zone de Brillouin est représenté au-dessus. On observe les pics incommensurables en  $Q_{IC} = (0.585, 0.5)$  et  $Q_{IC} = (0.415, 0.5)$  ( $\delta=0.085$ ) correspondant à un dopage de 8.5% d'après [201]. **c.** Evolution de la position du pic incommensurable en fonction de l'énergie à  $T=5$ K mesurée en neutrons non polarisés avec des neutrons froids sur 4F1 ( $k_f = 1.55 \text{ \AA}^{-1}$ ) pour  $\hbar\omega$  inférieurs à 4 meV et avec des neutrons thermiques sur 2T ( $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  et collimation sur  $k_i$  de 20', analyseur plat) pour les points à 4 et 8 meV. **b** et **d.** Mesure de diffusion élastique ( $\hbar\omega=0$  meV) de neutrons polarisés autour de  $Q_{IC} = Q_{AF} + (\delta, 0) = (0.585, 0.5)$  dans la direction  $a^*$ . La gamme en  $Q$  observée figure en bleu sur la **Fig. c**. Cette coupe correspond à la flèche bleue sur le schéma de la zone de Brillouin ci-dessus. **b. et d.** Différence entre 2 et 30K (**b.**) et entre 2 et 120K (**d.**) de l'intensité  $SF$  mesurée en configuration  $Hpx$  en diffusion élastique ( $\hbar\omega = 0$ ).

## 6.3 Résultats de diffusion élastique de neutrons polarisés

### 6.3.1 Absence d'ordre à longue portée

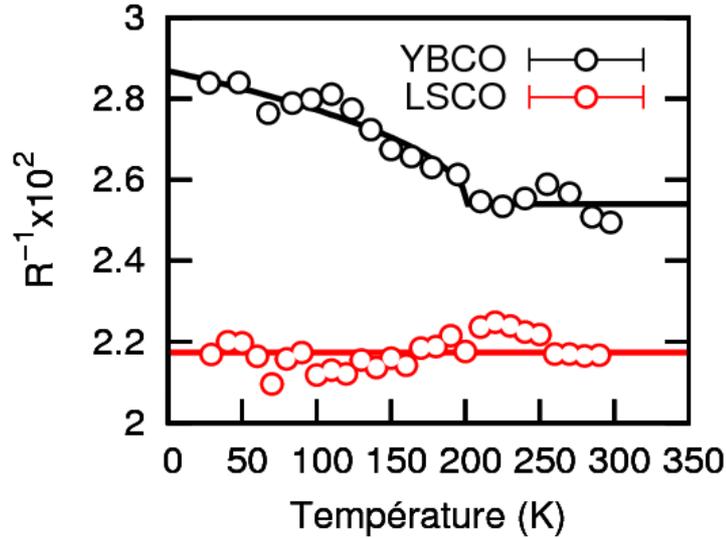


FIGURE 6.6 – L'inverse du rapport de flipping reporté ici représente l'intensité magnétique par rapport à l'intensité nucléaire. Sur les pics de Bragg  $(1, 0, 1)$ , on n'observe aucun ordre à longue portée dans notre échantillon de  $La_{1.915}Sr_{0.085}CuO_4$  (rouge). A titre de comparaison, la même courbe est reportée pour le cas de l'ordre à longue portée observé dans  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  (noir)[67].

Lorsque l'on mesure le rapport de flipping sur la raie de Bragg  $(1, 0, 1)$  dans le composé  $La_{1.915}Sr_{0.085}CuO_4$ , on n'observe aucune diminution de celui-ci à basse température, comme on l'observe dans les autres familles de cuprates étudiées dans cette thèse. Sur la **Fig. 6.6** on compare l'inverse du rapport de flipping pour cet échantillon et l'échantillon  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ [67]. L'inverse du rapport de flipping représente le rapport entre l'intensité  $SF$  et l'intensité  $NSF$ , c'est-à-dire l'évolution de l'intensité magnétique par rapport au signal nucléaire. Dans le cas d' $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  on observe une remontée de l'inverse du rapport de flipping en dessous de  $T_{mag}=220K$ , traduisant l'apparition de l'ordre AF à  $Q = 0$  tandis qu'il reste constant en température pour le composé  $La_{1.915}Sr_{0.085}CuO_4$ . Deux scénarios peuvent expliquer cette différence :

1. il n'y a pas d'ordre magnétique dans ce composé comparable à celui trouvé dans les autres familles de cuprates. Ceci parce qu'il n'est pas présent dans ce système, ou alors la concentration en trous est trop faible et cet ordre disparaît à faible

dopage. En effet, on observe pour cette concentration une chute de l'intensité et de la température d'apparition de l'ordre dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.45}$ .

2. l'ordre n'est pas à longue portée et son intensité est répartie dans l'espace réciproque, la rendant indétectable en suivant l'évolution en température d'un point de l'espace réciproque, situé sur un pic de Bragg nucléaire dont la section efficace est de l'ordre du barn.

Les propriétés associées au pseudo-gap étant moins marquées dans ce système [181], nous avons pensé que l'ordre orbital pouvait se trouver dans un état moins ordonné et caractérisé par des longueurs de corrélations plus courtes. Dans ce cas l'intensité magnétique serait redistribuée sur une plus large portion de l'espace réciproque, rendant sa détection en un seul point quasiment impossible. Dans ce cas, l'approche expérimentale change totalement : il ne suffit plus de suivre un point de l'espace réciproque en température. Il faut donc effectuer une coupe en  $Q$  autour des pics de Bragg et mettre en évidence un signal centré sur les valeurs entières de  $H$  et  $K$  mais de largeur plus grande que la résolution instrumentale. De ce fait, la difficulté liée à la stabilité, l'homogénéité de la polarisation et la qualité de polarisation disparaît puisqu'il faut alors mesurer à côté du pic de Bragg où l'intensité due à la fuite de polarisation du Bragg nucléaire est très réduite. La difficulté est alors la mesure d'un signal très faible dont on ignore la largeur dans l'espace réciproque.

### 6.3.2 Ordre magnétique à courte portée

Nous avons commencé notre recherche d'un ordre à courte portée en effectuant une coupe dans la direction  $(1, -1, 0)$  dans le canal  $SF$  autour de la raie  $(1, 0, 0)$  à basse température ( $T=30K$ ). Le résultat reporté sur la **Fig. 6.7a.** indique un signal centré en  $Q = (1, 0, 0)$ . La même mesure à haute température ( $T=210K$ ) reportée sur la même figure montre clairement que ce signal a disparu. Etant donnée la structure centrée de la maille cristalline de ce composé, ce signal ne peut être dû à une fuite de polarisation. En effet la raie  $(1,0,0)$  est interdite par la symétrie du cristal et aucun signal n'apparaît donc dans le canal  $NSF$  (et la première harmonique  $\lambda/2$  supérieure est filtrée par un filtre PG placé avant le bender sur  $k_i$ ). Lorsqu'on effectue la même coupe pour une valeur de  $L = 0.5$ , on remarque qu'un signal un peu moins intense est présent à  $30K$  et disparaît à  $T=120K$  et  $T=210K$ . La largeur totale du signal dans la coupe suivant la diagonale est de  $\Delta_q=0.11\pm 0.2$  r.l.u. Après déconvolution par la fonction de résolution, la largeur du signal conduit à une longueur de corrélation suivant la diagonale de  $\xi_{(1,1,0)} = 2/\Delta_q=11\pm 2$  Å, soit environ trois mailles cristallines. Afin de déterminer la longueur de corrélation suivant l'axe  $a$ , nous avons mesuré la coupe en  $Q$  suivant la direction  $(1, 0, 0)$  autour de la raie  $(1, 0, 0.45)$ . Ce résultat est présenté **Fig. 6.7b.** Le signal est toujours présent à  $30K$  et disparaît à  $300K$ . Suivant  $a^*$ , la longueur de corrélation déduite après déconvo-

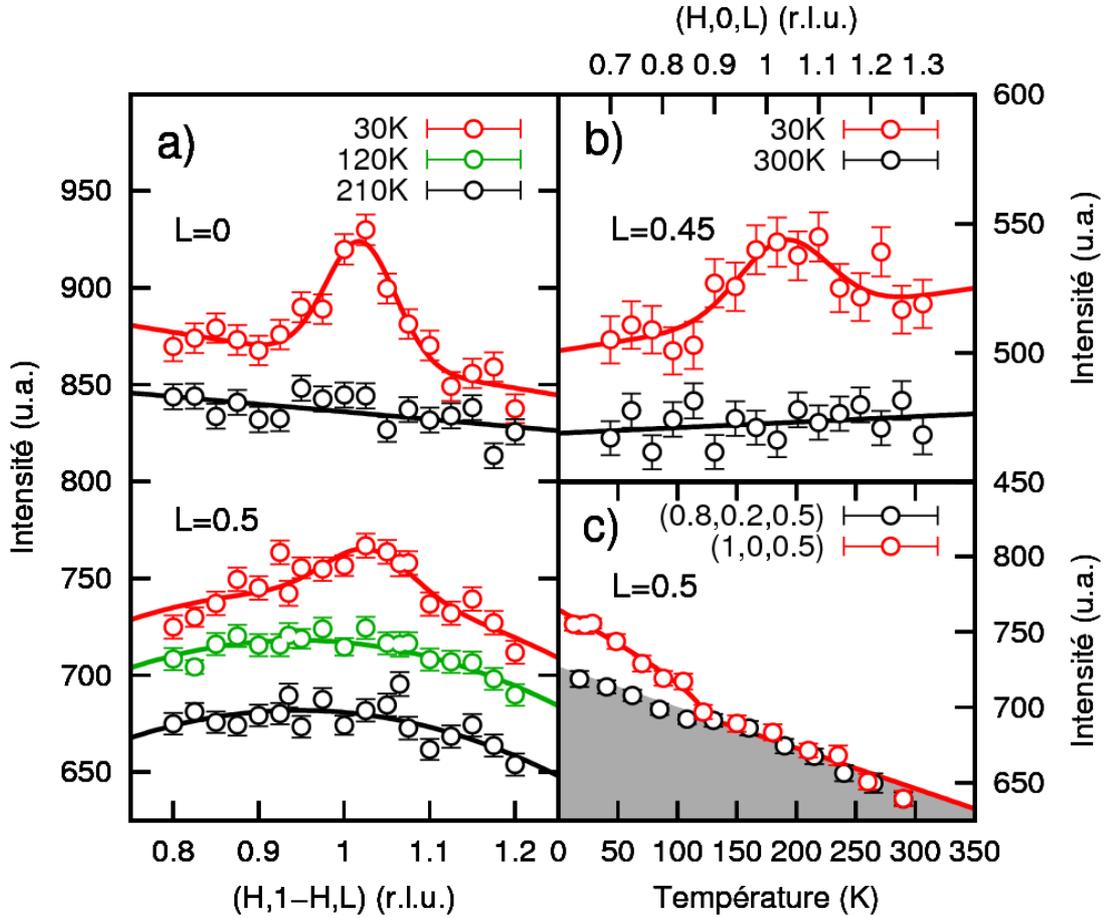


FIGURE 6.7 – a. Coupe suivant la direction  $(1, -1, 0)$  autour de la  $(1, 0, 0)$  et  $(1, 0, 0.5)$  pour différentes températures dans le canal  $SF$  et en configuration  $Hpx$ . b. Coupe suivant  $a^*$  autour de  $(1, 0, 0.45)$  dans le canal  $SF$  à 30K et 300K. c. Suivi en température du signal en  $(1, 0, 0.5)$  et du bruit de fond en  $(0.8, 0.2, 0.5)$  dans le canal  $SF$  en configuration de polarisation  $Hpx$ .

lution est de  $\xi_{(1,0,0)} = 8 \pm 3 \text{ \AA}$  soit environ deux mailles cristallines. D'autres coupes en  $Q$  ont été faites pour différentes valeur de  $L=0, 0.2, 0.45, 0.5$  et  $0.9$ . Les résultats bruts des coupes à différentes températures  $L = 0.5$  sont représentés sur la **Fig. 6.7b**. Il apparaît déjà à ce stade que le signal est présent pour plusieurs valeurs de  $L$  et que son intensité est peu dépendante de  $L$ .

**Température de transition.** La suite logique pour déterminer la température de transition associée à ce signal a été de suivre le point de maximum d'intensité  $Q = (1, 0, 0.5)$  ainsi qu'un point de bruit de fond  $Q = (0.8, 0.2, 0.5)$  en température. Le choix du point de bruit de fond s'est fait à partir de la coupe en  $Q$  figurant sur la **Fig. 6.7a**. La **Fig. 6.7c** présente le résultat de l'évolution de l'intensité de ces deux points. Pour une meilleure comparaison, un décalage a été ajouté aux points de bruits de fond afin qu'ils se superposent au signal à haute température. On observe une augmentation du signal magnétique en dessous de  $T_{mag} = 120 \pm 10 \text{K}$ . Le signal persiste dans la phase supraconductrice sans discontinuité. L'ordre ne semble pas affecté par la supraconductivité. Cette température de transition est bien inférieure à celle attendue pour  $T^*$ , autour de 200K pour cette concentration [181].

**Un ordre 2D.** L'intensité magnétique trouvée pour toutes les coupes à différentes valeurs de  $L$  est reportée sur la **Fig. 6.8d**, en fonction de  $L$ . On remarque une faible dépendance en  $L$  indiquant que les moments sont peu corrélés suivant l'axe  $c$  du cristal. Ceci peut être dû à la structure centrée de la maille qui empêcherait les électrons de tunneler et donc empêcherait l'ordre de s'établir suivant l'axe  $c$ . L'ordre à courte portée peut aussi expliquer ceci. En effet, si l'ordre n'a qu'une faible longueur de cohérence dans les plans, la mise en cohérence suivant l'axe  $c$ , le gain d'énergie provoqué par la mise en ordre 3D sera plus faible que l'énergie thermique. Le caractère bi-dimensionnel de cet ordre pourrait donc être une conséquence directe de la limite des corrélations planaires. Parmi les autres explications possible figure l'orientation des lignes de charge d'un plan à l'autre. Si ces lignes de charges sont perpendiculaires d'un plan à l'autre, on comprend intuitivement que les corrélations suivant l'axe  $c$  ne vont pas être facilitées.

**Absence de signal dans le canal  $NSF$ .** Afin d'être sûr que le signal ne provient pas d'une contamination du canal  $NSF$ , nous avons vérifié qu'aucun signal n'apparaissait dans le canal  $NSF$  autour de  $Q = (1, 0, 0.5)$  où le signal magnétique a été mis en évidence dans le canal  $SF$ . Comme nous le voyons sur la **Fig. 6.8e**, le signal ne provient pas d'une fuite de polarisation d'une diffusion parasite qui serait apparu dans le canal  $NSF$ .

**Symétrie de l'ordre.** Nous sommes donc en présence d'un ordre magnétique à courte portée peu corrélé suivant l'axe  $c$ . La température de transition  $T_{mag}$  apparaît plus basse que celle attendue pour  $T^*$ . On peut alors se demander si nous parlons toujours du même ordre magnétique que celui observé dans les autres familles de cuprates. Pour répondre à cette question, nous avons mesuré ce signal autour d'une raie  $H = K = 0$ . Nous nous sommes placés au même module de  $Q$  que pour la raie  $(1, 0, 0)$  c'est-à-dire

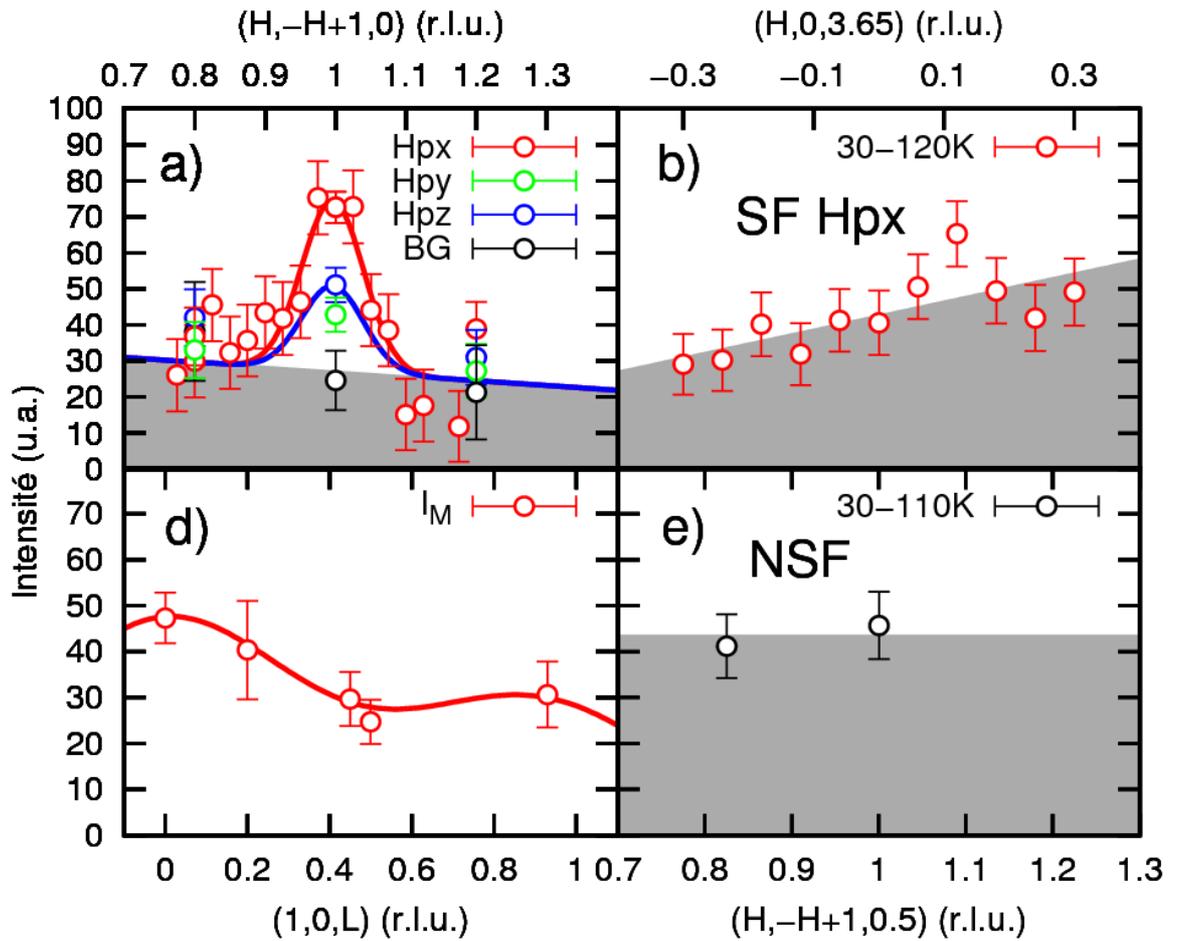


FIGURE 6.8 – a. Coupe dans l’espace réciproque suivant la direction  $(1, -1, 0)$  autour de  $(1, 0, 0)$  dans le canal  $SF$  pour la configuration  $Hpx$  (rouge) et analyse de polarisation pour le maximum situé en  $Q = (1, 0, 0)$  et deux points de bruits de fond en  $Q = (0.8, 1.2, 0)$  et  $Q = (1.2, 0.8, 0)$  avec  $Hpy$  en vert et  $Hpz$  en bleu. Le bruit de fond (BG en noir) est déterminé à partir des trois polarisations par la formule :  $BG = 2I_{SF\ Hpx} - I_{SF\ Hpy} - I_{SF\ Hpz}$ . b. Différence entre 30K et 120K de la coupe suivant  $a^*$  autour du vecteur d’onde  $Q = (0, 0, 3.65)$  (même module de  $Q$  que pour la raie  $(1, 0, 0)$ , voir texte) dans le canal  $SF$  en configuration  $Hpx$ . c. Dépendance en  $L$  de l’intensité magnétique déduite des coupes en  $Q$ . d. Différence d’intensité entre la basse ( $T=30K$ ) et la haute température ( $T=110K$ ) pour deux points : un point de bruit de fond en  $Q = (0.825, 0.175, 0.5)$  le point du maximum d’intensité ( $Q = (1, 0, 0.5)$ ) dans le canal  $NSF$ .

en  $Q = (0, 0, 3.65)$ . Se placer au même module de  $Q$  permet de conserver les mêmes conditions de mesures sans trop changer la position du spectromètre. En effet, le seul

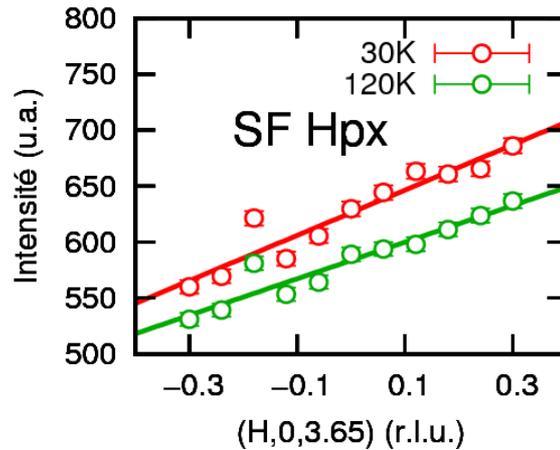


FIGURE 6.9 – Coupe suivant l’axe  $a^*$  autour du vecteur d’onde  $(0, 0, 3.65)$  de l’intensité  $SF$  à basse température ( $T=30\text{K}$  en rouge) et à haute température ( $T=120\text{K}$  en vert). On n’observe aucun surplus d’intensité à basse température centré en  $H = 0$ . La différence est reportée sur le **Fig. 6.9b**.

mouvement à effectuer est la rotation de l’échantillon. On bénéficie ainsi *a priori* du même bruit de fond et la même qualité de polarisation. Les résultats sont représentés **Fig. 6.9** pour les coupes à haute ( $T=120\text{K}$ ) et basse température ( $T=30\text{K}$ ). La différence 6.8b. mise à la même échelle que la **Fig. 6.8a**. ne montre aucun pic centré en  $H = 1$ . L’ordre à courte portée dans ce composé possède bien la même symétrie que dans les autres composés puisqu’aucun signal n’apparaît pour  $H = K = 0$ .

**Analyse de polarisation.** L’étape suivante a été de procéder à l’analyse de polarisation de ce signal. Nous reportons **Fig. 6.8a**. l’analyse des deux points de bruits de fond et le point au maximum de l’intensité pour les trois polarisation  $Hpx$ ,  $Hpy$  et  $Hpz$ . Il apparaît que les intensités dans les polarisations  $Hpy$  et  $Hpz$  sont identiques aux incertitudes statistiques près et égales à la moitié de l’intensité dans la configuration  $Hpx$ . Nous avons donc une règle de somme respectée ne laissant plus de doute sur la nature magnétique du signal. L’analyse donne un moment incliné d’environ 45 degrés par rapport aux plans  $CuO_2$ , comme dans YBCO.

**Mise en unités absolues.** Afin de comparer l’intensité du moment à celle mesurée dans les autres cuprates, il nous faut intégrer la totalité du signal dans l’espace réciproque. L’intensité magnétique intégrée est alors définie par :

$$S_{mag} = \frac{\int I_{mag}(Q) d^2Q}{\int d^2Q} \quad (6.1)$$

L'intégration se fait uniquement dans le plan car le signal est indépendant de  $L$  comme nous l'avons vu. Nous prendrons pour l'intensité magnétique mesurée  $I_{mag}$  la forme d'une Gaussienne centrée en  $Q_{2D} = (1, 0)$  de la forme :

$$I_{mag}(Q) = I_0 e^{-\ln(2)\xi^2 |Q - Q_{2D}|^2} \quad (6.2)$$

où  $I_0$  correspond à l'intensité maximale au centre du signal de l'ordre de 40 coups dans l'échelle utilisée, et  $\xi$  la longueur de corrélation déduite des coupes en  $Q$ . On obtient alors :

$$S_{mag} = \left(\frac{a}{\xi}\right)^2 \frac{I_0}{4\pi \ln(2)} \quad (6.3)$$

Pour simplifier on considèrera que le signal est isotrope (et ce malgré la petite différence de longueur de corrélation suivant la diagonale et l'axe  $a$  observé expérimentalement). Après déconvolution de la résolution instrumentale, nous avons trouvé une longueur de corrélation de l'ordre de  $\xi=11 \text{ \AA}$ . En normalisant  $S_{mag}$  sur le pic de Bragg nucléaire  $(1, 0, 1)$ , on obtient une intensité magnétique saturant à 1.2 mbarns, du même ordre de grandeur que pour les deux autres familles de composés étudiés. On peut en déduire la valeur du moment local  $M_{loc}$  en utilisant la formule :

$$S_{mag}(Q) = r_0^2 f(Q)^2 \frac{2}{3} \langle M_{loc}^2 \rangle \quad (6.4)$$

avec  $r_0^2=290$  mbarns (longueur de diffusion magnétique) et  $f(Q)$  le facteur de forme magnétique de l'objet compris entre 0 et 1. On prendra pour notre estimation  $|f(Q)|^2 = 0.5$  pour la raie  $(1, 0, 1)$ . On en déduit une valeur du moment local  $M_{loc} \approx 0.1 \mu_B$ . Cette valeur du moment est comparable à celle trouvée pour les composés  $YBCO$  et  $Hg1201$ . Cela remet en cause le lien de proportionnalité entre l'amplitude du moment ordonné et la température d'apparition de l'ordre. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 7.

## 6.4 Résultats de diffusion inélastique de neutrons

### 6.4.1 Interaction avec les fluctuations magnétiques incommensurables

Comme nous l'avons introduit dans la présentation de l'échantillon, on observe dans ces systèmes du magnétisme incommensurable, souvent associé à un modèle de type

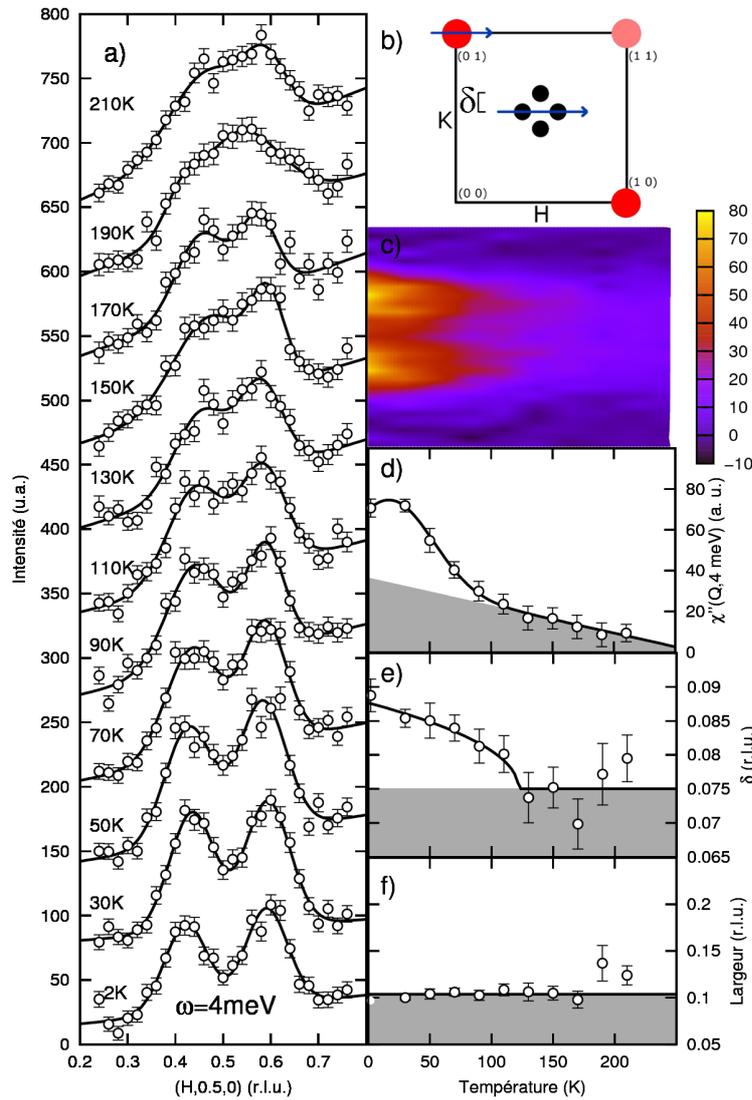


FIGURE 6.10 – **a.** Coupes dans la direction  $a^*$  autour du vecteur d'onde AF pour une énergie de 4 meV. Chaque coupe est ajustée par une fonction constituée de 4 gaussiennes centrées sur les incommensurabilités comme illustré sur le schéma **b.** **b.** Schéma de la zone de Brillouin. Les points noirs indiquent la position des incommensurabilités et la flèche bleue la coupe effectuée dont le résultat se trouve **Fig. a.** **c.** Mapping de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique déduite de l'intensité magnétique dans le repère  $(Q, T)$ . **d-f.** Evolution de la partie imaginaire de la susceptibilité (**c.**), du paramètre d'incommensurabilité  $\delta$  (cf **Fig. b.**) **e.** et de la pleine largeur à mi hauteur (FWHM) des pics non déconcoluée de la résolution (en r.l.u.) **f.** en fonction de la température.

stripe. Une des premières questions que l'on peut se poser connaissant l'existence de ces fluctuations magnétiques est la suivante : existe-t-il un effet sur ces fluctuations incommensurables dû à l'apparition de l'ordre statique AF à  $Q = 0$  que l'on vient de mettre en évidence ? Ce changement peut se traduire par une modification d'un paramètre associé aux incommensurabilités dynamiques (intensité, largeur, paramètre d'incommensurabilité  $\delta$ ...) à la température de transition  $T_{mag}=120K$ .

**Evolution en température des fluctuations incommensurables.** Pour répondre à cette question nous avons effectué une mesure systématique des fluctuations incommensurables en température. Les mesures ont été faites sur le spectromètre de neutrons thermiques 2T non polarisés. Nous avons travaillé avec  $k_i=2.662 \text{ \AA}^{-1}$  avec une collimation de 20 minutes sur  $k_i$ , avec l'analyseur plat. Ces conditions sont nécessaires pour améliorer la résolution en  $Q$  afin de résoudre au mieux la position des pics incommensurables. Nous avons donc effectué des coupes dans la direction  $a^*$  autour du vecteur d'onde AF comme indiqué par la flèche bleue sur la **Fig. 6.10b.** pour plusieurs températures de 2 à 210K par pas de 20K pour une énergie de transfert de 4 meV. Les lignes continues se superposant aux données de ces coupes sur la **Fig. 6.10a.** correspondent à un ajustement des données par un ensemble de quatre gaussiennes centrées sur les positions des pics incommensurables (en noir sur le schéma de la zone de Brillouin **Fig. 6.10b.**) :  $Q_{IC} = (0.5 + \delta, 0.5)$ ,  $Q_{IC} = (0.5 - \delta, 0.5)$ ,  $Q_{IC} = (0.5, 0.5 + \delta)$  et  $Q_{IC} = (0.5, 0.5 - \delta)$ . On déduit alors la carte en fausses couleurs représentée **Fig. 6.10c.**, l'axe des ordonnées étant  $H$  et l'axe des abscisse la température. En couleur la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique est déduite de l'intensité magnétique divisée par le facteur de balance détaillée (cf chapitre 2). On observe une augmentation de son intensité en dessous d'une température de 120K. Lorsque l'on regarde plus précisément le maximum d'intensité en fonction de la température, on obtient la **Fig. 6.10d.** qui confirme l'impression donnée par la carte en fausse couleur. La partie imaginaire de la susceptibilité augmente bien en dessous de 120K. On peut alors s'interroger sur la largeur des pics incommensurable afin de vérifier que cette augmentation d'intensité n'est pas corrélée avec un rétrécissement des pics. Sur la **Fig. 6.10f.** on remarque que la largeur des pics est indépendante de la température. De plus lorsque l'on regarde le paramètre d'incommensurabilité  $\delta$  **Fig. 6.10e.**, il évolue comme un paramètre d'ordre d'une transition du second ordre en dessous de 120K.

#### 6.4.2 L'ordre à courte portée est-il statique ?

**Conditions de mesures.** Une question que l'on peut se poser à la vue des résultats de diffusion élastique de neutrons, est de savoir si l'ordre observé est véritablement statique. Il apparaît comme tel pour la résolution instrumentale du spectromètre trois axes

4F1 du Laboratoire Léon Brillouin CEA-Saclay pour une longueur d'onde de  $2.57 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette résolution en énergie est de l'ordre de 1 meV dans notre cas. Nous avons donc effectué une mesure sur le spectromètre 4F2 du Laboratoire Léon Brillouin de diffusion inélastique de neutrons non polarisés. La longueur d'onde incidente est fixée à  $1.55 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous avons placé un filtre en Beryllium sur le trajet du faisceau incident afin d'arrêter les harmoniques supérieures comme le montre la **Fig. 2.6** page 81.

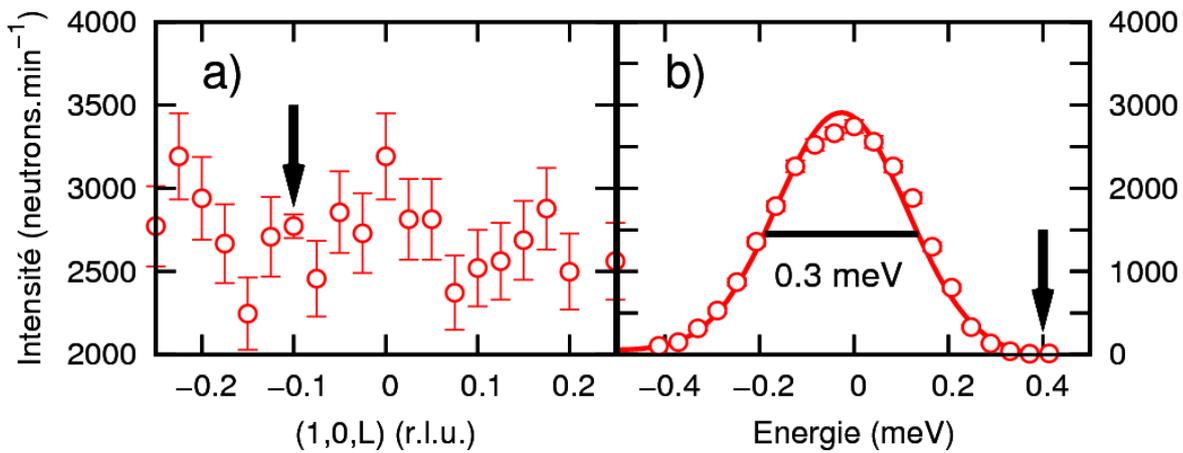


FIGURE 6.11 – **a.** Coupe suivant l'axe  $c$  à une énergie de transfert nulle autour de la raie  $(1, 0, 0)$ . La flèche pointe sur le point sur lequel l'étude a été menée :  $Q = (1, 0, -0.1)$ . **b.** Coupe en énergie au vecteur d'onde indiqué par la flèche sur la **Fig. a.**. On obtient ainsi la résolution instrumentale de 0.3 meV (pleine largeur à mi-hauteur). Nous nous placerons pour la suite de notre étude à une énergie de transfert de 0.4 meV, où pointe la flèche noire. Ces mesures ont été faites sur le spectromètre 4F1 du LLB, avec un filtre en Béryllium sur  $k_i$  et pour une longueur d'onde incidente  $k_i=1.55 \text{ \AA}^{-1}$ .

La première étape consiste à trouver un endroit dans l'espace réciproque où faire la mesure. En effet, nous avons vu que l'ordre était bidimensionnel, nous pouvons alors nous placer sur toutes les valeurs de  $L$ . Nous avons pour cela effectué une coupe suivant l'axe  $c$  du cristal autour de  $Q = (1, 0, 0)$ , qui est censé être une raie de Bragg nucléaire interdite puisque l'échantillon a une maille centrée. Malgré le filtre en Beryllium, on observe un petit pic dû à l'harmonique supérieure comme le montre la **Fig. 6.11a**. On choisit alors de se placer au vecteur d'onde  $Q = (1, 0, -0.1)$  pointé par la flèche sur la figure. Afin de déterminer la résolution en énergie, on effectue une coupe en énergie à 30K pour ce vecteur d'onde. Le résultat est présenté **Fig. 6.11b**. On trouve alors une résolution (pleine largeur à mi hauteur) de 0.3 meV. On se placera donc à une énergie

de transfert de 0.4 meV, en dehors de la zone contaminée par le pic de diffusion élastique.

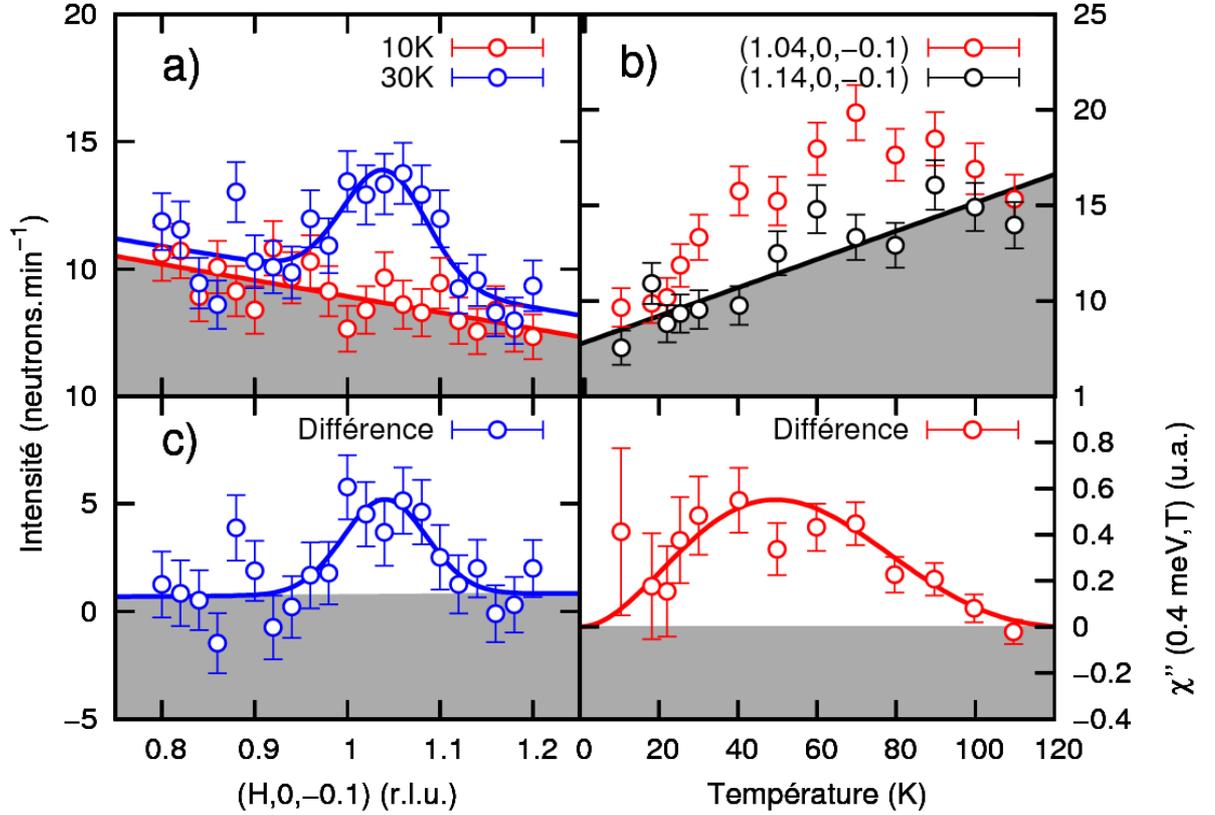


FIGURE 6.12 – Mesures de diffusion inélastique de neutrons non polarisés avec une résolution en énergie de 0.3 meV (pleine largeur à mi-hauteur). **a.** Coupe suivant l’axe  $a$  autour du vecteur d’onde  $Q = (1, 0, -0.1)$  pour une énergie de transfert  $\omega=0.4$  meV à 10K et 30K. **b.** Différence entre haute et basse température des coupes en  $Q$  de la Fig. **a.**. La ligne bleue est une gaussienne ajustée aux données. Elle est centrée en  $H = 1.04$ . **c.** Evolution en température du maximum du signal  $Q = (1.04, 0, -0.1)$  et d’un point de bruit de fond  $Q = (1.14, 0, -0.1)$ . **d.** Evolution en température de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique déduite de la différence entre les deux points de la Fig. **b.**. La ligne continue rouge est un guide à l’oeil.

**Un signal à 0.4 meV.** Nous nous sommes placés à une énergie de transfert de 0.4 meV, pour laquelle nous avons effectué la même coupe suivant l’axe  $a$  autour du vecteur d’onde  $Q = (1, 0, -0.1)$  pour différentes températures. Les résultats de ces coupes sont représentés sur la Fig. 6.12a. Pour cette énergie de 0.4 meV, on trouve un signal centré

autour de  $H = 1$  à 30K. Ce signal a disparu lorsque l'on répète la même coupe à 10K. La différence entre 30K et 10K de cette coupe est présentée **Fig. 6.12c**. Lorsque l'on affine avec une gaussienne on trouve un maximum pour  $H = 1.04$ .

**Dépendance en température.** Nous avons ensuite suivi l'intensité du maximum du pic en  $Q = (1.04, 0, -0.1)$  et un point de bruit de fond en  $Q = (1.14, 0, -0.1)$  en fonction de la température et reporté le tout **Fig. 6.12b**. Lorsque l'on trace la différence entre le point de signal et le point de bruit de fond on observe qu'un signal apparaît entre 20K et 110K (figure 6.12a.).

On peut raisonnablement penser que l'ordre n'est pas statique de 0 à 110K comme on l'a supposé dans l'étude de l'ordre orbital à  $Q = 0$  par diffusion élastique de neutrons polarisés. La résolution de l'ordre de 1 meV intègre le signal observé ici. L'ordre qui apparaît dès 110K ne serait donc pas véritablement élastique mais seraient des fluctuations de basse énergie de cet ordre. La température décroissant, le poids spectral de ces fluctuations se déplacerait vers les basses énergies. Des mesures complémentaires sont nécessaires, notamment une coupe en énergie à différentes températures pour tracer l'évolution de l'énergie du maximum d'intensité en fonction de la température. A la lumière de ces résultats on peut se demander si l'ordre est véritablement statique à très basse température, ou si, à l'instar des fluctuations incommensurables discutées précédemment, il ne l'est pas.

### 6.4.3 Excitations associées au pseudo-gap

A l'instar de la famille  $HgBa_2CuO_{4+x}$ , nous avons recherché une excitation à  $Q = 0$  associée à la phase de pseudo-gap dans le composé  $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ . Cet échantillon est un monocristal d'environ 1.5g et dopé à 10%. Il a été synthétisé par le même groupe que celui dopé à 8%. Nous avons mené cette étude sur le spectromètre 3 axes IN20 à l'ILL (Grenoble) en configuration neutrons polarisés. Le neutron est polarisé et analysé grâce à un monochromateur et un analyseur Heusler. L'orientation de la polarisation sur l'échantillon est assurée par un dé. Nous obtenons un rapport de flipping de 25 sur la raie  $(1, 0, 1)$  pour une longueur d'onde de  $k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ .

Lorsque l'on regarde le poids spectral des excitations magnétique dans  $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$  au dopage optimal, on remarque que celui est minimum pour une énergie autour de 35 meV comme le montre la **Fig. 6.13** tirée de [193]. On s'est donc intéressé à cette gamme d'énergie pour étudier la présence d'excitation associée au pseudo-gap. Les données présentées sont faites pour une longueur d'onde finale  $k_f$  fixée à  $4.1 \text{ \AA}^{-1}$  sauf cas mentionnés explicitement. Nous avons placé un filtre graphite devant l'analyseur afin de filtrer les harmoniques supérieures.

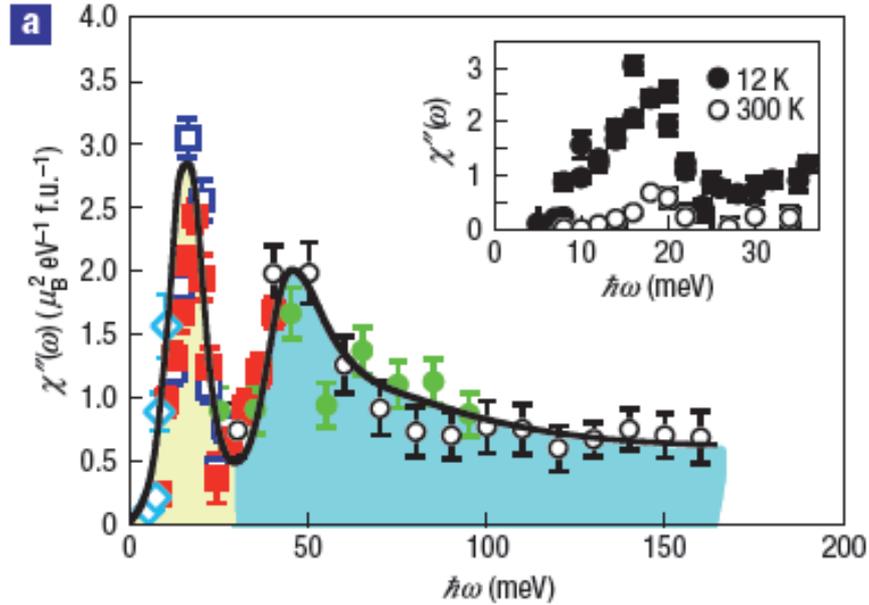


FIGURE 6.13 – Evolution du spectre des excitations magnétiques en fonction de l'énergie pour  $La_{1.84}Sr_{0.16}CuO_4$ . La partie imaginaire de la susceptibilité magnétique est obtenue en intégrant sur toute la zone de Brillouin. La structure montre un creux vers 35 meV. (D'après [193])

Nous avons donc effectué des coupes en énergie pour différents vecteurs d'onde :  $Q = (-0.1, 0, -5.8)$  et  $Q = (-0.2, 0, L)$  avec  $L = -4.8, -5.8$  et  $-6.4$ . Ces coupes sont faites à deux températures : 30K bien dans la phase de pseudo-gap, et 250K, au-dessus de la température de pseudo-gap que l'on suppose de cet ordre de grandeur. Ces mesures sont faites dans le canal  $SF$  en configuration  $Hpx$ . Nous cherchons donc un signal présent à 30K qui disparaît à 250K. L'ensemble de ces données sont tracées sur la **Fig. 6.14**. On n'observe dans la gamme d'énergie étudiée et pour les vecteurs d'ondes choisis aucune trace d'excitation. L'évolution de l'intensité en fonction de l'énergie est due au temps de comptage qui augmente au fur et à mesure que l'on augmente l'énergie des neutrons incidents.

## 6.5 Discussion

### Lien entre fluctuations incommensurable à $Q_{AF}$ et ordre magnétique à $Q = 0$

Il semble donc que l'ordre AF à  $Q = 0$  influe sur la dynamique de spin incommensurable généralement associée à un modèle de type stripe. Il existerait donc un lien entre ce qu'il se passe à  $\omega = 0$ ,  $Q = 0$  et  $\hbar\omega = 4$  meV,  $Q \approx Q_{IC}$ . Comment expliquer ce phénomène ?

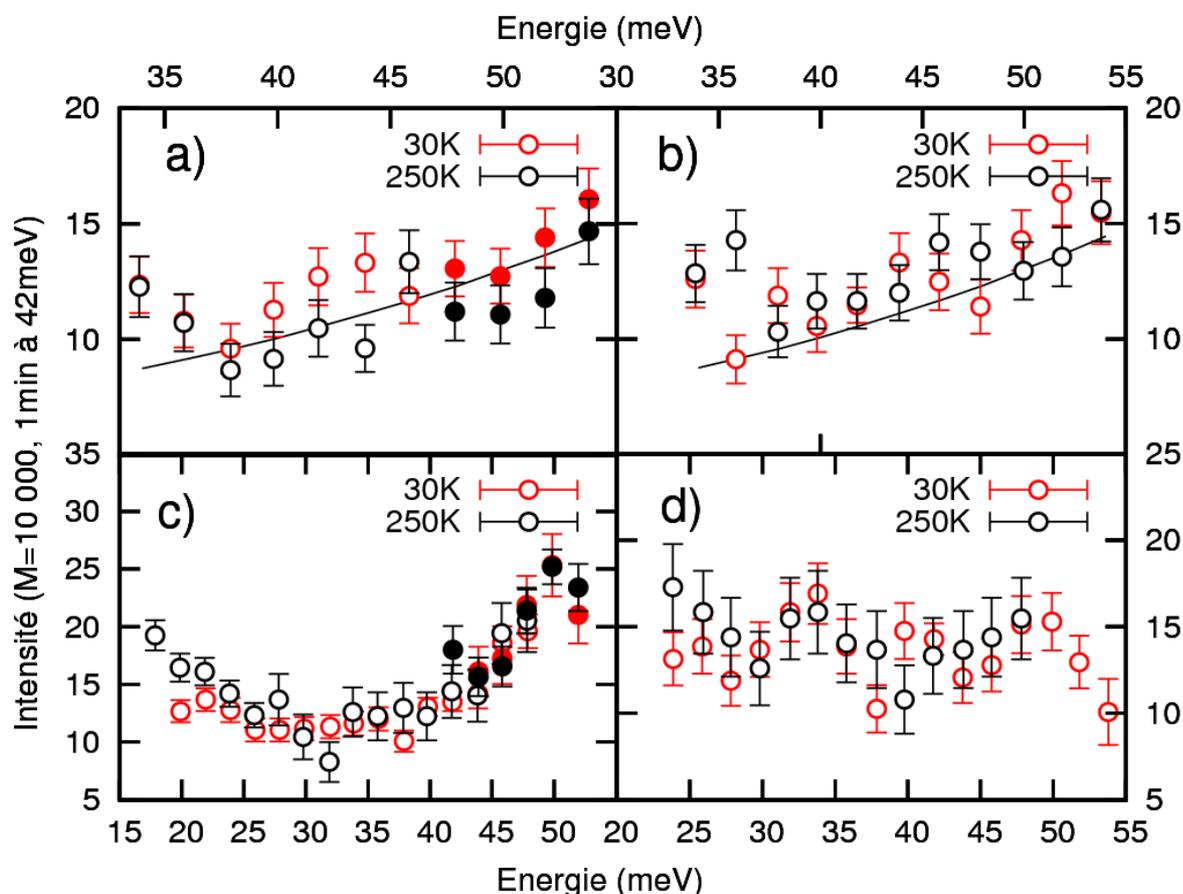


FIGURE 6.14 – Coupes en énergie à 30K et 250K dans le composé  $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$  pour différents vecteurs d'onde : **a.**  $Q = (-0.1, 0, -5.8)$  pour les cercles creux,  $Q = (0.1, 0, -5.8)$  pour les cercles pleins. Les points en  $H=0.1$  permettent d'éviter une contamination parasite présente aussi dans le canal  $NSF$ . **b.**  $Q = (-0.2, 0, -4.8)$ . **c.**  $Q = (-0.2, 0, -5.8)$  : les cercles creux représentent les points acquis avec  $k_f=4.1 \text{ \AA}^{-1}$ , les cercles pleins sont acquis avec  $k_f=4.5 \text{ \AA}^{-1}$ . **d.**  $Q = (-0.2, 0, -6.4)$ . Les lignes continues représentent l'évolution du temps de comptage en fonction de l'énergie.

Dans l'espace réel, on peut imaginer que l'ordre orbital à  $Q = 0$  se développe à l'intérieur des lignes de charges du modèle de stripes. Si l'on utilise la représentation schématique proposée par Tranquada et al. [182], ainsi que le dopage de notre échantillon, les lignes de charges sont des échelles à deux montants séparées par des bandes AF en opposition de phase d'une largeur de quatre mailles élémentaires. On obtient alors l'image représentée **Fig. 6.15**. Si l'on reprend nos mesures de corrélations de l'ordre

orbital, on avait deux mailles suivant l'axe cristallographique et un peu moins de trois mailles suivant la diagonale. On remarque que si l'on place à l'intérieur des zones de charges les boucles de courants, on obtient bien une image compatible avec ces longueurs de corrélations. Bien entendu, il n'y aurait pas dans ce scénario de corrélation entre les boucles de courants d'une bande de charge à une autre.

**Stabilité des boucles de courants.** Les boucles de courants sont issues d'une théorie de champ moyen qui nécessite donc un environnement où ces mêmes boucles de courants existent aussi. La question naturelle lorsque l'on met en lien ce fait et le scénario présenté au paragraphe précédent est la suivante : les boucles de courants sont-elles stables dans ces échelles à deux montants ? Des études théoriques de Nishimoto et al. [140] et Chudzinski et al. [46, 47] ont montré que ces boucles pouvaient être stables lorsque les échelles à deux montants ainsi formées étaient suffisamment longues (de l'ordre de 40 mailles). Dans cette approche on peut imaginer qu'à basse température, les fluctuations incommensurables provenant des régions AF pauvres en trous augmentent, confinant ainsi l'ordre magnétique orbital AF à  $Q = 0$  dans les lignes de charges. Cet ordre apparaîtra bien à courte portée si les lignes de charges sont magnétiquement décorrélées. De l'absence de corrélations à longue portée dans le plan découle l'absence de corrélation suivant l'axe  $c$  observée expérimentalement. La mise en unités absolues effectuée n'est alors plus valide car on a supposé un moment présent sur toutes les mailles magnétiques. Pour se rapprocher de la réalité il faudrait alors multiplier l'intensité calculée et la multiplier par le rapport entre le nombre total de mailles élémentaires et le nombre de mailles où les boucles se développent, c'est-à-dire trois dans notre cas. On obtiendrait alors un moment ordonné local de  $0.3 \mu_B$ . Ce moment serait alors plus grand que dans les autres composés (*YBCO* et *Hg1201*). Cela remet d'autant plus en question la relation entre l'amplitude du moment et  $T_{mag}$ .

Lorsque l'on reprend les paramètres conduisant à la stabilité des boucles de courants à courte portée dans les échelles à deux montants, il se trouve qu'il sont incompatibles avec ceux nécessaires à l'établissement d'un ordre AF à dopage nul [140]. Les mesures préliminaires de l'ordre orbital à faible énergie semblent indiquer que l'ordre orbital n'est en fait pas réellement statique. Il semble que, dès que l'on améliore la résolution en énergie de nos mesures, un signal inélastique à  $0.4 \text{ meV}$  est présent entre 10 et 110K, avec un maximum autour de 60K. On peut raisonnablement imaginer qu'en abaissant progressivement la température, on observe un déplacement de poids spectral vers les basses énergies des fluctuations associées aux boucles de courants. En se gelant, elles vont rigidifier la contrainte sur les fluctuations des lignes de charges et AF du modèle de type stripe. Les mesures en température de ces fluctuations incommensurables tendent en faveur d'un tel scénario : le paramètre d'incommensurabilité change à la température

où les boucles de courants deviennent quasi-élastique, c'est-à-dire quand celles-ci se développent à l'intérieur des zones de charges. L'augmentation de l'intensité IC en dessous de cette température provient du transfert de poids spectral des fluctuations IC vers les basses énergies, ici 4 meV.

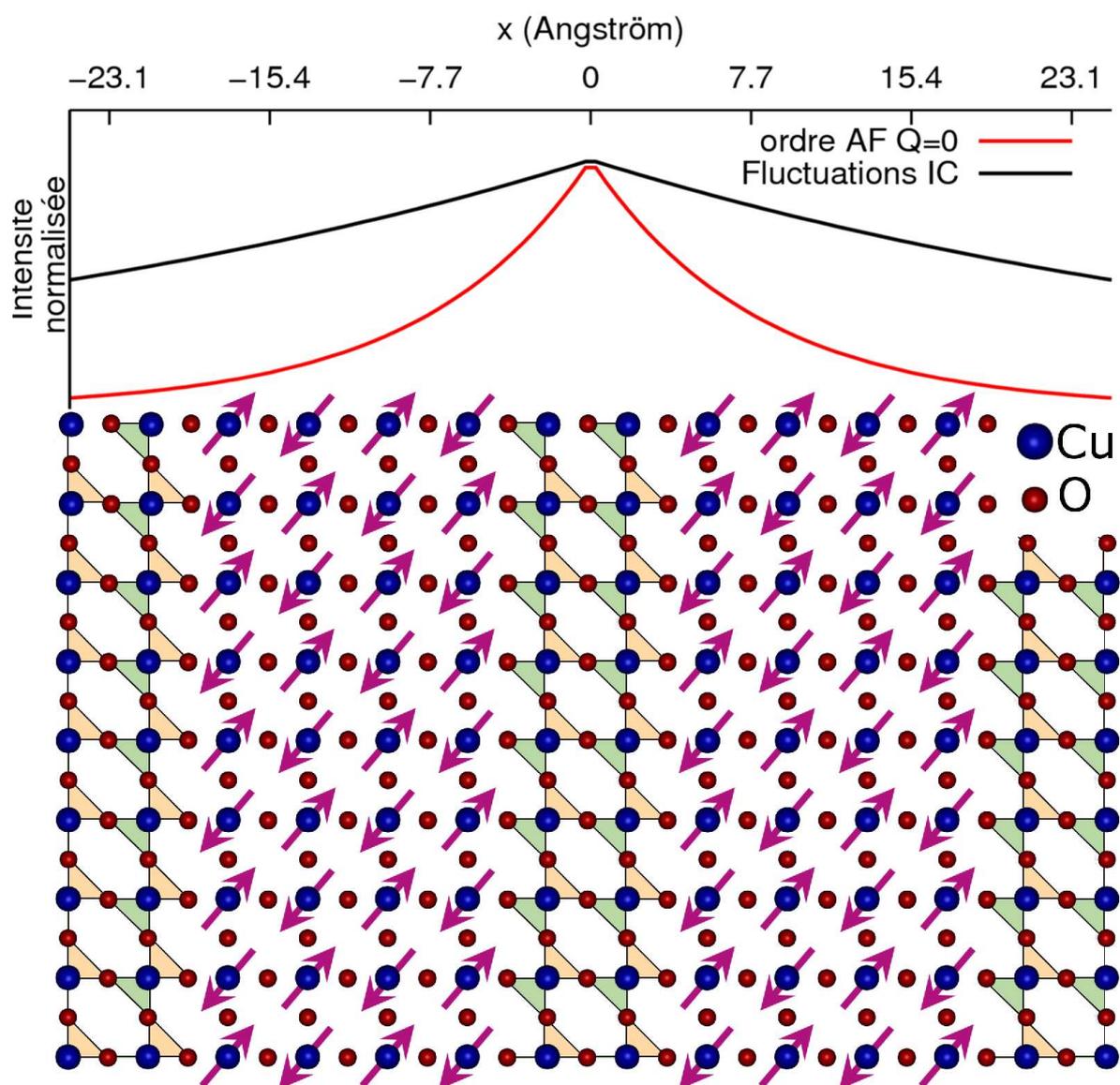


FIGURE 6.15 – Schéma de 13x8 mailles élémentaires dans  $La_{1.915}Sr_{0.085}CuO_4$ . On remarque les deux zones AF en antiphase sur 4 mailles de long séparées par des zones riches en trous où se développe l'ordre AF à  $Q = 0$  symbolisé par les triangles jaunes et verts. Les longueurs de corrélations mesurées expérimentalement coïncident avec cette image puisqu'elles sont de 2 mailles suivant l'axe  $(1, 0, 0)$  et de 3 mailles suivant la diagonale. Dans ce cas il n'y a pas de corrélation entre les boucles d'une échelle à deux montants à une autre. En haut sont représentées les transformées de Fourier des Lorentziennes, indiquant les longueurs de corrélations dans l'espace direct.



# Chapitre 7

## Discussion

### 7.1 *YBCO* et *Hg1201* : un ordre AF à $Q = 0$

**Résultats expérimentaux.** Nous avons vu au cours de cette thèse, qu'un ordre magnétique apparaissait dans le régime sous-dopé (entre 9% et 14%) des systèmes *YBCO* [67, 137] et *Hg1201* [126]. Le signal magnétique associé apparaît au-dessus de pics nucléaires dûs à la structure cristalline de chacun de ces systèmes. On parle alors d'ordre à  $Q = 0$ , cela signifiant principalement qu'il respecte la symétrie du réseau. On trouve par analyse de polarisation que le moment forme avec l'axe  $c$  un angle d'environ  $(\widehat{\vec{M}}, \vec{c}) \approx 45$  degrés. De plus, aucun signal magnétique n'est détecté sur les réflexions de Bragg de la forme  $(0, 0, L)$ . Cela impose d'une part la présence de plus d'un moment par maille élémentaire et d'autre part que la somme de ces moments est nulle. On qualifie donc cet ordre d'antiferromagnétique (AF). Le signal magnétique associé à cet ordre AF à  $Q = 0$  disparaît à haute température, au-dessus de la température notée  $T_{mag}$ . L'évolution en dopage de cette température de transition suit celle de la température  $T^*$  d'ouverture du pseudo-gap [181]. Lorsque l'on extrapole la ligne de transition  $T_{mag}(p)$  avec  $p$  le dopage, on trouve un point critique quantique  $QCP_1$  autour du dopage critique  $p_{c1} = 19\%$ . Cette valeur de  $p_{c1}$  est en accord avec les anomalies thermodynamiques reportées pour ce dopage [176], et interprétées par les auteurs comme dues à un point critique quantique. Plus récemment, des mesures de STM dans le système Bi2212 [118] ont révélé la présence d'une anisotropie entre les axes  $a$  et  $b$  de ce composé dans la densité d'état au niveau des oxygènes des plans  $CuO_2$ . Ce qui nous intéresse ici n'est pas tant la propriété d'anisotropie mais le fait que celle-ci se développe à l'intérieur de la plaquette  $CuO_2$ , rejoignant l'idée d'un phénomène à  $Q = 0$ .

**Interprétation et modèles.** Pour expliquer ces résultats, nous avons présenté la théorie des boucles de courants [189], et particulièrement la phase  $CC - \theta_{II}$ . Cette phase est une solution d'un modèle à 3 bandes traité en champ moyen. Les boucles

de courants "classiques" (dans le sens où on ne prend pas en compte les fluctuations quantiques) génèrent un motif magnétique à l'intérieur de la maille compatible avec la symétrie de l'ordre AF à  $Q = 0$ . Il est toutefois important de noter que dans cette théorie "classique", les moments sont prédits comme étant orientés perpendiculairement aux plaquettes  $CuO_2$ , à la manière d'un modèle Ising. Pour expliquer cela, des simulations numériques de type Monte-Carlo ont montré que les boucles de courants pouvaient être stabilisées en incluant les oxygènes apicaux dans le cas du système Hg1201 [198]. Les boucles de courants sortiraient donc du plan et permettraient d'expliquer la composante planaire du moment. Nous reviendrons sur ce point lorsque l'on abordera les excitations associées à cet ordre. Cependant, il peut exister d'autres modèles compatibles avec l'expérience.

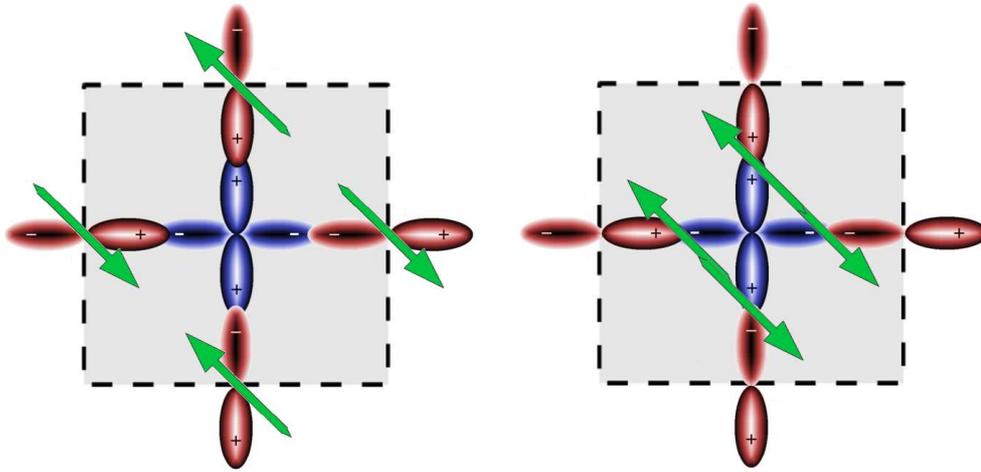


FIGURE 7.1 – Motifs magnétiques compatibles avec les contraintes imposées par les résultats de diffusion élastique de neutrons polarisés. **A gauche** : spins localisés sur les oxygènes des plans  $CuO_2$ . Il y a alors 2 moments par maille élémentaire. **A gauche** : spins localisés sur les liaisons  $Cu - O$ . Il y a alors 4 moments par maille élémentaire. Le carré en pointillé représente la maille élémentaire, en bleu figure l'orbitale  $d$  du cuivre et en rouge l'orbitale  $p$  de l'oxygène.

**Autres modèles possibles respectant la symétrie.** Nos mesures présentent trois principales contraintes pour les modèles théoriques :

1. Le motif magnétique doit respecter la symétrie de translation du réseau.
2. Il existe au moins deux moments magnétiques par maille élémentaire.

3. La somme de ces moments doit être nulle.

Il est donc possible de construire des motifs magnétiques différents répondant à ce cahier des charges. On pourra citer notamment les moments sur les oxygènes du plan  $CuO_2$  évoqué par Fauqué et al. [67] représenté sur la **Fig. 7.1** à gauche, ou encore un modèle de spin centré sur les liaisons  $Cu - O$  des plans  $CuO_2$  représenté sur la **Fig. 7.1** à droite. Néanmoins, le premier ordre de spins proposé avec les spins sur les sites des oxygènes aurait été vu par RMN, ce qui n'est pas le cas [8]. Cependant la question de la nature de l'ordre magnétique mis en évidence dans cette thèse reste ouverte. Nous n'avons en effet aucun résultat permettant de trancher entre un signal d'origine orbitaire ou de spin.

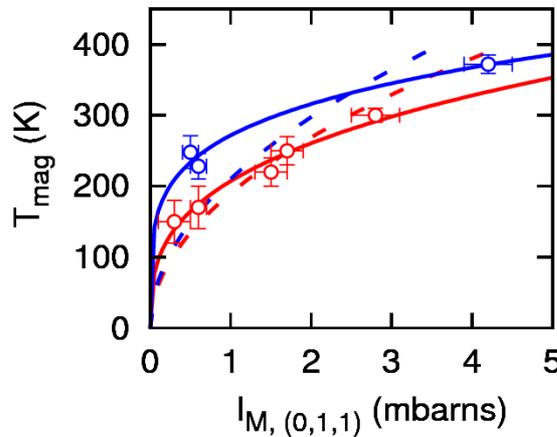


FIGURE 7.2 – Température de transition de l'ordre magnétique  $T_{mag}$  en fonction de l'intensité magnétique (extrapolée à 0K) c'est-à-dire au moment magnétique local au carré pour les deux familles  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  (en rouge) et  $HgBa_2CuO_{4+x}$  (en bleu). En champ moyen, les données devraient obéir à une loi du type  $T_{mag} = \alpha M_{local}^2$ . Les lignes discontinues rouge et bleue sont les fonctions du type  $T_{mag} \propto \sqrt{I_{mag}}$  ajustées aux données de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ([67] et cette thèse) et  $HgBa_2CuO_{4+x}$  (cette thèse) respectivement. Les lignes continues (même code de couleur) correspondent à une loi de puissance de la forme  $T_{mag} \propto I_{mag}^\lambda$ . On trouve alors  $\lambda=0.33$  pour  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  et  $\lambda=0.22$  pour  $HgBa_2CuO_{4+x}$ .

**Relations entre  $T_{mag}$  et l'intensité magnétique.** Si l'on se place dans le cadre de la phase  $CC - \theta_{II}$ , il est raisonnable de penser que l'amplitude du moment est proportionnelle à l'intensité du courants circulant. Cette même intensité du courant devrait être reliée à l'amplitude du pseudo-gap qui est aussi proportionnelle à  $T_{mag}$ . En supposant cela, nous arrivons à une relation de proportionnalité entre l'amplitude du

moment  $M_{AF,Q=0}(T = 0K)$  et la température de transition  $T_{mag}$ . On reporte sur la **Fig. 7.2**  $T_{mag}$  en fonction de l'intensité magnétique extrapolée à  $T=0K$  des références [67, 137, 126] et de cette thèse. Bien que la relation ne soit pas exactement linéaire entre  $T_{mag}$  et  $M_{AF,Q=0}(T = 0K)$ , l'évolution est monotone. De manière plus générale, indépendamment du modèle considéré, cette monotonie de la relation entre la température de transition et l'amplitude du moment est vérifiée. Il faut aussi noter que notre détermination de l'intensité magnétique extrapolée à température nulle est sujette à beaucoup d'incertitudes (bruit de fond soustrait ou pas, fonction utilisées pour ajuster les données, etc...).

## 7.2 Signature de l'ordre AF à $Q = 0$ en RMN et susceptibilité

**Résultats expérimentaux.** On a vu dans l'introduction que les températures associées à l'ouverture du pseudo-gap pour différentes techniques n'était pas toujours identiques.  $T_{mag}$  reportée ici correspond à la température  $T_\rho^*$  en dessous de laquelle la résistivité s'écarte du comportement linéaire en température [98, 203]. La température  $T^*$  déterminée par la diminution du Knight Shift est, quant à elle, toujours bien supérieure. Par exemple, pour le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  on trouve  $T_{mag} \approx 240K$  (cette thèse),  $T_\rho^* \approx 250K$  [98] et  $T_{RMN}^* \approx 350K$  [8]. Ces températures sont-elles liées au même phénomène? Autrement dit, l'ordre magnétique que nous reportons ici est-il effectivement relié à la phase de pseudo-gap définie par la RMN (cf. référence [9])? Pour répondre à cette question il faut tout d'abord s'intéresser à la manière dont  $T_{RMN}^*$  est déterminée. La variation du Knight shift est proportionnelle à la susceptibilité uniforme  $\chi(Q = 0)$ , elle-même proportionnelle à la densité d'état au niveau de Fermi dans le cas d'un métal. A haute température cette susceptibilité est constante en température (susceptibilité de Pauli), et  $T_{RMN}^*$  correspond à la température en dessous de laquelle  $\chi(Q = 0)$  commence à décroître.

**Interprétation dans le cadre d'une théorie de Landau.** Ecrivons l'énergie libre du système avec un faible couplage  $C$  entre l'aimantation  $M$  et le moment alterné de l'ordre AF à  $Q = 0$  noté  $M_{AF,Q=0}$  [77] :

$$F = F_0(M_{AF,Q=0}) + \frac{M^2}{2\chi_0} - MH + \frac{C}{2}M^2M_{AF,Q=0}^2 + \text{termes d'ordres supérieurs...} \quad (7.1)$$

où  $\chi_0$  est la susceptibilité en l'absence de couplage  $C$ . On minimise ensuite l'énergie par rapport à l'aimantation  $M$ . On en déduit alors une expression de  $M$  en fonction du champ extérieur  $H$ , que l'on dérive pour obtenir l'expression de la susceptibilité uniforme :

$$\chi_u = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\chi_0}{1 + C\chi_0 M_{AF,Q=0}^2} = \chi_0 (1 - C\chi_0 M_{AF,Q=0}^2) \quad (7.2)$$

En champ moyen on peut écrire :

$$M_{AF,Q=0}^2 = M_{AF,Q=0}^2(T = 0K) \left(1 - \frac{T}{T_{mag}}\right) \quad (7.3)$$

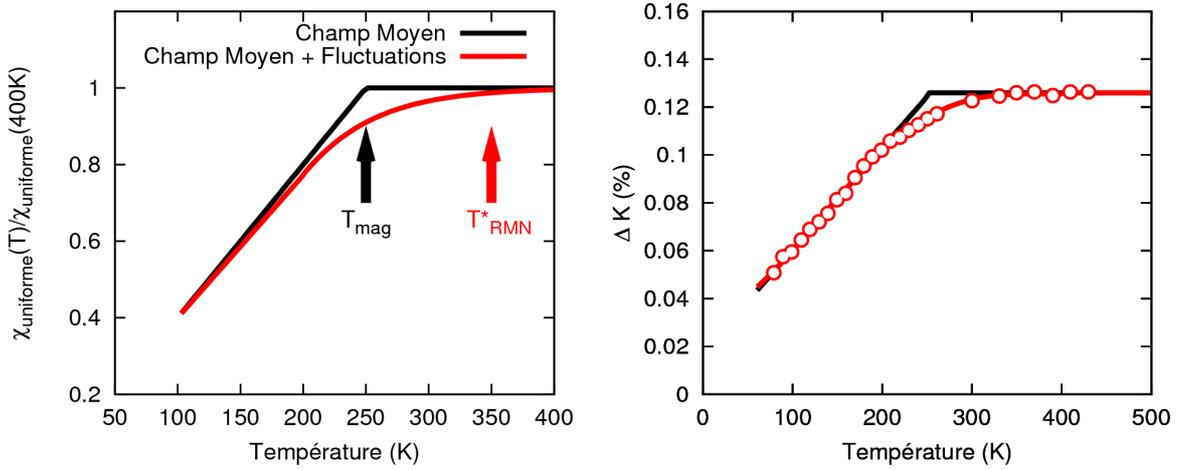


FIGURE 7.3 – **A gauche** : Susceptibilité uniforme schématique pour un modèle de champ moyen avec un couplage entre l’aimantation et le moment de l’ordre AF à  $Q = 0$  sans fluctuations (noir) et avec fluctuations du paramètre d’ordre autour de  $T_{mag}$  (rouge). **A droite** : Données du Knight Shift de  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  d’après [8] sur le site de l’oxygène  $^{17}O$  à comparer au schéma de gauche.

On obtient une pente nulle pour  $\chi(T)$  avec  $T > T_{mag}$ , et une pente constante pour  $T < T_{mag}$  comme représenté **Fig. 7.3**. Voyons maintenant comment l’évolution de cette susceptibilité en température peut être modifiée par les fluctuations du paramètre d’ordre au voisinage de  $T_{mag}$ . Celles-ci auraient tendance à lisser le changement de pente autour de  $T_{mag}$  (cf. **Fig. 7.3**). La susceptibilité uniforme commencerait donc à chuter à une température supérieure à  $T_{mag}$ . Il est donc possible que  $T^*$  mesuré par RMN détermine le début (onset) d’une anomalie qui se produit à  $T_{mag}$  et soit donc supérieur à  $T_{mag}$ . Si on en croit cette analyse, il est possible de déterminer la température  $T_{mag}$  en cherchant le changement de pente associé à cette température. Cette idée a été utilisée pour déterminer une température notée  $T_1$  correspondant au maximum de la dérivée de la susceptibilité uniforme par rapport à la température [123]. Cette étude menée pour différentes concentrations du système  $YBCO$  reportée dans le régime sous-dopé une température  $T_1(p)$  comparable à  $T_{mag}(p)$  comme illustré **Fig. 7.4**. Nous avons repris cette

analyse pour déterminer une température  $T_{RMN}$  au point d'inflexion de la susceptibilité uniforme mesurée par RMN [8, 29]. Nous avons pour cela ajusté les données avec un polynôme d'ordre quatre. La température  $T_{RMN}$  est alors la solution de l'équation  $\frac{\partial^3 \chi(T)}{\partial T^3} = 0$ . Cette température est reportée dans le diagramme de phases de la **Fig. 7.4**. Le bon accord entre toutes ces températures semble indiquer qu'il existe une température caractéristique de la phase de pseudo-gap visible par des mesures de Knight Shift, d'aimantation et de diffusion de neutrons.

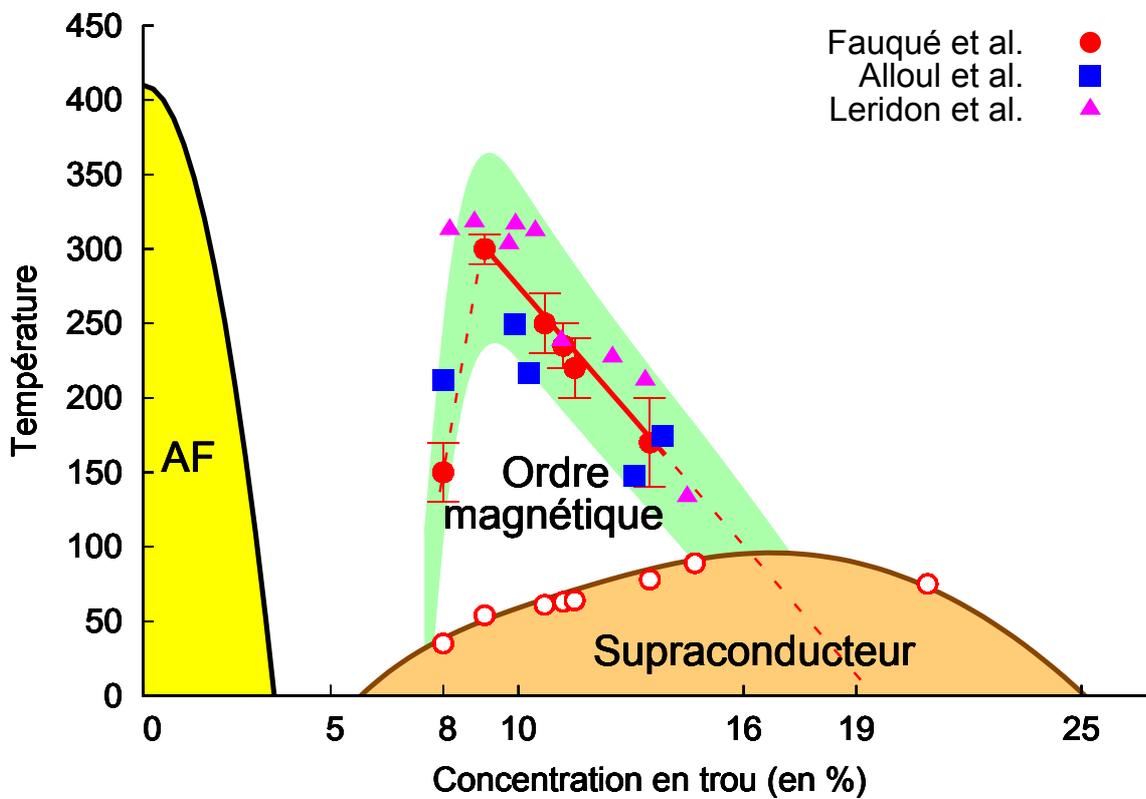


FIGURE 7.4 – Diagramme de phases du système *YBCO*. Les cercles rouges correspondent au  $T_{mag}$  mesuré par diffusion de neutrons [67, 137], les carrés bleus correspondent au  $T_{RMN}$  déterminé par le changement de pente du Knight Shift sur l' $^{17}\text{O}$  [8] et  $^{89}\text{Y}$  [29] et les triangles roses correspondent au point d'inflexion dans la susceptibilité uniforme [123].

### 7.3 Excitations associées à l'ordre AF à $Q = 0$ dans le composé $Hg1201$

**Résultats expérimentaux.** Nous avons montré dans le chapitre 5 qu'il existait dans la famille  $Hg1201$  une excitation magnétique à basse température. Cette excitation est présente dans le régime sous dopé (où l'ordre AF à  $Q = 0$  a été mis en évidence) et proche du dopage optimal. Cette excitation est à une énergie de 56 meV pour les deux compositions étudiées et disperse faiblement : moins de 5%. Sa dépendance en température indique qu'elle disparaît pour une température  $T_{exc}$  de l'ordre de  $T_{mag}$  pour le composé sous-dopé, et dans la gamme de températures compatible avec l'extrapolation linéaire de  $T_{mag}(p)$  pour le composé proche du dopage optimal. Pour cette raison, nous pensons que cette excitation est liée à l'ordre AF à  $Q = 0$ . Le poids spectral intégré en  $Q$  de cette excitation vue dans le système  $Hg1201$  est d'un ordre de grandeur plus grand que le poids spectral associé à la résonance autour de  $Q_{AF}$ . Un second mode a aussi été mis en évidence dans le composé proche du dopage optimal ( $Hg1201$ ,  $T_C=95K$ ) : celui-ci se trouve autour d'une énergie de 30 meV.

**Lien avec la phase  $CC - \theta_{II}$ .** La faible dispersion de ce mode collectif fait penser à un modèle de type Ising [55]. Etant donné l'équivalence entre le modèle de Varma ( $CC - \theta_{II}$ ) et le modèle d'Ashkin-Teller (deux sous-réseaux Ising couplés), on peut s'interroger sur les excitations de cette phase  $CC - \theta_{II}$ . Ces calculs ont été menés par He et al. [85]. Selon les auteurs, lorsque l'on ajoute à ce modèle des fluctuations quantiques en champ transverse, l'état fondamental deviendrait alors une combinaison linéaire des 4 états classiques correspondant aux 4 configurations représentées sur la **Fig. 7.5**. Les excitations correspondraient alors à une rotation d'un des quatre états classiques vers un autre état. Sur la **Fig. 7.5** les flèches bleues indiquent les deux rotations de  $\pi/2$  possibles. Cela correspond aux deux modes de plus basse énergie représentés à droite sur la **Fig. 7.5**, dont la dégénérescence est levée par le couplage entre le deux sous-réseaux Ising. La flèche rose correspond quant à elle à une rotation de  $\pi$ , c'est-à-dire au retournement des moments orbitaux. Ce dernier mode correspondant à une variation  $\Delta L=2$  : il ne peut être vu par diffusion de neutrons car le processus  $SF$  est restreint à des excitations avec  $\Delta L=1$ . Celui-ci se trouve à plus haute énergie (cf. **Fig. 7.5**). La théorie des boucles de courants permet donc de décrire ces excitations, notamment les deux modes observés expérimentalement ainsi que leur dispersion. Cette théorie prédit aussi l'existence d'un troisième mode non visible par diffusion de neutrons à plus haute énergie.

Quelles seraient les conséquences de l'ajout du terme de fluctuations quantiques sur l'ordre statique observé par diffusion de neutrons? Si le nouvel état fondamental est une combinaison linéaire des états classiques, on peut tout d'abord affirmer qu'il respecte la

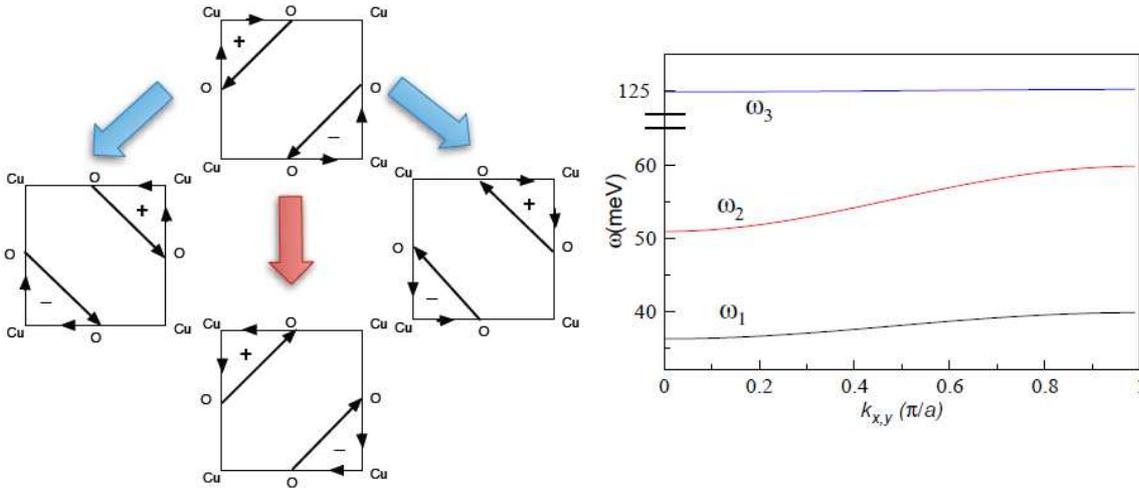


FIGURE 7.5 – **A gauche** : Les quatre domaines classique de la théorie de la phase  $CC - \theta_{II}$ . Lorsque l'on ajoute des fluctuations quantiques, l'état fondamental devient une combinaison linéaire de ces état, et les excitations associées sont représentées par les flèches bleues et rose. Ces excitations correspondent à une rotation du motif dans la maille. **A droite** : Dispersion des trois modes collectifs calculés dans le cadre de cette théorie.

même symétrie. Par contre l'interaction du neutron avec la superposition d'états qu'est l'état fondamental va produire des effets d'interférences. Bien que les moments n'aient pas de composante physique dans le plan  $CuO_2$ , ces interférences vont générer une réponse en diffusion de neutrons équivalente à celle attendue pour un moment dont la composante dans le plan est non nulle [85]. Cela permet de réconcilier (du moins qualitativement) cette théorie avec les expériences de diffusion élastique de neutrons polarisés pour lesquelles l'angle  $(\widehat{\vec{M}_{cc}, \vec{c}})$  était différent de zéro.

Pour conclure ce paragraphe, nous terminerons en soulignant que la découverte des ces deux modes magnétiques associés à la phase de pseudo-gap impose une forte contrainte aux modèles théoriques possibles.

**Les autres cuprates.** Les questions naturelles que l'on peut se poser étant donné le poids spectral élevé de cette excitation est la suivante : A-t-elle été observée/Est-elle présente dans les autres cuprates ? Le cas échéant, pourquoi n'aurait-elle pas été mise en évidence auparavant dans les systèmes largement étudiées comme  $LSCO$  ou  $YBCO$  ? La réponse la plus courte et la moins intéressante serait que ces modes collectifs soient spécifiques au système  $Hg1201$ . Maintenant, si l'on considère que ces excitations sont

probablement liées à la phase statique AF à  $Q = 0$  pour les raisons évoquées précédemment, et que cet ordre AF à  $Q = 0$  est présent dans *YBCO*, on pourrait facilement conclure que de tels modes devraient exister au moins dans ce système. Nous parlerons de *LSCO* un peu plus loin dans la discussion. Parmi les raisons potentielles pour lesquelles ces excitations n'auraient pas été vues, on peut citer les suivantes :

- La faible dispersion de ce mode ne permet pas de l'observer facilement avec des coupes à énergie constante. La méthode la plus adaptée est de faire des coupes en énergie.
- La plupart des études en neutrons polarisés ont été faite autour du vecteur d'onde  $Q_{AF}$ , où le pic de résonance est présent et fin en  $Q$ . Une méthode efficace et donc très utilisée pour étudier le pic de résonance est de faire des coupes à énergie constante, pour lesquelles la nouvelle excitation pourrait être analysée comme du bruit de fond.
- Si comme dans le cas du composé *Hg1201*, l'énergie du nouveau mode est proche de celle de la résonance, les coupes en énergie ne permettront pas forcément de résoudre les deux modes dans la phase supraconductrice, dans laquelle la plupart des études ont été menées.
- Dans cette gamme d'énergie, la diffusion de neutrons non polarisés est sensible aux phonons optiques, faiblement dispersifs. Pour cette raison, il est plus commode d'effectuer des coupes dans l'espace réciproque, pour lesquelles l'intensité de ce phonon sera constante et considérée comme le bruit de fond. De façon analogue, le nouveau mode magnétique ferait partie de ce bruit de fond également.
- La température à laquelle cette excitation disparaît est plus élevée que  $T_C$ . Or la plupart des mesures, comme celles pour étudier la résonance, comparent les signaux au-dessus et en dessous de  $T_C$ . Or le nouveau mode ne subit pas de variation notable au travers de  $T_C$ .
- Pour terminer, il est tout à fait possible que dans les autres cuprates, ce mode soit moins intense. Dans le composé monocouche *LSCO-8%* étudié dans cette thèse, l'ordre est à courte portée, ce qui peut avoir des conséquences sur les excitations associées (largeur en énergie beaucoup plus grande par exemple). Dans les composés bicouches tels *YBCO* ou *Bi2212*, les deux plans  $CuO_2$  par maille élémentaire pourraient engendrer une modulation suivant l'axe  $c$  des excitations rendant la mesure de celles-ci plus délicate.

**Lien avec la dynamique de spin.** Comme nous l'avons vu en introduction et dans le chapitre 5, le spectre des excitations magnétiques en dessous de  $T_C$  est dominé par le pic de résonance. On peut se poser la question suivante : quel est l'effet de l'apparition de la résonance en dessous de  $T_C$  sur le poids spectral de cette nouvelle excitation ? On peut aussi imaginer la chose suivante : en dessous de  $T_C$  le gap s'ouvre et s'établit alors

un continuum d'excitations élémentaires appelé continuum de Stoner (de type électron-trou) au-dessus d'une énergie notée  $\omega_c$ . On pourra se référer au chapitre d'introduction page 53 pour la définition du continuum. Cette énergie de la bordure du continuum n'étant pas la même pour tous les vecteurs d'onde, on pourrait observer différentes choses :

- pour les vecteurs d'onde pour lesquels  $\omega_c$  est supérieure à l'énergie de l'excitation, on observerait une augmentation de l'intensité en dessous de  $T_{mag}$ .
- pour les vecteurs d'onde pour lesquels  $\omega_c$  est très proche de zéro, l'excitation serait toujours amortie par les excitations électron-trou, on pourrait être en présence de "silent band" (cf. page 53)

Toutes ces idées sont des hypothèses intéressantes pour lesquelles d'autres mesures seraient nécessaires.

## 7.4 Effet des impuretés de Zinc sur l'ordre AF à $Q = 0$ dans *YBCO*

**Résultats expérimentaux.** Dans le chapitre 4 nous avons vu que lorsque 2% des atomes de cuivre sont substitués par des atomes de zinc (ce qui revient à 3%/Cu dans les plans) dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ , l'ordre AF à  $Q = 0$  est toujours présent. Alors que la température  $T_{mag}$  reste inchangée, on observe une diminution de l'intensité magnétique par rapport au composé pur (sans zinc). Cette mesure est en accord avec les mesures de la température  $T^*$  observée par RMN pour cette composition [8], qui reste indépendante de la substitution par le Zn. Nous avons ensuite fait la même analyse décrite plus haut pour le composé pur afin de déterminer la température  $T_{RMN}$  du point d'inflexion de la susceptibilité uniforme. Cette température s'avère du même ordre de grandeur que pour le composé pur avec  $T_{RMN}^{Zn} \approx T_{RMN}^{pur} \approx T_{mag}$ , et ce pour une substitution de 2% (référence [8]) et 4% (référence [7]).

**Réduction de l'amplitude du moment local.** Une première hypothèse pour expliquer la chute de l'intensité magnétique observée est d'imaginer que l'amplitude du moment local est réduit. Etant donné que la température de transition reste inchangée, on peut s'interroger sur le lien entre  $M_{AF,Q=0}(T = 0K)$  et  $T_{mag}$ . D'après les conclusions du paragraphe consacré à cette relation page 181, cette relation est monotone. L'explication de la réduction de l'intensité magnétique par la réduction de l'amplitude du moment local n'apparaît donc pas concluante car  $T_{mag}$  n'a pas diminué.

**Ségrégation de phase.** Considérons maintenant l'hypothèse de la ségrégation de phase. Le modèle de gruyère décrit dans le chapitre 4 permet d'expliquer la réduction

de l'intensité magnétique par le fait qu'autour des sites du zinc, l'ordre AF à  $Q = 0$  est détruit dans un rayon de 2 mailles. Cela est corroboré par les mesures de RMN [8]. L'amplitude du moment local, à l'inverse du paragraphe précédent, resterait inchangé. Ce n'est que le nombre de ces moments qui aurait diminué. Allons plus loin dans le modèle et discutons du même système substitué par 4% de Zinc. Si l'on double la concentration de zinc dans la **Fig. 4.13** page 120, on obtient un site de Zinc au centre des quatre déjà représentés. On imagine alors assez bien que le volume où peut se développer l'ordre AF à  $Q = 0$  est très réduit. Il est alors peu probable que l'on puisse observer un signal par diffusion de neutrons. L'existence même des boucles de courants est remise en question pour ce dopage. En effet, si ces boucles sont la solution d'un Hamiltonien traité en champ moyen, il est nécessaire que l'ordre se développe sur un nombre minimum de mailles pour être stabilisé.

Pour donner un début de réponse à la présence ou non de cet ordre pour 4% de zinc, on peut regarder les données RMN. Cette sonde locale est en principe capable d'observer cet ordre même s'il n'est présent que sur un faible pourcentage du volume de l'échantillon. Si l'on reprend notre méthode pour déterminer  $T_{RMN}$ , il semble que cette température reste du même ordre de grandeur (d'après les données de [7]), ce qui indiquerait que l'ordre resterait présent pour 4% de zinc. La contradiction entre la présence de cet ordre dans des volumes de l'ordre de quelques mailles élémentaires et le fait qu'il soit une solution d'un traitement en champ moyen peut toutefois être relativisée. En effet, dans une image semblable à la **Fig. 4.13** page 120, on a supposé la répartition du zinc uniforme et uniquement dans les plans. A partir de 4%, les atomes de Zn commencent à se substituer aussi aux cuivres des chaînes. De plus, la répartition peut être non uniforme dans l'échantillon, libérant ainsi des volumes plus importants permettant de développer l'ordre AF à  $Q = 0$ . Néanmoins, si l'on continue à augmenter la concentration de zinc, on s'attend à ce que la phase de pseudo-gap soit détruite.  $T_{mag} (\approx T_{RMN})$  chuterait donc brutalement autour d'une concentration critique supérieure à 4%. Bien que cette conclusion semble cohérente, elle n'en reste pas moins spéculative.

**Lien avec la dynamique de spin.** Dans le système pur, un gap de spin d'ouvre dans la phase supraconductrice au-dessus de  $p \approx 0.9$  [90]. Lorsque l'on introduit du zinc, on observe la restauration des fluctuations de spins incommensurables aux vecteurs d'onde  $Q_{IC} = Q_{AF} \pm (\delta, 0, 0)$  et  $Q_{IC} = Q_{AF} \pm (0, \delta, 0)$  [170] : le zinc introduirait des états dans le gap de spin. La longueur de cohérence de ces excitations est de  $\xi \approx 2.9 a$  [170]. Dans le modèle de ségrégation de phases évoqué ci-dessus, le site du Zn détruit l'ordre AF à  $Q = 0$  dans un rayon d'environ 2 mailles élémentaires comparable à  $\xi$ . Cette faible longueur de corrélation de ces excitations est donc compatible avec de petits domaines autour du zinc où ces fluctuations se développeraient. Cette description a ses limites : on ne peut pas expliquer physiquement l'origine de l'anisotropie de ces fluctuations

observées [170].

## 7.5 Evolution de l'ordre AF à $Q = 0$ dans $YBCO$ très sous-dopé

**Résultats expérimentaux.** Nous avons vu dans le chapitre 4 que l'ordre AF à  $Q = 0$  est aussi présent dans ce système pour cette concentration ( $p=8\%$ ). Contrairement à ce que l'on pouvait attendre de la dépendance linéaire en dopage de  $T_{mag}$ , on observe une réentrance de cette température à faible dopage. En effet pour cette concentration  $T_{mag}$  diminue passant de plus de 300K pour  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  à 150K pour  $YBa_2Cu_3O_{6.45}$ . Cette réduction de la température de transition s'accompagne d'une diminution de l'intensité magnétique observée, qui elle aussi augmentait lorsque le dopage diminuait. Pour mettre en perspective ce résultat, il faut rappeler qu'autour de  $p_{MI} \approx 9\%$ , se produit une transition entre un état électronique souvent appelé isolant (à cause de la remontée à basse température de la résistivité) pour  $p < p_{MI}$  et un état plutôt métallique pour  $p > p_{MI}$  [14]. Une autre remarque est que dans le régime isolant ( $5\% < p < 8\%$ ), des mesures de diffusion inélastique de neutrons ont montré que les fluctuations incommensurables à  $Q_{IC}$  développaient spontanément une anisotropie  $a-b$  (en notations tétraogonales) en dessous d'une certaine température notée  $T_{ELC}$  [91, 81, 82] (ELC : Electronic Liquid Cristal par analogie avec les cristaux liquides). En diminuant la température, leurs poids spectral se déplace vers les basses énergies, et on observe un signal quasi-statique (à l'échelle de temps des neutrons) en dessous d'une température notée  $T_{SDW}$ . Par la suite nous ferons référence à cette phase de fluctuations incommensurables unidimensionnelles sous le nom de SDW. L'ensemble de ces données est représenté sur le diagramme de phases de la **Fig. 7.6**.

**Une phase mixte pour  $p < p_{MI}$**  Nous avons vu dans la partie sur la substitution du cuivre par le zinc, qu'il est possible d'expliquer la diminution de l'intensité magnétique par une ségrégation de phases. Dans ce cas l'amplitude du moment reste constante mais c'est le nombre de ces moments qui diminue. Si l'on en croit la relation monotone entre  $T_{mag}$  et l'amplitude du moment (cf. **Fig. 7.2**), alors  $T_{mag}$  ne devrait pas chuter. Il est donc fort probable que pour cette concentration, nous ne soyons pas dans le cas d'une ségrégation de phases. Etant donné la présence de la phase nématique en dessous de  $T_{ELC}$ , on peut imaginer une compétition entre cette phase SDW à  $Q_{IC}$  et l'ordre à  $Q = 0$  conduisant à une phase mixte : les deux phases coexisteraient. Cette compétition permettrait d'expliquer la réduction de l'amplitude du moment local et donc de la température  $T_{mag}$ . Il est cependant difficile de se représenter cette coexistence locale au niveau microscopique.

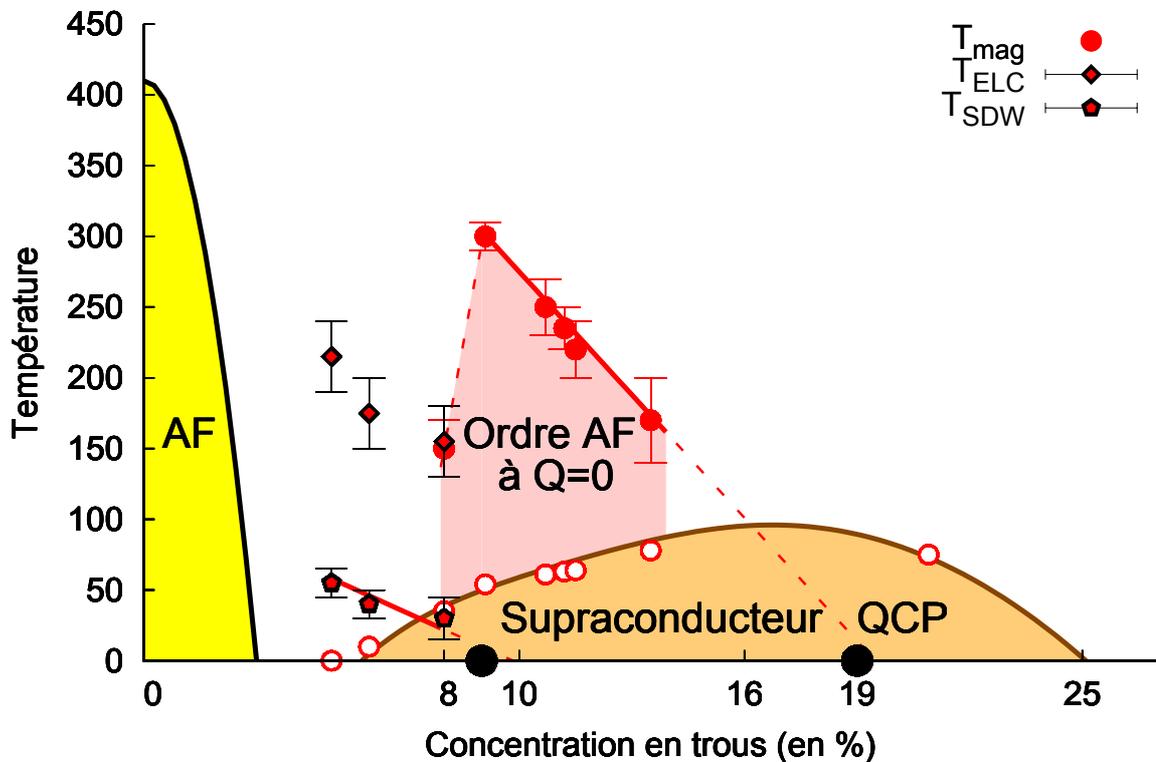


FIGURE 7.6 – Diagramme de phases du composé  $YBCO$ . Les cercles représentent  $T_{mag}$ , les losanges  $T_{ELC}$  et les pentagones  $T_{SDW}$  définis dans le texte. Les points en noir correspondent à  $p_{MI}$  et au point critique quantique  $QCP_1$  autour de 19%, d'après l'extrapolation de  $T_{mag}(p)$ .

**Un second point critique quantique.** Lorsque l'on extrapole la température  $T_{SDW}$  (où l'ordre de densité de spin apparaît quasi-statique à l'échelle de temps des neutrons) à plus haut dopage, on pourrait définir un point critique quantique  $QCP_2$  autour de  $p_{c2} \approx 9\%$  [91, 81] lorsque  $T_{SDW}=0K$ . Cette concentration critique  $p_{c2}$  coïnciderait à peu près avec  $p_{MI}$ . A ces résultats, on peut ajouter ceux des mesures de transport et particulièrement des mesures de la résistance de Hall et des oscillations quantiques. Ces oscillations quantiques ont été observées dans le système  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  pour des dopages compris entre 10 et 14% [60, 99, 160, 208, 20]. Ces oscillations apparaissent à basse température ( $<5K$ ) et sous fort champ magnétique ( $>30T$ ). Dans cette même gamme de dopage on observe dans les mesures de transport une résistance de Hall négative en dessous d'une certaine température que l'on notera  $T_0$  [119]. Cette dernière mesure indique des porteurs de charges de type électron. La température  $T_0$  forme un dôme en fonction du dopage, centré en  $p=1/8$ . En dessous de  $p=8\%$ , la constante de Hall reste

positive à toutes températures . Les auteurs interprètent ce changement brutal de la nature électronique du système comme la conséquence d'un point critique de Lifshitz  $p_L=p_{MI}$  [120]. L'ensemble des mesures de transport, d'oscillations quantiques et de diffusion de neutrons semblent s'accorder sur la présence d'un point critique quantique autour de  $p_{c2} \approx 9\%$ . De manière plus générale, la transition entre un comportement métallique et un comportement isolant est l'un des problèmes majeurs que soulève la physique des cuprates. De l'ensemble des mesures émerge l'idée d'une compétition entre différentes phases en présence, chacune des techniques ne voyant pas forcément la même.

On peut aussi remarquer que les oscillations quantiques présentent une large surface de Fermi de type trou pour un dopage de 25% [194]. Il existe donc également un changement drastique de la nature électronique de l'état fondamental entre  $p=14\%$  et 25%. Cela argumente en faveur du point critique quantique  $QCP_1$  autour de  $p_{c1} \approx 19\%$  extrapolé des mesures de diffusion de neutrons de cette thèse.

**Différence entre l'effet du dopage et des impuretés de Zn dans *YBCO*.** Lorsque l'on prend un échantillon  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  avec un  $T_C$  autour de 63K, il est possible de réduire  $T_C$  de deux manières différentes : soit en changeant le dopage soit en introduisant des impuretés magnétiques. Bien que la  $T_C$  soit très proche dans le composé très sous dopé  $YBa_2Cu_3O_{6.45}$  et dans  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  substitué par 2% de Zn ( $T_C$  autour de 30K), les effets sur l'ordre AF à  $Q = 0$  sont bien différents. Pour le premier on peut supposer, à partir des arguments cités plus haut, une compétition avec une phase de type onde de densité de spin. Cela conduirait, à une hypothétique phase mixte dont la nature microscopique reste difficile à établir. Dans le second cas, la substitution par le Zinc entraînerait d'après le raisonnement développé dans cette partie, une ségrégation de phases. Autour des sites du zinc, l'ordre AF à  $Q = 0$  serait détruit, définissant ainsi une région dans laquelle les fluctuations magnétiques IC 1D se développeraient.

## 7.6 *LSCO* : un système différent

**Résultats expérimentaux.** Dans le système *LSCO* au dopage étudié (8%), l'ordre AF à  $Q = 0$  a bien été observé. Cependant, il est à courte portée avec des longueurs de corrélation de l'ordre de 8 Å suivant la direction (1, 0, 0) en notation tétragonale et 11 Å suivant la diagonale (1, 1, 0). De plus, cet ordre est 2D (peu corrélé suivant l'axe  $c$ ), et apparaît à une température  $T_{mag}$  de l'ordre de 120K. Toutes ces informations soulèvent de nombreuses questions :

- Pourquoi la température  $T_{mag}$  est-elle si faible et l'ordre à courte portée ? Ces deux propriétés ont-elles la même origine ?

- L'intensité magnétique semble constante tandis que  $T_{mag}$  chute. Doit-on remettre en question l'hypothèse d'une fonction  $T_{mag}(M_{AF,Q=0}(T=0K))$  monotone ?
- L'ordre 2D : comment expliquer l'absence ou la faible corrélation suivant l'axe  $c$  ?

**Lien entre ordre à courte portée et faible  $T_{mag}$ .** Comment expliquer la température  $T_{mag}$  en deçà de celle attendue pour cette concentration de ce système ? Parmi les scénarios possibles figurent :

1. **le désordre** : Dans les autres composés étudiés, le dopage se faisait par l'ajout d'oxygène dans les réservoirs de charges. Ceux-ci sont éloignés des plans  $CuO_2$ . Dans le cas de *LSCO*, le dopage se fait par substitution cationique : le Lantane est remplacé par du Strontium dont le rayon ionique différent peut modifier la structure. La différence ici est que le dopage se fait proche des plans  $CuO_2$  (cf. **Fig. 6.1**). Cela conduit à l'inhomogénéité spatiale du gap supraconducteur, et à la forte localisation des trous de dopage [173, 108, 12]. On pourrait imaginer que l'ordre magnétique ait du mal à s'établir à cause de l'inhomogénéité de la structure et la température de transition en serait affectée. Cette hypothèse pourrait également expliquer pourquoi les longueurs de corrélations sont faibles : le potentiel aléatoire généré par les atomes de Sr conduirait à une localisation des porteurs, ce qui contraindrait l'ordre magnétique à se développer sur de petits domaines de quelques mailles élémentaires. Comme nous le verrons par la suite, le caractère courte portée de cet ordre peut expliquer (parmi d'autres possibilités) les faibles longueurs de corrélations suivant l'axe  $c$ . En résumé, ce scénario émet l'hypothèse que le désordre serait à l'origine de la faible température de transition ainsi que du caractère courte portée de l'ordre AF à  $Q = 0$ . Mais l'analyse faite plus haut sur les résultats du composé *YBCO* substitué par du zinc (impureté non magnétique mais ayant la même charge que le cuivre qu'il remplace) tendrait à supposer que la température de transition est peu dépendante des impuretés dans la limite de faible dilution (2%), et par extrapolation du désordre.
2. **le dopage** : pour cette concentration en trous, on s'approche de la phase AF et les corrélations AF sont renforcées, entrant ainsi en compétition avec l'ordre magnétique à  $Q = 0$ . On peut alors imaginer qu'il existe une phase mixte pour laquelle deux instabilités magnétiques coexistent : les fluctuations de spins autour de  $Q_{AF}$  et l'ordre AF à  $Q = 0$ . Cette interprétation n'est pas sans rappeler celle proposée pour l'échantillon de même concentration du système *YBCO*. Cette analogie semble compromise par l'intensité magnétique, qui dans le cas de *YBCO* est fortement réduite, mais toujours de l'ordre de  $0.1\mu_B$  pour *LSCO*. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, l'intensité magnétique a sûrement été surestimée. Mis à part ce détail, cette analogie semble donc pouvoir expliquer la faible valeur de  $T_{mag}$ . Mais cela n'est pas le cas pour l'ordre à courte portée. Nous avons

vu dans le chapitre 6 que les longueurs de corrélations trouvées pouvaient correspondre à un ordre qui s'établirait dans les lignes de charges d'un modèle de type stripe [182]. Il se pourrait que l'ordre à  $Q = 0$  ne puisse se développer uniquement dans ces lignes. L'origine de la courte portée de l'ordre et la faible valeur de  $T_{mag}$  seraient alors différentes dans ce scénario.

**Intensité magnétique intégrée et ordre quasi-statique.** Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'on rencontre un problème lorsque l'on veut faire l'analogie entre  $T_{mag}$  dans *LSCO*-8% et *YBCO*-8%. En effet, une phase mixte dans *LSCO* conduirait alors à une diminution de l'amplitude du moment local et par conséquent de l'intensité magnétique. Or ce n'est pas le cas. Cependant, on peut remettre en question l'amplitude d'environ  $0.1\mu_B$  calculée. Les résultats préliminaires de diffusion inélastique de neutrons non polarisés (avec une résolution  $<0.3$  meV) suggèrent la présence de fluctuations de cet ordre dans ce composé à 0.4 meV. Il est alors imaginable que dans l'expérience de diffusion de neutrons polarisés (avec une résolution de 1 meV), on intègre ces fluctuations, augmentant ainsi l'intensité magnétique mesurée. L'amplitude du moment local déduit par intégration contrôlée dans l'espace réciproque et incontrôlée en énergie serait alors surestimée. Bien que cette hypothèse nécessite une étude plus détaillée de ces fluctuations de l'ordre AF à  $Q = 0$  pour être confirmée, il n'est pas impossible que la relation  $T_{mag}$  en fonction de  $M_{AF,Q=0}(T = 0K)$  soit toujours monotone.

**Pourquoi l'ordre est-il 2D ?** La seule différence entre *YBCO* et *LSCO* dopé à 8% de trous, en considérant les hypothèses précédentes vraies, reste l'absence de corrélations suivant l'axe  $c$  dans *LSCO*. On peut alors suggérer quelques pistes :

- La nature 2D de l'ordre peut être une conséquence de la faible longueur de corrélation dans le plan  $(a,b)$ . Le gain d'énergie associé à la mise en ordre 3D serait alors faible devant les fluctuations thermiques.
- Une autre possibilité est liée à la localisation de l'ordre AF à  $Q = 0$  dans les lignes de charges. Si ces lignes sont perpendiculaires d'un plan à l'autre, on comprend alors la faible corrélation suivant l'axe  $c$  de l'ordre magnétique.
- Une autre différence entre *LSCO* et les autres systèmes étudiés ici est que celui-ci a une maille centrée. Le motif magnétique à l'intérieur de la plaquette ne serait alors pas aligné avec le motif de la maille du plan du dessus.

**Lien entre anisotropie et incommensurabilités.** Dans les composés *LSCO*-8% et *YBCO*-8%, on observe l'ordre AF à  $Q = 0$  se développer en dessous de  $T_{mag}=120$  et 150K respectivement. En dessous de ces températures on observe dans les fluctuations de spin autour de  $Q_{AF}$ , une modification du paramètre d'incommensurabilité  $\delta$  dans

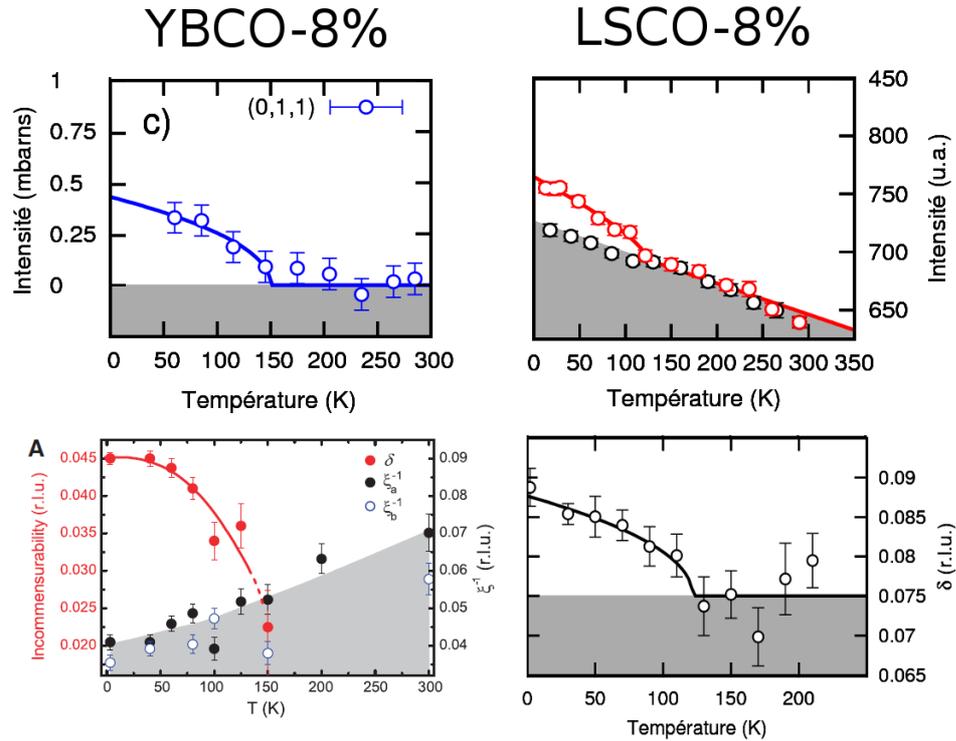


FIGURE 7.7 – Evolution en température de l’intensité magnétique associée à l’ordre AF à  $Q = 0$  (**en haut**) et du paramètre d’ordre incommensurable des fluctuations de spins (**en bas**) pour le composé *YBCO* (**à gauche**) et *LSCO* (**à droite**). Ces résultats sont obtenus pour une concentration de 8% en trous. L’évolution du paramètre d’incommensurabilité en fonction de la température pour *YBCO* est tirée de la référence [91]

chacun de ces composés. Sur la **Fig. 7.7** sont représentées l’intensité magnétique associée à l’ordre à  $Q = 0$  en fonction de la température (en haut) ainsi que l’évolution du paramètre  $\delta$  (en bas). Il semble donc que ces deux instabilités, l’une à  $Q_{IC}$  et l’autre à  $Q = 0$  sont en compétition, dans le sens où elles interagissent entre elle.

## 7.7 Anomalie dans les fluctuations IC autour de $Q = Q_{AF}$

**Résultats expérimentaux.** Lorsque nous avons étudié l’évolution en température des fluctuations incommensurables, nous avons observé autour de 120K ( $\approx T_{mag}$ ), une augmentation de l’intensité magnétique, ainsi qu’un changement du paramètre d’incom-

mesurabilité  $\delta$ . Il est important de noter aussi que la largeur des pics incommensurables reste constante en température.

**Coexistence d'instabilités magnétique à  $Q = 0$  et  $Q = Q_{IC}$ .** Discutons d'abord du comportement hypothétique des fluctuations de l'ordre à  $Q = 0$ . D'après les résultats des mesures inélastiques reportées au chapitre 6, cet ordre ne serait pas statique dès 120K. Bien qu'une étude systématique en énergie et en température soit nécessaire, nous pouvons supposer que le poids spectral de ces fluctuations va se déplacer vers les basses énergies au fur et à mesure que l'on abaissera la température. L'information dont nous disposons est que pour une énergie de 0.4 meV, le maximum en température est autour de 60K. Nous ne savons donc pas en dessous de quelle température ces fluctuations gèlent. Discutons maintenant leur interaction avec les fluctuations IC autour de  $Q = Q_{AF}$ . Le changement d'intensité et de  $\delta$  en dessous de 120K nous a conduit à la conclusion que les deux phases interagissaient. L'une des phases semble contrainte par l'autre sans savoir laquelle domine :

- Soit ces fluctuations à  $Q = 0$  gèlent progressivement en dessous de 120K, contraignant ainsi les fluctuations à  $Q_{AF}$  : le paramètre d'incommensurabilité est affecté, et le poids spectral se déplace rapidement vers les basses énergies, conduisant à l'augmentation de l'intensité.
- Soit les fluctuations de spins à  $Q_{IC}$  gèlent, et la stabilité progressive des lignes de charges permet aux fluctuations de l'ordre AF à  $Q = 0$  d'acquérir une cohérence.

L'important ici est de bien comprendre qu'il s'agit d'une interaction entre deux instabilités magnétiques, devenant quasi-statique lorsque l'on diminue la température. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de conclure sur l'instabilité dominante.

## 7.8 Diagramme de phases phénoménologique

Pour conclure cette discussion nous allons proposer un diagramme de phases résumant les principales idées de cette discussion. Ce diagramme de phases phénoménologique constitue plus une piste de réflexion et n'est qu'une des possibilités pour expliquer les résultats. Il reste donc très qualitatif.

**Points critiques et dômes supraconducteurs.** Toutes les mesures dont nous allons parler ici ont été faites dans la famille *YBCO*. Le premier point critique à  $p_{c1} \approx 19\%$  (en rouge sur la **Fig. 7.8**) viendrait de l'extrapolation de  $T_{mag}$  déduit des mesures de diffusion élastique et inélastique de neutrons polarisés, mais aussi à partir de  $T_1$  et  $T_{RMN}$  définis plus haut. Ces températures sont représentées par la ligne rouge sur la **Fig. 7.8**. Le second point critique autour de  $p_{c2} \approx 9\%$  (en bleu sur la **Fig. 7.8**) peut se justifier

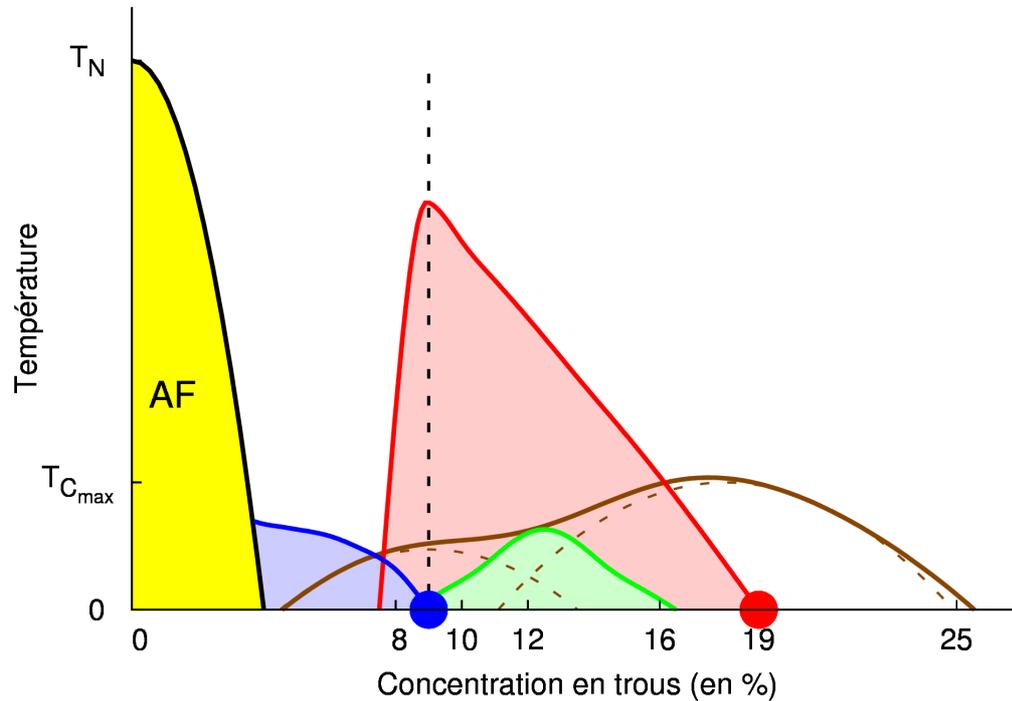


FIGURE 7.8 – Diagramme de phases schématisé du système  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . A dopage nul, on observe toujours la phase antiferromagnétique qui perdure jusqu'à 3-4% (en jaune). Ensuite la phase d'onde de densité de spin à basse température voit sa température décroître jusqu'à  $T=0K$  pour un dopage autour de 9% (ligne bleu). Il se forme alors un premier point critique quantique (point bleu). Ce point critique quantique génère des fluctuations quantiques responsables du dôme supraconducteur représenté par la ligne rose. Lorsque l'on augmente le dopage, on observe l'ordre AF à  $Q = 0$  vu par diffusion de neutrons dans cette thèse (en rouge). Lorsque cette ligne atteint la température nulle, il se forme un deuxième point critique quantique autour de 19% (point rouge). Les fluctuations qui lui sont associées donnent lieu à un dôme supraconducteur représenté par la ligne bleu-ciel. La température critique de supraconductivité est donc la somme des deux dômes supraconducteurs centrés sur les points critiques quantiques. Entre ces deux points, la température  $T_C$  ainsi que les fluctuations critiques sont les plus faibles. Une phase se développe autour de 0.12% de trous par site de cuivre. C'est cette phase qui serait responsable des oscillations quantiques et du changement de signe dans la constante de Hall en température (ligne verte). La ligne noire en pointillés et verticale représente ce qu'on appelle la transition métal-isolant associée alors au premier point critique à 9% (point bleu).

à partir de différentes mesures. Tout d'abord il correspondrait au point critique de Lifshitz, dopage en dessous duquel la résistance de Hall reste positive à toute température. Au-dessus de ce point, et jusqu'à des dopages de 14% cette résistance de Hall change de signe en dessous d'une certaine température [120]. Cette température est reportée en vert sur la **Fig. 7.8**. Autre mesure pouvant justifier d'un point critique autour de 9%, la remontée de la résistivité à basse température en dessous de cette valeur de dopage [14]. Enfin, dans la gamme de dopage comprise entre 6 et 8%, les fluctuations incommensurables deviennent quasi-statiques en dessous d'une température  $T_{SDW}$  dont l'extrapolation linéaire donne une température nulle autour de 9% [81]. Cette température figure en bleu sur la **Fig. 7.8**.

Si nous plaçons ces deux points critiques (en rouge et en bleu sur la **Fig. 7.8**), on peut imaginer qu'autour de ceux-ci vont se développer de fortes fluctuations critiques conduisant à deux dômes supraconducteurs (lignes pointillées marrons sur la **Fig. 7.8**). En sommant ces dômes, on reproduit alors qualitativement la forme de la ligne  $T_C$  et notamment le plateau à 60K autour de 12% (ligne continue marron sur la **Fig. 7.8**). Cette image à deux points critiques quantiques a déjà été proposée par exemple dans la référence [171]. Les questions soulevées par cette hypothétique présence des deux points critiques sont les suivantes : y a-t-il des différences entre la supraconductivité autour de chacun de ces points ? La symétrie du gap est-elle la même ?

**Oscillations quantiques et changement de signe de l'effet Hall.** Sur le même diagramme de phases (**Fig. 7.8**) nous avons tracé la ligne  $T_0$  correspondant au changement de signe de la résistance de Hall dans le système *YBCO*. C'est dans cette même gamme de dopage et dans le même système qu'ont été observées les oscillations quantiques à basse température et sous champ ( $>30T$ ). Cette gamme correspond au plateau dans le dôme supraconducteur, c'est-à-dire où l'écart à la loi quadratique de Tallon est le plus marqué. Il n'est alors pas déraisonnable de penser que le phénomène à l'origine de ces oscillations soit en compétition avec la supraconductivité. Cependant il est difficile de trancher entre les deux possibilités suivantes :

- La plus faible température critique dans cette région permet à cette phase de se développer. Dans ce cas, il s'agit d'une phase qu'on pourrait qualifier d'opportuniste.
- Le développement de cette phase dans cette gamme de dopage est responsable de la diminution de  $T_C$ .

Dans tous les cas, il est difficile de comprendre comment cette phase nécessitant une surface de Fermi fermée électronique et la phase AF à  $Q = 0$  peuvent coexister. La difficulté réside dans le fait que les symétries brisées sont incompatibles : la symétrie

de translation doit probablement être brisée pour expliquer les oscillations quantiques, tandis que l'ordre AF à  $Q = 0$  la préserve. La coexistence de ces deux phases à basse température est un nouveau défi pour la compréhension du diagramme de phases des cuprates supraconducteurs.

## 7.9 Perspectives.

### 7.9.1 A propos de l'anisotropie.

Les mesures de diffusion inélastiques de neutrons [90] ainsi que les mesures de transport (notamment d'effet Nernst [54]) révèlent une anisotropie planaire dans le système *YBCO*. Il serait intéressant de regarder dans un composé démaclé, si l'on observe une différence d'intensité magnétique associée à l'ordre AF à  $Q=0$  entre les raies  $(1, 0, 0)$  et  $(0, 1, 0)$ . Si tel est le cas, ce nouveau résultat permettrait de faire le lien entre l'anisotropie et l'ordre AF à  $Q=0$ . Cela inciterait les théoriciens à développer un nouveau cadre théorique permettant de décrire ces deux phénomènes. Une piste possible est d'ajouter une autre instabilité à  $Q = 0$  comme une transition Pomeranchuk [205] au cadre théorique de la phase  $CC - \theta_{II}$ . Cette transition viendrait distordre la surface de Fermi et générer ainsi une anisotropie.

Une autre expérience intéressante pour ce qui est de l'anisotropie serait de continuer l'étude du composé *YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.45</sub>* démaclé. Ce système présente des fluctuations incommensurables 1D [81] avec un paramètre d'incommensurabilité  $\delta \approx 0.045$  suivant la direction  $a^*$ . Faisons maintenant l'hypothèse, à l'instar du système *LSCO*, d'une phase de type stripe dans ce système. Le signal associé à l'ordre AF à  $Q=0$  se développerait alors aux vecteurs d'onde  $Q = (1, 0, 0) \pm (2\delta, 0, 0)$  et  $Q = (0, 1, 0) \pm (2\delta, 0, 0)$ . On pourrait voir cela comme une modulation spatiale du paramètre d'ordre qui serait la conséquence de la compétition entre les deux phases (à  $Q = 0$  et à  $Q_{IC}$ ). La distribution de l'intensité magnétique dans l'espace réciproque associé dans ce cas est représentée **Fig. 7.9**. Dans ce cas, la mesure sur le vecteur d'onde  $(0, 1, 0)$  ne détecterait que l'intensité des pieds du signal magnétique. Cela est illustré sur la **Fig. 7.9** sur laquelle on reporte les coupes dans les directions  $a^*$  et  $b^*$  autour du vecteur d'onde  $(1, 0, 0)$  et  $(0, 1, 0)$ . Il faudrait donc se placer dans le plan de diffusion  $(1, 0, 0)/(0, 1, 0)$  et effectuer des coupes dans les directions  $a^*$  et  $b^*$  afin d'observer si une telle anisotropie est présente. Il est important de noter que dans ce composé, il faudrait que les bandes où se développent les boucles soient corrélées (contrairement au composé *LSCO*) afin que l'ordre soit à longue portée comme on l'a mesuré.

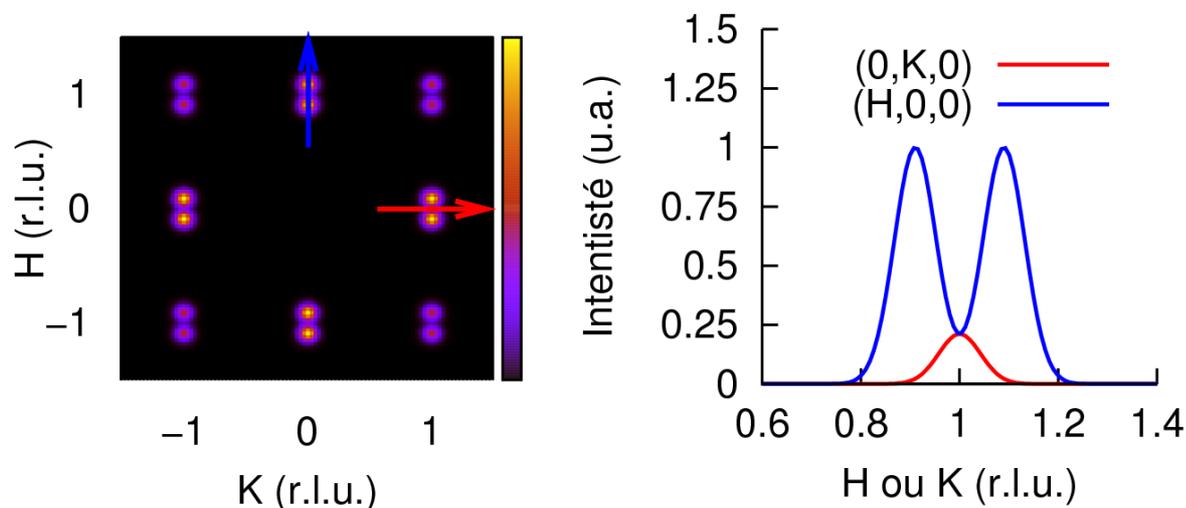


FIGURE 7.9 – **A gauche** : Intensité magnétique calculée dans le cas où les boucles de courants se développeraieent dans les bandes de charges d’un modèle de type stripe. L’incommensurabilité ici est lié au dopage de 8% de  $YBa_2Cu_3O_{6.45}$ . L’anisotropie observée vient du fait que nous avons considéré un échantillon démaclé. **A droite** : Intensité magnétique mesurée pour une coupe en  $Q$  suivant  $b^*$  autour du vecteur d’onde  $(0, 1, 0)$  (en rouge) et suivant  $a^*$  autour du vecteur d’onde  $(1, 0, 0)$  (en bleu). Ces coupes sont représentées par des flèches rouge et bleue respectivement sur la figure de gauche.

## 7.9.2 *Bi*2212 : un système idéal

Le composé *Bi*2212 est d’un intérêt particulier pour différentes raisons. Tout d’abord ce système se clive facilement, il est donc facile d’obtenir des surfaces de bonne qualité pour les techniques telles que l’ARPES ou la diffusion Raman. De plus c’est dans ce système qu’a été observé l’anisotropie à  $Q=0$  de la densité d’état par STM [118], ainsi que le signal dichroïque révélant une brisure de la symétrie par renversement du temps [104]. Ces raisons en font le candidat idéal pour une étude systématique par toutes les techniques expérimentales du même système, voire sur le même échantillon. La raison pour laquelle cela n’a pas encore été effectué est la difficulté à faire croître des monocristaux de taille suffisante pour la diffusion de neutrons. En parallèle de cette thèse des travaux ont justement été entrepris pour synthétiser des monocristaux de *Bi*2212 sous-dopés. Cette collaboration entre le LLB et le LEMA (Blois) fait l’objet de la thèse de Sonia De Almeida. Les résultats préliminaires obtenus par diffusion élastique de neutrons polarisés semblent indiquer la présence de cet ordre AF à  $Q=0$ . De plus, les premières mesures de diffusion inélastique de neutrons non polarisés sur ces échantillons ont révélé la présence d’excitations comparables à celles découvertes dans le système *Hg*1201. D’autres études sont nécessaires afin de confirmer ces résultats, avant de les poursuivre.

Structure	Maille non centrée		Maille centrée	
monoplan	$HgBa_2CuO_{4+x}$	3D	$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	2D
biplan	$YBa_2Cu_3O_{6+x}$	3D	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$	?

TABLE 7.1 – Classement des différents cuprates en fonction de leur structure et du nombre de plans  $CuO_2$ . Les propriétés de l'ordre AF à  $Q=0$  y sont aussi reporté.

L'autre intérêt de cet échantillon est sa maille centrée. Dans notre discussion, nous avons évoqué la possibilité que l'ordre AF à  $Q=0$  soit lié à la maille centrée de  $LSCO$ . Il serait donc intéressant de mesurer cet ordre dans ce composé afin de vérifier que cette bi-dimensionalité est liée ou non à cette propriété. On reporte dans le **Tab. 7.1** l'ensemble des composés étudiés et  $Bi2212$  ainsi que la dimension de l'ordre observé.

### 7.9.3 $LSCO$ : un système en compétition

**Etude dynamique de l'ordre AF à  $Q=0$ .** L'ordre à courte distance reporté dans  $LSCO-8\%$  dans ce manuscrit n'est que le début d'une longue étude nécessaire pour comprendre l'interaction de cette phase avec l'instabilité présente autour de  $Q_{AF}$  dans ce système. En effet, cet ordre est en fait quasi-statique, et une étude systématique en énergie et en température de cet ordre, ainsi que des fluctuations incommensurables, apporterait des informations cruciales sur la compétition entre ces deux phases.

**Etude en dopage de l'ordre AF à  $Q=0$ .** L'expérience de diffusion élastique de neutrons polarisés doit être reproduite pour différentes concentrations en trous dans ce système. La première tentative de mesure de cet ordre dans  $LSCO$  est reportée dans la thèse de Benoît Fauqué [65] et semble indiquer que l'ordre n'est pas à longue portée pour un dopage de 10%. Cependant, la statistique n'est pas suffisante pour affirmer qu'un ordre à courte portée existe. Nous avons émis l'hypothèse dans notre discussion que les fortes fluctuations incommensurables étaient responsables du caractère courte portée de l'ordre découvert. Ces fluctuations étant présentes jusqu'à des dopages élevés, on pourrait valider cette hypothèse en vérifiant si l'ordre est toujours à courte portée lorsque l'on augmente le dopage. Une fois l'ordre bien caractérisé pour différentes concentration, on pourra alors s'intéresser à une concentration spéciale :  $p=1/8$ . En effet, pour ce dopage, la température en dessous de laquelle gèlent les fluctuations de spins (mesurée par RMN et  $\mu SR$  [135]) est particulièrement haute. Le changement des propriétés de l'ordre AF à  $Q=0$  (longueurs de corrélations planaires, température  $T_{mag}$  etc...) pourrait fournir de précieuses informations sur le lien entre les fluctuations à  $Q_{IC}$  et l'ordre AF à  $Q=0$  à basse énergie.

#### 7.9.4 *Hg*1201 : ordre AF à $Q=0$ et dynamique de spin

La première chose à faire dans le système *Hg*1201 est de continuer à caractériser les modes collectifs découverts. Des mesures sont en cours pour étudier la deuxième branche magnétique associée à l'ordre AF à  $Q=0$ , que nous avons discutée au cours de cette thèse. Suivre l'évolution en dopage de l'énergie de ces deux modes, ainsi que la dispersion de ceux-ci permettrait d'être plus quantitatif sur les calculs dans le cadre de la théorie des boucles de courants [85]. Cela conduirait à une prédiction plus précise par le calcul de l'angle entre les moments orbitaux et l'axe  $c$ .

De plus, la découverte d'une excitation associée à l'ordre à  $Q=0$  dans *Hg*1201 font de cette famille un candidat parfait pour l'étude du lien entre la dynamique de spin (notamment la résonance à  $Q_{AF}$ ) et ce mode collectif peu dispersif à  $Q=0$ . L'influence de l'ouverture du gap supraconducteur accompagné de l'apparition du pic de résonance peut révéler à ce sujet de précieuses informations comme nous l'avons vu dans la discussion.

#### 7.9.5 Un nouveau cadre théorique

Dans le cas où le système est perturbé (composé très fortement sous-dopé, impurétés quantiques, ou encore le système *LSCO*), on a vu au cours de cette thèse que les instabilités magnétiques à  $Q=0$  et à  $Q = Q_{IC}$  entrent en interaction. Cette interaction est révélatrice dans ces systèmes de la facilité avec laquelle on peut passer d'une phase à une autre en faisant varier un paramètre comme le désordre [8], le dopage, ou encore le champ magnétique appliqué [82, 56].

Un nouveau cadre théorique est donc nécessaire pour décrire non seulement ces phases séparément mais aussi leurs interactions. Alors que de nombreux modèles [204, 111, 195, 107, 95] sont présentés pour tenter d'expliquer la présence des incommensurabilités, de leur anisotropie et des oscillations quantiques, il n'existe que très peu de théories [189] s'intéressant aux instabilités magnétiques à  $Q=0$  que nous rapportons ici. A notre connaissance, aucune théorie n'a tenté de faire le lien entre ces deux aspects du magnétisme dans les cuprates.

# Conclusion

Au cours de cette thèse nous avons étudié par diffusion de neutrons polarisés l'existence d'un ordre magnétique non conventionnel dans la phase de pseudo-gap des oxydes de cuivre supraconducteurs dopés en trous. L'existence d'une telle phase avait été initialement révélée par B. Fauqué et al. dans le composé  $YBa_2CuO_{6+x}$  (*YBCO*). Nous avons tout d'abord commencé par confirmer ces résultats dans un échantillon de  $YBa_2CuO_{6.6}$  de grande qualité dans le cadre d'une collaboration avec H. Mook (Oak Ridge National Laboratory, USA). Afin de vérifier que cet ordre est une propriété générique des cuprates, nous avons cherché à le mettre en évidence dans une autre famille. Les récents progrès en matière de synthèse de cristaux par l'équipe de M. Greven (Université de Stanford) ont permis de faire cette mesure sur des échantillons du système  $HgBa_2CuO_{4+x}$  (*Hg1201*). A l'instar de *YBCO*, on observe un ordre magnétique dans la phase de pseudo-gap. Nous démontrons ainsi qu'il existe un paramètre d'ordre magnétique universel associé à la phase de pseudo-gap des cuprates supraconducteurs. Cet ordre est constitué d'au moins deux moments magnétiques par maille élémentaire et respecte la symétrie de translation du réseau : on parle alors d'ordre antiferromagnétique (AF) à  $Q = 0$ . Pour ces systèmes possédant une  $T_C$  au dopage optimal supérieure à 90K, cet ordre est 3D et longue portée, indépendamment du nombre de plans  $CuO_2$  par maille élémentaire. Il apparaît en dessous d'une température  $T_{mag}$  qui suit l'évolution de  $T^*$  en dopage, et qui s'annulerait (par extrapolation) autour de 19% de trous par atome de cuivre. Pour la première fois, nous avons observé des excitations magnétiques associées à la phase de pseudo-gap. Ces modes collectifs, au nombre de deux, sont observés dans la famille *Hg1201*. Ils sont centrés autour de  $Q = 0$  et dispersent très peu. Il s'agit là d'une signature dynamique spécifique et unique de l'ordre magnétique duquel ils découlent. Ce spectre des excitations magnétiques impose donc une très forte contrainte sur les théories susceptibles de décrire l'ordre AF à  $Q = 0$ .

Parmi les modèles décrivant la phase de pseudo-gap, l'ordre original proposé par C.M. Varma est le plus à même de rendre compte de la phase AF à  $Q = 0$ . Cette phase, notée  $CC - \theta_{II}$ , prédit la formation en dessous d'une certaine température de nanoboucles de courants générant deux moments orbitaux opposés par maille élémentaire. Afin d'expliquer l'existence des modes collectifs observés dans *Hg1201*, le modèle a été

affiné en y intégrant les fluctuations quantiques jusqu'alors négligées. Ce nouveau développement a également permis d'expliquer la composante dans le plan  $CuO_2$  du moment ordonné. En effet, l'analyse de polarisation a révélé une composante planaire du moment ordonné non-nulle tandis que la théorie proposée initialement par C.M. Varma prédisait un moment perpendiculaire aux plans  $(a,b)$ .

Un aspect important développé dans cette thèse concerne la compétition sous-jacente entre les différentes instabilités magnétiques en présence dans le régime sous-dopé. Tout d'abord, à l'approche de la phase AF, on observe dans le régime très sous-dopé de  $YBCO$  ( $YBa_2CuO_{6.45}$ ) une réentrée de la phase AF à  $Q = 0$ . Ceci peut être lié à la présence dans la même gamme de dopages, d'une d'instabilité de type onde de densité de spins (SDW) incommensurable (IC) quasi 1D, dont la signature est clairement observée par l'étude de la dynamique de spins sur le même échantillon. On ajoutera que cette phase SDW peut être considérée comme un candidat potentiel pour expliquer le repliement de la surface de Fermi suggéré par les mesures d'oscillations quantiques, observées à fort champ et à plus haut dopage. Nous avons également montré que lorsque l'on ajoute des impuretés de zinc dans un système où l'ordre AF à  $Q = 0$  est bien établi ( $YBa_2CuO_{6.6}$ ), cet ordre est localement détruit autour des atomes de Zn. En parallèle, les fluctuations de spins de la phase SDW sont restaurées. Ce résultat indique que même à plus haut dopage, la compétition entre deux instabilités magnétiques est sous-jacente. La phase SDW peut être vue comme une phase opportuniste qui se développe en l'absence de l'ordre AF à  $Q = 0$ . Dans le régime fortement sous-dopé de  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  ( $LSCO$ ), nous avons également mis en évidence ces aspects de compétition. Tout d'abord, on notera que l'ordre AF à  $Q = 0$  dans ce composé est bidimensionnel et à courte portée. Ensuite, la température de transition  $T_{mag}$  correspond également à la température en dessous de laquelle des anomalies dans les fluctuations de spins IC apparaissent autour de  $Q_{AF}$ . En effet, l'intensité ainsi que le paramètre d'incommensurabilité de ces fluctuations de spins se mettent à augmenter en dessous de  $T_{mag}$ . Ce système serait donc le siège d'une compétition conduisant à une modulation spatiale du paramètre d'ordre de la phase AF à  $Q = 0$ . Il est tout à fait probable que cela rend cet ordre à  $Q = 0$  fluctuant. A l'instar du composé  $YBCO$  fortement sous dopé, cette phase mixte serait à l'origine de la faible valeur de  $T_{mag}$  reportée dans ce composé.

Afin d'approfondir nos connaissances sur cet ordre, nous suggérons d'étudier la famille de cuprates  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x}$ , pour laquelle les mesures préliminaires semblent indiquer à la fois la présence de l'ordre statique à  $Q = 0$ , mais également d'une nouvelle excitation associée, à l'instar de la famille  $Hg1201$ . Ce composé, possédant une maille centrée et deux plans  $CuO_2$  par maille élémentaire, est un candidat idéal pour répondre à différentes questions. Parmi celles-ci on pourra citer l'effet d'une maille centrée sur le caractère tridimensionnel de l'ordre statique ou encore l'éventuelle modulation suivant l'axe  $c$  des excitations associées due au biplan. La poursuite des expériences dans

tout le diagramme de phases de la famille *LSCO* s'avère également prometteuse pour l'étude de la compétition entre les différentes instabilités magnétiques en présence à basse énergie, notamment les fluctuations de spins incommensurables. Nous espérons ainsi susciter l'intérêt de la communauté de théoriciens afin d'élaborer un modèle prenant en compte les différentes instabilités magnétiques (à  $Q = 0$  et autour de  $Q_{AF}$ ) et leurs interactions, ceci dans le but de mieux comprendre le diagramme de phases des cuprates supraconducteurs.



# Bibliographie

- [1] G. Aeppli, T. Mason, S. Hayden, H. Mook, and J. Kulda *Nearly Singular Magnetic Fluctuations in the Normal State of a High-Tc Cuprate Superconductor* Science **278**, 1432 (1997)
- [2] V. Aji and C. M. Varma *Spin order accompanying loop-current order in cuprate superconductors* Phys. Rev. B **75**, 224511 (2007)
- [3] Vivek Aji, Arkady Shekhter, and C. M. Varma *Weak ferromagnetism accompanying loop current order in underdoped cuprate superconductors* Phys. Rev. B **78**, 094421 (2008)
- [4] Vivek Aji, Arkady Shekhter, and C. M. Varma *Theory of the coupling of quantum-critical fluctuations to fermions and d-wave superconductivity in cuprates* Phys. Rev. B **81**, 064515 (2010)
- [5] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, B.N. Savenko, D.V. Sheptyakov, V.P. Glazkov, V.A. Somenkov, S.Sh. Shilshtein, E.V. Antipov, S.N. Putilin *Investigation of the HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>+d structure under external pressures up to 5 GPa by neutron powder diffraction* Physica C **275**, 87-92 (1997)
- [6] H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels <sup>89</sup>Y NMR evidence for a fermi-liquid behavior in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> Phys. Rev. Lett. **63**, 1700-1703 (1989)
- [7] H. Alloul, P. Mendels, H. Casalta, J. F. Marucco, and J. Arabski *Correlations between magnetic and superconducting properties of Zn-substituted YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>* Phys. Rev. Lett. **67**, 3140-3143 (1991)
- [8] H. Alloul, J. Bobroff, and M. Gabay, and P. J. Hirschfeld *Defects in correlated metals and superconductors* Rev. Mod. Phys. **81** (2009)
- [9] H. Alloul, F. Rullier-Albenque, B. Vignolle, D. Colson and A. Forget *Superconducting fluctuations, pseudogap and phase diagram in cuprates* Europhysics Letters **91**, 37005 (2010)
- [10] P.W. Anderson *The resonating valence bond state in la<sub>2</sub>cuo<sub>4</sub> and superconductivity* Science **235**, 1196-1198 (1987)
- [11] Y. Ando, G. S. Boebinger, A. Passner, T. Kimura and K. Kishio *Logarithmic Divergence of both In-Plane and Out-of-Plane Normal-State Resistivities of Super-*

- conducting  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  in the Zero-Temperature Limit Phys. Rev. Lett. **75**, 4662-4665 (1995)
- [12] Y. Ando and K. Segawa *Magnetoresistance of Untwinned  $YBa_2Cu_3O_y$  Single Crystals in a Wide Range of Doping : Anomalous Hole-Doping Dependence of the Coherence Length* Phys. Rev. Lett. **88**, 167005 (2002)
- [13] Y. Ando, K. Segawa, S. Komiyama, and A. N. Lavrov *Electrical Resistivity Anisotropy from Self-Organized One Dimensionality in High-Temperature Superconductors* Phys. Rev. Lett. **88**, 137005 (2002)
- [14] Yoichi Ando, Seiki Komiyama, Kouji Segawa, S. Ono, and Y. Kurita *Electronic Phase Diagram of High-Tc Cuprate Superconductors from a Mapping of the In-Plane Resistivity Curvature* Phys. Rev. Lett. **93**, 267001 (2004)
- [15] M. Arai, T. Nishijima, Y. Endoh, T. Egami, S. Tajima, K. Tomimoto, Y. Shiohara, M. Takahashi, A. Garrett, and S. Bennington *Incommensurate Spin Dynamics of Underdoped Superconductor  $YBa_2Cu_3O_{6.7}$*  Phys. Rev. Lett. **83**, 608-611 (1999)
- [16] N. Ashcroft, N. Mermin *Physique des solides* (1996)
- [17] J. Ashkin and E. Teller *Statistics of Two-Dimensional Lattices with Four Components* Phys. Rev. **64**, 178-184 (1943)
- [18] H. Aubin, K. Behnia, M. Ribault, R. Gagnon and L. Taillefer *Angular Position of Nodes in the Superconducting Gap of YBCO* Phys. Rev. Lett. **78**, 2624-2627 (1997)
- [19] V. Balédent, B. Fauqué, Y. Sidis, N. B. Christensen, S. Pailhès, K. Conder, E. Pomjakushina, J. Mesot, and P. Bourges *Two-Dimensional Orbital-Like Magnetic Order in the High-Temperature  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  Superconductor* Phys. Rev. Lett. **105**, 027004 (2010)
- [20] A. F. Bangura, J. D. Fletcher, A. Carrington, J. Levallois, M. Nardone, B. Vignolle, P. J. Heard, N. Doiron-Leyraud, D. LeBoeuf, L. Taillefer, S. Adachi, C. Proust, and N. E. Hussey *Small Fermi Surface Pockets in Underdoped High Temperature Superconductors : Observation of Shubnikov-de Haas Oscillations in  $YBa_2Cu_4O_8$*  Phys. Rev. Lett. **100**, 047004 (2008)
- [21] J. Bardeen *Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas* Phys. Rev. **104**, 1189-1190 (1956)
- [22] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer *Theory of superconductivity* Phys. Rev. **108**, 1175-1204 (1957)
- [23] Neven Barisic, Yuan Li, Xudong Zhao, Yong-Chan Cho, Guillaume Chabot-Couture, Guichuan Yu, and Martin Greven *Demonstrating the model nature of the high-temperature superconductor  $HgBa_2CuO_{4+d}$*  Phys. Rev. B **78**, 054518 (2008)
- [24] S. E. Barrett, D. J. Durand, C. H. Pennington, C. P. Slichter, T. A. Friedmann, J. P. Rice, and D. M. Ginsberg  *$^{63}Cu$  Knight shifts in the superconducting state of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $T_c=90$  K)* Phys. Rev. B **41**, 6283-6296 (1990)

- [25] J.G. Bednorz and K.A. Mueller *Possible high TC superconductivity in the Ba-La-Cu-O system* Z. Phys. B **64**, 189-193 (1986)
- [26] C. Bernhard, J. L. Tallon, Th. Blasius, A. Golnik, and Ch. Niedermayer *Anomalous Peak in the Superconducting Condensate Density of Cuprate High- Tc Superconductors at a Unique Doping State* Phys. Rev. Lett. **86**, 1614-1617 (2001)
- [27] S. Blanc, Y. Gallais, M. Cazayous, M. A. Measson, A. Sacuto, A. Georges, G.D. Gu, J.S. Wen, Z.J. Xu *Suppressed antinodal coherence with a single d-wave superconducting gap leads to two energy scales in underdoped cuprates* arXiv :1004.2404 (2010)
- [28] G. Blumberg, R. Liu, M. V. Klein, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, C. Gu, B. W. Veal and B. Dabrowski *Two-magnon Raman scattering in cuprate superconductors : Evolution of magnetic fluctuations with doping* Phys. Rev. B **49**, 13295-13298 (1994)
- [29] J. Bobroff, H. Alloul, S. Ouazi, P. Mendels, A. Mahajan, N. Blanchard, G. Collin, V. Guillen, and J.-F. Marucco *Absence of Static Phase Separation in the High Tc Cuprate YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+y</sub>* Phys. Rev. Lett. **89**, 157002 (2002)
- [30] G. S. Boebinger, Yoichi Ando, A. Passner, T. Kimura, M. Okuya, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Tamasaku, N. Ichikawa, and S. Uchida *Insulator-to-Metal Crossover in the Normal State of La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> Near Optimum Doping* Phys. Rev. Lett. **77**, 5417-5420 (1996)
- [31] S. V. Borisenko, A. A. Kordyuk, A. Koitzsch, M. Knupfer, J. Fink, H. Berger and C. T. Lin *Time-Reversal Symmetry Breaking?* Nature **431** (2004)
- [32] C. Boullier *Diffusion inélastique et polarimétrie neutronique* PhD (2005)
- [33] P. Bourges *Dynamique de spins dans les oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique* HDR (2003)
- [34] P. Bourges, B. Keimer, L. Regnault and Y. Sidis *A critical examination of the spin dynamics in high-T<sub>C</sub> cuprates* J. of Supercond. **13**, 735-740 (2000)
- [35] P. Bourges, L.P. Regnault, Y. Sidis and C. Vettier, *Inelastic-neutron-scattering study of antiferromagnetic fluctuations in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.97</sub>* Phys. Rev. B **53**, 876-885 (1996)
- [36] P. Bourges, H. F. Fong, L. P. Regnault, J. Bossy, C. Vettier, D. L. Milius, I. A. Aksay and B. Keimer *High-energy spin excitations in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub>* Phys. Rev. B **56** (1997)
- [37] P. Bourges, Y. Sidis, H.F. Fong, L.P. Regnault, J. Bossy, A. Ivanov, B. Keimer *The Spin Excitation Spectrum in Superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.85</sub>* Science **288**, 1234 (2000)
- [38] B. Bucher, P. Steiner, J. Karpinski, E. Kaldis, and P. Wachter *Influence of the spin gap on the normal state transport in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>* Phys. Rev. Lett. **70**, 2012-2015 (1993)

- 
- [39] N. Bulut, D. J. Scalapino, and S. R. White *Effective electron-electron interaction in the two-dimensional Hubbard model* Phys. Rev. B **50**, 9623-9626 (1994)
- [40] N. Bulut and D. J. Scalapino  *$dx^2-y^2$  symmetry and the pairing mechanism* Phys. Rev. B **54**, 14971-14973 (1996)
- [41] J. C. Campuzano, H. Ding, M. R. Norman, M. Randeira, A. F. Bellman, T. Yokoya, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Mochiku and K. Kadowaki *Direct observation of particle-hole mixing in the superconducting state by angle-resolved photoemission* Phys. Rev. B **53**, R14737-R14740 (1996)
- [42] H. Casalta, H. Alloul and J.-F. Marucco *Measurement of the Néel temperature of  $(Y_{1-y}Ca_y)Ba_2Cu_3O_6$  versus Calcium content : evidence for the importance of charge dynamics in the destruction of TN* Physica C **204**, 331 (1993)
- [43] S. Chakravarty, R.B. Laughlin, D.K. Morr and C. Nayak *Hidden order in the cuprates* Phys. Rev. B **63**, 094-503 (2001)
- [44] X. K. Chen, J. G. Naeini, K. C. Hewitt, J. C. Irwin, R. Liang and W. N. Hardy *Electronic Raman scattering in underdoped  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$*  Phys. Rev. B **56**, R513-R516 (1997)
- [45] N. Christensen, D. McMorrow, H. Rønnow, B. Lake, S. Hayden, G. Aeppli, T. Perring, M. Mangkorntong, M. Nohara, and H. Takagi *Dispersive Excitations in the High-Temperature Superconductor  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$*  Phys. Rev. Lett. **93**, 147002 (2004)
- [46] P. Chudzinski, M. Gabay, and T. Giamarchi *Orbital current patterns in doped two-leg Cu-O Hubbard ladders* Phys. Rev. B **78**, 075124 (2008)
- [47] P. Chudzinski, M. Gabay, T. Giamarchi *Spin rotational symmetry breaking by orbital current patterns in two-leg ladders* Phys. Rev. B **81**, 165402 (2010)
- [48] T. Dahm, V. Hinkov, S. V. Borisenko, A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, J. Fink, B. Büchner, D. J. Scalapino, W. Hanke, and B. Keimer *Strength of the spin-fluctuation-mediated pairing interaction in a high-temperature superconductor* Nature Physics **5**, 217 - 221 (2009)
- [49] P. Dai, H. Mook, R. Hunt, and F. Dogan *Evolution of the resonance and incommensurate spin fluctuations in superconducting  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$*  Phys. Rev. B **63**, 054525 (2001)
- [50] P. Dai, M. Yethiraj, H. A. Mook, T. B. Lindemer, and F. Dogan *Magnetic Dynamics in Underdoped  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  : Direct Observation of a Superconducting Gap* Phys. Rev. Lett. **77**, 5425-5428 (1996)
- [51] P. Dai, H. Mook, and F. Dogan *Incommensurate Magnetic Fluctuations in  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$*  Phys. Rev. Lett. **80**, 1738-1741 (1998)
- [52] A. Damascelli, Z. Hussain et Z. Shen *Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors* Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003)

- [53] H.T. Dang, E. Gull, and A. J. Millis *Theory of charged impurities in correlated electron materials : Application to muon spectroscopy of high-Tc superconductors* Phys. Rev. B **81**, 235124 (2010)
- [54] R. Daou, J. Chang, D. LeBoeuf, O. Cyr-Choinière, F. Laliberté, N. Doiron-Leyraud, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and L. Taillefer *Broken rotational symmetry in the pseudogap phase of a high-Tc superconductor* Nature **463**, 519-522 (2010)
- [55] P.G. de Gennes *Collective motions of hydrogen bonds* Solid State Communication, **1** 132-137 (1963)
- [56] E. Demler, S. Sachdev and Y Zhang *Spin-Ordering Quantum Transitions of Superconductors in a Magnetic Field* Phys. Rev. Lett. **87**, 067202 (2001)
- [57] H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki and J. Giapintzakis *Spectroscopic evidence for a pseudogap in the normal state of underdoped high-Tc superconductors* Nature **392**, 51-54 (1996)
- [58] H. Ding, A. F. Bellman, J. C. Campuzano, M. Randeria, M. R. Norman, T. Yokoya, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Mochiku, K. Kadowaki, G. Jennings, and G. P. Brivio *Electronic Excitations in Bi2Sr2CaCu2O8 : Fermi Surface, Dispersion, and Absence of Bilayer Splitting* Phys. Rev. Lett. **76**, 1533-1536 (1996)
- [59] H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki and J. Giapintzakis *Spectroscopic evidence for a pseudogap in the normal state of underdoped high-Tc superconductors* Nature **382**, 51 (1996)
- [60] N. Doiron-Leyraud, C. Proust, D. LeBoeuf, J. Levallois, J.B. Bonnemaïson, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and L. Taillefer *Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high-Tc superconductor* Nature **447**, 565-568 (2007)
- [61] G.M. Eliashberg, Soviet Phys., **11**, 696 (1960)
- [62] M. Eschring *The effect of collective spin-1 excitations on electronic spectra in high-Tc superconductors* Adv. Phys. **55**, 47-183 (2006) et references
- [63] D. Esteve, J.M. Martinis, C. Urbina, M. Devoret, G. Collin, P. Monod, M. Ribault, A. Revcolevschi *Observation of the a.c. Josephson effect inside copper-oxide-based superconductors* Europhys. Lett. **3**, 1237-1242 (1987)
- [64] J. P. Falck, A. Levy, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau *Charge-transfer spectrum and its temperature dependence in La2CuO4* Phys. Rev. Lett. **69**, 1109-1112 (1992)
- [65] B. Fauqué *Etude des supraconducteurs à haute température critique par diffusion des neutrons* PhD (2007)

- 
- [66] B. Fauqué, Y. Sidis, L. Capogna, A. Ivanov, K. Hradil, C. Ulrich, A.I. Rykov, B. Keimer, and P. Bourges *Dispersion of the odd magnetic resonant mode in near-optimally doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$*  Phys. Rev. B **76**, 214512 (2007)
- [67] B. Fauqué, Y. Sidis, V. Hinkov, S. Pailhès, C. T. Lin, X. Chaud, and P. Bourges *Magnetic Order in the Pseudogap Phase of High-TC Superconductors* Phys. Rev. Lett. **96**, 197001 (2006)
- [68] A. V. Fedorov, T. Valla, and P. D. Johnson, Q. Li, G. D. Gu, and N. Koshizuka *Temperature Dependent Photoemission Studies of Optimally Doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$*  Phys. Rev. Lett. **82**, 2179-2182 (1999)
- [69] O. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, and C. Renner *Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors* Rev. Mod. Phys. **79**, 353-419 (2007)
- [70] H. F. Fong, P. Bourges, Y. Sidis, L. P. Regnault, A. Ivanov, G. D. Gu, N. Koshizuka and B. Keimer *Neutron scattering from magnetic excitations in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$*  Nature **398**, 588 (1999)
- [71] H.F. Fong, B. Keimer, D. Reznik, D.L. Milius, and I.A. Aksay, *Polarized and unpolarized neutron-scattering study of the dynamical spin susceptibility of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$*  Phys. Rev. B **54**, 6708 (1996)
- [72] H. F. Fong, P. Bourges, Y. Sidis, L. P. Regnault, J. Bossy, A. Ivanov, D.L. Milius, I.A. Aksay, B. Keimer *Spin susceptibility in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$*  Phys. Rev. B **61**, 14773-14786 (2000)
- [73] H.F. Fong, B. Keimer, P.W. Anderson, D Reznik, F. Dogan and I.A. Aksay *Phonon and magnetic neutron scattering at 41 meV in  $\text{YBaCuO}_7$* , Phys. Rev. Lett. **75**, 316 (1995)
- [74] M. Franz and Z. Tesanovic *Algebraic fermi liquid from phase fluctuations : topological fermions, vortex berryons, and  $QED_3$  theory of cuprate superconductors* Phys. Rev. Lett., **87**, 257003 (2001)
- [75] H. Fröhlich *Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature* Phys. Rev., **79**, 845-856 (1950)
- [76] C.E. Gough *Flux quantisation in a high-Tc superconductor* Nature **326**, 855 (1987)
- [77] M. S. Grønsløth, T. B. Nilssen, E. K. Dahl, E. B. Stiansen, C. M. Varma, and A. Sudbø *Thermodynamic properties near the onset of loop-current order in high- Tc superconducting cuprates* Phys. Rev. B **79**, 094506 (2009)
- [78] W. Guyard, M. Le Tacon, M. Cazayous, A. Sacuto, A. Georges, D. Colson and A. Forget *Breakpoint in the evolution of the gap through the cuprate phase diagram* Phys. Rev. B **77**, 024524 (2008)
- [79] A. B. Harris, and S. Kirkpatrick *Low-frequency response functions of random magnetic systems* Phys. Rev. B **16**, 542-576 (1977)

- [80] N. Hasselmann, A. H. Castro Neto, and C. Morais Smith *Spin-glass phase of cuprates* Phys. Rev. B **69**, 014424 (2004)
- [81] D Haug, V Hinkov, Y Sidis, P Bourges, N B Christensen, A Ivanov, T Keller, C T Lin and B Keimer *Neutron scattering study of the magnetic phase diagram of underdoped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>* (2010)
- [82] D. Haug, V. Hinkov, A. Suchaneck, D. S. Inosov, N. B. Christensen, Ch. Niedermayer, P. Bourges, Y. Sidis, J. T. Park, A. Ivanov, C. T. Lin, J. Mesot and B. Keimer *Magnetic-field-enhanced incommensurate magnetic order in the underdoped high-temperature superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.45</sub>* Phys. Rev. Lett. **103**, 017001 (2009)
- [83] S. Hayden, H. Mook, P. Dai, T. Perring, and F. Dogan *The structure of the high-energy spin excitations in a high-transition-temperature superconductor* Nature **429**, 531-534 (2004)
- [84] S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring, H. A. Mook, and F. Dogan *High-frequency spin waves in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.15</sub>* Phys. Rev. B **54**, R6905-R6908 (1996)
- [85] Y. He and C.M. Varma *Collective Modes in the Loop Ordered Phase of Cuprates* (2010)
- [86] L. C. Hebel and C. P. Slichter *PR Nuclear Relaxation in Superconducting Aluminum* Phys. Rev. **107**, 901-902 (1957)
- [87] M. Heritier *Physique statistique - Transitions de phase Tome 1*
- [88] H. He, P. Bourges, Y. Sidis, C. Ulrich, L. P. Regnault, S. Pailhès, N. S. Berzigiarova, N. N. Kolesnikov, and B. Keimer *Magnetic Resonant Mode in the Single-Layer High-Temperature Superconductor Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>6+d</sub>* Science **295**, 1045-1047 (2002)
- [89] E. van Heumen, E. Muhlethaler, A. B. Kuzmenko, H. Eisaki, W. Meevasana, M. Greven, and D. van der Marel *Optical determination of the relation between the electron-boson coupling function and the critical temperature in high- T<sub>c</sub> cuprates* Phys. Rev. B **79**, 184512 (2009)
- [90] V. Hinkov, Ph. Bourges, S. Pailhes, Y. Sidis, A.S. Ivanov, C.D. Frost, T.G. Perring, C.T. Lin, D.P. Chen, B. Keimer *Spin dynamics in the pseudogap state of a high-temperature superconductor* Nature Physics, **3**, 780-785 (2007)
- [91] V. Hinkov, D. Haug, B. Fauqué, P. Bourges, Y. Sidis, A. Ivanov, C. Bernhard, C. T. Lin, B. Keimer *Electronic Liquid Crystal State in the High-Temperature Superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.45</sub>* Science **319**, 597 (2008)
- [92] V. Hinkov *papier non publié sur les lois d'échelles des corrélations de spins suggérant un point critique quantique autour de 8% dans YBCO* (2010)
- [93] C.C. Homes and T. Timusk, R. Liang, D.A. Bonn, and W. N. Hardy *Optical conductivity of c axis oriented YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.70</sub> : Evidence for a pseudogap* Phys. Rev. Lett. **71**, 1645-1648 (1993)

- 
- [94] M. A. Howson, M. B. Salamon, T. A. Friedmann, J. P. Rice, and D. Ginsberg *Anomalous peak in the thermopower of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals : A possible fluctuation effect* Phys. Rev. B, **41**, 300-306 (1990)
- [95] Y. Huh and S. Sachdev *Renormalization group theory of nematic ordering in d-wave superconductors* Phys. Rev. B **78**, 064512 (2008)
- [96] M.S. Hybertsen, M. Schlüter, and N.E. Christensen *Calculation of Coulomb-interaction parameters for  $La_2CuO_4$  using a constrained-density-functional approach* Phys. Rev. B **39**, 9028-9041 (1989)
- [97] A. Ino, C. Kim, M. Nakamura, T. Yoshida, T. Mizokawa, A. Fujimori, Z.-X. Shen, T. Kakeshita, H. Eisaki, and S. Uchida *Doping-dependent evolution of the electronic structure of  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  in the superconducting and metallic phases* Phys. Rev. B **65**, 094504 (2002)
- [98] T. Ito, K. Takenaka, and S. Uchida *Systematic deviation from T-linear behavior in the in-plane resistivity of  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  : Evidence for dominant spin scattering* Phys. Rev. Lett. **70**, 3995-3998 (1993)
- [99] C. Jaudet, D. Vignolles, A. Audouard, J. Levallois, D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, B. Vignolle, M. Nardone, A. Zitouni, R. Liang, D.A. Bonn, W.N. Hardy, L. Taillefer and C. Proust *De Haas van Alphen Oscillations in the underdoped high temperature superconductor  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$*  Phys. Rev. Lett. **100**, 187005 (2008)
- [100] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok *Structural properties of oxygen-deficient  $YBa_2Cu_3O_{7-d}$*  Phys. Rev. B **41**, 1863-1877 (1990)
- [101] M.-H. Julien, T. Fehér, M. Horvatic, C. Berthier, O. N. Bakharev, P. Ségransan, G. Collin, and J.-F. Marucco  *$^{63}Cu$  NMR Evidence for Enhanced Antiferromagnetic Correlations around Zn Impurities in  $YBa_2Cu_3O_{6.7}$*  Phys. Rev. Lett. **84**, 3422-3425 (2000)
- [102] M.-H. Julien *Magnetic order and superconductivity in  $LaSrCuO$  : review* Physica B **693**, 329-333 (2003)
- [103] K. Kakurai, S. Shamoto, T. Kiyokura, M. Sato, J. M. Tranquada and G. Shirane *Neutron-scattering study of magnetic fluctuations in Zn-substituted  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$*  Phys. Rev. B **48**, 3485-3490 (1993)
- [104] A. Kaminski, S. Rosenkranz, H. M. Fretwell, J. C. Campuzano, Z. Li, H. Raffy, W. G. Cullen, H. You, C. G. Olsonk, C. M. Varma, and H. Höchst *Spontaneous breaking of timereversal symmetry in the pseudogap state of a high- $T_c$  superconductor* Nature **416**, 610-613 (2002)
- [105] A. Kanigel, M. R. Norman, M. Randeria, U. Chatterjee, S. Souma, A. Kaminski, H.M. Fretwell, S. Rosenkranz, M. Shi, T. Sato, T. Takahashi, Z.Z. Li, H. Raffy, K. Kadowaki, D. Hinks, L. Ozyuzer and J. C. Campuzano *Evolution of the pseudogap from Fermi arcs to the nodal liquid* Nature Physics **2**, 447-451 (2006)

- [106] A. Kapitulnik, A. Fang, C. Howald, and M. Greven. *STM studies of near-optimal doped  $bi_2sr_2cacu_2o_{8+x}$*  J. Phys. Chem. Solids **67**, 344 (2006)
- [107] H.-Y. Kee, E.H. Kim and C.H. Chung *Signatures of an electronic nematic phase at the isotropic-nematic phase transition* Phys. Rev. B **68** 245109 (2003)
- [108] B. Keimer, A. Aharony, A. Auerbach, R. J. Birgeneau, A. Cassanho, Y. Endoh, R. W. Erwin, M. A. Kastner, and G. Shirane *Néel transition and sublattice magnetization of pure and doped  $La_2CuO_4$*  Phys. Rev. B **45**, 7430-7435 (1992)
- [109] H. Kimura, K. Hirota, H. Matsushita, K. Yamada, Y. Endoh, S.-H. Lee, C. F. Majkrzak, R. Erwin, G. Shirane, M. Greven, Y. S. Lee, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau *Neutron-scattering study of static antiferromagnetic correlations in  $La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Zn_yO_4$*  Phys. Rev. B **59**, 6517-6523 (1999)
- [110] S A Kivelson, I P Bindloss, E Fradkin, V Oganessian, J M Tranquada, A Kapitulnik and C Howald *How to detect fluctuating stripes in the high-temperature superconductors* Rev. Mod. Phys. **75**, 1201 (2003)
- [111] S. A. Kivelson, E. Fradkin, and V.J. Emery *Electronic liquid-crystal phases of a doped mott insulator* Nature **393**, 550-553 (1998)
- [112] W. Kohn and J. M. Luttinger *New Mechanism for Superconductivity* Phys. Rev. Lett. **15**, 524-526 (1965)
- [113] A.A. Kordyuk, S.V. Borisenko, M.S. Golden, S. Legner, K.A. Nenkov, M. Knupfer, J. Fink, H. Berger, L. Forró, and R. Follath *Doping dependence of the Fermi surface in  $(Bi,Pb)_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$*  Phys. Rev. B **66**, 014502(2002)
- [114] N.V. Kotov and O.P. Sushkov *Theory of anisotropic hopping transport due to spiral correlations in the spin-glass phase of underdoped cuprate superconductors* Phys. Rev. B **72**, 184519 (2005)
- [115] B. Lake, G. Aeppli, T. E. Mason, A. Schröder, D. F. McMorrow, K. Lefmann, M. Isshiki, M. Nohara, H. Takagi, S. M. Hayden *Spin gap and magnetic coherence in a clean high-temperature superconductor* Nature **400**, 43-46 (1999)
- [116] L. Landau et E. Lifchitz, *Physique théorique, tome 9 : Physique statistique (II)*
- [117] A. Lanzara, P. V. Bogdanov, X. J. Zhou, S. A. Kellar, D. L. Feng, E. D. Lu, T. Yoshida, H. Eisaki, A. Fujimori, K. Kishio, J.-I. Shimoyama, T. Noda, S. Uchida, Z. Hussain and Z.-X. Shen *Evidence for ubiquitous strong electron-phonon coupling in high-temperature superconductors* Nature **412**, 510-514 (2001)
- [118] M. J. Lawler, K. Fujita, Jinhwan Lee, A. R. Schmidt, Y. Kohsaka, Chung Koo Kim, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, J. P. Sethna and Eun-Ah Kim *Intra-unit-cell electronic nematicity of the high- $T_c$  copper-oxide pseudogap states* Nature **466**, 347-351 (2010)
- [119] D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, J. Levallois, R. Daou, J.B. Bonnemaïson, N.E. Hussey, L. Balicas, B.J. Ramshaw, R. Liang, D.A. Bonn, W.N. Hardy, S. Adachi,

- C. Proust, and L. Taillefer *Electron pockets in the Fermi surface of hole-doped high-Tc superconductors* Nature **450**, 533 (2007)
- [120] David LeBoeuf, Nicolas Doiron-Leyraud, B. Vignolle, Mike Sutherland, B. J. Ramshaw, J. Levallois, R. Daou, Francis Laliberté, Olivier Cyr-Choinière, Johan Chang, Y. J. Jo, L. Balicas, Ruixing Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, Cyril Proust, Louis Taillefer *Lifshitz critical point in the cuprate superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> from high-field Hall effect measurements* arXiv :1009.2078 (2010)
- [121] J. Lee, K. Fujita, K. McElroy, J. A. Slezak, M. Wang, Y. Aiura, H. Bando, M. Ishikado, T. Masui, J.-X. Zhu, A. V. Balatsky, H. Eisaki, S. Uchida and J. C. Davis *Interplay of electron-lattice interactions and superconductivity in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>* Nature **442**, 546-550 (2006)
- [122] W. S. Lee, I. M. Vishik, K. Tanaka, D. H. Lu, T. Sasagawa, N. Nagaosa, T. P. Devereaux, Z. Hussain, and Z.-X. Shen *Abrupt onset of a second energy gap at the superconducting transition of underdoped Bi<sub>2212</sub>* Nature **450**, 81-84 (2007)
- [123] B. Leridon, P. Monod, D. Colson and A. Forget *Thermodynamic signature of a phase transition in the pseudogap phase of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> high-TC superconductor* Europhys. Lett. **87**, 17011 (2009)
- [124] M. Le Tacon, A. Sacuto, A. Georges, G. Kotliar, Y. Gallais, D. Colson and A. Forget *Two energy scales and two distinct quasiparticle dynamics in the superconducting state of underdoped cuprates* Nature Physics **2**, 537-543 (2006)
- [125] R. Liang, D.A. Bonn, and W.N. Hardy *Evaluation of CuO<sub>2</sub> plane hole doping in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.1x</sub> single crystals* Phys. Rev. B **73**, 180505 (2006)
- [126] Y. Li, V. Balédent, N. Barisic, Y. Cho, B. Fauqué, Y. Sidis, G. Yu, X. Zhao, P. Bourges, and M. Greven *Unusual magnetic order in the pseudogap region of the superconductor HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>* Nature **455**, 372-375 (2008)
- [127] Y. Li *Unconventional magnetic order and excitations in the pseudogap phase of mercury barium copper oxide* PhD (2010)
- [128] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. M. Wade, and J. L. Tallon *The electronic specific heat of over and underdoped Y<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>* J. Supercond. **7** (1994)
- [129] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, and W. Y. Liang *Electronic specific heat of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> from 1.8 to 300 K* Phys. Rev. Lett. **71**, 1740-1743 (1993)
- [130] S. W. Lovesey, *Theory of neutron scattering* Oxford Science Publications (1984)
- [131] G.J. MacDougall, A.A. Aczel, J.P. Carlo, T. Ito, J. Rodriguez, P. L. Russo, Y. J. Uemura, S. Wakimoto, and G. M. Luke *Absence of Broken Time-Reversal Symmetry in the Pseudogap State of the High Temperature La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> Superconductor from Muon-Spin-Relaxation Measurements* Phys. Rev. Lett. **101**, 017001 (2008)
- [132] T.E. Mason, A. Schröder, G. Aeppli, H.A. Mook, and S.M. Hayden *New Magnetic Coherence Effect in Superconducting La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>* Phys. Rev. Lett. **77**, 1604 (1996)

- [133] H. Matsui, T. Sato, T. Takahashi, S.-C.Wang, H.-B. Yang, H. Ding, T. Fujii, T.Watanabe, and A. Matsuda *BCS-Like Bogoliubov Quasiparticles in High-Tc Superconductors Observed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy* Phys. Rev. Lett. **90**, 217002 (2003)
- [134] J. Mesot, M. R. Norman, H. Ding, M. Randeria, J.C. Campuzano, A. Paramakanti, H. M. Fretwell, A. Kaminski, T. Takeuchi, T. Yokoya, T. Sato, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki *Superconducting Gap Anisotropy and Quasiparticle Interactions : A Doping Dependent Photoemission Study* Phys. Rev. Lett. **83**, 840-843 (1999)
- [135] V. F. Mitrovic, M.-H. Julien, C. de Vaulx, M. Horvatic, C. Berthier, T. Suzuki, and K. Yamada *Similar glassy features in the 139La NMR response of pure and disordered La1.88Sr0.12CuO4* Phys. Rev. B **78**, 014504 (2008)
- [136] H. Mook, P. Dai, S. Hayden, G. Aeppli, T. Perring, and F. Dogan *Spin fluctuations in YBa2Cu3O6.6* Nature **395**, 580-582 (1998)
- [137] H.A. Mook, Y. Sidis, B. Fauqué, V. Balédent, P. Bourges *Observation of magnetic order in a superconducting YBa2Cu3O6.6 single crystal using polarized neutron scattering* Phys. Rev. B **78**, 020506(R) (2008)
- [138] C. Nayak *Density-wave states of nonzero angular momentum* Phys. Rev. B **62**, 4880 (2000)
- [139] R. Nemeschek, M. Opel, C. Hoffmann, P. F. Müller, R. Hackl, H. Berger, L. Forró, A. Erb and E. Walker *Pseudogap and Superconducting Gap in the Electronic Raman Spectra of Underdoped Cuprates* Phys. Rev. Lett. **78**, 4837-4840 (1997)
- [140] S. Nishimoto, E. Jeckelmann, and D. J. Scalapino *Current-current correlations in the three-band model for two-leg CuO ladders : Density-matrix renormalization group study* Phys. Rev. B **79**, 205115 (2009)
- [141] M. R. Norman *Fermi Surfaces, Fermi Patches, and Fermi Arcs in High Tc Superconductors* (1999)
- [142] M. R. Norman, D. Pines and C. Kallin *The pseudo-gap : friend or foe of high Tc ?* arXiv :cond-mat/0507031v2 (2005)
- [143] M. R. Norman, H. Ding, M. Randeria, J. C. Campuzano, T. Yokoya, T. Takeuchi, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, P. Guptasarma and D. G. Hinks *Destruction of the Fermi surface in underdoped high-Tc superconductors* Nature **392**, 157-160 (1998)
- [144] Oda et al. *Journal of phys. and Chem. Solids* **65**, 1381 (2004)
- [145] K. Kudo and K. Yamada *Reduction of Tc due to Impurities in Cuprate Superconductors* Journal of the Physical Society of Japan **73**, 2219-2231 (2004)
- [146] S. Pailhès, Y. Sidis, P. Bourges, V. Hinkov, A. Ivanov, C. Ulrich, L. P. Regnault and B. Keimer *Resonant Magnetic Excitations at High Energy in Superconducting YBa2Cu3O6.85* Phys. Rev. Lett. **93**, (2004)

- 
- [147] S. Pailhès, C. Ulrich, B. Fauqué, V. Hinkov, Y. Sidis, A. Ivanov, C. T. Lin, B. Keimer, and P. Bourges *Doping Dependence of Bilayer Resonant Spin Excitations in (Y,Ca)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>* Phys. Rev. Lett. **96**, 257001 (2006)
- [148] J. Patterson and B. Bailey *Solid State Physics : Introduction to the theory* (2007)
- [149] T. Pereg-Barnea, H. Weber, G. Refael and M. Franz *Quantum oscillations from Fermi arcs* Nature Physics **6**, 44-49 (2010)
- [150] T. Pereg-Barnea, H. Weber, G. Refael and M. Franz *Quantum oscillations from Fermi arcs* Nature Physics **6**, 44-49 (2010)
- [151] P. Phillips *Colloquium : Identifying the propagating charge modes in doped mott insulators* Rev. Mod. Phys. **82**, 1719-1742 (2010)
- [152] W. Pickett *Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors* Rev. Mod. Phys. **61**, 433 (1989)
- [153] see e.g. D. Pines, *Nearly Antiferromagnetic Fermi Liquids A Progress Report* Z. Phys. B, **103**, 129 (1997)
- [154] P. G. Radaelli, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, B. A. Hunter, J. L. Wagner, B. Dabrowski, K. G. Vandervoort, H. K. Viswanathan, and J. D. Jorgensen *Structural and superconducting properties of La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> as a function of Sr content* Phys. Rev. B **49**, 4163-4175 (1994)
- [155] M. Randeria, N. Trivedi, A. Moreo and R. T. Scalettar *Pairing and spin gap in the normal state of short coherence length superconductors* Phys. Rev. Lett. **69**, 2001 (1992)
- [156] J. Ranninger, J. M. Robin, and M. Eschrig *Superfluid precursor effects in a model of hybridized bosons and fermions* Phys. Rev. Lett. **74**, 4027-4030 (1995)
- [157] Ch. Renner, B. Revaz, K. Kadowaki, I. Maggio-Aprile, and Ø. Fischer *Observation of the Low Temperature Pseudogap in the Vortex Cores of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub>* Phys. Rev. Lett. **80**, 3606-3609 (1998)
- [158] D. Reznik, P. Bourges, L. Pintschovius, Y. Endoh, Y. Sidis, T. Masui, and S. Tajima *Dispersion of Magnetic Excitations in Optimally Doped Superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.95</sub>* Phys. Rev. Lett. **93**, 207003 (2004)
- [159] J. Rossat-Mignod, L.P. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burllet, J. Bossy, J. Y. Henry, and G. Lapertot *Neutron scattering study of the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> system* Phys. C **185**, 86-92 (1991)
- [160] Suchitra E. Sebastian, N. Harrison, E. Palm, T. P. Murphy, C. H. Mielke, Ruixing Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and G. G. Lonzarich *A multi-component Fermi surface in the vortex state of an underdoped high-T<sub>c</sub> superconductor* Nature **454**, 200-203 (2008)
- [161] I. Sega and P. Prelovsek *Double dispersion of the magnetic resonant mode in cuprates from the memory function approach* Phys. Rev. B **73**, 092516 (2006)

- [162] T. Senthil, and P.A. Lee *Synthesis of the phenomenology of the underdoped cuprates* Physical Review B **79**, 245116 (2009)
- [163] A. Shekhter, Lei Shu, Vivek Aji, D.E. MacLaughlin, and C.M. Varma *Screening of Point Charge Impurities in Highly Anisotropic Metals : Application to  $t_+$ -Spin Relaxation in Underdoped Cuprate Superconductors* Phys. Rev. Lett. **101**, 227004 (2008)
- [164] Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, D. M. King, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. Marshall, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, T. Loeser, and C. H. Park *Anomalously large gap anisotropy in the a-b plane of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$*  Phys. Rev. Lett. **70**, 1553-1556 (1993)
- [165] G. Shirane, R.J. Birgeneau, Y. Endoh, P. Gehring, M.A. Kastner, K. Kitazawa, H. Kojima, I. Tanaka, T.R. Thurston, and Y. Yamada *Temperature dependence of the magnetic excitations in  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  ( $T_c=33$  K)* Phys. Rev. Lett. **63**, 330 (1989)
- [166] Y. Sidis, P. Bourges, B. Hennion, L. P. Regnault, R. Villeneuve, G. Collin, and J.F. Marucco *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**, 6811-6818 (1996)
- [167] Y. Sidis, P. Bourges, H. F. Fong, B. Keimer, L. P. Regnault, J. Bossy, A. Ivanov, B. Hennion, P. Gautier-Picard, G. Collin, D. L. Millius, and I.A. Aksay *Quantum Impurities and the Neutron Resonance Peak in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  : Ni versus Zn* Phys. Rev. Lett. **84**, 5900-5903 (2000)
- [168] T. D. Stanescu and G. Kotliar *Fermi arcs and hidden zeros of the green function in the pseudogap state* Phys. Rev. B **74**, 125110 (2006)
- [169] C. Stock, W. J. L. Buyers, R. A. Cowley, P. S. Clegg, R. Coldea, C. D. Frost, R. Liang, D. Peets, D. Bonn, W. N. Hardy, and R. J. Birgeneau *From incommensurate to dispersive spin-fluctuations : The high-energy inelastic spectrum in superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$*  Phys. Rev. B **71**, 024522 (2005)
- [170] A. Suchaneck, V. Hinkov, D. Haug, L. Schulz, C. Bernhard, A. Ivanov, K. Hradil, C. T. Lin, P. Bourges, B. Keimer and Y. Sidis *Incommensurate Magnetic Order and Dynamics Induced by Spinless Impurities in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$*  Phys. Rev. Lett. **105**, 037207 (2010)
- [171] S.E. Sebastian, N. Harrison, M. M. Altarawneh, C. H. Mielke, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, G. G. Lonzarich *Metal-insulator quantum critical point beneath the high  $T_c$  superconducting dome* arXiv :0910.2359 (2010)
- [172] S. Sugai, H. Suzuki, Y. Takayanagi, T. Hosokawa, and N. Hayamizu *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)

- [173] O.P. Sushkov *Why phase diagrams of different underdoped cuprates are remarkably different? Disorder versus bilayer* arXiv :0808.2094 (2010)
- [174] T. Suzuki, T. Goto, K. Chiba, T. Shinoda, T. Fukase, H. Kimura, K. Yamada, M. Ohashi and Y. Yamaguchi *Observation of modulated magnetic long-range order in  $La_{1.88}Sr_{0.12}CuO_4$*  Phys. Rev. B **57**, R3229-R3232 (1998)
- [175] M. Takigawa, A. P. Reyes, P. C. Hammel, J. D. Thompson, R. H. Heffner, Z. Fisk, and K. C. Ott *Cu and O NMR studies of the magnetic properties of  $YBa_2Cu_3O_{6.63}$  ( $T_c=62$  K)* Phys. Rev. B **43**, 247-257 (1991)
- [176] J.L. Tallon, J.W. Loram, G.V.M. Williams, J.R. Cooper, I.R. Fisher, J.D. Johnson, M.P. Staines, and C. Bernhard *Critical Doping in Overdoped High- $T_c$  Superconductors : a Quantum Critical Point?* Phys. Stat. Sol. **215**, 531 (1999)
- [177] J.L. Tallon, and J.W. Loram *The doping dependence of  $T^*$  : what is the real high  $T_C$  phase diagram?* Physica C **349**, 53-68 (2001)
- [178] J.L. Tallon, T. Benseman, G.V.M. Williams, and J.W. Loram *The phase diagram of high- $T_c$  superconductors* Physica C **415**, 9-14 (2004)
- [179] J.L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman and J.D. Jorgensen *Generic superconducting phase behavior in high- $T_c$  cuprates :  $T_c$  variation with hole concentration in  $YBa_2Cu_3O_{7-d}$*  Phys. Rev. B **51**, 12911-12914 (1995)
- [180] H.J. Tao, Farun Lu, G. Zhang and E.L. Wolf *Josephson tunneling in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$  single-crystal break junctions* Physica C **224**, 117-120 (1994)
- [181] T. Timusk and B. Statt *The pseudogap in high temperature superconductors an experiment survey* Rep. Prog. Phys. **62**, 61-122 (1999)
- [182] J. M. Tranquada, B.J. Sternlieb, J.D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida *Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors* Nature **375**, 561 (1995)
- [183] J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, and V. Sachan *Incommensurate stripe order in  $La_{2-x}Sr_xNiO_4$  with  $x=0.225$*  Phys. Rev. B **54**, 12318-12323 (1996)
- [184] J. M. Tranquada, H. Woo, T. G. Perring, H. Goka, G. D. Gu, G. Xu, M. Fujita, K. Yamada *Quantum Magnetic Excitations from Stripes in Copper-Oxide Superconductors* Nature **429**, 534 (2004)
- [185] C. C. Tsuei, J.R. Kirtley, C.C. Chi, L.S. Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J.Z. Sun and M.B. Ketchen *Pairing symmetry and flux quantization in a tricrystal superconducting ring of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*  Phys. Rev. Lett. **73**, 593-596 (1994)
- [186] Y. J. Uemura, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, J. H. Brewer, J. F. Carolan, W. N. Hardy, R. Kadono, J. R. Kempton, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, P. Mulhern, T. M. Riseman, D. L. Williams, B. X. Yang, S. Uchida, H. Takagi, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, C. L. Chien, M. Z. Cieplak, Gang Xiao, V. Y. Lee,

- B. W. Statt, C. E. Stronach, W. J. Kossler, and X. H. Yu *Universal Correlations between  $T_c$  and  $ns/m^*$  (Carrier Density over Effective Mass) in High- $T_c$  Cuprate Superconductors* Phys. Rev. Lett. **62**, 2317-2320 (1989)
- [187] C. M. Varma *Considerations on the Mechanisms and Transition Temperatures of Superconductors* arXiv :1001.3618v1 (2010)
- [188] C. M. Varma *Non-Fermi-liquid states and pairing instability of a general model of copper oxide metals* Phys. Rev. B **55**, 14554-14580 (1997)
- [189] C. M. Varma *Theory of the pseudogap state of the cuprates* Phys. Rev. B **73**, 155113 (2006)
- [190] C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, Murray Hill, E. Abrahams and A. E. Ruckenstein *Phenomenology of the normal state of Cu-O high-temperature superconductors* Phys. Rev. Lett. **63**, 1996-1999 (1989)
- [191] C. M. Varma *Pseudogap Phase and the Quantum-Critical Point in Copper-Oxide Metals* Phys. Rev. Lett. **83**, 3538-3541 (1999)
- [192] C. M. Varma, Victor M. Yakovenko, A. Kapitulnik *Violation of Onsager Reciprocity in Underdoped Cuprates?* arXiv :1007.1215 (2010)
- [193] B. Vignolle, S. M. Hayden, D. F. McMorrow, H. M. Ronnow, B. Lakes, C. D. Frost and T. G. Perring *Two energy scales in the spin excitations of the high-temperature superconductor  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$*  Nature Physics **3**, 163-167 (2007)
- [194] B. Vignolle, A. Carrington, R. A. Cooper, M. M. J. French, A. P. Mackenzie, C. Jaudet, D. Vignolles, C. Proust, N. E. Hussey *Quantum oscillations in an overdoped high temperature superconductor* Nature **455**, 952 (2008)
- [195] M. Vojta *Lattice symmetry breaking in cuprate superconductors : stripes, nematics, and superconductivity* Adv. Phys. **58**, 699 (2009)
- [196] S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, Y. S. Lee, G. Shirane *Hole concentration dependence of the magnetic moment in superconducting and insulating  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$*  Phys. Rev. B **63**, 172501 (2001)
- [197] R. E. Walstedt, W. W. Warren, Jr., R. F. Bell, R. J. Cava, G. P. Espinosa, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak  *$^{63}Cu$  NMR shift and linewidth anomalies in the  $T_c=60$  K phase of Y-Ba-Cu-O* Phys. Rev. B **41**, 9574-9577 (1990)
- [198] C. Weber, A. Läuchli, F. Mila, and T. Giamarchi *Orbital Currents in Extended Hubbard Models of High- $T_c$  Cuprate Superconductors* Phys. Rev. Lett. **102**, 017005 (2009)
- [199] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure* Phys. Rev. Lett. **58**, 908-910 (1987)

- 
- [200] J. Xia, E. Schemm, G. Deutscher, S.A. Kivelson, D.A. Bonn, W.N. Hardy, R. Liang, W. Siemons, G. Koster, M.M. Fejer, and A. Kapitulnik *Polar Kerr-Effect Measurements of the High-Temperature  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  Superconductor : Evidence for Broken Symmetry near the Pseudogap Temperature* Phys. Rev. Lett. **100**, 127002 (2008)
- [201] K. Yamada, C. H. Lee, K. Kurahashi, J. Wada, S. Wakimoto, S. Ueki, H. Kimura, Y. Endoh, S. Hosoya, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. Greven, M. A. Kastner, and Y. J. Kim *Doping dependence of the spatially modulated dynamical spin correlations and the superconducting-transition temperature in  $La_{22x}Sr_xCuO_4$*  Phys. Rev. B **57**, 6165 (1998)
- [202] K. Yamada, S. Wakimoto, G. Shirane, C. H. Lee, M. A. Kastner, S. Hosoya, M. Greven, Y. Endoh, and R.J. Birgeneau *Direct Observation of a Magnetic Gap in Superconducting  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$  ( $T_c = 37.3$  K)* Phys. Rev. Lett. **75**, 1626-1629 (1995)
- [203] A. Yamamoto, W.Z. Hu, and S. Tajima *Thermoelectric power and resistivity of  $HgBa_2CuO_{4+d}$  over a wide doping range* Phys. Rev. B **63**, 024504 (2000)
- [204] H. Yamase, V. Oganesyan, and W. Metzner *Mean-field theory for symmetry-breaking Fermi surface deformations on a square lattice* Phys. Rev. B **72**, 035114 (2005)
- [205] H. Yamase *Spontaneous Fermi surface symmetry breaking in bilayer systems* Phys. Rev. B **80**, 115102 (2009)
- [206] Kai-Yu Yang, T. M. Rice, and Fu-Chun Zhang *Phenomenological theory of the pseudogap state* Phys. Rev. B **73**, 174501 (2006)
- [207] J. Yang, J. Hwang, E. Schachinger, J. P. Carbotte, R. P. S. M. Lobo, D. Colson, A. Forget, and T. Timusk *Exchange Boson Dynamics in Cuprates : Optical Conductivity of  $HgBa_2CuO_{4+d}$*  Phys. Rev. Lett. **102**, 027003 (2009)
- [208] E. A. Yelland, J. Singleton, C. H. Mielke, N. Harrison, F. F. Balakirev, B. Dabrowski, and J. R. Cooper *Quantum Oscillations in the Underdoped Cuprate  $YBa_2Cu_4O_8$*  Phys. Rev. Lett. **100**, 047003 (2008)
- [209] K. Yosida *Paramagnetic Susceptibility in Superconductors* Phys. Rev. **110**, 769-770 (1958)
- [210] G. Yu, Y. Li, E. M. Motoyama, X. Zhao, N. Barisic, Y. Cho, P. Bourges, K. Hradil, R. A. Mole, and M. Greven *Magnetic resonance in the model high-temperature superconductor  $HgBa_2CuO_4$*  Phys. Rev. B **81**, 064518 (2010)
- [211] F.C. Zhang, T.M. Rice *Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides* Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988)
- [212] G.Q. Zheng, T. Odaguchi, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y. Kodama, S. Uchida, and K. Mizuhashi *Zn and Ni doping effects on  $T_c$  and spin gap behavior in  $YBa_2Cu_4O_8$  and  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$*  Physica C **263**, 367-370 (1996)

## Observation of magnetic order in a superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ single crystal using polarized neutron scattering

H. A. Mook,<sup>1,\*</sup> Y. Sidis,<sup>2</sup> B. Fauqué,<sup>2</sup> V. Balédent,<sup>2</sup> and P. Bourges<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Neutron Scattering Science Directorate, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831-6393, USA

<sup>2</sup>Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

(Received 5 June 2008; published 10 July 2008)

Polarized beam neutron-scattering measurements on a highly perfect crystal of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  show a distinct magnetic transition to a different phase with an onset at about 235 K, the temperature expected for the pseudogap transition. The moment is found to be about  $0.1\mu_B$  for each sublattice and has a correlation length of at least 75 Å. We found the critical exponent for the magnetic neutron intensity to be  $2\beta=0.37\pm 0.12$ . This is the proper range for the class of transition that has no specific-heat divergence possibly explaining why none is found at the pseudogap transition.

DOI: 10.1103/PhysRevB.78.020506

PACS number(s): 74.72.Bk, 75.25.+z, 61.05.fm, 72.15.Gd

Superconductivity produces a gap in the quasiparticle spectrum which for conventional materials disappears as the temperature is increased to  $T_c$ , where the superconducting electron pairs are no longer bound together. However, for the underdoped cuprate materials a pseudogap measured by a number of techniques appears at a temperature  $T^* > T_c$ , with  $T^*$  increasing as  $T_c$  gets smaller. This pseudogap associated with  $T^*$  is one of the most puzzling and important attributes of the cuprate superconductors.<sup>1,2</sup> Indeed since superconductivity originates from the pseudogap state, it is this state that has to be understood to determine the mechanism for high-temperature superconductivity. One possible origin of the pseudogap is to postulate that phase incoherent pairs are established as the material is cooled through the pseudogap temperature  $T^*$ , with superconductivity developing at a lower temperature  $T_c$  when phase coherence is established.<sup>3</sup> This picture has been studied by the Nernst effect,<sup>4</sup> which shows the presence of vortexlike excitations in the pseudogap phase. However, upon warming the Nernst effect<sup>4</sup> disappears well before  $T^*$  is reached, suggesting that well-defined preformed pairs may not be present at temperatures as high as  $T^*$ .

Completely different approaches<sup>5-7</sup> to the problem postulated a state with broken symmetry that displayed a pattern of circulating currents (CC phase) in the  $a$ - $b$  plane. As the sample is cooled, this state appears at  $T^*$  and for near optimal doping ends at a quantum critical point. The present study considers a magnetic signal found at certain  $(H, K, L)$  positions in the reciprocal lattice. These would correspond to the phases considered by Varma<sup>5,6</sup> which preserve the translational symmetry of the lattice. Since translational symmetry is not broken, the signal to observe the phases occurs at the Bragg positions of the unit cell which means they sit on top of the much more intense nuclear scattering. A very sensitive polarized beam experiment is thus needed to observe them. Fauqué *et al.*<sup>8</sup> have undertaken polarized neutron-scattering measurements to search for this phase at the expected positions for several underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (YBCO) samples. They observed an increase in polarized neutron scattering upon cooling, which represents a magnetic signal, which could be associated with the pseudogap temperature  $T^*$ . We have undertaken similar polarized neutron measure-

ments on a well characterized single crystal of underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  ( $T_c=63$  K). Since the crystal has a highly perfect Ortho II order, a very sharp superconducting transition is found in Fig. 1(b), and is quite large (25 g), a better defined magnetic transition is found. As a result, additional important information about the magnetic state, namely, a critical exponent for the magnetic neutron intensity of  $2\beta=0.37\pm 0.12$ , could be obtained.

We aligned our YBCO ( $x=6.6$ ) sample in the  $[H, 0, L]$  scattering plane, which is the orientation used by Fauqué *et*

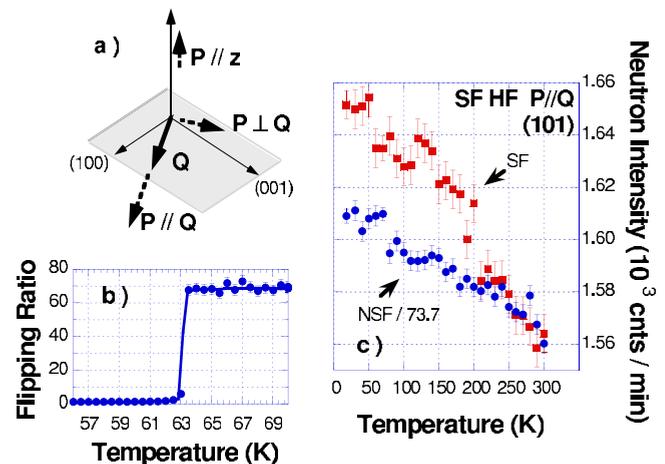


FIG. 1. (Color online) The scattering diagram used in the experiment, the superconducting transition, and the raw data acquired for the  $(1, 0, 1)$  reflection. Panel (a) shows the scattering diagram where  $Q$  is positioned for the  $(1, 0, 1)$  reflection.  $P \parallel Q$  and  $P \perp Q$  are in the scattering plane and are two of the polarization states used. The third state is  $P \parallel z$ , where  $z$  is perpendicular to the scattering plane. (b) shows the superconducting transition obtained by measuring the polarization transmitted through the crystal in zero applied field. The transition is very sharp for an underdoped crystal of the size used. (c) shows a polarized measurement made in the  $P \parallel Q$  arrangement where the red squares show the SF magnetic scattering and the blue points are the NSF nonmagnetic scattering normalized to the SF scattering at room temperature. The distinct jump in the SF data below 230 K shows the magnetic transition. The errors are from counting statistics and multiple runs were averaged to improve the counting errors

*al.*<sup>8</sup> in their experiments [Fig. 1(a)]. Since the sample is twinned we do not differentiate between the  $[0, K, L]$  and  $[H, 0, L]$  directions. All the polarized neutron-diffraction measurements were collected on the 4F1 triple-axis spectrometer at the Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, France. Our polarized neutron-diffraction setup is similar to that originally described in Ref. 8 with a polarized incident neutron beam at  $E_i = 13.7$  meV obtained with a polarizing supermirror (bender) and a Heusler analyzer. A pyrolytic graphite filter was used in the incident beam before the bender to reduce background neutrons. Here the scattering wave vector  $Q = (Q_x, Q_y, Q_z)$  in  $\text{\AA}^{-1}$  has been labeled as  $(H, K, L) = (Q_x 2\pi/a, Q_y 2\pi/b, Q_z 2\pi/c)$  in reciprocal-lattice units. The analyzer size was reduced to improve the polarization efficiency. The standard polarized technique was employed where a neutron spin flipper was placed before the sample to reverse the polarization of neutrons. The flipping ratio is defined as the ratio of the non-spin-flip (NSF) neutron intensity, where the polarization is kept the same, over the spin-flip (SF) neutron intensity where the spin of neutrons is flipped. All magnetic scattering stems from a moment that lies in the plane  $\perp$  to  $Q$ . A magnetic guide field ( $\sim 10$  Oe) at the sample position was controlled by coils to establish the polarization in the desired direction. We made measurements for three different polarization configurations. Two of these are with the polarization  $P$  in the scattering plane,  $P \perp Q$  and  $P \parallel Q$ . The third is with  $P \perp$  to the scattering plane which we will denote by  $P \parallel z$ , as shown in Fig. 1(a). For  $P \parallel Q$ , all the magnetic scattering will be SF and the magnetic moment producing the scattering is directed anywhere in the plane  $\perp$  to  $Q$ . This last condition also applies for the other two polarization directions plus the extra condition that the moment lies in the plane  $\perp$  to  $P$  for each case. The polarization is very high for a neutron experiment, with a flipping ratio  $R = \text{NSF}/\text{SF}$  being about 75.

Figure 1(c) shows raw data for the  $(1, 0, 1)$  reflection using the  $P \parallel Q$  polarization configuration. Here the non-spin-flip scattering which is nonmagnetic has been scaled at 300 K to the SF scattering which contains possible magnetic scattering. The NSF scattering shows how the Debye-Waller factor affects the data or how the SF scattering would look if there were no magnetic transition. The SF scattering follows the NSF scattering until about 230 K, at which point it rises rapidly above the NSF scattering demonstrating the transition to a magnetic state. That observation confirms the previous measurement of Fauqué *et al.*<sup>8</sup> of a magnetic order associated with the pseudogap state. However, the transition is sharp relative to the previous report which showed a near linear increase with temperature.

A crucial part of the measurement is determining the temperature dependence of the NSF/SF background. We ignored this in Fig. 1(b) but to get the correct size of the magnetic signal this must be known. The magnetic signal drops off as the momentum transfer is increased so that the background may be obtained by making a measurement at a high  $Q$  reflection where the magnetic form factor considerably reduces the signal. We chose the  $(2, 0, 1)$  reflection, which is not so far out that the spectrometer configuration is not greatly changed, but far enough out that magnetic scattering is expected to be small.

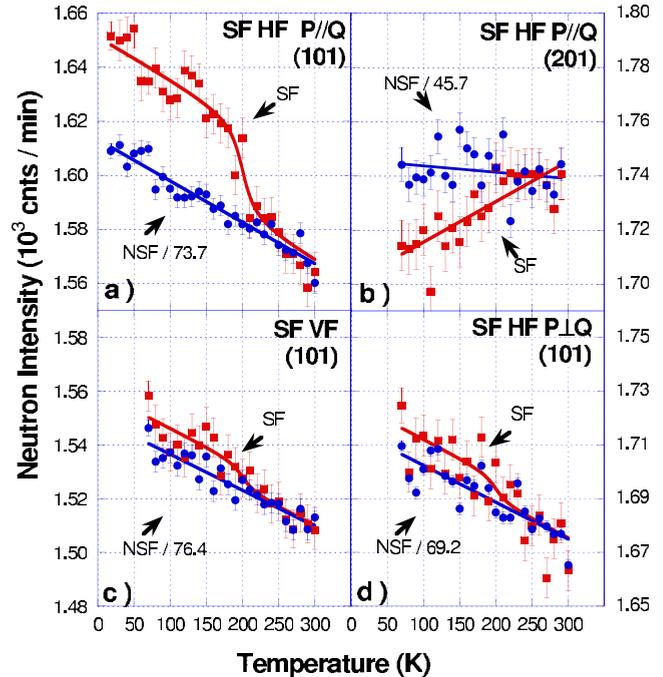


FIG. 2. (Color online) Measurements for the three polarization configurations on the  $(1, 0, 1)$  reflection and for the  $P \parallel Q$  configuration on the  $(2, 0, 1)$  reflection. The fit for the  $(1, 0, 1)$  reflection shown in panels (a), (c), and (d) by the red lines is given by  $T < T_m$ ,  $I = BG + [(T_m - T)/T_m]^{2\beta}$ ,  $T > T_m$ ,  $I = BG$ , and  $BG = A + BT$ . The best fit is for  $T_m = 235 \pm 15$  K and  $2\beta = 0.37 \pm 0.12$  where  $BG$  is a linear background given by the blue line.  $BG$  is obtained by dividing the NSF intensity by the temperature dependence of the flipping ratio,  $R(T)$ .  $R(T)$  is found by a fit in panel (b) of the ratio NSF/SF of the Bragg peak  $(2, 0, 1)$  as  $R(T) = R(300 \text{ K})\{1 + 0.02(1 - T/300)\}$ .

Figure 2 shows the results of measurements in the three polarization configurations where the background is included in the data analysis. The background obtained from the  $(2, 0, 1)$  reflection is shown in Fig. 2(b). This background is in good agreement with that obtained by the sum rule on the polarization states in which data from the  $P \parallel Q$  configuration must be equal to the sum of that taken in the  $P \perp Q$  and  $P \parallel z$  conditions. Such a good agreement, also reported in Ref. 8, shows that the additional scattering present below around 230 K at  $(1, 0, 1)$  in the SF channel is absent (or nonobservable within errors) at the  $(2, 0, 1)$  reflection. Figures 2(a), 2(c), and 2(d) show the results of the measurements in the three polarization conditions where the background, denoted by blue, is shown for all the measurements. From these results the moment direction may be obtained and is found to be at a position of  $55^\circ \pm 7^\circ$  from the  $c$  axis.

Figure 3 gives results obtained from the  $(1, 0, 0)$  reflection. This reflection has a considerably larger nuclear cross section than the  $(1, 0, 1)$  so that it is more difficult to obtain accurate data. Because the counting errors are larger it is difficult to determine the magnetic transition as accurately as for the  $(1, 0, 1)$ , but the two results are consistent with each other. Figures 3(a) and 3(b) show data taken with different polarization conditions at  $(1, 0, 0)$  that make it possible to calculate the moment direction, which is found to be

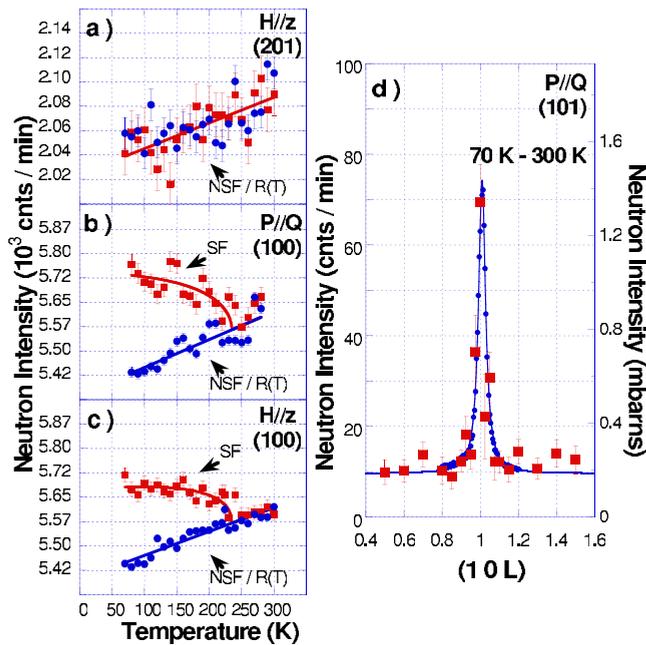


FIG. 3. (Color online) Measurements for two polarization configurations on the  $(1, 0, 0)$  reflection and for the  $P\parallel z$  configuration on the  $(2, 0, 1)$  reflection and a scan through  $(1, 0, 1)$  along  $c^*$ . In panel (a) the background given by the NSF scattering corrected by the temperature dependence of the flipping ratio  $R(T)$  (blue circles) is compared with the SF scattering (red squares) for the Bragg  $(2, 0, 1)$ . Panels (b) and (c) show the SF scattering (red squares) and NSF/ $R(T)$  (blue points) for the  $P\parallel Q$  and  $P\parallel z$  polarization directions for  $(1, 0, 0)$  [ $R(T)=R(300\text{ K})\{1+0.06(1-T/300)\}$ ] has been determined from Fig. 3(b)]. The difference between both curves shows the magnetic scattering. (d) shows a scan along  $L$  for the  $(1, 0, 1)$  position taken in the  $P\parallel Q$  polarization state of the magnetic scattering (red squares), obtained by the temperature difference of the SF scattering where NSF/ $R(T)$  has been subtracted at each temperature [ $R(T)=R(300\text{ K})\{1+0.02(1-T/300)\}$ ] as in Fig. 2]. The blue points show a NSF nonmagnetic scan of the Bragg peak normalized to the magnetic intensity. Results of panels (a)–(c) have been obtained with the same experimental setup, whereas the  $L$  scan of panel (d) has been measured with the same experimental conditions as Fig. 2.

$35^\circ \pm 7^\circ$  from the  $c$  axis. The errors of  $\pm 7$  obtained at both Bragg reflections are derived from statistical errors only and if averaged together improve the earlier result of  $45^\circ \pm 20^\circ$ .<sup>8</sup> On the other hand, such a difference is predicted by a model<sup>9</sup> that considers moments from both CC and spin moments, the latter being induced through the spin-orbit coupling. The model gives a smaller angle for the  $(1, 0, 0)$  reflection as it is found, increasing confidence in the correctness of the model. Figure 3(d) shows a scan along the  $L$  direction at the  $(1, 0, 1)$  position. The magnetic scattering is obtained by taking a temperature difference of the SF scattering for the  $P\parallel Q$  polarization condition. The blue points represent the nonmagnetic NSF Bragg scattering (i.e., the resolution of the spectrometer, here full width at half maximum of  $0.013\text{ \AA}^{-1}$ ) scaled to the same amplitude as the magnetic scattering. Both curves superpose very well meaning that the magnetic peak is limited by the resolution. That suggests that the magnetic state is ordered at long range along  $c^*$ . From the reso-

lution width, one can determine a lower bound for the magnetic correlation length of  $75\text{ \AA}$ . The  $L$  scan shows nonzero background scattering off the peak [Fig. 3(d)]. In contrast to the peak, the polarization analysis shows that this temperature dependent background is nonmagnetic.

Performing scans in  $Q$  space is difficult as the spectrometer must move for each step possibly changing the polarization slightly. This seems to be more of a problem for the  $H$  direction where angle between the spectrometer arms mainly moves rather than for the  $L$  direction, where the movement is mostly in the sample angle. We have searched for ways to improve this situation but so far have not had much success.

A major advance here is the observation of magnetic scattering that is not just a gradual increase in intensity but rather a scattering pattern that shows a sharp increase in a narrow temperature range as expected for the transition to another phase. Furthermore, this occurs at the position expected for the pseudogap transition. The requirements to obtain this result are a crystal of exceptional perfection big enough to obtain good counting statistics and an intense polarized beam with a very high polarization. The crystal has been used in other studies that demonstrate its perfection such as the discovery of magnetic incommensurate structure in the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  materials<sup>10</sup> and the sharpness of the resonance peak at  $(\pi, \pi)$  compared to other crystals.<sup>11</sup> This shows that high sample perfection can lead to the discovery of other physics as is found here.

We do not know the origin of the observed magnetism. If we use 0.5 for the square of the  $(1, 0, 1)$  magnetic form factor as has been done in Ref. 8, it corresponds to a moment of about  $0.1\mu_B$  per sublattice. We found here a magnetic order with a sharp transition near the value of  $T_m = 235 \pm 15\text{ K}$  which respects the translational symmetry of the lattice and whose symmetry corresponds to the one recently proposed by Varma.<sup>6</sup> Of course the possibility that the observed magnetic order is related to the pseudogap is of great interest. Such an interpretation is supported by the work of Xia *et al.*,<sup>12</sup> who also found a time-reversal broken symmetry near the pseudogap temperature from the Kerr effect, and possibly agrees with earlier muon spin-relaxation measurements on YBCO (Ref. 13) although their interpretation has been controversial.<sup>14</sup> A major accomplishment of the present work is that it confirms the earlier observations of Fauqué *et al.*<sup>8</sup> However, important information is gained as well. A key advance stems from the fact that the transition is sufficiently sharp that the temperature dependence of the magnetic scattering can be fit to obtain the critical exponent giving  $2\beta = 0.37 \pm 0.12$ . Essentially the same number is obtained by plotting the logarithm of the intensity vs  $\log(T_m - T)/T_m$  and obtaining the slope. Since we do not have a high density of points, data down to temperatures considerably below the transition were needed to get the quoted exponent. An application of the Ginzburg criteria for the regime of critical fluctuations tells us that the critical regime in two dimensions is the same order as the ordering temperature.<sup>15</sup> A transition with an exponent  $\beta = 0.18$ , which is in the center of the range between  $1/4$  and  $1/8$ , has a much reduced specific-heat divergence<sup>16</sup> possibly explaining why none is observed at the pseudogap transition.<sup>17,18</sup> This gives an answer to one of the central issues of the pseudogap problem,

which is the lack of a specific-heat anomaly at the transition. These results provide strong evidence that the pseudogap is associated with a magnetic transition, providing an answer to many of the questions about the nature of the state from which high-temperature superconductivity originates.

We appreciate helpful discussions with C. M. Varma, S. A. Kivelson, Pengcheng Dai, A. Kapitulnik, and S. Chakravarty. Work at Oak Ridge National Laboratory was supported by the U.S. DOE under Contract No. DE-AC05-00OR22725 with UT/Battelle.

\*Author to whom correspondence should be addressed; mookhjr@ornl.gov

- <sup>1</sup>M. R. Norman, D. P. Pines, and C. Kallin, *Adv. Phys.* **54**, 715 (2005).
- <sup>2</sup>T. Timusk and B. Statt, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61 (1999).
- <sup>3</sup>V. J. Emery and S. A. Kivelson, *Nature (London)* **374**, 434 (1995).
- <sup>4</sup>Z. A. Xu, N. P. Ong, Y. Wang, T. Kakeshita, and S. Uchida, *Nature (London)* **406**, 486 (2000).
- <sup>5</sup>C. M. Varma, *Phys. Rev. B* **55**, 14554 (1997).
- <sup>6</sup>C. M. Varma, *Phys. Rev. B* **73**, 155113 (2006).
- <sup>7</sup>S. Chakravarty, R. B. Laughlin, D. K. Morr, and C. Nayak, *Phys. Rev. B* **63**, 094503 (2001).
- <sup>8</sup>B. Fauqué, Y. Sidis, V. Hinkov, S. Pailhès, C. T. Lin, X. Chaud, and P. Bourges, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 197001 (2006).
- <sup>9</sup>V. Aji and C. M. Varma, *Phys. Rev. B* **75**, 224511 (2007).
- <sup>10</sup>H. A. Mook, Pengcheng Dai, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring, and F. Dogan, *Nature (London)* **395**, 580 (1998).
- <sup>11</sup>P. Dai, H. A. Mook, R. D. Hunt, and F. Dogan, *Phys. Rev. B* **63**,

054525 (2001).

- <sup>12</sup>Jing Xia, Elizabeth Schemm, G. Deutscher, S. A. Kivelson, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, W. Siemons, G. Koster, M. M. Fejer, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 127002 (2008).
- <sup>13</sup>J. E. Sonier, J. H. Brewer, R. F. Kiefl, R. I. Miller, G. D. Morris, C. E. Stronach, J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, and R. H. Heffner, *Science* **292**, 1692 (2001).
- <sup>14</sup>J. E. Sonier, J. H. Brewer, R. F. Kiefl, R. H. Heffner, K. F. Poon, S. L. Stubbs, G. D. Morris, R. I. Miller, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, J. S. Gardner, C. E. Stronach, and N. J. Curro, *Phys. Rev. B* **66**, 134501 (2002).
- <sup>15</sup>S. K. Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena* (Perseus Books, New York, 1976).
- <sup>16</sup>R. J. Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics* (Academic, New York, 1982).
- <sup>17</sup>C. M. Varma and L. J. Zhu, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 177004 (2007).
- <sup>18</sup>S. Chakravarty, *Phys. Rev. B* **66**, 224505 (2002).

## LETTERS

# Unusual magnetic order in the pseudogap region of the superconductor $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Y. Li<sup>1</sup>, V. Balédent<sup>2</sup>, N. Barišić<sup>3,4</sup>, Y. Cho<sup>3,5</sup>, B. Fauqué<sup>2</sup>, Y. Sidis<sup>2</sup>, G. Yu<sup>1</sup>, X. Zhao<sup>3,6</sup>, P. Bourges<sup>2</sup> & M. Greven<sup>3,7</sup>

The pseudogap region of the phase diagram is an important unsolved puzzle in the field of high-transition-temperature (high- $T_c$ ) superconductivity, characterized by anomalous physical properties<sup>1,2</sup>. There are open questions about the number of distinct phases and the possible presence of a quantum-critical point underneath the superconducting dome<sup>3–5</sup>. The picture has remained unclear because there has not been conclusive evidence for a new type of order. Neutron scattering measurements for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (YBCO) resulted in contradictory claims of no<sup>6,7</sup> and weak<sup>8,9</sup> magnetic order, and the interpretation of muon spin relaxation measurements on YBCO<sup>10,11</sup> and of circularly polarized photoemission experiments on  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (refs 12, 13) has been controversial. Here we use polarized neutron diffraction to demonstrate for the model superconductor  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Hg1201) that the characteristic temperature  $T^*$  marks the onset of an unusual magnetic order. Together with recent results for YBCO<sup>14,15</sup>, this observation constitutes a demonstration of the universal existence of such a state. The findings appear to rule out theories that regard  $T^*$  as a crossover temperature<sup>16–18</sup> rather than a phase transition temperature<sup>19–21</sup>. Instead, they are consistent with a variant of previously proposed charge-current-loop order<sup>19,20</sup> that involves apical oxygen orbitals<sup>22</sup>, and with the notion that many of the unusual properties arise from the presence of a quantum-critical point<sup>3–5,19</sup>.

YBCO has a relatively complicated orthorhombically distorted crystal structure, with two  $\text{CuO}_2$  layers forming a double layer in the unit cell and with additional Cu–O chains between the double layers. Recent experiments<sup>14,15</sup> on YBCO point to the possible existence of a new magnetic order below  $T^*$  (see Fig. 1a) that does not break translational invariance. The observed effect occurs at positions in reciprocal space that had not been considered in previous work. To assess whether this effect is unique to YBCO or a universal property of the high- $T_c$  superconductors, it is essential to extend the investigation to additional, structurally simpler compounds. Hg1201 has a simple tetragonal crystal structure (Fig. 1e), with only one  $\text{CuO}_2$  layer in the unit cell, and the highest maximum  $T_c$  of all known single-layer compounds<sup>23,24</sup>. These properties, together with a wide accessible doping range and minimal effects of disorder<sup>24,25</sup>, render Hg1201 an ideal system for the clarification of the pseudogap physics. Through recent advances in crystal growth, sizable high-quality single crystals have finally become available<sup>26</sup>, making the present study possible.

Polarized neutron diffraction experiments were made on the 4F1 triple-axis spectrometer at the Laboratoire Léon Brillouin. The experimental setup was similar to that described previously<sup>14</sup>, allowing the detection of scattered neutrons in both spin-flip (SF) and non-spin-flip (NSF) channels. We define the flipping ratio

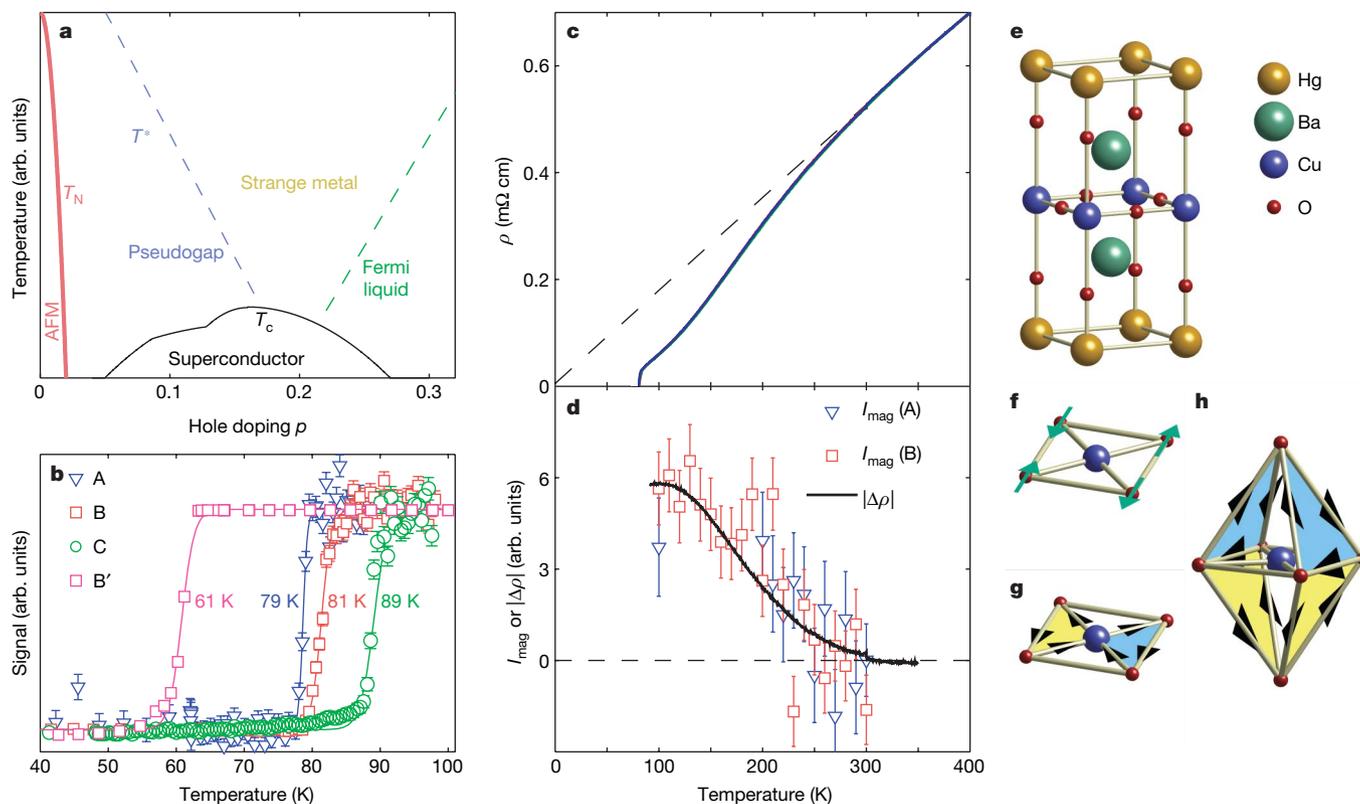
$\text{FR} = I_{\text{NSF}}/I_{\text{SF}}$  (where  $I$  is intensity) to quantify the experimental efficiency of polarization. With careful arrangement, a stable flipping ratio as high as 95 can be obtained. This proved to be crucial for the detection of small magnetic signals in samples with relatively high carrier concentration. All measurements were performed in the ( $HOL$ ) scattering plane, where the scattering wave vector is quoted as  $\mathbf{Q} = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^* \equiv (HKL)$  in units of the reciprocal lattice vectors, with typical room temperature values  $a^* = b^* = 1.614 \text{ \AA}^{-1}$  and  $c^* = 0.657 \text{ \AA}^{-1}$ . Four underdoped samples were investigated; as revealed in Fig. 1b, they show sharp superconducting transitions with  $T_c = 61, 79, 81$  and  $89 \text{ K}$ .

Figure 2a–c demonstrates the existence of a magnetic component in the spin-flip channel for samples A and B. Because of the relatively strong intensity from unavoidable nuclear Bragg peak leakage in the spin-flip geometry, the measurement was made at the weak nuclear reflection  $\mathbf{Q} = (101)$ . The neutron polarization was parallel to the momentum transfer,  $\mathbf{P} // \mathbf{Q}$ , a geometry in which all magnetic scattering occurs in the spin-flip channel. The linear slope of the nuclear scattering observed in the non-spin-flip channel can be accounted for by the Debye–Waller factor. As expected, owing to the leakage, the spin-flip data have a linear nuclear scattering contribution as well. However, the spin-flip data also show an additional component below  $T_{\text{mag}} \approx 250 \text{ K}$ , which we conclude to be of magnetic origin (see also below). The two samples have nearly identical values of  $T_c$  and  $T_{\text{mag}}$ , and the strength of the magnetic signal is nearly indistinguishable after normalization by the nuclear scattering intensity (Fig. 2b,c). The onset of magnetic order in YBCO has been associated with the pseudogap temperature  $T^*_\rho$ , determined by resistivity measurements<sup>14</sup>. Resistivity data for a separate small crystal with  $T_c = 79 \text{ K}$  are shown in Fig. 1c. Indeed, the rescaled magnetic intensities for samples A and B follow the deviation from linear resistivity quite well (Fig. 1d), strongly suggesting that the observed magnetic and charge properties share the same physical origin.

For new magnetic order associated with the pseudogap phase, it is expected that the ordering temperature and strength increase (decrease) towards lower (higher) doping. To test this, we subjected sample B to a reducing heat treatment that lowered the oxygen (and, consequently, the hole carrier) concentration. The resultant sample B' has a significantly lower  $T_c$  of  $61 \text{ K}$ . Indeed, as displayed in Fig. 2e,f, the onset of the magnetic order has shifted to significantly higher temperature, and the signal strength has increased by more than a factor of five. On the other hand, for the most highly doped crystal (sample C;  $T_c = 89 \text{ K}$ ), we were no longer able to discern a magnetic signal within the counting statistics of the experiment (Fig. 2d).

Comparison between Hg1201 and YBCO<sup>14,15</sup> demonstrates remarkable universality (Fig. 3). (i) In both cases, the order preserves the translational symmetry of the underlying lattice, unlike conventional

<sup>1</sup>Department of Physics, Stanford University, Stanford, California 94305, USA. <sup>2</sup>Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France. <sup>3</sup>Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford, California 94309, USA. <sup>4</sup>Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart, Germany. <sup>5</sup>BK21 Team of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea. <sup>6</sup>State Key Lab of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, 2699 Qianjin Street, Changchun 130012, China. <sup>7</sup>Department of Applied Physics, Stanford University, Stanford, California 94305, USA.



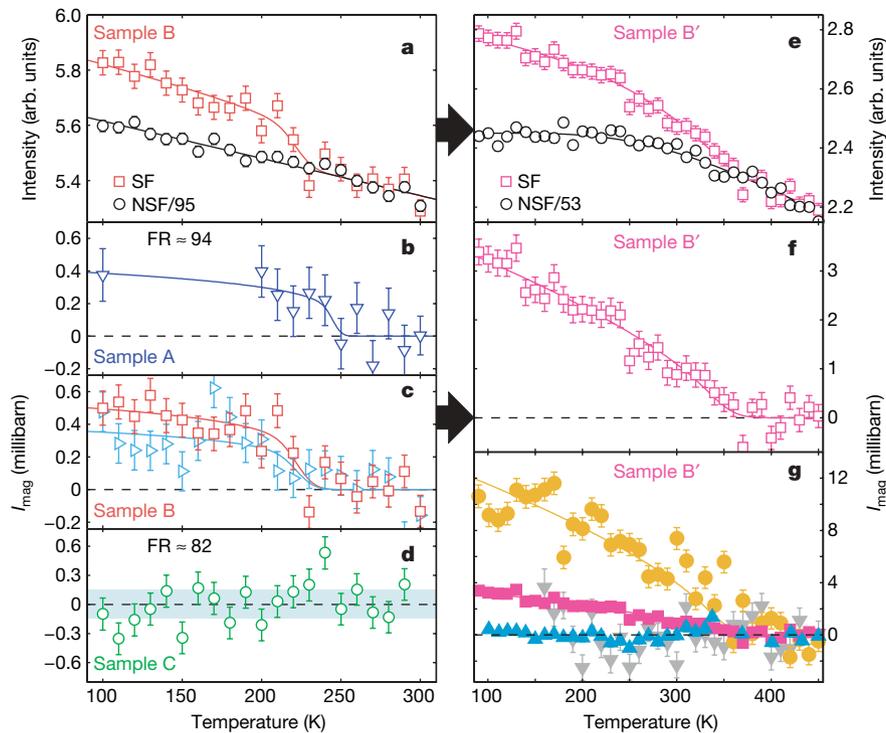
**Figure 1 | Pseudogap in underdoped Hg1201.** **a**, Schematic phase diagram of hole-doped high- $T_c$  superconductors.  $T_N$ , Néel temperature of antiferromagnetism (AFM). **b**, Determination of  $T_c$  by superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry (for B') and neutron depolarization (for A, B, C) of the four underdoped Hg1201 samples studied in this work. Quoted  $T_c$  values are transition mid-points. Sample B' was obtained from sample B (mass  $\sim 600$  mg, as-grown) by annealing in partial vacuum (0.1 torr) at  $450^\circ\text{C}$ . Samples A (150 mg) and C (1.2 g) are as-grown. Typical sample mosaic is less than  $0.5^\circ$  (full width at half maximum). The neutron-depolarization effect was used to measure the bulk  $T_c$  whenever possible. A guide field of  $\sim 10$  Oe was applied along the beam path. After the samples were cooled below  $T_c$  and contained trapped vortices, the guide field at the sample position was turned by  $90^\circ$ , resulting in an abrupt change of magnetic field at the sample surface, which can be observed as a decrease in

flipping ratio. Error bars represent counting statistics (one standard deviation). In several cases,  $T_c$  was verified using conventional magnetic susceptibility measurements. **c**, Temperature dependence of resistivity for a separate crystal ( $T_c = 79$  K). The resistivity measurement used the standard four-probe method, with electrical contacts sputtered on the  $ac/bc$  faces of a small single crystal (contact resistance less than 1 ohm). **d**, Deviation from linear resistivity compared with magnetic signal intensity ( $I_{\text{mag}}$ ) for samples A and B, demonstrating that the new form of magnetic order is linked to the pseudogap. Error bars represent counting statistics (one standard deviation). **e**, Crystal structure of Hg1201 (dopant oxygen atoms in Hg–O layer not shown). **f–h**, Simplified schematic illustrations of three ordered states that break time-reversal symmetry, but preserve translational symmetry: **f**, spin-order involving oxygen atoms; **g**, planar orbital currents; **h**, orbital currents involving apical oxygens.

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  type antiferromagnetism. (ii) The magnetic scattering develops below a temperature which coincides with  $T^*$  determined from d.c. transport, suggesting that the order involves both magnetic and charge degrees of freedom. (iii) The magnetic signal is of comparable strength for the two compounds, it is strongest in very underdoped samples, and the transition appears to be continuous. We note that the effect in the most underdoped sample B' is very strong, corresponding to  $\sim 0.2\mu_B$  per unit cell in a naïve picture of spin-based moments, and that the present data statistics do not allow a reliable determination of the order parameter critical exponent. (iv) Using previous estimates<sup>27,28</sup> for the doping dependence of  $T_c$ , the ordering temperatures for both systems fall onto the same line. Linear extrapolation suggests that  $T_{\text{mag}}$  approaches zero close to the value  $p_c = 0.19$ , which has been argued to be the location of a quantum critical point<sup>5</sup>. Alternatively, rescaling  $T_c(p)$  for Hg1201 to the curve for YBCO shifts  $T_{\text{mag}}(p)$  to higher hole concentrations and leads to an apparent disappearance of the magnetic signal near  $p = 0.15$  for both systems (Supplementary Fig. 1). Both the linear trend and the value of  $p_c$  are consistent with new polar Kerr effect results for YBCO that also indicate the existence of a phase with broken time-reversal symmetry, although with ordering temperatures that are systematically lower<sup>29</sup>. (v) In both cases, the moment does not lie along the  $c$  axis, but rather has a considerable in-plane component. For sample B, the  $(101)$  intensity measured with  $\mathbf{P} \perp \mathbf{Q}$  ( $\mathbf{P}$  in the scattering plane) is about 65% of that for  $\mathbf{P} \parallel \mathbf{Q}$  (Fig. 2c).

Noting that polarized neutron diffraction in the spin-flip channel probes the component of the magnetic moments perpendicular to both  $\mathbf{P}$  and  $\mathbf{Q}$ , and that in the former geometry  $\mathbf{P}$  makes a relatively small angle with the  $c$  axis, this suggests a non-negligible component of the measured moment in the  $a$ – $b$  plane.

The observation of magnetic Bragg scattering at  $\mathbf{Q} = (101)$  is consistent with an even number of moments per unit cell with zero net moment. Magnetic order involving spin moments on the planar oxygen atoms (Fig. 1f) could, in principle, preserve the translational invariance of the underlying crystal lattice<sup>14</sup>. However, such order would be difficult to reconcile with the unusual moment direction and, as discussed below, with the observed strong  $Q$ -dependence. Moreover, it should be discernable with NMR, yet no such evidence has been reported<sup>25</sup>. Instead, it seems likely that the new state arises from circulating charge currents<sup>19,20</sup>. The experiments for Hg1201 and YBCO<sup>14,15</sup> are qualitatively consistent with magnetism due to two counter-circulating charge current loops per  $\text{CuO}_2$  plaquette (Fig. 1g), but as the theory involves the planar oxygen  $p$  and copper  $d$  orbitals, it predicts a magnetic moment along the  $c$  axis, which cannot explain the in-plane component found experimentally. To explain the unusual moment direction and the tiny ferromagnetic component observed by the polar Kerr effect<sup>29</sup>, it has been proposed that the relatively low structural symmetry of YBCO will lead to spin–orbit coupling that causes spin order to accompany planar loop-current

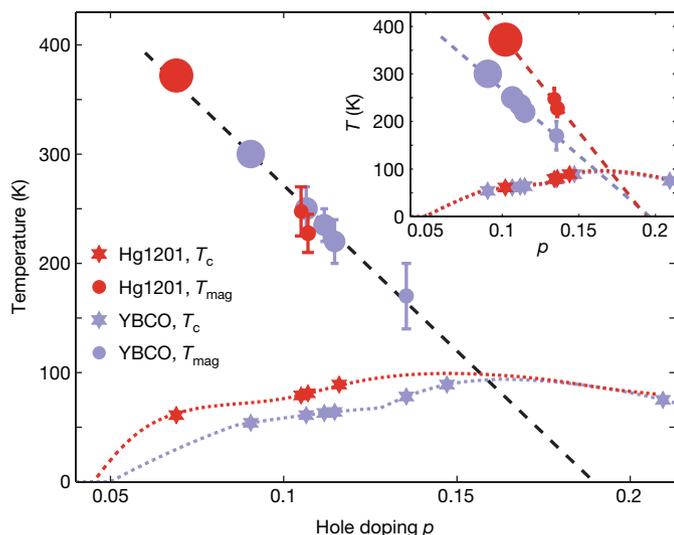


**Figure 2 | Unusual magnetic order revealed by polarized-neutron diffraction.** **a, e**, Raw data for samples B ( $T_c = 81$  K) and B' ( $T_c = 61$  K). Magnetic signal appears as additional intensity in the spin-flip (SF) channel compared with 'background' intensity due to nuclear Bragg scattering. The latter is measured in the non-spin-flip (NSF) channel, but a fraction  $1/FR$  (where FR is the flipping ratio, such as 95 in 'NSF/95') is also observed in the spin-flip geometry. **b-d, f**, Temperature dependence of net intensity  $I_{\text{mag}}$ , which is obtained after the removal of the background. Sample A,  $T_c = 79$  K; sample B,  $T_c = 81$  K; sample C,  $T_c = 89$  K. Conversion to absolute units is completed using the intensity of the same nuclear Bragg peak. **g**, Intensity measured on different Bragg peaks in the most underdoped sample. Yellow circles, (100); red squares, (101); blue triangles, (201); grey inverted triangles, (102). Data in **a-f** are collected on the Bragg peak  $\mathbf{Q} = (101)$ , with

the neutron spin parallel to  $\mathbf{Q}$ . In **c**, data are also collected with the neutron spin perpendicular to  $\mathbf{Q}$  in the scattering plane (red squares,  $\mathbf{P} // \mathbf{Q}$ ; blue triangles,  $\mathbf{P} \perp \mathbf{Q}$ ). Horizontal band in **d** represents an upper bound estimate for the intensity of sample C. Solid coloured lines in **a-c** and **e-g** are guides to the eye. Horizontal arrows represent the oxygen-anneal step carried out to obtain sample B'. Error bars represent counting statistics (one standard deviation). The polarized-neutron diffraction experiment was carried out in continuous runs with minimal instrument movement. The super-mirror polarizer and Heusler analyser were arranged such that the electromagnetic spin flipper was off when measuring the spin-flip channel, providing maximum stability. The experiments are limited to temperatures above  $T_c$ , because the required neutron guide field cannot be reliably sustained in the superconducting state.

order<sup>30</sup>. However, such spin-orbit coupling is expected to be absent in Hg1201, which possesses a high tetragonal structural symmetry in which the planar Cu and O sites are centres of inversion. The presence of significant oxygen spin moments is furthermore inconsistent with the narrow  $^{17}\text{O}$  NMR linewidth<sup>25</sup>.

The correct description might be a variant of the proposed phase, with orbital-current loops that involve the apical oxygens, but



without current flow through the copper site (Fig. 1h). The tilt angle spanned by the  $\text{CuO}_2$  plane and the 'oxygen triangles' is about  $64^\circ$  for Hg1201 and  $59^\circ$  for YBCO, consistent with the fact that a large portion of the total signal ( $\mathbf{P} // \mathbf{Q}$ ) is distributed in the  $\mathbf{P} \perp \mathbf{Q}$  geometry

**Figure 3 | Universal pseudogap phase diagram.** In the main panel, hole doping is estimated from the  $T_c(p)$  relationships (dotted lines) reported in<sup>27,28</sup>. Values of  $T_{\text{mag}}$  for Hg1201 and YBCO are determined in this work and in refs 14,15, respectively. A linear fit of  $T_{\text{mag}}(p)$  to the combined data extrapolates to  $T_{\text{mag}} = 0$  K at  $p_c = 0.190 \pm 0.011$  (black dashed line). Note that the value of  $T_c$  is a function not only of  $p$  but also of disorder<sup>24,27</sup>, possibly leading to systematic differences in carrier concentration estimates. Furthermore, the  $T_c(p)$  relationships for Hg1201 and YBCO differ from optimal doping, and the systematic deviation from a parabolic form might result from a tendency towards stripe-order formation near  $p = 1/8$  (ref. 27). In the inset,  $p$  for Hg1201 is estimated using the  $T_c(p)$  relationship for YBCO<sup>27</sup>, and linear extrapolation gives  $p_c = 0.194 \pm 0.025$  (Hg1201) and  $p_c = 0.196 \pm 0.011$  (YBCO). Symbols are plotted with area proportional to signal intensity estimated at  $T = 0$  K. Samples at relatively high doping did not show an observable magnetic signal (see also Supplementary Fig. 1 for YBCO). Error bars represent the uncertainty in the estimation of  $T_{\text{mag}}$ . The results are summarized in Table 1. For the most underdoped Hg1201 sample B', an order parameter fit was attempted, allowing for a small distribution of transition temperatures  $T_{\text{mag}}$ . This distribution was estimated from the superconducting transition width and the approximate change of  $T_{\text{mag}}$  with  $T_c$ . Fits to the (100) and (101) Bragg peaks were carried out to extract  $T_{\text{mag}}$  and the exponent  $\beta$ ;  $\beta$  was found to be strongly dependent on the range of the fit, which was unstable for  $T > 300$  K, and yielded  $\beta = 0.18 \pm 0.13$  for  $T > 250$  K and  $\beta = 0.42 \pm 0.12$  for  $T > 200$  K.

**Table 1 | Summary of results for the universal pseudogap phase diagram**

$p$	$T_c$ (K)	$T_{\text{mag}}$ (K)	$I_{\text{mag}}$ (mb)
Y 0.091	54	300 ± 10	2.8 ± 0.3
Hg 0.069 (0.102)	61	372 ± 13	4.2 ± 0.3
Y 0.107	61	250 ± 20	1.7 ± 0.2
Y 0.112	63	235 ± 15	1.6 ± 0.2
Y 0.115	64	220 ± 20	1.5 ± 0.2
Y 0.135	78	170 ± 30	0.6 ± 0.1
Hg 0.105 (0.134)	79	248 ± 23	0.5 ± 0.1
Hg 0.107 (0.136)	81	228 ± 18	0.6 ± 0.1
Hg 0.116 (0.144)	89	N/A	<0.15
Y 0.147	89	N/A	<0.2
Y 0.209	75	N/A	<0.1

The hole concentration  $p$  estimated from the  $T_c(p)$  relationships reported previously<sup>27,28</sup> (values for Hg1201 in parentheses are those pertaining to the inset to Fig. 3), superconducting transition temperature, onset temperature and strength of magnetic signal reported in this work and in<sup>14,15</sup>. Hg and Y denote Hg1201 and YBCO, respectively. The data are shown in Fig. 3. Neutron diffraction data for the YBCO 0.147 sample can be found in Supplementary Fig. 1.

(**P** in the scattering plane). These observations are further supported by the data in Fig. 2g, which demonstrate that the magnetic signal is even stronger at **Q** = (100) than at (101), whereas at the (201) and (102) reflections no signal was discerned. This trend, which is in good agreement with the results for YBCO<sup>14</sup>, is consistent with the general expectation that magnetic signal decreases with increasing **Q**. However, the sharp decrease of the intensity with increasing **Q** implies that, distinct from conventional spin order, the magnetic density has a large spatial extent, consistent with a picture of extended spontaneous orbital currents within the unit cell. Moreover, the currents cannot be confined to the CuO<sub>2</sub> planes (Fig. 1g), as this would not lead to a strong *L*-dependence. Very recent theoretical work on extended two-dimensional Hubbard models including apical oxygen orbitals supports this picture<sup>22</sup>.

The maximum  $T_c$  occurs close to where the experiment fails to discern a magnetic signal, and it seems likely that the order competes with the superconductivity. One intriguing possibility is that the fluctuations associated with an underlying quantum critical point are directly responsible for the appearance of superconductivity and the unusual normal state properties, such as the linear resistivity found up to remarkably high temperatures.

Received 14 May; accepted 2 July 2008.

- Timusk, T. & Statt, B. The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey. *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61–122 (1999).
- Norman, M. R., Pines, D. & Kallin, C. The pseudogap: friend or foe of high  $T_c$ ? *Adv. Phys.* **54**, 715–733 (2005).
- Laughlin, R. B. A critique of two metals. *Adv. Phys.* **47**, 943–958 (1998).
- Sachdev, S. Quantum criticality: competing ground states in low dimensions. *Science* **288**, 475–480 (2000).
- Tallon, J. L. & Loram, J. W. The doping dependence of  $T^*$ : what is the real high- $T_c$  phase diagram? *Physica C* **349**, 53–68 (2001).
- Lee, S.-H. et al. Search for orbital moments in underdoped cuprate metals. *Phys. Rev. B* **60**, 10405–10417 (1999).

- Stock, C. et al. Neutron scattering search for static magnetism in oxygen-ordered YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub>. *Phys. Rev. B* **66**, 024505 (2002).
- Sidis, Y. et al. Antiferromagnetic ordering in superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4100–4103 (2001).
- Mook, H. A. et al. Polarized neutron measurement of magnetic order in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.45</sub>. *Phys. Rev. B* **69**, 134509 (2004).
- Sonier, J. E. et al. Anomalous weak magnetism in superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. *Science* **292**, 1692–1695 (2001).
- Sonier, J. E. et al. Correlations between charge ordering and local magnetic fields in overdoped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. *Phys. Rev. B* **66**, 134501 (2002).
- Kaminski, A. et al. Spontaneous breaking of time-reversal symmetry in the pseudogap state of a high- $T_c$  superconductor. *Nature* **416**, 610–613 (2002).
- Borisenko, S. V. et al. Circular dichroism in angle-resolved photoemission spectra of under- and overdoped Pb-Bi2212. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207001 (2004).
- Fauqué, B. et al. Magnetic order in the pseudogap phase of high- $T_c$  superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 197001 (2006).
- Mook, H. A. et al. Observation of magnetic order in a YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.6</sub> superconductor. *Phys. Rev. B* **78**, 020506 (2008).
- Emery, V. J. & Kivelson, S. A. Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density. *Nature* **374**, 434–437 (1995).
- Lee, P. A. Pseudogaps in underdoped cuprates. *Physica C* **317**, 194–204 (1999).
- Anderson, P. W. et al. The physics behind high-temperature superconducting cuprates: the 'plain vanilla' version of RVB. *J. Phys. Cond. Mater.* **16**, R755–R769 (2004).
- Varma, C. M. Non-Fermi-liquid states and pairing instability of a general model of copper oxide metals. *Phys. Rev. B* **55**, 14554–14580 (1997).
- Varma, C. M. Theory of the pseudogap state of the cuprates. *Phys. Rev. B* **73**, 155113 (2006).
- Chakravarty, S., Laughlin, R. B., Morr, D. K. & Nayak, C. Hidden order in the cuprates. *Phys. Rev. B* **63**, 094503 (2001).
- Weber, C., Läuchli, A., Mila, F. & Giamarchi, T. Orbital currents in extended Hubbard models of high- $T_c$  cuprates. Preprint available at (<http://arxiv.org/abs/0803.3983>).
- Putilin, S. N., Antipov, E. V., Chmaissem, O. & Marezio, M. Superconductivity at 94 K in HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>. *Nature* **362**, 226–228 (1993).
- Eisaki, H. et al. Effect of chemical inhomogeneity in bismuth-based copper oxide superconductors. *Phys. Rev. B* **69**, 064512 (2004).
- Bobroff, J. et al. <sup>17</sup>O NMR evidence for a pseudogap in the monolayer HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3757–3760 (1997).
- Zhao, X. et al. Crystal growth and characterization of the model high-temperature superconductor HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>. *Adv. Mater.* **18**, 3243–3247 (2006).
- Liang, R., Bonn, D. A. & Hardy, W. N. Evaluation of CuO<sub>2</sub> plane hole doping in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> single crystals. *Phys. Rev. B* **73**, 180505 (2006).
- Yamamoto, A. et al. Thermoelectric power and resistivity of HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> over a wide doping range. *Phys. Rev. B* **63**, 024504 (2001).
- Xia, J. et al. Polar Kerr-effect measurement of the high-temperature YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> superconductor: evidence for broken symmetry near the pseudogap temperature. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 127002 (2008).
- Aji, V. & Varma, C. M. Spin order accompanying loop-current order in cuprate superconductors. *Phys. Rev. B* **75**, 224511 (2007).

**Supplementary Information** is linked to the online version of the paper at [www.nature.com/nature](http://www.nature.com/nature).

**Acknowledgements** We thank H. Alloul and C. Varma for comments. The work at Stanford University was supported by grants from the US Department of Energy and the National Science Foundation.

**Author Information** Reprints and permissions information is available at [www.nature.com/reprints](http://www.nature.com/reprints). Correspondence and requests for materials should be addressed to M.G. ([greven@stanford.edu](mailto:greven@stanford.edu)).

## Two-Dimensional Orbital-Like Magnetic Order in the High-Temperature $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Superconductor

V. Balédent,<sup>1</sup> B. Fauqué,<sup>1,†</sup> Y. Sidis,<sup>1</sup> N. B. Christensen,<sup>2</sup> S. Pailhès,<sup>1,2</sup> K. Conder,<sup>2</sup> E. Pomjakushina,<sup>2</sup>  
J. Mesot,<sup>2</sup> and P. Bourges<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

<sup>2</sup>*ETH Zurich and Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland*

(Received 19 March 2010; published 7 July 2010)

In high-temperature copper oxide superconductors, a novel magnetic order associated with the pseudogap phase has been identified in two different cuprate families over a wide region of temperature and doping. We report here the observation below 120 K of a similar magnetic ordering in the archetypal cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) system for  $x = 0.085$ . In contrast with the previous reports, the magnetic ordering in LSCO is only short range with an in-plane correlation length of  $\sim 10 \text{ \AA}$  and is bidimensional (2D). Such a less pronounced order suggests an interaction with other electronic instabilities. In particular, LSCO also exhibits a strong tendency towards stripes ordering at the expense of the superconducting state.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.027004

PACS numbers: 74.72.-h, 61.05.F-, 75.25.-j

The origin of the pseudogap phase remains one of the most animated debates in the high-temperature copper oxide superconductors. Occurring in the normal state and over a wide region of doping, the pseudogap is visible in both magnetic and charge properties of all cuprates superconductors [1,2]. Using polarized neutron diffraction, a novel long range magnetic order has been recently established in two different cuprate families,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (YBCO) [3,4] and  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Hg1201) [5]. This observation is of primary importance, since the temperature of this magnetic transition matches the one of the pseudogap regime, providing strong support in favor of a true phase transition [2,6]. While the novel magnetic order also breaks time reversal symmetry, it should be described as a  $\mathbf{Q} = 0$  antiferromagnetic order (AFO), i.e., a magnetic order preserving the translation symmetry of the lattice (TSL), but with a staggered magnetic pattern present within each unit cell. This magnetic order has been predicted in the circulating current theory of the pseudogap state [7]. That suggests that this  $\mathbf{Q} = 0$  AFO corresponds to an orbital-like order. In this theory, the magnetic moments are indeed associated with two opposite orbital moments per unit cell generated by closed current loops [7]. Recent variational Monte Carlo calculations in the extended Hubbard model show that orbital moments can indeed develop once the apical oxygen orbitals are taken into account [8]. However, the orbital nature of the observed magnetic moments is still an open experimental issue. Alternatively, spin-based models could actually describe the observed magnetic peaks [3].

In the archetypal HTS  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO), the low energy spin excitation spectrum is dominated by incommensurate (IC) spin fluctuations around the planar antiferromagnetic (AF) wave vector at  $\mathbf{Q}_{\text{IC}} = \mathbf{Q}_{\text{AF}} \pm (\delta, 0) \equiv \mathbf{Q}_{\text{AF}} \pm (0, \delta)$  [9] with  $\mathbf{Q}_{\text{AF}} = (1/2, 1/2)$ . In isostructural compounds  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  [10] and

$(\text{La, Nd})_{2-x}(\text{Sr, Ba})_x\text{CuO}_4$  [11], where bulk superconductivity is strongly reduced, spin (SDW) and charge (CDW) density wave orders develop, respectively, at  $\mathbf{Q}_{\text{IC}}$  and  $2\mathbf{Q}_{\text{IC}}$  [12]. Furthermore, IC spin excitations are also observed in strongly underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$  [13]. These fluctuations indicate that the rotation invariance of the system is spontaneously broken below 150 K. All of these properties can be understood within the charge stripe model [14], for instance.

While the  $\mathbf{Q} = 0$  AFO (or magnetic orbital-like order) has been observed in a broad doping and temperature range in YBCO and Hg1201 systems, the static striplike order essentially develops in LSCO either at low doping near the Mott-insulating state or near the locking-in composition of  $x = 1/8$  [10,15–17] reaching its maximum temperature of 20 K [15]. We report a study of the  $\mathbf{Q} = 0$  AFO in one LSCO sample with 8.5% of Sr. At the difference of YBCO and Hg1201, the observed magnetic order is short-range.

The sample consists of three single crystals (total mass 7 g) obtained by the traveling solvent floating zone method similar to the ones reported by [18], coaligned within less than 1 deg. Most of the data have been obtained in a scattering plane where all Bragg peaks like  $\mathbf{Q} = (H, 0, L)$  (in tetragonal notations for which  $a = b = 3.82 \text{ \AA}$  and  $c = 13.15 \text{ \AA}$ ) were accessible. The superconducting transition  $T_c = 22 \text{ K}$  has been measured by both magnetic susceptibility on a small piece as well as using neutron depolarization on the whole sample, corresponding to a doping level of 8.5% [19]. All the polarized neutron diffraction measurements were collected on the same 4F1 triple-axis spectrometer at the *Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, France* as in previous measurements [3–5] with an incident neutron wave vector of  $k_i = 2.57 \text{ \AA}^{-1}$ . Although the actual symmetry of LSCO is orthorhombic, we are using here tetragonal notations for an easier comparison with other cuprates.

Respecting TSL, the magnetic moments of the  $\mathbf{Q} = 0$  antiferromagnetic order scatter neutrons at the same positions as the Bragg peaks of the crystallographic structure. As a result, measurements have to be performed on the weakest nuclear Bragg peak having the proper symmetry for the magnetic phase in order to evidence small moments. As in other cuprates [3–5], the Bragg point  $\mathbf{Q} = (1, 0, 1)$  offers the best compromise. Attempts to observe a long range order magnetic component on  $\mathbf{Q} = (1, 0, 1)$  was not successful in LSCO. Therefore, the  $\mathbf{Q} = 0$  antiferromagnetic long range order present in other cuprates is either absent in LSCO or too weak to be experimentally detected. One can give an upper estimate of less than  $0.02\mu_B$  for a 3D ordered  $\mathbf{Q} = 0$  antiferromagnetic moment in LSCO, as compared to the measured value of  $\sim 0.1\mu_B$  in YBCO<sub>6,6</sub> for a doping  $\sim 10\%$  [3].

As pseudogap properties in LSCO are less accurate than in other cuprates [1], a more disordered state, characterized by finite correlation length, can be actually expected. In case of short-range magnetic order, magnetic intensity would be redistributed in momentum space, making its detection on top of a nuclear Bragg peak almost impossible even with polarized neutron diffraction. In order to look for a broader magnetic signal in  $Q$  space, we then measure off the Bragg position but still localized around the same planar wave vectors, respecting the TSL, say  $Q_{2D} = (1, 0)$ . Figure 1 shows scans in the spin-flip channel for  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Q}$  along either the diagonal  $(1, -1)$  direction [Fig. 1(a)] or along  $a^*$  [Fig. 1(b)] across the wave vector  $\mathbf{Q} = (1, 0, L)$  for  $L = 0, 0.45$  and  $0.5$ . In all these scans, a peak is observed at 30 K and vanishes at high temperature. The scans along the diagonal direction show a signal centered at  $Q = (1, 0, L)$  with a full width at half maximum (FWHM) of  $\Delta_q = 0.11 \pm 0.02$  reduced lattice unit (r.l.u.) independently of  $L$  (the resolution FWHM is typically  $0.07$  r.l.u.). This leads to a correlation length of  $\xi_{(1,1,0)} \equiv 2/\Delta_q \approx 11 \pm 2 \text{ \AA}$  after resolution deconvolution. As shown by Fig. 1(b), the scan along  $a^*$  is broader, yielding  $\xi_{(1,0,0)} = 8 \pm 3 \text{ \AA}$ . It is worth noticing that the signal/background ratio is only about 5%. The Fig. 1(c) displays the temperature of the maximum of the signal at  $Q = (1, 0)$  for  $L = 0.5$ , as well as the temperature dependence of the background measured off the peak at  $Q = (0.8, 0.2)$ . The background exhibits a slope consistent with a Debye-Waller factor, on top of which the magnetic signal shows up on cooling down. The difference between both curves indicates a transition temperature  $T_{\text{mag}}$  around 120 K, in agreement with high-temperature scans shown on Fig. 1. Passing through  $T_c$ , the magnetic intensity does not show any noticeable change [Fig. 1(c)]. Finally, additional  $Q$  scans at several  $L$  values have been also performed. Figures 2(a) and 2(b) show difference of scans between 30 and 120 K for  $L = 0$  and  $L = 0.93$ . A magnetic peak is observed at any  $L$  indicating a quasi  $L$ -independent structure factor, as shown by Fig. 2(e), where we report the difference between the neutron inten-

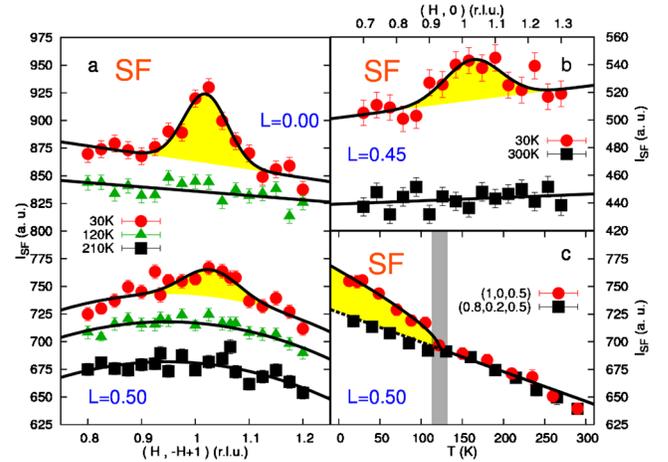


FIG. 1 (color online). Raw data in the spin-flip (SF) channel for a neutron polarization  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Q}$ . (a) diagonal scans along the  $(1, -1)$  direction around  $Q = (1, 0, L)$  at different temperatures for  $L = 0$  and  $L = 0.5$ . (b) longitudinal scans along the  $(1, 0)$  direction around  $Q = (1, 0, 0.45)$ . (c) Temperature dependence of neutron intensity (SF) at  $Q = (1, 0, 0.5)$  (red circles) and at a background position  $Q = (0.8, 0.2, 0.5)$  (black dots). For all figures, yellow areas represent the magnetic signal. The typical counting time is about 1 h per point in order to get sufficient statistics.

sity and the background from the scans measured at different  $L$ . The magnetic intensity is present at all measured  $L$  values. This implies that the magnetic correlations are basically two-dimensional (2D). The observed magnetic signal is therefore a 2D short-range order, occurring around the same symmetry points as in case of the long range 3D order in YBCO [3,4] and Hg1201 [5], corresponding to orbital-like magnetic order. The magnetic order is found to be static at the energy scale given by the spectrometer energy resolution which is about 1 meV. However, it might be fluctuating at lower energy.

Figure 2(c) shows the difference between 30 and 120 K in the spin-flip channel and  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Q}$  for a scan along the  $a^*$  axis around  $\mathbf{Q} = (0, 0, 3.65)$  which has been chosen such as the modulus of  $\mathbf{Q}$  is similar to the wave vector  $\mathbf{Q} = (1, 0, 0.5)$ . Interestingly, the magnetic signal centered at  $(H, K) = (1, 0)$  is absent for  $H = K = 0$ . This result implies a specific magnetic structure factor which needs more than one magnetic moment per unit cell and a sum of these moments equal to zero within each unit cell, as it is expected for the orbital magnetic order [7].

In a polarized neutron scattering measurements, the scattered intensity associated with a magnetic component simultaneously perpendicular to the momentum  $\mathbf{Q}$  and to the polarization direction shows up exclusively in the SF channel. As a result, the magnetic signal has to be purely spin flip for  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Q}$ . Accordingly, the temperature difference in the non-spin-flip channel for  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Q}$  [Fig. 2(d)] shows no intensity peaked at  $H = 1$  in contrast to the corresponding SF data [Fig. 1(a)]. Turning the neutron polarization direction, one can further single out the mag-

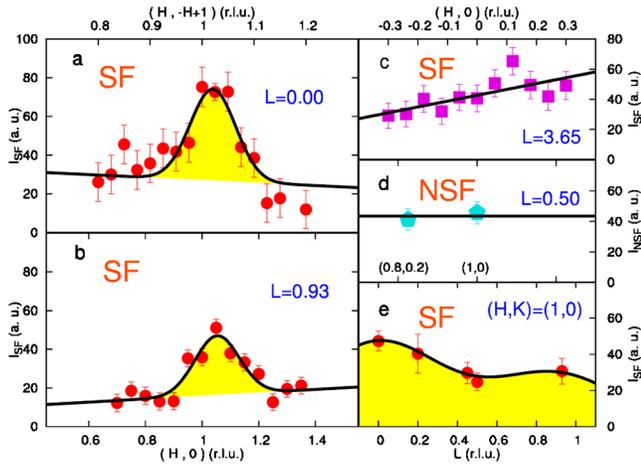


FIG. 2 (color online). Difference of measurements performed at 30 K and 120 K for a neutron polarization  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Q}$ . (a)–(c) Scans in the spin-flip channel: (a) Around  $\mathbf{Q} = (1, 0, 0)$  along a diagonal direction  $(1, -1)$ , (b) around  $\mathbf{Q} = (1, 0, 0.93)$  along  $a^*$ . are Gaussian fits, a slight shift of the peak maximum to 1.03 is typically obtained. (c) Around  $\mathbf{Q} = (0, 0, 3.65)$  along  $a^*$ . (d) Scan in the non-spin-flip channel around  $\mathbf{Q} = (1, 0, 0.5)$  along the diagonal direction  $(1, -1)$ . (e)  $L$  dependence of the magnetic intensity (background subtracted) determined from the various  $Q$  scans measured across the  $\mathbf{Q} = (1, 0, L)$  in the SF channel. The line across the points is a guide to the eye.

netic scattering associated with each magnetic component [3,4]. The intensity measured for each polarization is a sum of a magnetic intensity  $I_{H\alpha}$  ( $\alpha = \{x, y, z\}$ ) and a background (BG) signal, which does not depend on the neutron polarization. For only a magnetic scattering, the neutron intensity should obey the following selection rule:  $I_{Hx} = I_{Hy} + I_{Hz}$ . The Fig. 3(a) shows the polarization analysis of the scan along the diagonal for  $L = 0$ . The expected relation for a magnetic scattering is observed demonstrating the magnetic nature of this intensity centered at  $(H, K) = (1, 0)$ . Likewise, the neutron intensity for both polarizations perpendicular to  $\mathbf{Q}$ , each sensitive to either  $M_z$  or  $M_y$ , has the same amplitude. Similar observations were made in the other cuprates [3–5]. This may indicate that the moments are pointing along a direction forming  $45^\circ$  angle between  $c^*$  axis and the  $(a^*, b^*)$  plane.

In order to provide a more quantitative description of the observed magnetic signal, we report on Fig. 3(b) the temperature dependence of the normalized  $Q$ -integrated magnetic structure factor,  $S_{\text{mag}} \equiv \int d^3Q I_{\text{mag}}(Q) / \int d^3Q$ . First, the magnetic intensity at  $Q = (1, 0, 0.5)$  is obtained from the temperature dependence of the magnetic signal after subtraction of the background [both shown on Fig. 1(c)]. The absolute value of  $S_{\text{mag}}$  is then calculated from these data after integration in  $Q$  space of the magnetic signal and after normalization of the magnetic intensity to the nuclear Bragg intensity. As represented in Fig. 3(b), the deduced  $Q$ -integrated magnetic intensity,  $S_{\text{mag}}$ , reaches a value of 1.2 mbarns at the lowest temperature. A magnetic local moment,  $M_{\text{loc}}$ , can be obtained from  $S_{\text{mag}}$ . The absolute

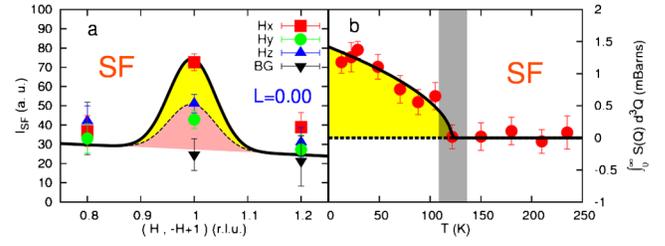


FIG. 3 (color online). (a) Polarization analysis of the difference of scans measured at 30 and 120 K in the spin-flip channel around  $\mathbf{Q} = (1, 0, 0)$  along a diagonal direction  $(1, -1)$ . The neutron polarization is applied successively along three different directions  $\mathbf{H}_\alpha$ . The label  $\alpha$  correspond to the Cartesian axis  $\{x, y, z\}$ , so that the  $x$  axis is parallel to  $\mathbf{Q}$ , while the  $z$  axis stands for the direction perpendicular to the scattering plane. (b) Temperature dependence of  $Q$ -integrated magnetic intensity,  $S_{\text{mag}}$ .

value of the magnetic local moment is found around  $0.1 \mu_B$  at low temperature. Remarkably, similar amplitude for both the neutron structure factor and the magnetic moment has been reported for the  $\mathbf{Q} = 0$  AFO in both YBCO [3,4] and Hg1201 [5].

Here we have demonstrated that the orbital-like order is present in the archetypal LSCO system and is likely to be a generic property of superconducting cuprates. In YBCO and Hg1201, the 3D long range order appears at a temperature  $T_{\text{mag}}$  matching the pseudogap temperature  $T^*$ . In our LSCO sample, the  $\mathbf{Q} = 0$  AF state settles in at  $T_{\text{mag}} \sim 120$  K. As the doping is quite low (8.5%), a much larger  $T^*$  is typically expected from the generic phase diagram of high- $T_c$  cuprates. However, it is worth pointing out that the features associated with the pseudogap temperature are less defined in LSCO than in the other cuprates [1], making it difficult to define  $T^*$  in an unequivocal way. Likewise, several anomalies have been reported close to  $T_{\text{mag}}$  in the specific heat [19,20], the uniform spin susceptibility [19] and the Nernst effect [21] for LSCO samples in the same doping range: their interpretations should be reconsidered in light of our data.

In addition to the reduced value of  $T_{\text{mag}}$ , the  $\mathbf{Q} = 0$  AFO remains 2D and short range in LSCO. This frustration of the  $\mathbf{Q} = 0$  AF correlation could result from a competition with another electronic instability, namely, the tendency toward stripes phase known, among cuprates, to occur specifically in the LSCO system. While the observed ordering temperature  $T_{\text{mag}} \sim 120$  K is larger than the static stripeslike ordering temperature ever reported in LSCO, *a priori*, there has to be a direct competition between the  $\mathbf{Q} = 0$  AFO and the fluctuating stripe phase as these phases are breaking different symmetries. To look for such a connection, we have studied the temperature dependence of the IC spin fluctuations [22,23], usually associated with dynamical stripes at low energy. We observe strong dynamic IC fluctuations but no static IC magnetic peaks have been evidenced down to 1.5 K. Typical scans

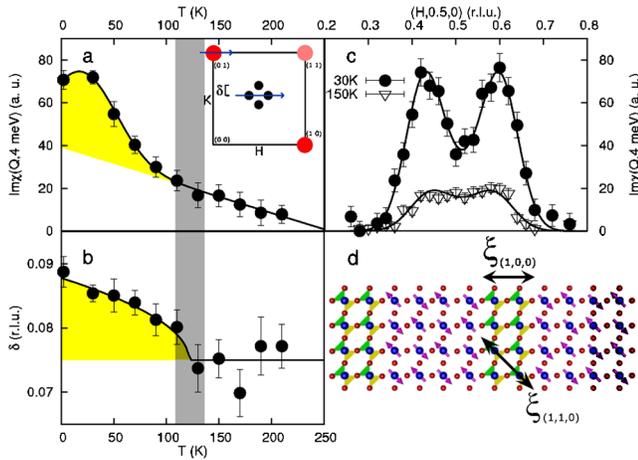


FIG. 4 (color online). Unpolarized inelastic neutron scattering measurements of the IC magnetic fluctuations around  $Q_{IC} = Q_{AF} \pm (\delta, 0)$ : (a) Temperature dependence of the spin susceptibility at an energy of 4 meV:  $\text{Im}\chi(Q_{IC}, \hbar\omega = 4 \text{ meV})$ . The inset represents the location of the different magnetic response in the a-b plane:  $Q = 0$  AFO and IC spin fluctuations are shown in red and black, respectively. (b) Temperature dependence of the IC parameter  $\delta$ . In (a) and (b), the vertical dashed line indicates  $\sim T_{\text{mag}}$ . (c) Typical  $H$ -scans across IC spin excitations at  $\hbar\omega = 4 \text{ meV}$ . The figure shows the imaginary part of the dynamical magnetic susceptibility  $\text{Im}\chi(Q, \hbar\omega)$  at 30 K (full circles) and at 150 K (open triangles). (d) Schematic picture of the  $\text{CuO}_2$  plane for a hole doping of 1/12 based on the bond centered stripes model discussed in ref. [12].

across the incommensurate peaks at  $\hbar\omega = 4 \text{ meV}$  are shown in Fig. 4(c), indicating IC spin excitation at the wave vectors  $Q_{IC}$  with  $\delta = 0.085 \pm 0.005$  at  $T = 30 \text{ K}$  [see Fig. 4(b)]. We discover that the incommensurability parameter  $\delta$  exhibits a clear enhancement at  $T_{\text{mag}}$  [Fig. 4(b)] which is accompanied by an increase of the peak magnitude [Fig. 4(a)]. Both behaviors have been actually already reported in stripe ordered Ba doped cuprate [10] around 65 K. Here, we are able to relate these variations with the onset of the  $Q = 0$  AFO at  $T_{\text{mag}}$ , highlighting the relation between both electronic instabilities.

Recently, it has been shown that orbital currents could also develop in doped two-leg spin ladders [24]. Inspired by this work, a simple picture can emerge based on the bond centered stripes model [12]. Hole-poor regions exhibiting fluctuating copper spins [in purple in Fig. 4(d)] are separated by hole-rich regions, depicted as hole doped 2-leg ladders. The  $Q = 0$  AFO might develop within the charge stripes: the circulating current phase  $\Theta_{II}$  [7] is represented for a sake of example. The observed correlation lengths of the  $Q = 0$  AFO are shown along the (100) and (110) directions. In order to preserve the lattice translation invariance, magnetically order charge stripes should remain magnetically decoupled from each other. Excluded from the hole-poor AF domains where the spin fluctuations are growing at low temperature, the  $Q = 0$  AFO correla-

tion lengths are found limited by the size of the charge stripes [see Fig. 4(d)]. Still within this picture, the absence of 3D  $Q = 0$  AFO in LSCO could be explained as stripes alternate directions as one goes from one  $\text{CuO}_2$  plane to the next.

Finally, at the same time as dynamical stripes are reported through incommensurate magnetic fluctuations, LSCO exhibits a short range  $Q = 0$  AFO (or orbital-like magnetic order) which could be confined within the charge stripes. Having the same symmetry as the long range magnetic order reported in two others cuprates [3–5], the nature of this magnetism, involving both copper and nearest neighbor oxygens, is likely a keystone towards understanding the physics of HTS.

We wish to thank T. Giamarchi, M. Greven, V. Hinkov, M.-H. Julien, S. K. Kivelson, Yuan Li, D. Poilblanc, J. M. Tranquada, C. M. Varma, and K. Yamada for interesting discussions and pertinent comments. This work was partly supported by NCCR MaNEP Project.

\*To whom correspondence should be addressed.

philippe.bourges@cea.fr

<sup>†</sup>Present address: LPEM (UPMC-CNRS), ESPCI, 75005 Paris, France.

- [1] T. Timusk and B. Statt, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61 (1999).
- [2] M. R. Norman and C. Pépin, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1547 (2003).
- [3] B. Fauqué *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 197001 (2006).
- [4] H. A. Mook *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 020506(R) (2008).
- [5] Y. Li *et al.*, *Nature (London)* **455**, 372 (2008).
- [6] M. S. Grønsløth *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 094506 (2009).
- [7] C. M. Varma, *Phys. Rev. B* **73**, 155113 (2006).
- [8] C. Weber *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017005 (2009).
- [9] K. Yamada *et al.*, *Phys. Rev. B* **57**, 6165 (1998).
- [10] M. Fujita *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 104517 (2004).
- [11] J. M. Tranquada *et al.*, *Nature (London)* **375**, 561 (1995).
- [12] J. M. Tranquada, in *Treatise of High Temperature Superconductivity*, edited by J. Robert Schrieffer (Springer, Berlin, 2007).
- [13] V. Hinkov *et al.*, *Science* **319**, 597 (2008).
- [14] S. A. Kivelson *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1201 (2003).
- [15] M.-H. Julien, *Physica (Amsterdam)* **329–333B**, 693 (2003).
- [16] V. F. Mitrovic *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 014504 (2008).
- [17] J. Chang *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 104525 (2008).
- [18] I. Tanaka, K. Yamane, and H. Kojima, *J. Cryst. Growth* **96**, 711 (1989).
- [19] M. Oda, N. Momono, and M. Ido, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 1381 (2004).
- [20] M. Ido, N. Momono, and M. Oda, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 329 (1999).
- [21] Y. Wang *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 224519 (2001).
- [22] O. J. Lipscombe *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167002 (2009).
- [23] H. Hiraka *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 853 (2001).
- [24] P. Chudzinski, M. Gabay, and T. Giamarchi, *Phys. Rev. B* **78**, 075124 (2008).

# Hidden magnetic excitation in the pseudogap phase of a high- $T_c$ superconductor

Yuan Li<sup>1†</sup>, V. Balédent<sup>2</sup>, G. Yu<sup>3</sup>, N. Barišić<sup>4,5†</sup>, K. Hradil<sup>6</sup>, R. A. Mole<sup>7</sup>, Y. Sidis<sup>2</sup>, P. Steffens<sup>8</sup>, X. Zhao<sup>4,9</sup>, P. Bourges<sup>2</sup> & M. Greven<sup>3</sup>

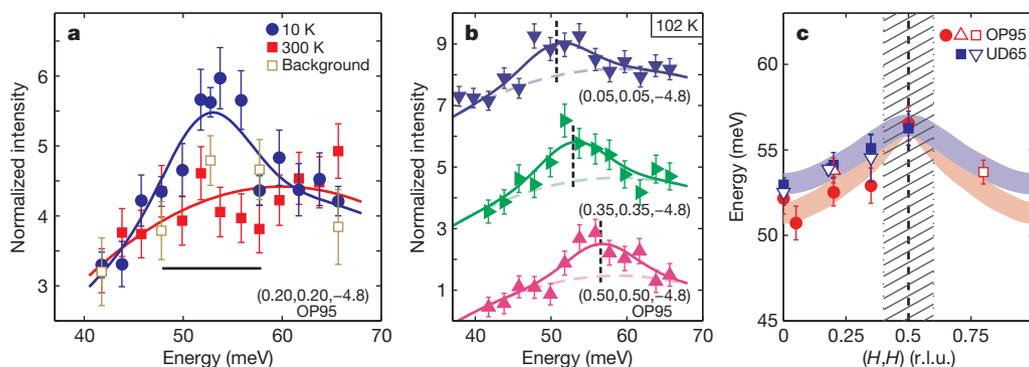
The elucidation of the pseudogap phenomenon of the high-transition-temperature (high- $T_c$ ) copper oxides—a set of anomalous physical properties below the characteristic temperature  $T^*$  and above  $T_c$ —has been a major challenge in condensed matter physics for the past two decades<sup>1</sup>. Following initial indications of broken time-reversal symmetry in photoemission experiments<sup>2</sup>, recent polarized neutron diffraction work demonstrated the universal existence of an unusual magnetic order below  $T^*$  (refs 3, 4). These findings have the profound implication that the pseudogap regime constitutes a genuine new phase of matter rather than a mere crossover phenomenon. They are furthermore consistent with a particular type of order involving circulating orbital currents, and with the notion that the phase diagram is controlled by a quantum critical point<sup>5</sup>. Here we report inelastic neutron scattering results for  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  that reveal a fundamental collective magnetic mode associated with the unusual order, and which further support this picture. The mode's intensity rises below the same temperature  $T^*$  and its dispersion is weak, as expected for an Ising-like order parameter<sup>6</sup>. Its energy of 52–56 meV renders it a new candidate for the hitherto unexplained ubiquitous electron–boson coupling features observed in spectroscopic studies<sup>7–10</sup>.

Our measurements were performed on three samples made of co-aligned crystals, which were grown by a self-flux method<sup>11</sup> and were free from substantial macroscopic impurity phases and inhomogeneity (Supplementary Information sections 1 and 2).  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Hg1201) exhibits the highest value of  $T_c$  of all copper oxides with one copper–oxygen plane per unit cell, has a simple tetragonal

structure, and is furthermore thought to be relatively free of disorder effects<sup>12,13</sup>. Here we quote the scattering wave vector as  $\mathbf{Q} = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^* \equiv (H, K, L)$  in reciprocal lattice units (r.l.u.), where  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  and  $\mathbf{c}^*$  are reciprocal lattice vectors. We present normalized neutron intensities in most figures to facilitate a direct comparison of the intensity among the measurements (the normalization process is described in Supplementary Information section 3).

Spin-polarized inelastic neutron scattering data (Fig. 1) demonstrate the existence of a magnetic excitation throughout the two-dimensional (2D) Brillouin zone in a nearly optimally doped sample ( $T_c = 94.5 \pm 2$  K, denoted OP95). Energy scans in the spin-flip channel reveal a resolution-limited feature at low temperatures, with a weak dispersion and a maximum of 56 meV at the 2D zone-corner ( $H = K = 0.5$ , also referred to as the antiferromagnetic wave vector,  $\mathbf{q}_{\text{AF}}$ ). The feature cannot be due to a polarization leakage from the non-spin-flip channel (Supplementary Information section 4), and it disappears in the spin-flip channel at 300 K (Fig. 1a). Background intensity at 10 K has been measured separately using a combination of different spin-polarization geometries (Supplementary Information section 1) and agrees with the intensity at 300 K within the error (Fig. 1a;  $H = K = 0.2$ ). These results prove the magnetic origin of the peak at 10 K.

The dispersion of the excitation along  $(H, H)$  for both this optimally doped sample and an underdoped sample ( $T_c = 65 \pm 3$  K, UD65; Supplementary Information section 5), measured with both polarized and unpolarized neutrons, is displayed in Fig. 1c. The weak dispersion



**Figure 1 | Identification of a weakly dispersing magnetic collective mode.** **a**, Spin-flip energy scans for sample OP95;  $\mathbf{Q}$ -position given at bottom right. Background (open squares) is measured at 10 K by a method described in Supplementary Information section 1 and approximated together with the data at 300 K by a parabolic baseline (red line). The 10 K data are fitted to a Gaussian (blue line) on this baseline, with a small offset to account for the possible background change with temperature. Similar baselines are used in **b** and Fig. 2a. Horizontal bar indicates instrument energy resolution of  $\sim 10$  meV (FWHM). **b**, Spin-flip energy scans at additional  $\mathbf{Q}$ -positions, offset for clarity.

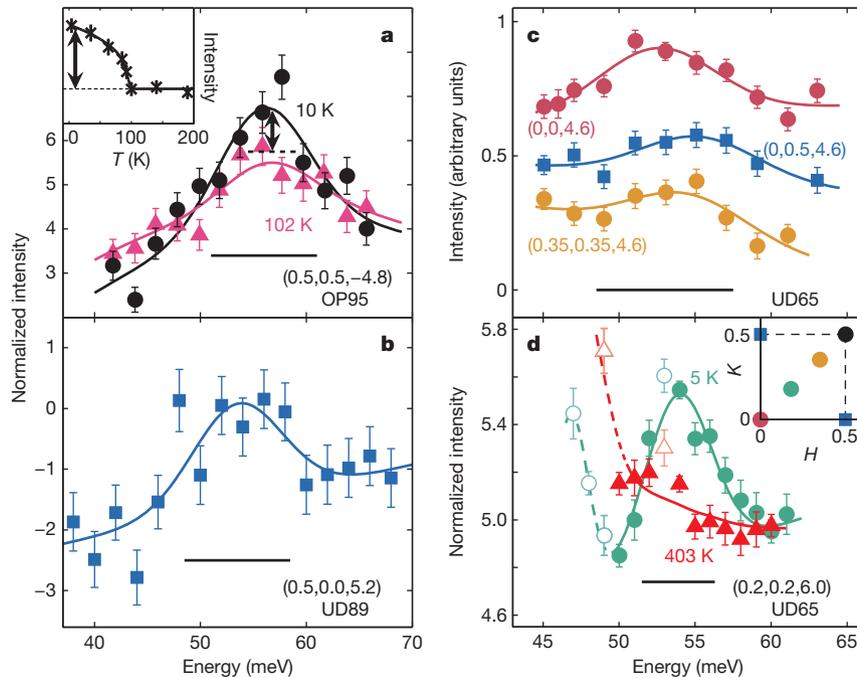
**c**, Summary of dispersion along  $(H, H)$ . Different symbols represent measurements using different spectrometers: IN20 (circles), PUMA (squares), 2T (triangle) and IN8 (reversed triangle). The measurement on spectrometer IN20 is spin-polarized; all others are unpolarized. Data are presented in panels **a** and **b**, Fig. 2c and d, and Supplementary Figs 4–6. Conventional magnetic response near  $\mathbf{q}_{\text{AF}}$  (vertical dashed line) is expected in the hatched area (estimated on the basis of Supplementary Fig. 8b–d), where the determination of the dispersion using energy scans may be less accurate. Error bars represent statistical and fit uncertainties (1 s.d.).

<sup>1</sup>Department of Physics, Stanford University, Stanford, California 94305, USA. <sup>2</sup>Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France. <sup>3</sup>School of Physics and Astronomy, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455, USA. <sup>4</sup>T.H. Geballe Laboratory for Advanced Materials, Stanford University, Stanford, California 94305, USA. <sup>5</sup>Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, 70550 Stuttgart, Germany. <sup>6</sup>Institut für Physikalische Chemie, Universität Göttingen, 37077 Göttingen, Germany. <sup>7</sup>Forschungszentrum Heinz Maier-Leibnitz, 85747 Garching, Germany. <sup>8</sup>Institut Laue Langevin, 38042 Grenoble Cedex 9, France. <sup>9</sup>State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China. <sup>†</sup>Present addresses: Max Planck Institute for Solid State Research, 70569 Stuttgart, Germany (Y.L.); Institute of Physics, Bijenicka cesta 46, 10 000 Zagreb, Croatia (N.B.).

(<10%) and the strong response at the 2D zone centre  $q = 0$  differ drastically from the characteristics of the well-known antiferromagnetic response near  $\mathbf{q}_{AF}$  (refs 14, 15). Remarkably, the dispersion of the excitation, which is already present well above  $T_c$ , reaches its maximum at the same point in energy-momentum space as the so-called magnetic resonance<sup>16</sup>, which in OP95 occurs only below  $T_c$  (ref. 17). This is further demonstrated in Fig. 2a: compared to the measurement above  $T_c$ , substantially higher intensity is observed at  $\mathbf{q}_{AF}$  below  $T_c$ .

We emphasize that the magnetic signal far away from  $\mathbf{q}_{AF}$  cannot be attributed to a resonance peak that is broad in momentum, for the following reasons. First, at optimal doping, the temperature dependence of the signal away from  $\mathbf{q}_{AF}$  (Fig. 3a) is different from that of the resonance<sup>17</sup> (Fig. 2a inset). Second, the excitation energy near  $q = 0$  differs from that at  $\mathbf{q}_{AF}$  (Fig. 1, Supplementary Fig. 4). Third, the profile of momentum scans at the resonance energy is not symmetric about  $\mathbf{q}_{AF}$ , but is better described by a broad peak centred at  $q = 0$  plus a narrower peak centred at  $\mathbf{q}_{AF}$  (Supplementary Fig. 8a). Fourth, the resonance peak in momentum scans does not extend below  $H = K = 0.3$  (Supplementary Fig. 8b–d). Therefore, a magnetic excitation branch in addition to the resonance is required to describe the data, as illustrated in Fig. 1c. This excitation branch is also distinctly different from the well-known ‘hourglass’ excitations<sup>18,19</sup>: the latter only exist in a limited momentum range near  $\mathbf{q}_{AF}$  (the hatched area in Fig. 1c) and only become clearly incommensurate<sup>15</sup> below  $T_c$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (YBCO), whereas the former is observed all the way to  $q = 0$  and above  $T_c$  (Fig. 1b and Fig. 3). Moreover, following the notion that the hourglass excitations are collective modes below the electron–hole continuum, they are expected only near  $\mathbf{q}_{AF}$  and cannot continuously disperse to  $q = 0$  (ref. 19).

After the magnetic nature of the excitation was verified with polarized neutrons, further quantitative measurements were carried out with unpolarized neutrons to benefit from the much higher neutron flux.



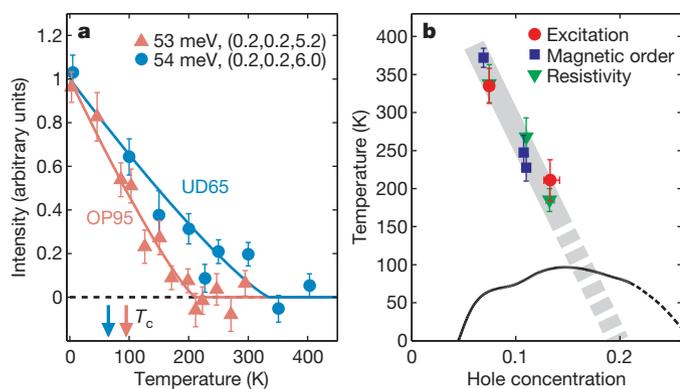
**Figure 2 | Presence of the collective mode throughout the entire 2D Brillouin zone.** **a**, Spin-flip energy scans at  $\mathbf{q}_{AF}$  below and above  $T_c$ . Arrow and dashed line indicate the estimated intensity change due to the resonance. The inset is adapted from ref. 17 and illustrates the intensity change of the resonance below  $T_c$ . **b**, Unpolarized spectral difference between 16 K and 200 K for sample UD89 ( $T_c = 89 \pm 3$  K) at a  $\mathbf{Q}$ -position away from the 2D zone diagonal. **c**, Unpolarized spectral difference between 4 K and 330 K for sample UD65 at three different  $\mathbf{Q}$ -positions in the first 2D Brillouin zone. **d**, Unpolarized measurement for sample UD65 using better energy resolution. A constant has

been subtracted from the 403 K data for better comparison. The peak at 5 K is no longer present at 403 K, which is well above  $T_c$ . Lines in all panels are Gaussian fits, which serve as guides to the eye. Open symbols in **d** indicate measurement points that seem contaminated by phonons (below 50 meV) and a spurious contribution (at 53 meV). Inset in **d** summarizes the  $\mathbf{Q}$ -positions (colour-coded for the main panels) at which the measurements were performed. Horizontal bars indicate energy resolutions of the instruments (FWHM) and error bars represent statistical uncertainty (1 s.d.).

Following standard procedure to extract a magnetic signal<sup>19</sup>, phonons and spurious contributions were either removed by subtracting background obtained at high temperature, or avoided by carefully choosing the measurement conditions (Supplementary Information sections 5 and 6). Measurements at 2D  $\mathbf{Q}$ -positions similar to those in Fig. 1a, b, shown in Supplementary Figs 4–6, confirm and extend the spin-polarized results. The excitation was also observed at  $\mathbf{q} = (0.5, 0)$  (Fig. 2b) and  $\mathbf{q} = (0, 0.5)$  (Fig. 2c), which are equivalent 2D  $\mathbf{Q}$ -positions rotated  $45^\circ$  away from those summarized in Fig. 1c. The energy width of the excitation was found to remain resolution-limited when measured with better energy resolution (Fig. 2d), which indicates that it is a long-lived mode. As the excitation is observed at all of those  $\mathbf{Q}$ -positions summarized in Fig. 2d inset, we conclude that it is present throughout the entire 2D Brillouin zone.

The temperature dependence of the excitation is best measured away from  $\mathbf{q}_{AF}$  and with unpolarized neutrons (Supplementary Information section 6). The results are summarized in Fig. 3a. The onset temperature of the excitation,  $T_{ex}$ , is shown in Fig. 3b together with  $T^*$  determined from in-plane resistivity<sup>12,20</sup> (Supplementary Information section 7) and the onset temperature of the  $q = 0$  magnetic order measured by polarized-neutron diffraction<sup>4</sup>. The good agreement among these results suggests that the excitation is a fundamental collective mode of the universal  $q = 0$  pseudogap order<sup>3,4</sup>. As the high- $T_c$  copper oxides are not ferromagnetic, a ‘decoration’ of the unit cell with a net cancellation of moments is required to account for the observed behaviour. Consequently, the collective mode can not be understood with conventional  $t$ - $J$  and one-band Hubbard models<sup>21</sup>, which reduce the problem to one site per unit cell, and instead an extended multi-band approach appears necessary<sup>5,22,23</sup>.

The unusual phase diagram of the copper oxides has been argued to be controlled by an underlying quantum critical point that marks the termination of a distinct order<sup>5,24–26</sup>. A leading candidate is the  $q = 0$



**Figure 3 | Temperature dependence of the collective mode demonstrates its connection to the pseudogap phenomenon.** **a**, Temperature dependence of intensity measured at 53 meV,  $Q = (0.2, 0.2, 5.2)$ , for sample OP95 (triangles) and at 54 meV,  $Q = (0.2, 0.2, 6.0)$ , for sample UD65 (circles), after background subtraction (Supplementary Information section 6) and normalization to values at the lowest temperature. Lines are empirical power-law fits (Supplementary Information section 6). The onset temperature  $T_{ex}$  is  $211 \pm 13$  K near optimal doping and becomes considerably higher ( $335 \pm 23$  K) at the lower doping, with no abrupt change near  $T_c$  in either case. **b**, Summary of characteristic (onset) temperatures. Red circles, excitation branch (this work); blue squares,  $q = 0$  magnetic order<sup>4</sup>; green triangles, in-plane resistivity deviation (refs 12, 20 and Supplementary Information section 7). Hole concentrations are determined after ref. 29 based on the doping dependence of  $T_c$  in Hg1201 (black line). Error bars, 1 s.d.

magnetic order that preserves the translational symmetry of the lattice<sup>3,4</sup> and which would naturally give rise to excitations centred at  $q = 0$ . Indeed, such an ordered state involving circulating charge currents has been predicted theoretically<sup>5,27</sup>. On the basis that this current-loop order is describable by an Ising-like Ashkin-Teller model, a rather unusual magnetic excitation spectrum with nearly dispersion-free excitations is expected from the discrete symmetry of the order parameter<sup>6</sup>, consistent with our findings.

In the copper oxides, anomalies in the charge excitation spectrum are usually discussed in terms of a coupling between electrons and bosonic modes (phonons or antiferromagnetic spin fluctuations). The hitherto unobserved excitation found here at the same energy as the resonance, but up to higher temperature and all the way to  $q = 0$ , is a new candidate for the mysterious electron–boson interaction features observed by photoemission<sup>7</sup>, optical spectroscopy<sup>8,9</sup> and scanning tunnelling spectroscopy<sup>10</sup>. At  $q_{AF}$ , the strength of the excitation is comparable to that of the resonance (in Hg1201 (Fig. 2a) and YBCO<sup>19</sup>). Whereas the latter is located at  $q_{AF}$ , the former extends throughout the entire Brillouin zone (Fig. 2). As the area of resolution ellipsoid in 2D momentum space is a few per cent of the Brillouin zone, we estimate that the momentum-integrated spectral weight of the excitation branch is at least an order of magnitude greater than that of the resonance in Hg1201, and comparable to that of the full antiferromagnetic response in underdoped YBCO (the integrated spectral weight between 25 and 100 meV is believed to be several times larger than that of the resonance<sup>15,28</sup>). In other words, about half of the total magnetic spectral weight is located within a narrow range around the resonance energy, and has been hidden so far, in part due to the excitation’s weak momentum dependence. It remains an open question whether the coincidence of energy scales of the excitation and resonance is accidental, or if there is a profound physical connection. Recently, we observed indications of the existence of a second branch of similar excitations at lower energy, which needs to be verified by further studies.

All the evidence<sup>12,13</sup> suggests that Hg1201 is not only representative of the copper oxides, but is a model compound, and therefore experiments on Hg1201 can be expected to reveal the essence of the underlying physics most clearly. Given the universal existence among the copper oxides of the pseudogap phase, of the  $q = 0$  magnetic order, and of the

electron–boson coupling features in the 50–60 meV range, we expect the excitation branch to be present in other copper oxides as well (Supplementary Information section 9).

Received 12 May; accepted 7 September 2010.

- Norman, M. R., Pines, D. & Kallin, C. The pseudogap: friend or foe of high  $T_c$ ? *Adv. Phys.* **54**, 715–733 (2005).
- Kaminski, A. *et al.* Spontaneous breaking of time-reversal symmetry in the pseudogap state of a high- $T_c$  superconductor. *Nature* **416**, 610–613 (2002).
- Fauqué, B. *et al.* Magnetic order in the pseudogap phase of high- $T_c$  superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 197001 (2006).
- Li, Y. *et al.* Unusual magnetic order in the pseudogap region of the superconductor  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ . *Nature* **455**, 372–375 (2008).
- Varma, C. M. Non-Fermi-liquid states and pairing instability of a general model of copper oxide metals. *Phys. Rev. B* **55**, 14554–14580 (1997).
- Varma, C. M. Theory of the pseudogap state of the cuprates. *Phys. Rev. B* **73**, 155113 (2006).
- Lanzara, A. *et al.* Evidence for ubiquitous strong electron-phonon coupling in high-temperature superconductors. *Nature* **412**, 510–514 (2001).
- Yang, J. *et al.* Exchange boson dynamics in cuprates: optical conductivity of  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027003 (2009).
- van Heumen, E. *et al.* Optical determination of the relation between the electron-boson coupling function and the critical temperature in high- $T_c$  cuprates. *Phys. Rev. B* **79**, 184512 (2009).
- Lee, J. *et al.* Interplay of electron-lattice interactions and superconductivity in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . *Nature* **442**, 546–550 (2006).
- Zhao, X. *et al.* Crystal growth and characterization of the model high-temperature superconductor  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ . *Adv. Mater.* **18**, 3243–3247 (2006).
- Barišić, N. *et al.* Demonstrating the model nature of the high-temperature superconductor  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ . *Phys. Rev. B* **78**, 054518 (2008).
- Eisaki, H. *et al.* Effect of chemical inhomogeneity in bismuth-based copper oxide superconductors. *Phys. Rev. B* **69**, 064512 (2004).
- Vignolle, B. *et al.* Two energy scales in the spin excitations of the high-temperature superconductor  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . *Nature Phys.* **3**, 163–167 (2007).
- Hinkov, V. *et al.* Spin dynamics in the pseudogap state of a high-temperature superconductor. *Nature Phys.* **3**, 780–785 (2007).
- Rossat-Mignod, J. *et al.* Neutron scattering study of the  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  system. *Physica C* **185–189**, 86–92 (1991).
- Yu, G. *et al.* Magnetic resonance in the model high-temperature superconductor  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ . *Phys. Rev. B* **81**, 064518 (2010).
- Tranquada, J. M. *et al.* Quantum magnetic excitations from stripes in copper oxide superconductors. *Nature* **429**, 534–538 (2004).
- Pailhès, S. *et al.* Resonant magnetic excitations at high energy in superconducting  $YBa_2Cu_3O_{6.85}$ . *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167001 (2004).
- Gričič, M. S. *et al.* Microwave measurements of the in-plane and c-axis conductivity in  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ : discriminating between superconducting fluctuations and pseudogap effects. *Phys. Rev. B* **80**, 094511 (2009).
- Norman, M. R. & Pépin, C. The electronic nature of high temperature cuprate superconductors. *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1547–1610 (2003).
- Tahir-Kheli, J. & Goddard, W. A. III. Chiral plaquette polaron theory of cuprate superconductivity. *Phys. Rev. B* **76**, 014514 (2007).
- Weber, C. *et al.* Orbital currents in extended Hubbard models of high- $T_c$  cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017005 (2009).
- Kivelson, S. A., Fradkin, E. & Emery, V. J. Electronic liquid-crystal phases of a doped Mott insulator. *Nature* **393**, 550–553 (1998).
- Sachdev, S. Quantum criticality: competing ground states in low dimensions. *Science* **288**, 475–480 (2000).
- Chakravarty, S. *et al.* Hidden order in the cuprates. *Phys. Rev. B* **63**, 094503 (2001).
- Simon, M. E. & Varma, C. M. Detection and implications of a time-reversal breaking state in underdoped cuprates. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 247003 (2002).
- Hayden, S. M. *et al.* The structure of the high-energy spin excitations in a high-transition-temperature superconductor. *Nature* **429**, 531–534 (2004).
- Yamamoto, A., Hu, W. & Tajima, S. Thermoelectric power and resistivity of  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$  over a wide doping range. *Phys. Rev. B* **63**, 024504 (2000).

Supplementary Information is linked to the online version of the paper at [www.nature.com/nature](http://www.nature.com/nature).

**Acknowledgements** We thank T. H. Geballe, S. A. Kivelson, E. M. Motoyama and C. M. Varma for discussions. This work was supported by the US Department of Energy and the US National Science Foundation, and by the National Natural Science Foundation, China. Y.L. acknowledges support from the Alexander von Humboldt Foundation during the final stage of completing the manuscript.

**Author Contributions** M.G., P.B. and Y.L. planned the project. Y.L., V.B. and G.Y. performed the neutron scattering experiments. Y.L., N.B. and X.Z. characterized and prepared the samples. N.B. performed the resistivity measurements. P.S., R.A.M., K.H., Y.S. and P.B. were local contacts for the neutron scattering experiments. Y.L. and M.G. analysed the data and wrote the manuscript.

**Author Information** Reprints and permissions information is available at [www.nature.com/reprints](http://www.nature.com/reprints). The authors declare no competing financial interests. Readers are welcome to comment on the online version of this article at [www.nature.com/nature](http://www.nature.com/nature). Correspondence and requests for materials should be addressed to M.G. ([grevan@physics.umn.edu](mailto:grevan@physics.umn.edu)).

**Evidence for competing magnetic instabilities in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$** V. Balédent,<sup>1</sup> D. Haug,<sup>2</sup> Y. Sidis,<sup>1</sup> V. Hinkov,<sup>2,3</sup> C. T. Lin,<sup>2</sup> and P. Bourges<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>*Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CE-Saclay, F-91191 Gif sur Yvette, France*<sup>2</sup>*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-70569 Stuttgart, Germany*<sup>3</sup>*Department of Physics and Astronomy, University of British Columbia, Vancouver, Canada V6T 1Z1*  
(Received 1 December 2010; revised manuscript received 27 January 2011; published 14 March 2011)

We report a polarized neutron-scattering study of the orbital-like magnetic order in strongly underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$  and  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})_3\text{O}_{6.6}$ . Their hole-doping levels are located on both sides of the critical doping  $p_{\text{MI}}$  of a metal-insulator transition inferred from transport measurements. Our study reveals a drop down of the orbital-like order slightly below  $p_{\text{MI}}$  with a steep decrease of both the ordering temperature  $T_{\text{mag}}$  and the ordered moment. Above  $p_{\text{MI}}$ , substitution of quantum impurities does not change  $T_{\text{mag}}$ , whereas it lowers significantly the bulk ordered moment. The modifications of the orbital-like magnetic order are interpreted in terms of a competition with electronic liquid crystal phases around  $p_{\text{MI}}$ . This competition gives rise to a mixed magnetic state in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$  and a phase separation in  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})_3\text{O}_{6.6}$ .

DOI: [10.1103/PhysRevB.83.104504](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.104504)

PACS number(s): 74.72.-h, 61.05.F-, 75.25.-j

**I. INTRODUCTION**

There has been a long-standing debate among condensed-matter physicists about the origin of the pseudogap (PG) state in high-temperature superconducting (SC) cuprates.<sup>1</sup> Two theoretical approaches have been opposed: In the former, the PG state is a precursor of the SC state; in the latter, it corresponds to another state of matter, competing with superconductivity. Supporting the second scenario, polarized neutron diffraction has recently revealed the existence of a three-dimensional (3D) long-range magnetic phase, hidden inside the PG state of underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Refs. 2 and 3). This phase is likely to be a generic feature of the PG state, as it has been later observed in another cuprate family  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Ref. 4). In both cuprate families, its ordering temperature  $T_{\text{mag}}$  decreases linearly as a function of hole doping ( $p$ ) and vanishes near  $p_{\text{pg}} \sim 0.19$  (Fig. 1), the end point of the PG phase according to thermodynamic measurements.<sup>8</sup>  $T_{\text{mag}}$  matches the PG temperature  $T^*$  deduced from resistivity measurements<sup>4,9</sup> or appears slightly lower than  $T^*$  in other resistivity<sup>10</sup> and nuclear magnetic resonance (NMR) Knight shift studies<sup>11</sup> depending of the criterion to determine  $T^*$ . Thus,  $T^*$  could be viewed as the onset temperature associated with the magnetic ordering. In addition, a singular point occurring at  $T_{\text{mag}}$  was identified in susceptibility measurements carried out in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  and interpreted as a thermodynamic indication for the existence of a phase transition in the PG state.<sup>12</sup>

The magnetic phase can be described as a  $\mathbf{Q} = 0$  anti-ferromagnetic ( $\mathbf{Q} = 0$  AF) state: Time reversal symmetry is broken, but lattice translation invariance is preserved, since the same AF pattern develops within each unit cell. The occurrence of such a magnetic state has been predicted in the circulating-current (CC) theory of the PG proposed by C. M. Varma.<sup>13</sup> In this theory, staggered current loops give rise to orbital-like magnetic moments within  $\text{CuO}_2$  plaquettes. It is worth noticing that the staggered magnetization also couples to the uniform magnetization, yielding the weak singularity in the uniform susceptibility at the ordering temperature,<sup>14</sup> observed experimentally.<sup>12</sup> The overall symmetry of the magnetic neutron-scattering pattern is actually

consistent with the fourfold degenerated  $\text{CC-}\theta_{11}$  phase of Ref. 13.

Owing to the confinement of the current loops within  $\text{CuO}_2$  planes, orbital-like magnetic moments are expected to be parallel to the  $c$  axis. However, the experimental observation of a substantial planar magnetic component<sup>2-4</sup> casts some doubt on the validity of the CC phase as the origin of the  $\mathbf{Q} = 0$  AF state. Nevertheless, several theoretical studies propose different ways to overcome this difficulty. For  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , for instance, a spin-orbit coupling effect can explain the appearance of a weak planar magnetic component.<sup>15</sup> In addition, an extremely weak ferromagnetism may accompany the CC order in magneto-optical measurements (Kerr effect).<sup>16</sup> For a  $\text{CuO}_6$  octahedron (realized in the  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  system), variational Monte Carlo numerical simulations show that CCs could be delocalized over all oxygen orbitals, even the apical ones.<sup>17</sup> In the  $\text{CC-}\theta_{11}$  phase, there are four states corresponding to different configurations of the current loops within the  $\text{CuO}_2$  plaquettes. In the initial CC theory, this leads to four classical domains. Once excitations are taken into account,<sup>18</sup> it turns out that the ground state is made of the quantum superposition of the four states. Then, these quantum corrections can account for the observation of orbital-like magnetism with a planar magnetic component, as observed in polarized neutron experiments. In addition, the theory predicts specific quasi-nondispersive collective magnetic excitations and one of them has been recently observed in polarized inelastic neutron-scattering measurement in  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Ref. 19). Thus, to date, the CC phase remains the only available theoretical approach able to account for the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order observed by polarized neutron diffraction.

While the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order appears 3D and is of long-range character in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Refs. 2 and 3) and  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Ref. 4), its stability in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  seems more questionable. In this system, for a hole doping  $p = 0.085$ , the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order remains 2D and is short range.<sup>20</sup> It further sets in below  $T_{\text{mag}} \sim 120$  K, a temperature much smaller than the expected value of  $T^*$  for such a low hole doping. In this cuprate family, the expansion of the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order is likely to be limited by the occurrence of a competing electronic

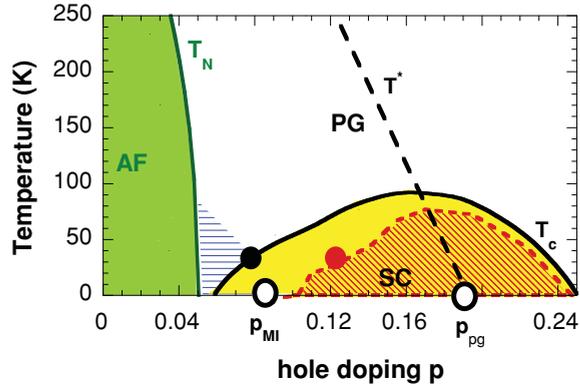


FIG. 1. (Color online) Schematic phase diagram of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  as a function of hole doping  $p$ . At low doping, the system is a Mott insulator and becomes an antiferromagnet (AF) below the Néel temperature  $T_N$  (green area).<sup>5,6</sup> Upon increasing hole doping, it enters the superconducting (SC) state below the critical temperature  $T_c$  (black bold line).  $p$  is deduced from Ref. 7. The hatched SC area illustrates the reduction of the SC critical temperature  $T_c$  in  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})_3\text{O}_{6+x}$ . The hole doping of both samples, which are studied here, are indicated in the phase diagram by a black point for Y645 ( $p = 0.08$ ,  $T_c = 35$  K) and a red point for Y66-Zn ( $p = 0.12$ ,  $T_c = 30$  K).

instability.<sup>20</sup> In  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , this competing phase could take the form of fluctuating stripes which tend to become static close to a hole doping of  $p = 1/8$  or in presence of disorder (impurities, random potential, point defects) and external perturbations such as a uniform magnetic field.<sup>21,22</sup> Following numerical simulations<sup>23,24</sup> indicating that a CC phase could develop in two-leg ladders at least at short range, it has been suggested that current loops could be confined within charge stripes in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .<sup>20</sup>

This observation rises questions about the stability of the orbital-like magnetic order in strongly underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . The order has been observed down to a hole doping of  $p = 0.09$ . At slightly lower hole doping  $p_{\text{MI}} \sim 0.085$ , a metal-insulator (MI) transition is inferred from quasiparticle heat transport<sup>25</sup>: this critical doping is assumed to be related to the freezing of stripe correlations at low temperature, as revealed by the in-plane resistivity anisotropy (the blue dashed area in Fig. 1). In addition, the transport data has been interpreted as a critical divergence of the cyclotron mass ( $m^*$ ), yielding a collapse of the Fermi temperature ( $\propto 1/m^*$ ) around  $p_{\text{MI}}$ .<sup>26</sup> However, a different conclusion has been recently drawn from other transport measurements<sup>27</sup> where the MI crossover at  $p_{\text{MI}}$  is claimed to be driven by a Lifshitz transition; namely, it would correspond to a change in Fermi-surface topology at the critical concentration  $p_{\text{MI}}$  where the electron Fermi pockets vanish. Without going into that specific debate, it is here important to stress that all transport measurements point toward a critical doping,  $p_{\text{MI}}$ , with different electronic properties on both sides. At the same doping level, it is worth to keep in mind that the spin excitation spectrum also changes drastically.<sup>28–31</sup> Likewise, the spontaneous appearance of an a-b anisotropy in spin correlations provides strong evidences of electronic liquid crystal (ELC) phases near  $p_{\text{MI}}$ .<sup>30,32–34</sup> Under the generic name

of ELC phases, one usually groups all states of correlated quantum electronic systems that break spontaneously either rotational invariance or translation invariance.<sup>35</sup> Using such terminology, a fluctuating-stripes state breaking the  $C_4$  rotational invariance would be classified as a nematic ELC phase, whereas a static-stripes state that further breaks the translation invariance would correspond to a smectic ELC state.

We here report a study of the stability of the 3D  $\mathbf{Q} = 0$  AF order in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  for two distinct cases: (i) at low hole doping for  $p = 0.08$  ( $p < p_{\text{MI}}$ ), (ii) at larger hole doping  $p = 0.12$  ( $p > p_{\text{MI}}$ ) in the presence of a disorder introduced through substitution of nonmagnetic Zn impurities (Fig. 1). Here we report a polarized neutron-scattering study of the  $\mathbf{Q} = 0$  AF state in two samples,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$  (Y645,  $p = 0.08$ ) and  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})_3\text{O}_{6.6}$  (Y66-Zn,  $p = 0.12$ ), where the fingerprints of an ELC phase have already been obtained in previous unpolarized inelastic neutron-scattering experiments.<sup>30,33</sup>

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

### A. Sample and experimental setup

The samples are arrays of coaligned tiny single crystals glued on a silicon plate (Y645) or on an Al-grid (Y66-Zn). They are detwinned, with a detwinning ration of 1/10 for Y645 (Ref. 30) and 1/4 for Y66-Zn (Ref. 33). Both samples consist of  $\sim 100$  coaligned and detwinned single crystals. For the Y645 sample array, the sample preparation has been previously detailed in the supporting online material of Ref. 30.  $T_c$  was measured using superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry in a large fraction of the individual single crystals, yielding the average values of  $T_c = 35$  K (Y645) (Ref. 30) and  $T_c = 30$  K (Y66-Zn) (Ref. 33). Figure 2 shows SQUID measurements or three representative single crystals. All crystals were characterized by magnetometry and were found to exhibit SC transition temperatures  $T_c = 35$  K with transition widths of 2 K–3 K, testifying to their high quality. The bulk  $T_c$  of the mosaic sample was further cross-checked using the neutron spin depolarization technique<sup>36</sup> on the (004) Bragg reflection. The lattice

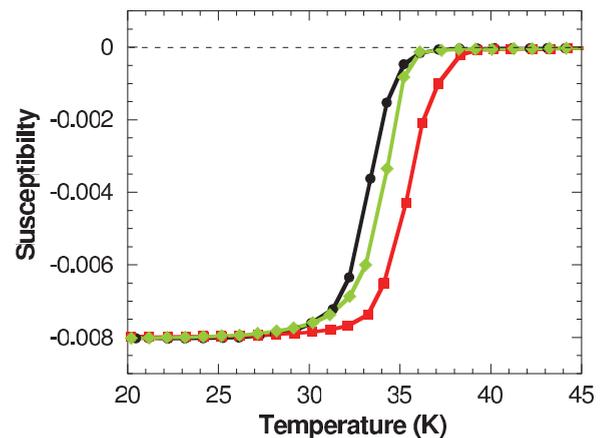


FIG. 2. (Color online) SQUID susceptibility from three different representative single crystals constituting our sample array of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$  ( $p = 0.08$ ,  $T_c = 35$  K).

parameters,  $a = 3.8388 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8747 \text{ \AA}$ , and  $c = 11.761 \text{ \AA}$ , correspond to the chemical composition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$ , from which a hole concentration of  $0.08 \pm 0.005$  per  $\text{CuO}_2$  plane is deduced using Ref. 7 and the  $T_c$  transition widths (Fig. 2). Both samples exhibit thus a similar  $T_c$ . For Y66-Zn, the substitution of 2% Zn/Cu reduces  $T_c$  from 64 K in pure Y66 (Ref. 2) down to 30 K in Y66-Zn, while keeping the hole doping unchanged ( $p \simeq 0.12$ ). For Y645, the small  $T_c$  value of 35 K is due to the reduction of the number of doped hole per  $\text{CuO}_2$  planes ( $p \simeq 0.08$ ).

Polarized neutron-scattering measurements were performed on the triple-axis spectrometer 4F1 at the reactor Orphée in Saclay (France). The polarized neutron-scattering setup is similar to the one used in previous experiments on the same topic<sup>2-4</sup>: The incident neutron beam is polarized using a polarizing supermirror and the polarization of the scattered beam is analyzed using a Heusler analyzer. Standard XYZ-Helmholtz coils guide the neutron spin polarization on the sample. The experimental setup further includes, on the incoming neutron beam, a Mezei flipper for flipping the neutron spin direction and a pyrolytic graphite filter for eliminating higher harmonics. For the polarized diffraction measurements, the incident and final neutron wave vectors are set to  $2.57 \text{ \AA}^{-1}$ . Samples were attached to the cold head of a 4 K-closed-cycle refrigerator and aligned in the  $[010]/[001]$  scattering plane, so that transferred wave vectors  $\mathbf{Q}$  of the form  $(0, K, L)$  are accessible. It is important to notice that, at variance with studies carried with twinned samples, the  $[100]$  and  $[010]$  directions are not equivalent anymore in the case of the present study on detwinned samples.

### B. Polarized neutron measurements and data analysis

The magnetic signal we are looking for is induced by a  $\mathbf{Q} = 0$  AF order, implying that the magnetic scattered intensity is superimposed onto the nuclear scattering on Bragg reflections. The magnetic intensity is typically four orders of magnitude weaker than the strongest nuclear Bragg reflections. Therefore, polarized neutron technique is essential to disentangle nuclear and magnetic contributions on Bragg reflections. Owing to the weakness of the magnetic intensity, the success of this measurement relies on the quality of polarization of the neutron beam, given by the flipping ratio ( $R_0$ ). To this end, the scattered intensity on a selected Bragg reflection is systematically measured in the spin-flip (SF) and non-spin-flip (NSF) channels, with three orthogonal neutron spin polarizations: Hx, Hy, and Hz. For Hx and Hy, the neutron spin polarization is respectively parallel and perpendicular to  $\mathbf{Q}$  in the scattering plane. For Hz, the neutron spin polarization is perpendicular to the scattering plane. In the rest of the paper, the indices SF, NSF, and  $\alpha = x, y, z$  indicate to which channel and to what kind of direction of the polarization the measurements correspond.

The magnetic intensity  $I_{\text{mag}}$  and the inverse flipping ratio  $R_\alpha^{-1}(T)$  are given by the following equation:

$$R_\alpha^{-1}(T) = \frac{I_{\text{SF},\alpha}}{I_{\text{NSF},\alpha}} = \frac{I_{\text{mag},\alpha}}{I_{\text{NSF},\alpha}} + R_{0,\alpha}^{-1}(T), \quad (1)$$

where  $I$  stands for the Bragg intensity and  $R_{0,\alpha}^{-1}(T)$  is the inverse flipping ratio in the absence of any magnetic signal.

The study of the magnetic signal is usually performed on Bragg reflections  $(0, 1, L)$  and  $(1, 0, L)$  with integer  $L$  values. For twinned samples,  $(0, 1, L)$  and  $(1, 0, L)$ , nuclear Bragg reflections are equivalent. At variance, using a detwinned sample, the nuclear scattering at  $(0, 1, L)$  is significantly weaker than at  $(1, 0, L)$ , since the nuclear response associated with  $\text{CuO}$  chains is absent. In the SF channel, the polarization leakage from the NSF channel is therefore substantially reduced for  $(0, 1, L)$ , allowing a better detection of the magnetic scattering.

According to theory,  $R_{0,\alpha}^{-1}$  should not depend on  $\mathbf{Q}$ , neutron polarization, and temperature. In practice, that is not the case due the imperfect experimental setup and a shift of the sample position within the guide field when changing temperature. Thus, for each Bragg reflection  $(0, 1, L)$  and for a given polarization  $\alpha$ , one calibrates the magnitude of  $R_{0,\alpha}^{-1}$  at high temperature where the magnetic signal is absent. The temperature dependence of  $R_{0,\alpha}^{-1}$  is measured at the larger wave vector  $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$  or  $(0, 2, 1)$ , where the magnetic scattering is vanishingly small.

In the SF channel, the scattered intensity is obviously dominated by this polarization leakage at all temperatures. Nevertheless, one may also need to pay attention for the background on top of which the Bragg scattering develops. Indeed, the temperature dependence of this background can blur the extraction of the temperature dependence of the magnetic intensity. For each studied Bragg reflection  $(0, 1, L)$ , a systematic measurement of the background is therefore performed at  $(0, 0.9, L)$  away from the Bragg scattering in both the SF and the NSF channels and subtracted from the scattered intensity measured at the Bragg reflection. This background subtraction was not carried out in previous studies<sup>2,3</sup>: It actually corresponds to a refinement of the method used to extract the magnetic signal. It allows a better determination of the temperature dependence of the magnetic signal, especially when this signal is weaker than in the previous studies: This is precisely the case in the present study.

Once the magnetic intensity is determined, it can be calibrated in absolute units (mb) by comparison with the intensity of the  $(0, 0, 4)$  nuclear Bragg reflection (7 b): This intensity is indeed hardly dependent on the oxygen content and provides a good reference for calibration. This calibration procedure is the same as the one used in previous studies.<sup>2,3</sup>

## III. EXPERIMENTAL RESULTS

### A. $\mathbf{Q} = 0$ AF order at low hole doping

To begin with, let us consider the hole-doping effect on the stability of the 3D  $\mathbf{Q} = 0$  AF order. Previous studies established that  $T_{\text{mag}}$  and the value of the order magnetic moment at low temperature grew continuously in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , when reducing the oxygen content from  $x = 0.75$  down to  $x = 0.5$ .<sup>2</sup> In Y65 ( $T_c = 54$  K), the hole doping is  $p \sim 0.09$  ( $> p_{\text{MI}}$ ) and  $T_{\text{mag}}$  is close to room temperature.<sup>2</sup> The study of our Y645 sample allows us to track the evolution of the magnetic signal at lower oxygen content ( $x = 0.45$ ) and slightly lower hole doping ( $p = 0.08$ ).

Figure 3 shows  $R_x^{-1}(T)$  at the Bragg reflections  $(0, 2, 0)$ ,  $(0, 1, 0)$ , and  $(0, 1, 1)$ . At  $(0, 2, 0)$ ,  $R_x^{-1}(T)$  exhibits an almost linear decrease on cooling down. This allows us to set the

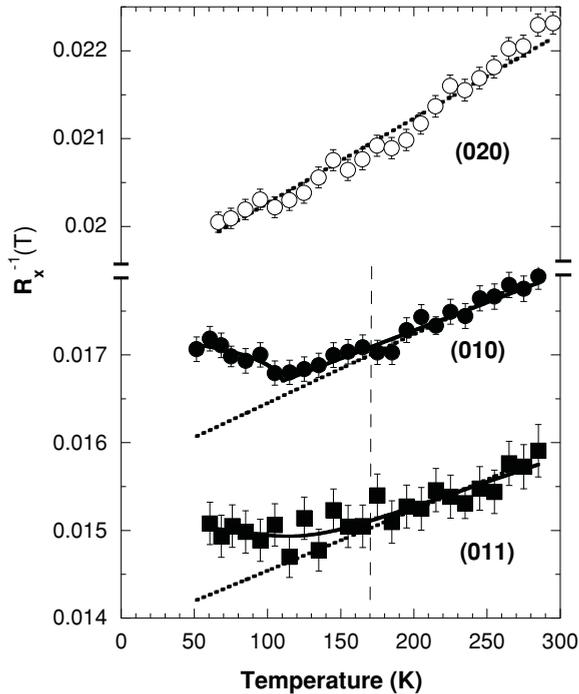


FIG. 3.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$ . Temperature dependence of  $R_x^{-1}$  at different Bragg reflections. Solid lines are guides for the eye. The dotted lines indicate  $R_{0,x}^{-1} \propto (1 + A \times T)$  with  $A = 0.0005 \text{ K}^{-1}$ .

$T$  dependence of the reference inverse flipping ratio:  $R_{0,x}^{-1} \propto (1 + A \times T)$  with  $A = 5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . At variance, at  $(0,1,0)$  and  $(0,1,1)$ ,  $R_x^{-1}(T)$  increases smoothly on top of  $R_{0,x}^{-1}(T)$  below  $T_{\text{mag}} \simeq 170 \text{ K} \pm 30 \text{ K}$ . According to Eq. (1), this indicates the gradual appearance of the magnetic intensity below  $T_{\text{mag}}$ . Figure 3 highlights two important features. For a small reduction of the hole doping,  $T_{\text{mag}}$  steeply drops from 300 K ( $p > p_{\text{MI}}$ ) down to  $170 \pm 30 \text{ K}$  ( $p < p_{\text{MI}}$ ). Meanwhile, the magnetic intensity at  $(0,1,0)$  and  $(0,1,1)$  decreases from  $9 \pm 1.8$  and  $2.9 \pm 0.3 \text{ mb}$  in Y65<sup>2</sup> down to  $1.7 \pm 0.2$  and  $0.3 \pm 0.2 \text{ mb}$  here in Y645. Furthermore, the  $T$  dependence of the magnetic intensity suggests that  $T_{\text{mag}}$  should be viewed as an onset temperature rather than a net transition temperature. Our data therefore demonstrate that the 3D  $\mathbf{Q} = 0$  AF order exhibits a sudden decrease in strongly underdoped Y645, that is, slightly below  $p_{\text{MI}}$ , and vanishes at lower doping on approaching the insulating state.

It is generally believed that  $T^*$  grows continuously when decreasing the hole doping and should be much larger than room temperature upon approaching the Mott AF phase. In this case, our study shows that  $T_{\text{mag}}$  does not seem to match  $T^*$  anymore at low doping. However, the exact doping behavior of  $T^*$  at such low doping might have been overlooked. It is indeed worth pointing out that the  $T^*$  determination in strongly underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  is not very accurate neither in NMR Knight shift<sup>11</sup> nor with resistivity measurements.<sup>9</sup> In Ref. 9, samples with the nominal oxygen content  $x = 0.45$  exhibit much higher  $T_c$  than our Y645, suggesting that their hole doping could be  $p \sim 0.1$  rather than  $p = 0.08$ . Furthermore, measurements above room temperature are almost impossible owing to the onset of oxygen mobility in the samples. For resistivity measurements carried out on strongly underdoped

samples,<sup>37</sup> the detection of an anomaly around our value of  $T_{\text{mag}}$  could be hidden by the upturn of the resistivity at low temperature which characterizes these samples. Therefore, what we found here for  $T_{\text{mag}}$  might be the actual doping behavior for  $T^*$ .

For a doping level of  $p = 0.085$ , the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order develops at a low temperature in the monolayer system  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $T_{\text{mag}} = 120 \text{ K}$ ),<sup>20</sup> while in bilayer system  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  the order develops slowly  $T_{\text{mag}} \sim 170 \text{ K}$  and is further enhanced below  $\sim 120 \text{ K}$  (Fig. 3). In the former system, the order is 2D and at short range. In the later system, the magnetic neutron-scattering intensity is still observed on Bragg reflections, suggesting that 3D correlations survive. Attempts to detect a 2D magnetic intensity at  $\mathbf{Q} = (0,1,L)$  with noninteger  $L$  values do not reveal any signal. In  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , the body-centered crystal structure, the intrinsic disorder due to Sr/La substitution, and an antiparallel stacking of charge stripes along the  $c$  axis could contribute to the reduction of the  $\mathbf{Q} = 0$  AF correlations along the  $c$  axis.

### B. Dilution of the $\mathbf{Q} = 0$ AF order through substitution of quantum impurities

We study in this section the effect of nonmagnetic Zn impurities on the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order for a doping level above  $p_{\text{MI}}$ . While  $T_c$  is strongly reduced by nonmagnetic impurity, neither hole doping nor  $T^*$  are modified. However, spin correlations are known to be enhanced locally around Zn impurities, according to local probe measurements.<sup>38,39</sup> The local spin correlations are expected to compete with the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order.

As in Y66 (Ref. 3), the  $T$  dependence of the reference inverse flipping ratio,  $R_{0,x}^{-1}(T)$ , is measured on the Bragg reflection  $(0,2,1)$ . Figure 4(a) shows that  $R_{0,x}^{-1}(T)$  is actually a constant for that particular experiment. Furthermore,  $R_x^{-1}(T)$  is also temperature independent at  $\mathbf{Q} = (0,0,2)$ . This is a characteristic feature of the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order, which does not yield any magnetic scattering on Bragg reflections  $(0,0,L)$  with integer  $L$  values.<sup>2,20</sup> At variance,  $R_{0,x}^{-1}(T)$  starts growing below  $T_{\text{mag}} = 250 \pm 20 \text{ K}$  at  $\mathbf{Q} = (0,1,1)$  [Fig. 4(a)] and  $(0,1,0)$  [Fig. 4(b)]. At  $(0,1,0)$ , one can check that the polarization sum rule  $R_x^{-1} = R_y^{-1} + R_z^{-1}$  (valid for a magnetic signal only in absence of any chirality) is fulfilled within error bars: this demonstrates of the magnetic nature of the signal that develops below  $T_{\text{mag}}$ .

In Y66-Zn, we observe a magnetic signal reminiscent of the one reported in pure Y66 (Refs. 2 and 3). It displays the same kind of structure factor, characterized by the appearance of a magnetic response on  $(0,1,L)$  Bragg reflections and the absence of a magnetic response at on Bragg reflections  $(0,0,L)$ . The polarization analysis of the data is consistent with magnetic moments oriented at  $\sim 45^\circ$  with respect to the  $c$  axis, in agreement with similar analysis in the Zn free compound.<sup>2,3</sup> The temperature dependence can be described using the a power law  $(1 - T/T_{\text{mag}})^{2\beta}$  (with  $\beta = 0.185 \pm 0.06$ ) as reported for pure Y66 (Fig. 5). Finally, the magnetic order sets in at almost the same temperature  $T_{\text{mag}}$  as in pure Y66 (Refs. 2 and 3). This is in agreement with Knight NMR measurements, which demonstrated that the onset PG temperature  $T^*$  was not affected by substitution of nonmagnetic Zn impurities.<sup>40</sup>

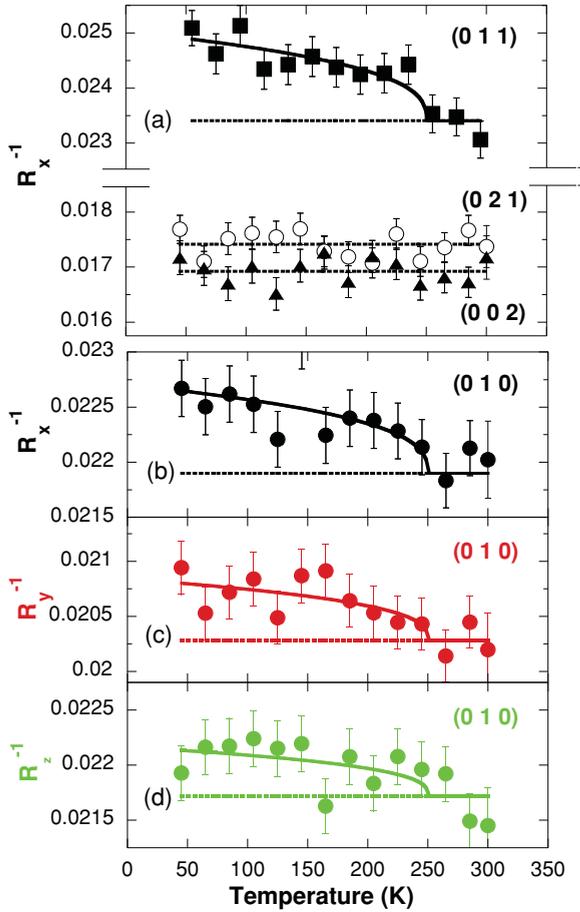


FIG. 4. (Color online)  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})_3\text{O}_{6.6}$ . (a) Temperature dependence of  $R_x^{-1}$  at different Bragg reflections. The dotted lines indicate  $R_{0,x}^{-1}(T)$  which is a constant for that set of measurements. (b)–(d) Temperature dependence of  $R_\alpha^{-1}$  at  $(0,1,0)$  for different polarizations: (b) Hx (black), (c) Hy (red), (d) Hz (green). The solid lines indicate the appearance of the magnetic signal at  $T_{\text{mag}} \sim 250$  K characterized by the temperature dependence  $\propto (1 - T/T_{\text{mag}})^{2\beta}$  with  $\beta = 0.18$ .<sup>3</sup> For measurements on the Bragg reflections  $(0,2,1)$  and  $(0,0,2)$ , the background is measured at  $\mathbf{Q} = (0,2 \pm 0.1, 1)$  and  $(0,0,2 \pm 0.2)$ , respectively.

Nevertheless, dilute quantum impurities induce a net perturbation of the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order, which becomes apparent after a more quantitative comparison of data in Y66 (Ref. 3) and Y66-Zn (Fig. 5). The magnetic intensities at low temperature on the  $(0,1,0)$  and  $(0,1,1)$  Bragg reflections are  $5.4 \pm 0.4$  and  $1.4 \pm 0.2$  mb, respectively in pure Y66. They drop down to  $2 \pm 0.5$  and  $0.9 \pm 0.2$  mb under Zn substitution. Since the neutron-scattering measurement is a bulk measurement, the reduction of the magnetic intensity can be accounted for by a reduction of the sample fraction occupied by the magnetic order. In a dilution model, also called “Swiss cheese model,”<sup>41</sup> the magnetic order within  $\text{CuO}_2$  planes is preserved far from Zn impurities: Figure 6 gives an illustration of the inhomogeneous magnetic distribution induced by the development of protected clusters around local defects. Far from Zn impurities, the ordering temperature and the magnitude of the order moment remain those of the pure system: They are exclusively controlled by the hole doping, which is not modified by Zn

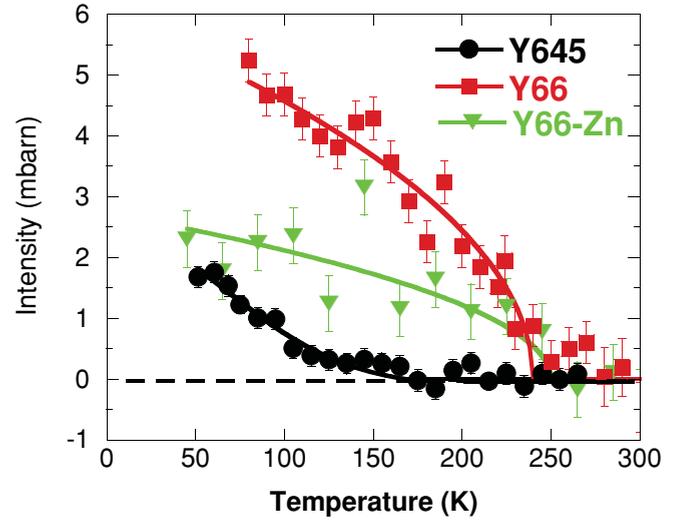


FIG. 5. (Color online) Temperature dependence of the magnetic intensity  $I_{\text{mag}}$  at  $\mathbf{Q} = (0,1,0)$  [or  $(1,0,0)$  for twinned samples]:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$  (black, Y645,  $T_{\text{mag}} \sim 170$  K),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  [red, Y66,  $T_{\text{mag}} \sim 235$  K (Ref. 3)],  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})_3\text{O}_{6.6}$  (black, Y645,  $T_{\text{mag}} \sim 250$  K).

substitution. At variance, the magnetic order locally vanishes close to Zn impurities. Considering, on the one hand, an overall reduction of the magnetic intensity by a factor of  $0.5 \pm 0.2$  and, on the other hand, that the magnetic intensity in neutron diffraction measurements is proportional to the square of the ordered magnetic moment ( $M$ ), one can estimate that the magnetic order is present in  $70 \pm 10\%$  of the  $\text{CuO}_2$  plaquettes. In a dilution model, the magnetic moment reads

$$M(z) = M(0)(1 - \gamma z), \quad (2)$$

with  $z$  the number of impurities per Cu in  $\text{CuO}_2$  planes: in  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_3\text{O}_{6+x}$ ,  $z = \frac{3}{2}y$ , that is, 3% in our case.  $\gamma$  stands for the efficiency coefficient which defines the spatial extension of the disorder introduced around a given impurity. We obtain a value  $\gamma = 10 \pm 3$ , implying that a Zn induced disorder spreads up to the third-nearest Cu neighbors around the impurity site (Fig. 6), in perfect agreement with previous estimation from NMR<sup>38,39</sup> and inelastic neutron scattering.<sup>33</sup>

## IV. DISCUSSION

### A. Hole-doping-induced decay of the magnetic order versus dilution effect

Figure 5 reports the temperature dependence of the magnetic intensity at  $(0,1,0)$  calibrated in absolute units in pure Y66, Y66-Zn, and Y645: It summarizes our main observations. In Y66-Zn,  $T_{\text{mag}}$  is not affected by Zn substitution and remains close to the value reported in pure Y66. The net reduction of the low-temperature ordered magnetic moment can be ascribed to a reduction of effective sample fraction occupied by the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order owing to the local destruction of  $\mathbf{Q} = 0$  AF correlation in the vicinity of quantum impurities. In this Swiss cheese scenario,  $T_{\text{mag}}$  and the ordered magnetic moments are preserved far from Zn impurity, being essentially controlled by the hole-doping level which is not modified by Zn substitution. In Y645, the low-temperature order moment is of

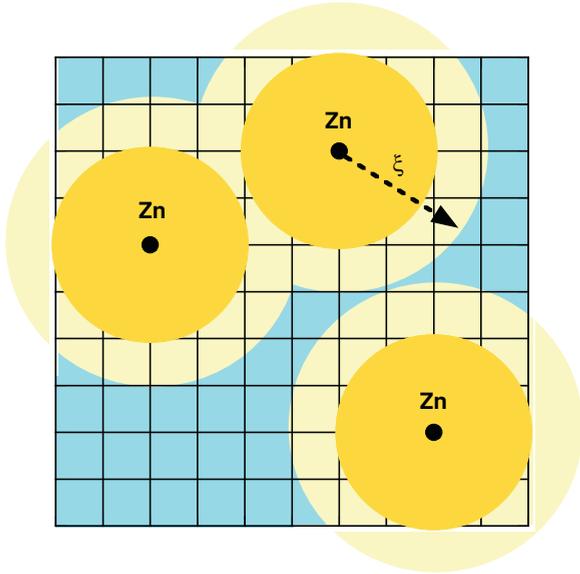


FIG. 6. (Color online) Array of  $10 \times 10$   $\text{CuO}_2$  plaquettes. The grid indicates the plaquettes where the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order should still be present. The black dots stand for the Zn impurities (3% per Cu in  $\text{CuO}_2$  planes) which are surrounded by an area where the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order is supposed to vanish (large orange circles). In addition, quasi-1D incommensurate spin fluctuations are restored at low energy around Zn impurities: Their characteristic correlation length  $\xi$  is about  $2.9 a$  (Ref. 33). The yellow circles around impurities suggest a possible overlap between static  $\mathbf{Q} = 0$  AF correlations and dynamical incommensurate spin correlations.

the same magnitude as in Y66-Zn, but  $T_{\text{mag}}$  is strongly reduced.  $I_{\text{mag}}(T)$  does not follow the power law  $(1 - T/T_{\text{mag}})^{2\beta}$  (with  $\beta = 0.185 \pm 0.06$ ), as observed at larger doping in Y66 (Ref. 3) (Fig. 5).  $I_{\text{mag}}$  increases more gradually on cooling down (Fig. 5). This suggests that there could be a distribution of ordering temperatures or that the  $\mathbf{Q} = 0$  AF correlation length still increases below  $T_{\text{mag}}$ . In general, for magnetic systems, the low-temperature magnetic moment  $M(\propto \sqrt{I_{\text{mag}}}$  in neutron diffraction)<sup>42</sup> and the ordering temperature are expected to be proportional. From Y65 to Y645, only  $\sim 20\%$  of the magnetic intensity remains at low temperature, corresponding to a reduction of the low-temperature ordered moment by a factor of  $\sim 2.3$ . A scaling relationship  $M \propto T_{\text{mag}}$  implies a similar decrease of  $T_{\text{mag}}$  from 300 K (Y65) down to 130 K (Y645). This value is consistent with the observed  $T_{\text{mag}} \simeq 170 \pm 30$  K in Y645. One can therefore conclude that the reduction of both  $T_{\text{mag}}$  and the low-temperature ordered moment can be ascribed to a uniform weakening of the 3D  $\mathbf{Q} = 0$  AF order below  $p_{\text{MI}} = 0.085$ .

### B. Competition with electronic liquid crystal phases

In strongly underdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $p = 0.085$ ), a 2D short-range  $\mathbf{Q} = 0$  AF order develops below  $T_{\text{mag}} \sim 120$  K (Ref. 20). In addition, the evolution in the same temperature range of the incommensurate (IC) spin fluctuations around the planar AF wave vector  $\mathbf{Q}_{\text{AF}} = (0.5, 0.5)$  is of particular interest. In twinned  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , these fluctuations can be observed at planar wave vectors  $\mathbf{Q}_{\text{IC}} = \mathbf{Q}_{\text{AF}} \pm (\delta, 0) = \mathbf{Q}_{\text{AF}} \pm (0, \delta)$ . They are usually interpreted as the fingerprint

of fluctuation stripes. Surprisingly, the intensity of these IC fluctuations displays an upturn below  $T_{\text{mag}}$  and the IC parameter  $\delta$  starts increasing below  $T_{\text{mag}}$  like an order parameter. This study suggests that the vicinity of a spin and/or charge density wave state is the main cause of the limitation of  $\mathbf{Q} = 0$  AF correlations.

Following this study, we can try to interpret the evolution of the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order in Y645 in the light of the spin correlations around  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}$  present in this material and measured on the same sample.<sup>30</sup> In Y645, the low-energy spin fluctuation spectrum is characterized by IC spin fluctuations that spontaneously develop a net a-b anisotropy below  $T_{\text{ELC}} \sim 150$  K at the planar wave vector  $\mathbf{Q}_{\text{IC}} = \mathbf{Q}_{\text{AF}} \pm (\delta, 0)$  ( $\delta = 0.045$ ). At low temperature, these fluctuations freeze gradually, yielding a quasielastic magnetic signal. At the time scale of neutron-scattering experiment, a quasi-1D short-range spin density (SDW) order is detected below  $T_{\text{SDW}} \sim 30$  K, but magnetic correlations become really static below a few kelvin according to  $\mu\text{SR}$  measurements.<sup>30</sup>  $T_{\text{ELC}}$  is interpreted as the fingerprint of a nematic ELC phase, where the  $C_4$  rotational symmetry is spontaneously broken owing to strong electronic correlations.<sup>35</sup> At low temperature, the lattice translation is further broken in the SDW phase, that can be viewed as a (glassy) smectic ELC phase. The complete study of spin correlations in strongly underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  from  $x = 0.3$  to 0.45 (Ref. 34), reveals a continuous decrease of  $T_{\text{ELC}}$  and  $T_{\text{SDW}}$  when increasing hole doping (Fig. 7). The SDW phase should vanish when approaching the MI critical doping  $p_{\text{MI}} \sim 0.085$ , which seems to be the quantum critical point associated with the SDW state. Further evidence for

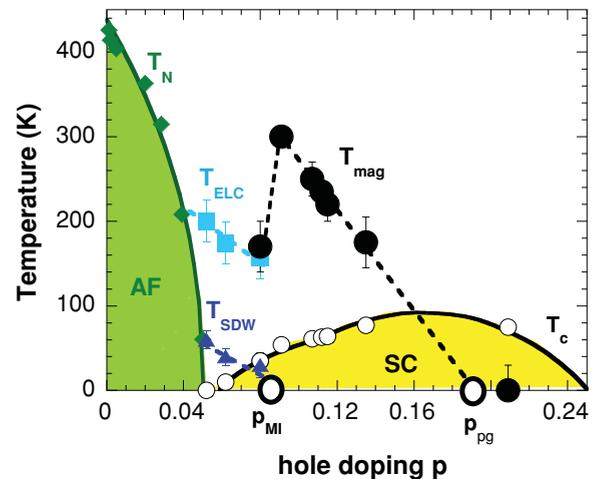


FIG. 7. (Color online)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Magnetic phase diagram as a function of hole doping ( $p$ ) (see Fig. 1). At low doping, when the system exhibits an insulating-like behavior at very low temperature, a nematic electronic liquid state shows up below  $T_{\text{ELC}}$  (light blue squares) and transforms into the spin density wave (SDW) state below  $T_{\text{SDW}}$  (dark blue triangles) (Ref. 34). In the metallic state, the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order appears below  $T_{\text{mag}}$  (black circles) (Refs. 2 and 3). Dashed lines are linear extrapolations for  $T_{\text{mag}}$  and  $T_{\text{SDW}}$ . The SDW may vanish around critical doping  $p_{\text{MI}} \sim 0.085$ . The  $\mathbf{Q} = 0$  AF disappears at larger hole doping close to  $p_{\text{pg}} \sim 0.19$ , which is also the end point of the PG phase according to thermodynamic measurements (Ref. 8). The figure further shows that  $T_{\text{mag}}$  steeply decreases below  $p_{\text{MI}}$ .

quantum criticality is derived from the scaling properties of the dynamical spin correlations of Y645 (Ref. 43). In line with this scenario, the scattering function at  $T = 0$  exhibits a spin gap for  $p > p_{\text{MI}}$ ,<sup>31</sup> but a dilute concentration of nonmagnetic Zn impurities locally restores the SDW in Y66-Zn (Ref. 33).

Figure 7 shows the evolution of the different temperatures  $T_{\text{mag}}$ ,  $T_{\text{ELC}}$ , and  $T_{\text{SDW}}$  as a function of hole doping for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . When decreasing the hole doping in pure  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ,  $T_{\text{mag}}$  decreases steeply across  $p_{\text{MI}}$ . This indicates that the  $\mathbf{Q} = 0$  order becomes destabilized by the ELC phase below  $p_{\text{MI}}$ . In Y645 ( $p < p_{\text{MI}}$ ), the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order and the nematic ELC phase develop in the same temperature range:  $T_{\text{mag}} \simeq 170$  K and  $T_{\text{ELC}} \sim 150$  K. The appearance of static  $\mathbf{Q} = 0$  AF correlation and the changes in IC spin fluctuations almost at the same temperature in both  $\text{YBa}_2\text{CuO}_{6+x}$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  around  $p \sim 0.08$  suggests the existence of a generic interplay between the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order and the electronic instability generating the incommensurate spin correlations: It is conceivable that both phases coexist at low doping. In Y66 ( $p > p_{\text{MI}}$ ), the 3D  $\mathbf{Q} = 0$  AF order is fully developed, but the ELC instability is still latent. As a result, a phase separation takes place in Y66-Zn when introducing local defects in  $\text{CuO}_2$  planes: The  $\mathbf{Q} = 0$  AF order primarily vanishes around defects, while the SDW immediately nucleates around the Zn impurities (Fig. 6). Far from Zn impurities, the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order remains essentially the same as in the Zn-free system. Its ordering temperature and ordered magnetic moments are likely to be controlled by the hole doping which remains unchanged under Zn substitution.

At this stage, it is too early to give a definitive picture of the mixed phase that could develop below  $p_{\text{MI}}$ . Indeed, there is no clear consensus either about the origin of the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order, or about the origin of the quasi-1D IC-SDW phase. Up to now, the only model that could account for the  $\mathbf{Q} = 0$  AF state is the CC model<sup>13</sup> with orbital-like magnetic moment expected primarily along the  $c$  axis.<sup>18</sup> Concerning the SDW instability, one can notice that the evolutions of the incommensurate parameter  $\delta$  as a function of hole doping are different in the monolayer system  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  and the bilayer system  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Ref. 34). Such a difference is

not expected within a stripe model, but could be accounted for by the spiral-SDW model proposed by O. P. Sushkov.<sup>44</sup> The orbital-like magnetic moments of a CC phase and the Cu spins of planar spiral-SDW phase could mix owing to the spin-orbit coupling introduced in Ref. 15. As a result, Cu spins and orbital-like moments could be further tilted. In this scenario, a tilted spiral-SDW state would be expected. In addition, one cannot exclude a spatial modulation of the order parameter of the CC phase. This scenario is still highly speculative and further theoretical and experimental works are needed to get a better understanding of such a mixed phase.

## V. CONCLUSION

We report a polarized neutron diffraction study of the evolution of the 3D  $\mathbf{Q} = 0$  AF order in strongly underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$  and underdoped  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02})_3\text{O}_{6+x}$ . Our data indicate a dilution of the 3D  $\mathbf{Q} = 0$  AF through Zn substitution, whereas, the  $\mathbf{Q} = 0$  AF order undergoes a steep drop down when lowering the hole doping below a critical hole-doping level  $p_{\text{MI}} = 0.085$ . Both phenomena suggest a competition with (nematic and smectic) ELC phases, previously observed in the same samples in inelastic and quasielastic neutron-scattering measurements. While polarized neutron diffraction has highlighted the appearance of staggered magnetic moments in  $\text{CuO}_2$  plaquettes, recent STM measurement in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Ref. 45) suggest that the electronic nematicity could also find its origin within the  $\text{CuO}_2$  plaquettes. Combining all the information should lead condensed-matter physicists to reconsider the roles of copper and oxygen in the physics of cuprates and the way an effective single-band model should be derived from the three-band Hubbard model to account for the low-energy charge and spin properties in these materials.

## ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank Benoît Fauqué, Bernhard Keimer, and Chandra Varma for discussions on various aspects related to this work.

\*philippe.bourges@cea.fr

<sup>1</sup>M. R. Norman, D. Pines, and C. Kallin, *Adv. Phys.* **54**, 715 (2005).

<sup>2</sup>B. Fauqué, Y. Sidis, V. Hinkov, S. Pailhès, C. T. Lin, X. Chaud, and P. Bourges, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 197001 (2006).

<sup>3</sup>H. A. Mook, Y. Sidis, B. Fauqué, V. Balédent, and P. Bourges, *Phys. Rev. B* **78**, 020506 (2008).

<sup>4</sup>Y. Li, V. Balédent, N. Barisic, Y. Cho, B. Fauqué, Y. Sidis, G. Yu, X. Zhao, P. Bourges, and M. Greven, *Nature (London)* **455**, 372 (2008).

<sup>5</sup>H. Casalta, H. Alloul, and J. F. Marucco, *Physica C* **204**, 331 (1993).

<sup>6</sup>F. Coneri, S. Sanna, K. Zheng, J. Lord, and R. De Renzi, *Phys. Rev. B* **81**, 104507 (2010).

<sup>7</sup>R. Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **73**, 180505 (2006).

<sup>8</sup>J. L. Tallon and J. W. Loram, *Physica C* **349**, 53 (2001).

<sup>9</sup>T. Ito, K. Takenaka, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3995 (1993).

<sup>10</sup>H. Alloul, F. Rullier-Albenque, B. Vignolle, D. Colson, and A. Forget, *Europhys. Lett.* **91**, 37005 (2010).

<sup>11</sup>H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1700 (1989).

<sup>12</sup>B. Leridon, P. Monod, and D. Colson, *Europhys. Lett.* **87**, 17011 (2009).

<sup>13</sup>C. M. Varma, *Phys. Rev. B* **55**, 14554 (1997); *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3538 (1999); *Phys. Rev. B* **73**, 155113 (2006).

<sup>14</sup>M. S. Grønsløth, T. B. Nilssen, E. K. Dahl, E. B. Stiansen, C. M. Varma, and A. Sudbo, *Phys. Rev. B* **79**, 094506 (2009).

<sup>15</sup>V. Aji and C. M. Varma, *Phys. Rev. B* **75**, 224511 (2007).

<sup>16</sup>J. Xia, Elizabeth Schemm, G. Deutscher, S. A. Kivelson, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, W. Siemons, G. Koster, M. M. Fejer, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 127002 (2008).

<sup>17</sup>C. Weber, A. Lauchli, F. Mila, and T. Giamarchi, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017005 (2009).

- <sup>18</sup>Yan He and C. M. Varma, e-print [arXiv:1008.3182](https://arxiv.org/abs/1008.3182) (accepted in Phys. Rev. Lett.); C. M. Varma, *Nature (London)* **468**, 184 (2010).
- <sup>19</sup>Y. Li, V. Balédent, G. Yu, N. Barisić, K. Hradil, R. A. Mole, Y. Sidis, P. Steffens, X. Zhao, P. Bourges, and M. Greven, *Nature (London)* **468**, 283 (2010).
- <sup>20</sup>V. Balédent, B. Fauqué, Y. Sidis, N. B. Christensen, S. Pailhès, K. Conder, E. Pomjakushina, J. Mesot, and P. Bourges, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027004 (2010).
- <sup>21</sup>J. M. Tranquada, in *Treatise of High Temperature Superconductivity* edited by J. R. Schrieffer and J. S. Brooks (Springer, Berlin, 2007).
- <sup>22</sup>S. A. Kivelson, I. P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganessian, J. M. Tranquada, A. Kapitulnik, and C. Howald, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1201 (2003).
- <sup>23</sup>P. Chudzinski, M. Gabay, and T. Giamarchi, *Phys. Rev. B* **78**, 075124 (2008).
- <sup>24</sup>S. Nishimoto, E. Jeckelmann, and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **79**, 205115 (2009).
- <sup>25</sup>X. F. Sun, Kouji Segawa, and Yoichi Ando, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107001 (2004).
- <sup>26</sup>S. E. Sebastian, N. Harrison, M. M. Altarawneh, C. H. Mielke, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and G. G. Lonzarich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 6175 (2010).
- <sup>27</sup>D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, B. Vignolle, M. Sutherland, B. J. Ramshaw, J. Levallois, R. Daou, F. Laliberté, O. Cyr-Choinière, J. Chang, Y. J. Jo, L. Balicas, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, C. Proust, and L. Taillefer, *Phys. Rev. B* **83**, 054506 (2011).
- <sup>28</sup>J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burlet, J. Bossy, J. Y. Henry, and G. Lappertot, *Physica B* **108-181**, 383 (1992).
- <sup>29</sup>S. Li, Zahra Yamani, H. J. Kang, K. Segawa, Y. Ando, X. Yao, H. A. Mook, and P. Dai, *Phys. Rev. B* **77**, 014523 (2008), and references therein.
- <sup>30</sup>V. Hinkov, D. Haug, B. Fauqué, P. Bourges, Y. Sidis, A. Ivanov, C. Bernhard, C. T. Lin, and B. Keimer, *Science* **319**, 597 (2008).
- <sup>31</sup>V. Hinkov, P. Bourges, S. Pailhès, Y. Sidis, A. Ivanov, C. D. Frost, T. G. Perring, C. T. Lin, D. P. Chen, and B. Keimer, *Nat. Phys.* **3**, 780 (2007).
- <sup>32</sup>D. Haug, V. Hinkov, A. Suchaneck, D. S. Inosov, N. B. Christensen, Ch. Niedermayer, P. Bourges, Y. Sidis, J. T. Park, A. Ivanov, C. T. Lin, J. Mesot, and B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 017001 (2009).
- <sup>33</sup>A. Suchaneck, V. Hinkov, D. Haug, L. Schulz, C. Bernhard, A. Ivanov, K. Hradil, C. T. Lin, P. Bourges, B. Keimer, and Y. Sidis, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 037207 (2010).
- <sup>34</sup>D. Haug, V. Hinkov, Y. Sidis, P. Bourges, N. B. Christensen, A. Ivanov, T. Keller, C. T. Lin, and B. Keimer, *New J. Phys.* **12**, 105006 (2010).
- <sup>35</sup>E. Fradkin, e-print [arXiv:1004.1104](https://arxiv.org/abs/1004.1104) (to be published).
- <sup>36</sup>H. F. Fong, P. Bourges, Y. Sidis, L. P. Regnault, J. Bossy, A. Ivanov, D. L. Milius, I. A. Aksay, and B. Keimer, *Phys. Rev. B* **61**, 14773 (2000).
- <sup>37</sup>Y. Ando, S. Komiya, K. Segawa, S. Ono, and Y. Kurita, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 267001 (2004).
- <sup>38</sup>A. V. Mahajan, H. Alloul, G. Collin, and J. F. Marucco, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3100 (1994).
- <sup>39</sup>S. Ouazi, J. Bobroff, H. Alloul, M. Le Tacon, N. Blanchard, G. Collin, M. H. Julien, M. Horvatic, and C. Berthier, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 127005 (2006).
- <sup>40</sup>H. Alloul, P. Mendels, H. Casalta, J. F. Marucco, and J. Arabski, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3140 (1991).
- <sup>41</sup>H. Alloul, J. Bobroff, M. Gabay, and P. J. Hirschfeld, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 45 (2009).
- <sup>42</sup>G. L. Squires, *Thermal Neutron Scattering* (Cambridge University Press, Cambridge, 1978).
- <sup>43</sup>V. Hinkov *et al.* (unpublished).
- <sup>44</sup>O. P. Sushkov, *Phys. Rev. B* **79**, 174519 (2009).
- <sup>45</sup>M. J. Lawler, K. Fujita, J. Lee, A. R. Schmidt, Y. Kohsaka, C. K. Kim, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, J. P. Sethna, and E. A. Kim, *Nature (London)* **466**, 347 (2010).