HAL
open science

Point critique quantique de la phase pseudogap dans les cuprates supraconducteurs

Bastien Michon

To cite this version:

Bastien Michon. Point critique quantique de la phase pseudogap dans les cuprates supraconducteurs. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Grenoble Alpes; Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2017. Français. NNT : 2017GREAY031 . tel-01696340

HAL Id: tel-01696340

https://theses.hal.science/tel-01696340v1

Submitted on 30 Jan 2018

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

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

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

préparée dans le cadre d'une cotutelle entre la Communauté Université Grenoble Alpes et l'Université de Sherbrooke

Spécialité : **Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement**

Arrêté ministériel : le 6 janvier 2005 – 25 mai 2016

Présentée par

Bastien Michon

Thèse dirigée par **Pr. Thierry Klein** et **Christophe Marcenat**
codirigée par **Pr. Louis Taillefer**

préparée au sein des laboratoires **Institut Néel CNRS (Grenoble) et Département de Physique - Université de Sherbrooke (Sherbrooke, Canada)**

dans **les Écoles Doctorales de Physique de l'Université Grenoble Alpes et de l'Université de Sherbrooke**

Point critique quantique de la phase pseudogap dans les cuprates supraconducteurs

Thèse soutenue publiquement le **25 octobre 2017**
devant le jury composé de :

Dr. Marc-Henri Julien
Directeur de Recherche, LNCMI - CNRS (Grenoble), Président du jury
Pr. Andrew Huxley
Professeur des Universités, School of Physics and Astronomy (Edimbourg, Royaume-Uni), Rapporteur
Pr. Matthieu Le Tacon
Professeur des Universités, KIT (Karlsruhe, Allemagne), Rapporteur
Pr. Patrick Fournier
Professeur des Universités, Département de Physique - Université de Sherbrooke (Sherbrooke, Canada), Examinateur
Pr. Thierry Klein
Professeur des Universités, Institut Néel - CNRS (Grenoble), Directeur de thèse
Pr. Louis Taillefer
Professeur des Universités, Département de Physique - Université de Sherbrooke (Sherbrooke, Canada), Co-directeur de thèse

Résumé

Cette thèse expérimentale explore les propriétés du point critique de la phase pseudogap dans le diagramme de phase des cuprates supraconducteurs. Dans une première partie, j'expose un état de l'art sur les connaissances du diagramme de phases température-dopage (T-p) de ces systèmes. De récentes études montrent une chute importante de la densité de porteurs électroniques au voisinage du point critique, suggérant une reconstruction de la surface Fermi. Pour comprendre la nature exacte de la transition de phases liée à cette reconstruction, j'ai réalisé des mesures complémentaires de transport thermique et de chaleur spécifique sous champ magnétique intense sur les familles $La_{1.8-x}Sr_xEu_{0.2}CuO_4$ et $La_{1.6-x}Sr_xNd_{0.4}CuO_4$.

Dans une deuxième partie, après une introduction théorique sur la chaleur spécifique et le transport thermique, je détaille comment ces deux grandeurs ont été mesurées. En particulier, une technique originale de mesure de la chaleur spécifique a été mise au point pour combiner haute résolution et précision absolue en champ magnétique intense et basse température. Différents modèles thermiques et électroniques ont été développés pour comprendre et analyser les mesures, et ont permis d'optimiser les différents montages de chaleur spécifique selon les gammes de température.

Dans une troisième partie, je présente l'ensemble des résultats obtenus en transport thermique et chaleur spécifique. Le transport thermique confirme la chute de la densité de porteur dans l'état normal (sans supraconductivité) des cuprates déjà observée en transport électrique sous champ intense. Par ailleurs, j'ai montré que cette chute existe également au sein de la phase supraconductrice (à champ magnétique nul), soulevant le fait qu'elle n'est influencée ni par la présence de la supraconductivité ni par le champ magnétique. Dans l'état normal, la loi de Wiedemann-Franz est respectée prouvant le caractère métallique de la phase pseudogap.

La chaleur spécifique électronique montre un comportement non classique à proximité du point critique. Ce comportement anormal est caractérisé par une dépendance logarithmique en fonction de la température au dopage critique p* correspondant à la chute du nombre de porteurs. De plus, ces mesures suggèrent une divergence de la masse effective à p* en fonction du dopage. Ces deux observations sont la signature d'un point critique quantique localisé à T = 0K et p = p* dont l'origine est discutée dans la dernière partie. Les différentes classes d'universalités possibles sont discutées et une comparaison avec d'autres composés (fermions lourds, pnictures) possédant un point critique quantique est présentée.

Abstract

This experimental PhD thesis explores the properties of the pseudogap critical point in the phase diagram of superconducting cuprates. In a first part, I present a state of the art of these systems, in particular, their temperature-doping phase diagram. Recently, electrical transport shows a dramatic drop in the electronic carrier density near the pseudogap critical point, suggesting a Fermi surface reconstruction. To understand the phase transition related to this reconstruction, I performed high magnetic field measurements of thermal transport and specific heat on $La_{1.8-x}Sr_xEu_{0.2}CuO_4$ and $La_{1.6-x}Sr_xNd_{0.4}CuO_4$ cuprates.

In a second part, after a theoretical introduction on specific heat and thermal transport, I detail how these two quantities were measured. In particular, I developed an AC specific heat technique to combine high resolution and absolute accuracy in high magnetic field and low temperature. Several thermal and electronic models were developed to understand and analyze the measurements, and to optimize the set-ups according to the temperature range.

In a third part, I present the results obtained from thermal transport and specific heat measurements. Thermal transport confirms the drop in carrier density in the normal state (without superconductivity) of cuprates, already observed in high magnetic field electrical transport. Moreover, this drop also exists within the superconducting phase (in zero magnetic field), showing that it is neither influenced by superconductivity nor by magnetic field. In the normal state, the Wiedemann-Franz law is satisfied, proving the metallic behavior of the pseudogap phase.

Electronic specific heat shows a non-classical behavior in the vicinity of the critical point. This abnormal behavior is characterized by a logarithmic dependence as a function of temperature at the critical doping p* corresponding to the drop in the carrier density. Moreover, these measurements suggest a diverging effective mass at p* as a function of doping. These two observations are the signature of a quantum critical point located at T = 0K and p = p*, whose origin is discussed in the last part. I discuss the possible universality classes, and I compare with others compounds (heavy fermions, pnictides) which present a quantum critical point.

Remerciements

Je souhaite remercier avant tout ma mère (Sylvia Ramos Joao) pour son dévouement et son courage face à la rudesse de la vie qui ont été nécessaires pour nous élever seule avec mes sœurs. Sa force et son soutien ont été pour moi des bases solides et inébranlables qui m'ont permis de construire ma vie avec détermination.

Je tiens également à remercier ma compagne Alice Monnier qui est le mur porteur de ma vie et qui fût un soutien considérable pendant la thèse, notamment loin d'elle lors de mes séjours à Sherbrooke. Cette distance entre nous n'a pour autant pas terni notre amour qui je l'espère durera encore longtemps. De plus, son accord fût déterminant pour faire la co-tutelle.

Cette co-tutelle a été rendue possible grâce à mes trois encadrants Thierry Klein, Christophe Marcenat et Louis Taillefer, et je les remercie de m'avoir proposé cette précieuse opportunité. Sur le plan professionnel, j'ai beaucoup apprécié leur point de vu très complémentaire sur la Physique, provenant à la fois de leur parcours scientifique et de leur personnalité différents. Pour un problème donné, chacun apportait son expertise, ce qui rendait les débats captivants même en cas de désaccord. J'ai apprécié travailler avec eux, car il y avait une transmission de savoir faite avec passion. De plus, durant cette thèse, toutes mes remarques et questions semblaient être considérées et pouvaient être le fruit d'une discussion. Cela montrait une volonté de leur part à m'élever à leur niveau pour m'aider à forger mon esprit scientifique et de chercheur. D'un point de vu personnel, je les ai trouvé très humains et chaleureux car ce sont des personnes avec qui on peut plaisanter et discuter de tout, même de ses problèmes. C'était pour moi très enrichissant d'avoir été encadré par eux, et je souhaite donc les remercier en conséquence.

Cette thèse en co-tutelle m'a permis de faire la rencontre de nombreuses personnes et de m'enrichir considérablement sur le plan professionnel et personnel. En effet, j'ai été amené à travailler dans deux lieux et équipes de recherche différents. J'espère d'ailleurs n'oublier personne. Dans l'équipe de l'Institut Néel à Grenoble, je souhaite remercier personnellement Florence Lévy-Bertrand et Hervé Cercellier pour leurs conseils et discussions intéressantes. Je remercie plus particulièrement Florence qui me fit découvrir ce groupe lorsque j'étais en stages L3 et M1 avec elle. Je remercie également mes compagnons de bureau Hadrien Grasland, Olivier Dupré, Victor Doebele, Clément Girod, de couloir Pierre Gasner et du LNCMI Matthias Raba pour les bons moments passés avec eux. Je tiens à remercier plus particulièrement Clément Girod pour son aide qui a permis de finaliser les dernières mesures du projet de ma thèse. Je lui souhaite d'ailleurs bon courage pour la suite de sa thèse. Au LNCMI de Grenoble, je remercie Albin Demuer et David Lebœuf pour les campagnes de champ magnétique intense en leur sympathique compagnie. Je souhaite également remercier Jozef Kacmarcik, notre collaborateur slovaque, et Zuzana Medvecka pour l'aide importante apportée lors du développement de la sonde de chaleur spécifique (Jozef Kacmarcik), les moments passés avec eux et les petits cours de slovaque. Je remercie également Shimpei Ono, notre collaborateur japonais, pour les discussions intéressantes que j'ai eu avec lui. En général, je remercie toutes les autres personnes de l'équipe

et du laboratoire que j'ai pu fréquenter pendant ces trois années.

Je souhaite maintenant remercier les nombreuses personnes rencontrées à Sherbrooke lors de mes séjours. Tout d'abord Nicolas Doiron-Leyraud pour m'avoir appris beaucoup de choses sur les techniques de transport pendant les différentes campagnes de champ intense faites à travers le monde, mais aussi à Sherbrooke en m'aidant à me servir de la technique de transport thermique en cryostat à dilution. Je tiens à remercier Gaël Grissonnanche pour nos longues discussions passionnantes tant sur la Physique que sur d'autres sujets très variés, et également pour m'avoir hébergé chez lui quand je cherchais un appartement sur Sherbrooke. Je remercie Maude Lizaire et Adrien Gourgout pour m'avoir motivé à sortir quand j'étais en pleine rédaction (en allant notamment au "club piscine"), et également Maude Lizaire pour son amitié et Adrien Gourgout pour les discussions scientifiques captivantes et son esprit de camaraderie. Je tiens à remercier Arezoo Afshar et Amirreza Ataei pour leur amitié, de m'avoir initié à l'iranien et pour m'avoir appris tant de chose sur leur pays. J'aimerais remercier Sven Badoux, Clément Collignon, Annaëlle Legros, Simon Fortier et Marie-Eve Boulanger pour les très bons moments passés avec eux tant à Sherbrooke, qu'en campagnes de champ magnétique intense ou en conférences. J'ajoute aussi Francis Laliberté, Patrick Bourgeois-Hope et les autres membres de l'équipe que j'ai pu fréquenter, notamment Alexandre Ouellet pour m'avoir initié au patin à glace. Je remercie Simon Verret pour les discussions intéressantes et ses calculs de structure de bandes qui ont été très utiles pour mon étude sur les cuprates Eu-LSCO et Nd-LSCO, et Maxime Charlebois pour les bons moments passés en sa compagnie. En ce qui concerne l'administration, je tiens à remercier Lise Charbonneau et Dominique Parisé pour leur aides et compétences exceptionnelle dans la gestion des différentes procédures administratives auxquelles j'ai eu à faire. Je souhaite remercier Claude Bourbonnais pour sa pédagogie lors du cours de "Symétrie Brisée", et Patrick Fournier pour ses discussions intéressantes, l'aide apportée lors de la caractérisation des échantillons Nd-LSCO et surtout pour avoir participé à mon comité de suivi et à mon jury de thèse. Je souhaite aussi ajouter Ion Garate pour son aide lors de mon "examen prédoc", et la participation à mon comité de suivi. J'aimerais remercier en général toutes les personnes que j'ai pu rencontrer à Sherbrooke et au Québec qui m'ont permis d'apprendre beaucoup de choses sur "La Belle Province" et de me sentir bien malgré la distance avec ma compagne Alice Monnier et ma famille.

Je tiens maintenant à remercier tous les membres de mon jury de thèse (Marc-Henri Julien, Andrew Huxley, Matthieu Le Tacon, Patrick Fournier, Thierry Klein et Louis Taillefer), et plus particulièrement mes rapporteurs Andrew Huxley et Matthieu Le Tacon pour leurs retours et corrections utiles et intéressants. Je souhaite remercier mes trois encadrants de leur patience pour la relecture et les corrections. De plus, je remercie Matthieu Le Tacon et Dirk van der Marel pour m'avoir offert l'occasion de poursuivre en post-doc chez eux.

Enfin, je souhaite remercier chaleureusement ma famille, ma belle-famille et mes amis pour leur soutien et aide dans la correction de ma thèse, même si le but de ma thèse leur a paru obscur pendant ces trois ans. Je remercie Alice Monnier, Anne-Marie Bédoucha, Fatima Mana, Jean-Philippe Monnier et Sylvianne Piselli pour la relecture et les corrections, même si la lecture ne les a pas plus éclairés sur le sujet de ma thèse. Je tiens à remercier ma mère (Sylvia Ramos Joao), son ami (Pascal Mercier), mes grand-parents maternels (Joaquim et Palmira Joao), ma tante (Sonia Joao), ma cousine (Nina Mekri), ma sœur (Charlène Michon), son copain (Maël Erdogan), Jean-Philippe Monnier et Sylvianne Piselli de m'avoir aidé considérablement pour le buffet de ma thèse et d'être venus me soutenir pour mon oral, même si le contenu exact de cet oral ne leur a pas laissé un souvenir impérissable. J'ajoute enfin Alice Monnier, Fanny Moyet, Maude Lizaire, Lisa Chrisokérakis et Shayma Essghaier pour leurs précieux soutiens durant ces trois années.

Table des matières

Résumé **iii**

Remerciements **v**

Table des matières **vii**

Introduction **1**

I Etat de l'art des cuprates **3**

1 Bref historique sur la découverte des cuprates **5**

2 Chimie des diverses familles de cuprate, en particulier pour $YBa_2Cu_3O_6$ et La_2CuO_4 **7**

2.1 Cas de LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO 8

2.2 Cas de YBCO 9

3 Description à jour du diagramme de phase des cuprates dopés en trous **11**

3.1 Région non-dopée : Isolant de Mott ou "l'embouteillage électronique" 12

3.2 Région sur-dopée : un liquide de Fermi "simple" 13

3.3 Région sous-dopée : "le puzzle" des cuprates 15

3.3.1 La supraconductivité 16

3.3.2 L'ordre de charge et de *spin* 17

3.3.3 La zone de "métal étrange" 19

3.3.4 Le mystérieux pseudogap remis au goût du jour 20

II Chaleur spécifique et grandeurs de transport **29**

4 Chaleur spécifique **31**

4.1 Notions théoriques 31

4.1.1 Définition générale 31

4.1.2 Comportement dans un cristal isolant et métallique : phonons + électrons 32

4.1.3 Système à niveaux discrets : anomalie de Schottky 35

4.1.4 Effet des transitions de phase 36
Définition générale d'une transition de phase 36
Transitions de phase quantiques 38
La supraconductivité 40

4.1.5 Effet de la transition de Lifshitz dans les cuprates : singularité de Van Hove 42

4.2 Comment mesure-t-on la chaleur spécifique ? 43

4.2.1 Objectifs de la thèse 43

4.2.2 Sonde pour mesurer la chaleur spécifique sous champ magnétique intense 45
Choix et calibration des thermomètres 45
Le calorimètre 49

4.2.3 Conception des *chips* de chaleur spécifique 50
Le "modèle standard" thermique de la chaleur spécifique 50
Modèle thermique pour le *chip* simple 55
Modèles thermiques pour le *chip* double 57

4.2.4 Modèle électronique pour le *chip* double 70

4.2.5 Bilan technique sur les chips 75

4.2.6 Protocole expérimental pour mesurer la chaleur spécifique en AC 79

5 Propriétés de transport 81

5.1 Définition générale des coefficients de transport 81

5.2 Transport électrique 82

5.2.1 Résistivité de Drude 83
Comportement d'un isolant et d'un métal 84
Qualité du matériau : Le *Residual Resistivity Ratio* (RRR) 86
Effet de la supraconductivité 86

5.2.2 L'effet Hall 88

5.3 Transport thermique 89

5.3.1 Définition générale 89

5.3.2 Comportement dans les cristaux isolant et métallique : phonons + électrons 90

5.3.3 La loi de Wiedemann-Franz 94

5.3.4 Effet de la supraconductivité 96

5.3.5 Complémentarité avec la chaleur spécifique 99

5.3.6 Comment mesure-t-on le transport thermique ? 100

5.3.7 Transport thermique transverse 105

5.4 Transport thermoélectrique 106

5.4.1 Effet Seebeck 107

5.4.2 Effet Nernst 108

III Étude du point critique du pseudogap p* à travers le transport thermique et la chaleur spécifique 109

6 Étude du transport thermique sur Nd-LSCO et Eu-LSCO 111

6.1 Extraction de la conductivité thermique électronique 111

6.1.1 Données brutes 111

6.1.2 Effet de la supraconductivité et des défauts 114

6.2 La loi de Wiedemann-Franz 116

6.2.1 Comparaison avec la résistivité 116

6.2.2 Vérification de la loi de Wiedemann-Franz 119

6.3 Chute de la densité de porteurs en transport thermique 120

7 Étude de la chaleur spécifique sur Nd-LSCO et Eu-LSCO 123

7.1 Anomalies supraconductrice et de Schottky 123

7.1.1 Anomalie supraconductrice 123

7.1.2 Anomalies de Schottky 125

7.1.3 Comment s'affranchir des anomalies supraconductrice et de Schottky ? . . 127

7.2 Extraction de la chaleur spécifique électronique 128

7.2.1 Données brutes 128

7.2.2 Dépendance logarithmique de la chaleur spécifique électronique 131

7.2.3 Transition à p* dans la densité d'états électroniques 133

8 Bilan de l'étude sur le point critique du pseudogap 137

8.1 Caractère métallique du pseudogap : transition métal-métal à p* 137

8.2 p* inchangé au sein de la phase supraconductrice 138

8.3 Aspect thermodynamique de la transition à p* 140

8.3.1 Comment invalider l'hypothèse de la singularité de Van Hove ? 140

8.3.2 Nature de la criticalité quantique à p* 145
Classes d'universalité possibles 146
Comparaison avec d'autres composés 150

8.4 Comment concilier le transport thermique avec la chaleur spécifique ? 157

Conclusion 159

Bibliographie 163

Appendices 173

A Données supplémentaires **175**

A.1 Caractérisation des échantillons Eu-LSCO et Nd-LSCO 175

A.1.1 Température critique supraconductrice T_c en fonction du dopage p . . . 175

A.1.2 Tableau récapitulatif des valeurs de T_c et mono-cristaux mesurés 176

A.1.3 Mesures d'aimantation VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) au PPMS 177

A.2 Transport thermique sur Nd-LSCO et Eu-LSCO 179

A.2.1 Mesures de transport thermique sur Nd-LSCO 0.12 et 0.15 179

A.2.2 κ_0/T en fonction de H 180

A.2.3 $\rho(T)$ versus T 181

A.2.4 Tableau récapitulatif pour le transport thermique 183

A.3 Chaleur spécifique 184

A.3.1 Photos des *chips* opérationnels 184

A.3.2 Chaleur spécifique sur les mono-cristaux 185

A.3.3 Chaleur spécifique sur les poudres Nd-LSCO 186

A.3.4 Contribution des phonons en chaleur spécifique 187

A.3.5 Tableau récapitulatif pour la chaleur spécifique 187

B Projet de chaleur spécifique sur YBCO : interaction entre l'ordre de charge et la supraconductivité **189**

B.1 Suite des rappels théoriques sur la supraconductivité en chaleur spécifique 189

B.2 Compétition de phase entre la supraconductivité et l'ordre de charge dans le cuprate YBCO 194

B.3 Etude de la chaleur spécifique sur YBCO sous-dopé 199

B.3.1 Mesures en fonction de la température 199

B.3.2 Mesures en fonction du champ magnétique 201

B.4 Bilan de l'étude sur la compétition entre l'ordre de charge et la supraconductivité 202

B.4.1 Confirmation des oscillations quantiques et de la masse effective : reconstruction de la surface de Fermi 203
Oscillations quantiques 203
Masse effective 203

B.4.2 Nouvelle ligne dans le diagramme de phase H-T 205

B.4.3 Conclusion 209

Introduction

Cela fait depuis 30 ans que les cuprates intriguent et motivent les chercheurs de part leur complexité et leur richesse. En effet, les cuprates possèdent de multiples phases dans leur diagramme de phase température en fonction du dopage, comme la supraconductivité, le pseudogap, la phase antiferromagnétique, l'ordre de spin et l'ordre de charge. La compréhension du mécanisme de la supraconductivité dans ces composés est le but ultime de cette thématique, car elle permettrait l'émergence de nouveaux supraconducteurs avec une température critique plus élevée, rendant l'application de ces matériaux plus facile. Pour cela, une approche actuellement abordée par les chercheurs est de détruire la phase supraconductrice avec, par exemple, des champs magnétiques intenses pour étudier et comprendre les autres phases existantes. Cette recherche est jalonnée par différentes découvertes phares comme la récente découverte de la phase ordre de charge en 2012 [1] [2] [3] et la mise en évidence d'un point critique pour la phase pseudogap en 2016 [4] [5] [6].

Grâce à ma thèse en co-tutelle, j'ai associé l'expertise de deux équipes de recherche. Avec mes encadrants Pr. Thierry Klein et Christophe Marcenat (CEA Grenoble), j'ai développé à l'Institut Néel (Grenoble) une canne de mesure et une technique de chaleur spécifique AC pour sonder la chaleur spécifique des matériaux jusqu'à très basse température (T = 400mK) et sous fort champ magnétique (jusqu'à H = 35T). Ce développement expérimental a été motivé par la découverte de l'ordre de charge et du point critique de la phase pseudogap des cuprates supraconducteurs. Mes premières mesures de chaleur spécifique ont été réalisées sur le cuprate $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO) dans le but de comprendre l'interaction entre l'ordre de charge et la supraconductivité. Je me suis ensuite focalisé sur mon projet principal de mesurer les cuprates $La_{1.8-x}Sr_xEu_{0.2}CuO_4$ (Eu-LSCO) et $La_{1.6-x}Sr_xNd_{0.4}CuO_4$ (Nd-LSCO) afin d'étudier le point critique de la phase pseudogap en chaleur spécifique. Avec l'équipe du Pr. Louis Taillefer, j'ai participé à des campagnes de mesures dans les laboratoires de champ magnétique intense (à Grenoble, Nijmegen au Pays-Bas et Tallahassee aux Etats-Unis) sur d'autres projets, en utilisant des mesures de transport. J'ai mesuré à l'Université de Sherbrooke le transport thermique des cuprates Eu-LSCO et Nd-LSCO pour compléter l'étude de mon projet de chaleur spécifique sur ces deux matériaux.

Dans cette thèse, nous allons présenter un état de l'art des cuprates pour comprendre les problématiques actuelles de la thématique des cuprates, en nous focalisant plus en détail sur le sujet du point critique de la phase pseudogap. En deuxième partie, nous présenterons les différentes sondes expérimentales utilisées pendant ma thèse, en détaillant la chaleur spécifique et le transport thermique. Nous mettrons notamment en valeur le lien entre ces sondes et les propriétés microscopique d'un matériau, et les différents progrès techniques effectués pour réaliser la sonde de chaleur spécifique. Dans une troisième partie, nous présenterons et étudierons les résultats de la thèse obtenus grâce aux mesures de chaleur spécifique et de transport thermique en lien avec le projet principal sur l'étude du point critique du pseudogap. Le projet s'intéressant à l'interaction entre l'ordre de charge et la supraconductivité ne sera présenté qu'en annexe.

Première partie

Etat de l'art des cuprates

Chapitre 1

Bref historique sur la découverte des cuprates

La thématique de la supraconductivité est née en 1911, lors de la découverte de la supraconductivité dans le mercure par le physicien Heike Kamerlingh Onnes alors qu'il recherchait le comportement de la résistivité des métaux à très basse température [7] [8]. Dans les années 50, le mécanisme de la supraconductivité était parfaitement compris dans les premiers supraconducteurs découverts (métaux et alliages). Les théories de Bardeen-Cooper-Shrieffer (BCS) [9] et d'Eliashberg prennent en considération l'appariement des électrons en paires de Cooper par interaction avec les phonons du réseau. En modifiant l'énergie des phonons, des substitutions isotopiques confirment notamment ce mécanisme d'appariement [10]. La thématique de la supraconductivité semblait alors close. Un physicien du nom de Bernt Matthias énonça même en 1963 *6 règles élémentaires pour une recherche fructueuse de nouveaux supraconducteurs [11] :*

- *avoir la plus haute symétrie cristallographique possible (symétrie cubique)*
- *avoir la plus grande densité d'états électroniques possible (des métaux en somme)*
- *éviter les atomes d'oxygène*
- *éviter le magnétisme (e.g. le fer)*
- *éviter les isolants*
- *ne pas se fier à ce que disent les théoriciens*

Cependant, en 1979, la supraconductivité fût découverte dans un composé de la famille des fermions lourds qui n'obéissait pas aux théories de l'époque [12]. Cette découverte ouvrit de nouveaux débats et relança la thématique de la supracondcutivité avec l'émergence des supraconducteurs dits "exotiques". Ont ensuite été découvertes les familles des organiques (1980) [13], des cuprates (1986) [14] et récemment des pnictures (2008) [15].

Depuis l'émergence de ces nouvelles familles de supraconducteurs, les cinq premières règles de Matthias deviennent caduques. En effet, comme nous le verrons par la suite les cuprates sont des isolants (à dopage nul) composés d'oxygènes à structure cristallographique bidimensionnelle qui possèdent une faible densité d'état électronique, mais qui détiennent toujours les records de température critique à pression ambiante (130K dans $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$ [16]). De plus avec les autres familles de supraconducteurs "exotiques", du ferromagnétisme est en coexistence avec de la supraconductivité dans certains fermions lourds et les pnictures sont à base de fer.

Les cuprates ont été découverts par les physiciens J.G. Bednorz et K.A. Müller en 1986 [14] dans un composé de formule $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ayant une température critique supraconductrice

record à l'époque de 30K. Aucune des théories actuelles ne permettent d'expliquer pourquoi la supraconductivité peut apparaître dans ces composés, mais tout porte à croire que les phonons ne sont pas responsables de l'appariement entre électrons. De plus, comme nous le verrons, la phase supraconductrice côtoie d'autres phases électroniques : isolant de Mott antiferromagnétique, pseudogap, métal étrange et ordres de charge et de *spin*. La question actuelle dans les cuprates est de savoir comment ces multiples phases interagissent entre elles et avec la phase supraconductrice. Nous détaillerons par la suite la nature de toutes ces phases.

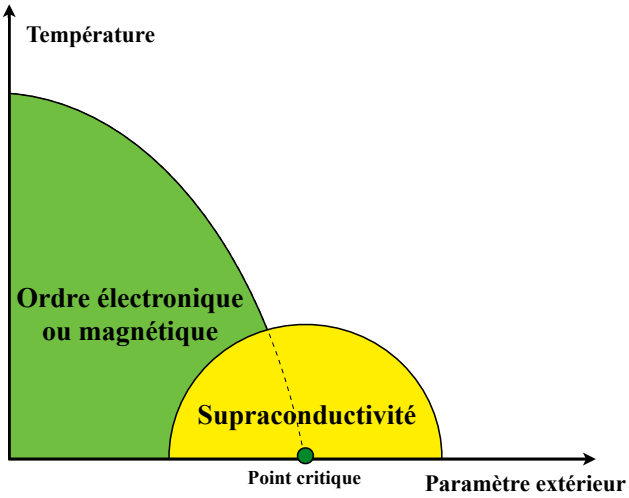


FIGURE 1.1 – **Diagramme de phase générique des supraconducteurs "exotiques".** La supraconductivité apparaît sous forme de dôme lorsque l'on détruit un ordre électronique ou magnétique avec un paramètre extérieur comme la pression, le champ magnétique ou le dopage chimique. Ce dôme est localisé au voisinage d'un point critique de l'ordre électronique ou magnétique. Pour les supraconducteurs "exotiques", un des paradigmes étudié est l'appariement des électrons via les fluctuations de la phase ordonnée lors de sa destruction par le paramètre extérieur.

Nous verrons que le diagramme de phase température/dopage en trous des cuprates ressemble au diagramme de phase générique à la figure 1.1 des supraconducteurs "exotiques". Sous l'effet d'un paramètre extérieur (pression, champ magnétique, dopage chimique, ...), un ordre électronique ou magnétique est détruit petit à petit. Un dôme supraconducteur émerge du point critique de la phase ordonnée. Certains paradigmes actuels expliquent l'émergence de la supraconductivité via l'appariement des électrons par les fluctuations de la phase ordonnée autour du point critique. Pour les cuprates dopés en trous, de récentes études semblent montrer que le dôme supraconducteur pourrait prendre naissance au point critique de la phase pseudogap [4] [5] [6]. De plus, dans la troisième partie de cette thèse, nous verrons que mes résultats de chaleur spécifique sur les composés Nd-LSCO et Eu-LSCO semblent démontrer que le point critique de la phase pseudogap pourrait être un point critique quantique.

Chapitre 2

Chimie des diverses familles de cuprate, en particulier pour $YBa_2Cu_3O_6$ et La_2CuO_4

Les cuprates ont dans leur structure cristallographique des plans cuivre-oxygène (CuO_2). Ces plans CuO_2 sont intercalés par des réservoirs de charge qui ont pour but de donner ou retirer des électrons de ces plans (dopage en trous ou électrons des plans CuO_2). La physique "exotique" de ces composés que nous détaillerons par la suite se déroule essentiellement dans les plans CuO_2, ce qui confère un caractère fortement bidimensionnel à la dispersion électronique. Un schéma de la structure cristallographique générique des cuprates est représenté à la figure 2.1, indiquant notamment l'effet du dopage électronique des réservoirs de charge sur les plans CuO_2.

Dans leur empilement, les cuprates peuvent avoir plusieurs types de réservoirs intercalés aux plans CuO_2. Selon la périodicité de cet empilement, on définit un cuprate avec une couche CuO_2 (monocouche) ou plusieurs couches (bicouche, tricouche, etc...).

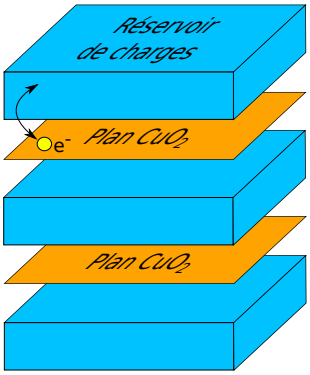


FIGURE 2.1 – **Schéma de la structure cristallographique générique des cuprates.** Les plans CuO_2 en orange sont intercalés par des réservoirs de charge en bleu. Ces réservoirs de charge sont responsables du dopage chimique des plans CuO_2 qui peut être de type électron ou trou. La périodicité de l'empilement de ces plans CuO_2 avec les réservoirs définit le nombre de couches CuO_2 pour un cuprate donné (monocouche pour une couche, bicouche pour deux, etc...).

Dans cette thèse, j'ai été amené à mesurer des échantillons de deux familles de cuprates (LSCO et YBCO) dont les composés parents (à dopage nul) sont La_2CuO_4 et $YBa_2Cu_3O_6$. Grâce à un changement de chimie dans la structure des réservoirs de charge, on peut doper ces composés en trous. Nous allons détailler pour chacun de ces deux cuprates la structure cristallographique, et comment le dopage en trous s'effectue.

2.1 Cas de LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO

À très haute température ($T > 550K$), La_2CuO_4 cristallise dans un système tétragonal I4/mmm avec comme paramètres de maille a = 3.78 Å (= b) et c = 13.18 Å [17]. En dessous d'une certaine température (qui dépend du dopage en trous), il y a une transition structurale entre le système tétragonal et orthorombique [18].

Pour doper en trous le composé parent La_2CuO_4 (dont la structure cristallographique est montrée dans la figure 2.2), une substitution chimique de l'élément Lanthane par du Strontium est faite dans les réservoirs de charge LaO. D'après la définition précédente, on remarque que ce cuprate est monocouche (un seul type de réservoir). On note de manière générale $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (en contracté LSCO) pour exprimer les composés dopés avec x atome de Strontium (x compris entre 0 et 0.4 dans cette étude). Pour une demi-cellule unité de formule chimique $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, x n'est pas un nombre entier car les atomes de Strontium vont se répartir de manière aléatoire sur l'ensemble du cristal. Dans une maille élémentaire, il y aura donc un nombre moyen x d'atome de Sr. Les éléments La et Sr sont présents dans LSCO sous les formes ioniques La^{3+} et Sr^{2+}. Comme l'ion Sr possède un degré d'oxydation plus faible que l'ion La, il y a un transfert de charge faisant migrer x électron des plans CuO_2 vers les réservoirs de charge $La_{1-x}Sr_xO$. Ainsi, l'ajout d'un atome de Sr induit le dopage d'un trou dans les plans CuO_2, permettant d'avoir $p = x$ sur l'ensemble du cristal (avec p le dopage en trous effectif des plans CuO_2).

Dans cette thèse, je n'ai pas mesuré LSCO mais des composés de la même famille avec le Lanthane substitué à la fois par du Strontium et un lanthanide comme le Néodyme ou l'Europium (notés respectivement Nd-LSCO et Eu-LSCO). Contrairement à la substitution par le Strontium, celle par l'élément Nd ou Eu ne dope pas car les éléments Nd et Eu, présents sous formes ioniques Nd^{3+} et Eu^{3+}, ont le même degré d'oxydation que l'ion La^{3+}. Nous verrons par la suite que cette substitution modifie la structure de bandes et affaiblit la phase supraconductrice. En effet, les éléments Nd et Eu possèdent des rayons ioniques plus faibles que ceux de Sr et La (118 pm pour Sr^{2+}, 103 pm pour La^{3+}, 98 pm pour Nd^{3+} et 95 pm pour Eu^{3+} [19]). Lors de la substitution de La par Nd ou Eu, une pression chimique négative est ainsi exercée sur les plans CuO_2. La formule générale devient $La_{2-x-y}Sr_xNd_yCuO_4$ pour Nd-LSCO et $La_{2-x-y}Sr_xEu_yCuO_4$ pour Eu-LSCO. Pour cette étude, le taux de substitution y a été fixé à 0.4 pour Nd-LSCO et à 0.2 pour Eu-LSCO afin d'avoir respectivement $La_{1.6-x}Sr_xNd_{0.4}CuO_4$ et $La_{1.8-x}Sr_xEu_{0.2}CuO_4$.

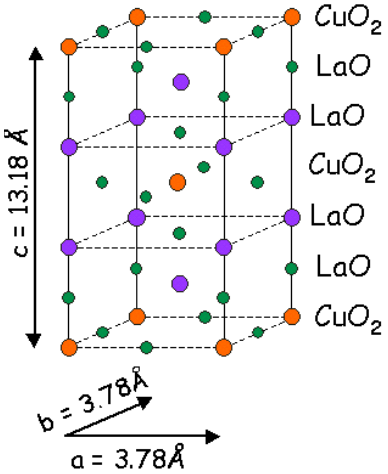


FIGURE 2.2 – **Structure cristallographique de La_2CuO_4 [17].** On substitue l'atome de Lanthane par du Strontium pour doper en trous le composé parent La_2CuO_4. Un ajout de Strontium apporte un trou dans les plans CuO_2, permettant d'avoir $p = x$ dans ces composés. On peut en même temps substituer l'élément La par d'autres lanthanides comme Néodyme et Europium. Par contre, ce type de substitution ne dope pas et ne fait que modifier les structures de bandes et la force de la phase supraconductrice.

2.2 Cas de YBCO

$YBa_2Cu_3O_7$ (composé sur-dopé) cristallise dans un système orthorhombique avec comme paramètres de maille a = 3.82 Å, b = 3.89 Å et c = 11.68 Å [20].

La structure cristallographique de $YBa_2Cu_3O_7$ est représentée à la figure 2.3 a). Les atomes d'Yttrium, de Baryum et les chaînes CuO orientées selon l'axe b représentent les réservoirs de charge dans ce composé. Il y a un premier type de réservoir défini par les chaînes CuO et l'atome de Baryum et le deuxième par l'atome d'Yttrium. Avec la définition précédente, ceci signifie que YBCO est un composé bicouche. Pour doper ce composé en trous on ajoute des atomes d'oxygène vennant se mettre selon l'axe b dans les chaînes CuO. Cet ajout d'oxygène dope en trous dû à la forte électronégativité de l'oxygène. $YBa_2Cu_3O_7$ par rapport au composé parent $YBa_2Cu_3O_6$ a ses chaînes CuO complètement pleines (composé sur-dopé). De manière générale on note $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ou $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pour parler des composés à dopage intermédiaire. La relation entre la quantité d'oxygène (x ou δ) et le dopage en trous effectif, noté p, dans ces échantillons n'est pas simple. En effet, elle dépend de manière complexe de la quantité d'oxygène mais aussi de l'ordre des oxygènes dans les chaînes CuO [21] [22]. De plus, les oxygènes étant des atomes mobiles, leur ordre dans ces chaînes peut changer en température et ainsi modifier le dopage. Deux cas particuliers de configuration des oxygènes sont présentés à la figure 2.3 b), x = 1 (complètement rempli) et x = 0.5 (demi-rempli), formant respectivement l'ordre ortho I (avec toutes les chaînes CuO remplies) et ortho II (avec les chaînes une sur deux remplies). Pour le composé parent non dopé (x = 0) ses chaînes CuO sont complètement vides en oxygène. Pour les composés YBCO, le dopage effectif en trous p d'un échantillon est obtenu en mesurant l'axe cristallographique c ou la température critique supraconductrice T_c [21].

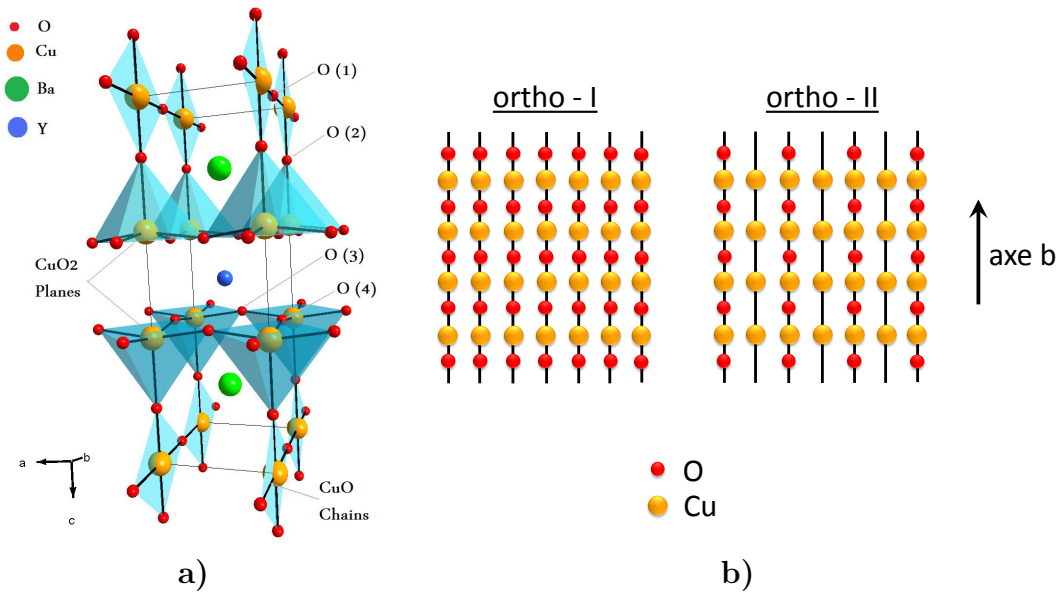


FIGURE 2.3 – **a) Structure cristallographique de $YBa_2Cu_3O_7$ - b) Configuration des chaînes CuO dans YBCO pour x = 1 et x = 0.5 (tiré de [23]).** Les plans CuO_2 dans ce composé sont intercalés par des réservoirs de charge constitués par les atomes d'Yttrium, de Baryum et des chaînes CuO orientées selon l'axe b. Dans ce composé, l'ajout d'oxygène dans ces chaînes CuO est responsable du dopage en trous. Il dépend de manière complexe de la quantité d'oxygène et de leur configuration dans ces chaînes.

Chapitre 3

Description à jour du diagramme de phase des cuprates dopés en trous

Nous venons de voir comment doper en trous les cuprates au travers des familles LSCO et YBCO. Le taux de dopage en trous p est un paramètre de contrôle variant selon le contenu des réservoirs de charge. Il est cependant difficile (recuit sous oxygène pour YBCO), voir impossible (substitution de La par Sr) de le modifier après la synthèse.

Le dopage est utilisé pour moduler les propriétés électroniques d'un matériau. Pour un métal simple, cela n'a pour effet que d'augmenter ou de diminuer le niveau de Fermi, et ainsi, dans le cas à une seule bande, de modifier la taille de la surface de Fermi. Dans les cuprates, comme nous allons le voir, il permet aussi de faire apparaître de nouvelles phases électroniques à partir du composé parent (à dopage nul) dont notamment la phase supraconductrice. Le composé parent est ici un isolant électrique antiferromagnétique.

Les propriétés électroniques sont aussi modifiées par la température. Pour un métal simple, la température n'a pour effet que d'étaler la fonction de Fermi-Dirac et ainsi de donner toutes les caractéristiques d'un liquide de Fermi. Dans le cas des cuprates, elle a pour effet de moduler les diverses phases présentes en définissant des températures critiques associées. Ainsi, tant le dopage que la température sont des paramètres de contrôle permettant de maîtriser la richesse de phases des cuprates. Toutes ces phases ont lieu dans les plans CuO_2 qui ont un caractère fortement bidimensionnel.

On trace et délimite ces diverses phases dans un diagramme de phase température en fonction du dopage. Tous les cuprates dopés en trous ont un diagramme de phase général similaire schématisé à la figure 3.1. On peut délimiter dans ce diagramme de phases trois régions de dopage : la région non-dopée, la région sur-dopée et la région sous-dopée.

Nous allons maintenant détailler ces trois régions de dopage, chacune étant caractérisée par une ou plusieurs phases électroniques.

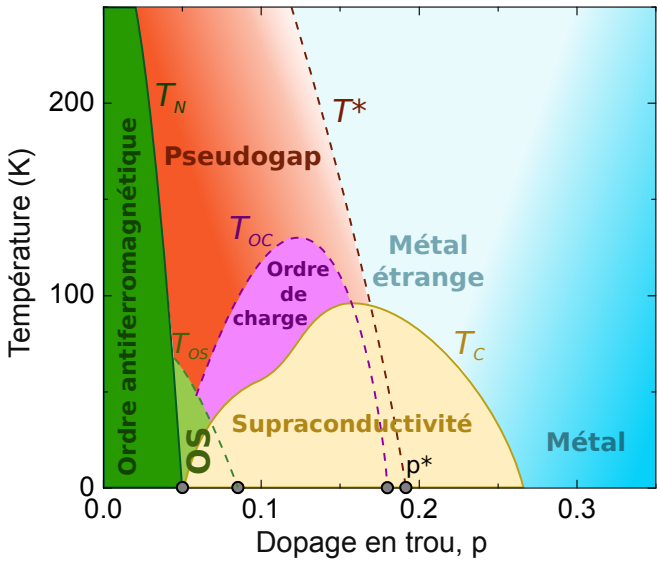


FIGURE 3.1 – **Diagramme de phase à jour des cuprates dopés en trous (tiré de [24] p.6).** Ce diagramme de phase appartient au cuprate YBCO, mais tous les cuprates dopés en trous en présentent un similaire, semblant donner un caractère universelle de ce diagramme pour les cuprates dopés en trous. La température et le taux de dopage en trous p permettent de moduler les différentes phases des cuprates. Nous pouvons découper ce diagramme de phase en trois régions de dopage : la région non-dopée, sur-dopée et sous-dopée.

3.1 Région non-dopée : Isolant de Mott ou "l'embouteillage électronique"

Dans les calculs de structure de bandes usuels, à dopage nul, les cuprates sont des métaux. On remarque dans cette région qu'un ordre antiferromagnétique délimité par la température T_N est présent (en vert foncé dans la figure 3.1). Cet ordre est associé à un isolant électrique. Pour lever ce paradoxe, il faut savoir que les calculs de structure de bandes ne prennent en compte que l'interaction entre les électrons et le réseau cristallin et mettent mal en valeur les interactions électron/électron. En effet, dans le cas des cuprates qui sont des composés à fortes corrélations électroniques, les interactions électron/électron jouent un rôle majeur et ne peuvent pas être seulement décrites par un calcul de structure de bandes.

Cet état isolant antiferromagnétique peut être modélisé par l'hamiltonien de Hubbard suivant [25] :

$$\hat{\mathcal{H}}_{Hubbard} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c^{\dagger}_{i,\sigma} c_{j,\sigma} + U \sum_{i} \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow},$$

avec t le terme cinétique, U le terme d'interaction répulsive entre électrons, c et $c^{\dagger}$ les opérateurs annihilation et création fermioniques et $\hat{n}$ l'opérateur quantité de particule (vaut 0 ou 1 pour des fermions).

Le terme t de l'hamiltonien décrit l'annihilation d'un électron sur un site j puis la création d'un électron sur un site i premier voisin du site j. Ce terme décrit donc la mobilité des électrons sur un réseau et correspond à l'énergie cinétique en seconde quantification. Avec U = 0 (ou t $\gg$ U), le modèle de Hubbard décrit un métal car le terme t favorise le désordre électronique et donc la mobilité des électrons.

Le terme U décrit l'interaction répulsive entre deux électrons de *spins* opposés sur un même site i, forçant l'ordre pour les électrons. Ils doivent avoir un *spin* opposé afin de respecter le principe d'exclusion de Pauli. Si U $\gg$ t, le terme d'interaction domine et deux électrons ne peuvent se mettre sur un même site car cela coûterait une énergie U. Au demi-remplissage d'un réseau carré (figure 3.2), tous les sites du réseau seront occupés par un électron et aucun phénomène de transport ne sera possible : c'est "l'embouteillage électronique". Cet état sera donc un isolant. De plus, les électrons s'agencent dans un ordre antiferromagnétique. En effet, en partant d'une configuration où tous les sites du réseau possèdent un électron (demi-remplissage), le principe d'exclusion de Pauli impose que tous les électrons aient un *spin* opposé à leurs premiers voisins en cas de saut sur un site premier voisin. Un tel ordre s'appelle un isolant de Mott-Hubbard.

Dans le cas des cuprates, à dopage nul, les plans CuO_2 responsables des propriétés électroniques exotiques sont à moitié remplis. Les électrons de conduction proviennent du recouvrement entre les orbitales 3d des atomes de cuivre et 2p des atomes d'oxygène et s'agencent sur les atomes de cuivre selon un réseau carré (avec un électron par atome de cuivre) [25]. Le modèle de Hubbard énoncé précédemment décrit donc bien la physique des cuprates non-dopés.

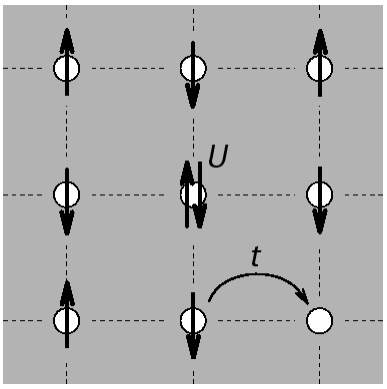


FIGURE 3.2 – **Illustration pour un réseau carré de l'hamiltonien de Hubbard [26].** Le terme cinétique t incite les électrons à se mouvoir et à sauter de site en site, tandis que le terme U d'interaction répulsive entre électrons oblige ceux-ci à rester localisés sur les sites. Une transition de Mott a lieu à t $\sim$ U entre un métal et un isolant de Mott. Quand le terme U domine et que l'on est au demi-remplissage du réseau, un ordre isolant antiferromagnétique apparaît. Un tel modèle sur réseau carré décrit fidèlement ce qu'il se passe dans les plans CuO_2 des cuprates.

3.2 Région sur-dopée : un liquide de Fermi "simple"

Dans la région sur-dopée (en bleu foncé à la figure 3.1), les cuprates sont des métaux "simples" qui peuvent être décrits par la théorie des liquides de Fermi. Cet état métallique présent à fort dopage en trous est prévisible. En effet, lorsque l'on dope en trous un isolant de Mott, peu à peu les électrons peuvent se mouvoir et une transition isolant de Mott/métal a lieu à une certaine valeur de dopage en trous (correspondant à une valeur du remplissage électronique des plans CuO_2).

Dans un liquide de Fermi, les électrons subissent de légères interactions. Ces interactions peuvent provenir du réseau cristallin et/ou des électrons entre eux [27]. Dans la limite où ces interactions restent faibles (contrairement à l'isolant de Mott), on peut utiliser le formalisme

des électrons libres. En effet, l'hamiltonien total avec les interactions peut se réécrire comme un hamiltonien effectif de particules libres appelées quasi-particules de Landau. Ces électrons "habillés" des interactions ont une masse différente des électrons libres nommée masse effective m*. Ils présentent aussi une dispersion en énergie et une surface de Fermi différentes de ce que l'on a pour un gaz d'électrons (dispersion différente d'une parabole et surface de Fermi différente d'une sphère).

Le liquide de Fermi possède diverses propriétés physiques en plus de posséder une surface de Fermi et une masse effective. Notamment, à basse température, la résistivité dépend en T^2 et la partie électronique de la chaleur spécifique en T (cf sections 5.2.1 et 4.1.2).

Différentes preuves expérimentales montrent que les cuprates sont des liquides de Fermi dans la région sur-dopée. En effet, dans la figure 3.3 a), la résistivité des cuprates sur-dopés suit bien une loi en T^2 [28]. Dans cette figure est représentée une mesure de résistivité au travers des plans CuO_2 ρ_{ab} dans LSCO dopé à p = 0.33 de trous. Si l'on mesure la résistivité selon l'axe c perpendiculaire aux plans CuO_2, ρ_c, le rapport ρ_c/ρ_{ab} est d'environ 250 pour le cuprate Nd-LSCO [29] [30] [5] et entre 1000 et 10 000 pour le cuprate Bi-2201 [31] [32]. Ceci prouve que la conduction électrique dans les cuprates est essentiellement selon les plans CuO_2, conférant un caractère fortement bidimensionnel pour la dispersion électronique. À la figure 3.3 b), des mesures d'ARPES sur Tl-2201 [33] ont mis en évidence l'existence d'une surface de Fermi de trous à dispersion fortement bidimensionnelle (cylindre dans l'espace des k) centrée au point (π,π). Cette surface est confirmée par des mesures d'oscillations quantiques avec une fréquence de $F = 18kT$ (sensible à la taille de la surface de Fermi) permettant aussi d'extraire la masse effective : $m^* = 5m_e$ [34] [35].

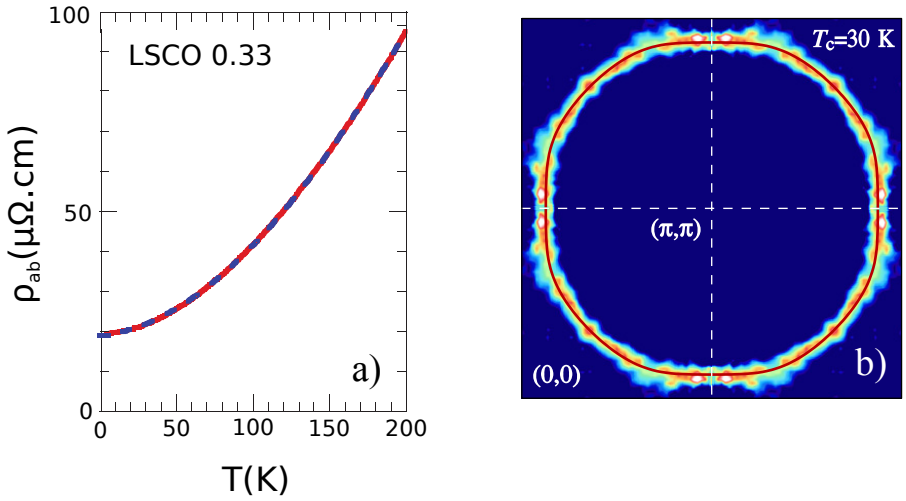


FIGURE 3.3 – **a) Mesure de résistivité des cuprates sur-dopés [28].** Les mesures de résistivité sur LSCO p = 0.33 montrent une dépendance quadratique à basse température caractéristique d'un liquide de Fermi. - **b) Surface de Fermi des cuprates sur-dopés observée en ARPES [33].** L'existence d'une surface de Fermi est une preuve que les électrons du matériau sont descriptibles avec la théorie des quasi-particules de Landau. Dans les cuprates, c'est une grosse poche de trous contenant 1+p trous centrée au point (π,π).

À fort dopage, la surface de Fermi, initialement une poche de trous centrée en (π,π), se transforme en une poche d'électrons en forme de diamant centrée en Γ = (0,0). Lorsque l'on augmente le dopage en trous et donc la taille de la surface de Fermi, cette transformation, appelée transition de Lifshitz, a lieu quand la poche de trous sort de la première zone de Brillouin. Dans les structures de bandes, ceci correspond au croisement d'un point selle au

niveau de Fermi que l'on voit clairement en figure 3.4 au point (π,0) pour Tl-2201 [33]. L'effet du dopage en trous a pour but de diminuer le niveau de Fermi schématisé par les lignes horizontales en pointillés. Au dessus du point selle en bleu, la bande croisée correspond à une large bande de trous (parabole orientée vers le bas) correspondant à la grosse poche de trous centrée en (π,π). En dessous de ce point selle en rouge, la dispersion correspond à celle d'électrons centrée en (0,0) (parabole vers le haut) et donne une surface de Fermi de type électron en forme de diamant. Cette transformation est observée en ARPES dans de nombreux cuprates [36] [37] [38] [39]. Néanmoins, comme les structures de bandes dépendent fortement du cuprate, le dopage d'apparition de la transition de Lifshitz va ainsi être différent selon le cuprate.

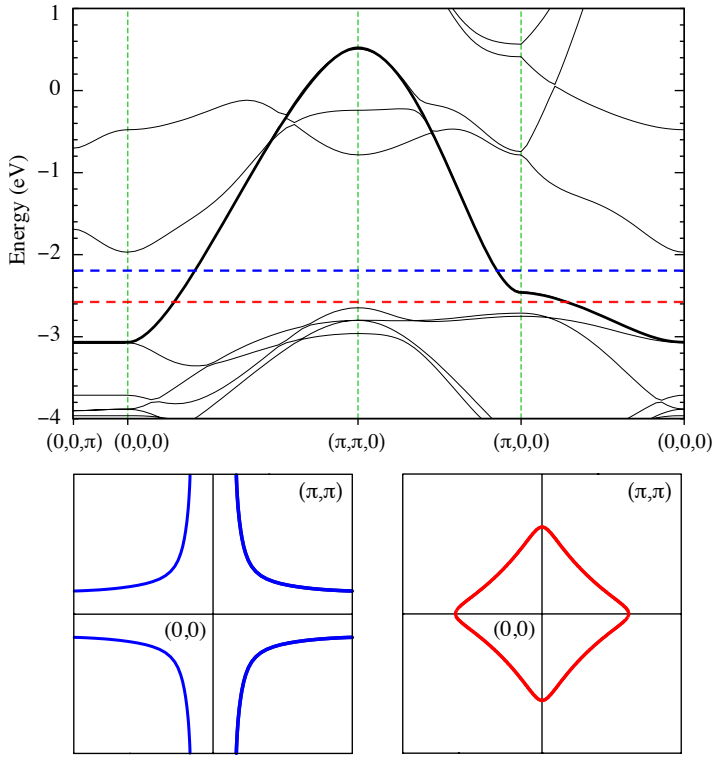


FIGURE 3.4 – **Structure de bandes du cuprate Tl-2201 et surfaces de Fermi associées aux deux niveaux de Fermi (en lignes pointillées bleu et rouge) [33].** Il existe une transition de Lifshitz engendrée par les structures de bandes causée par l'existence d'un point selle au point (π,0). Si le niveau de Fermi est au dessus de ce point (en bleu), la dispersion est de type trou correspondant à la grosse poche de trous centrée en (π,π). En dopant en trous et donc en diminuant le niveau de Fermi en dessous du point selle (en rouge), la dispersion est de type électron centrée en (0,0). Cette dispersion donne lieu à une poche de type électron en forme de diamant centrée en (0,0).

3.3 Région sous-dopée : "le puzzle" des cuprates

Nous venons de voir que le diagramme de phase des cuprates est borné par deux régions, les régions non-dopée et sur-dopée, caractérisées respectivement par un isolant de Mott antiferromagnétique et un liquide de Fermi métallique.

Il existe une troisième région dans ce diagramme de phase qui correspond aux dopages intermédiaires entre les deux régions extrêmes, figure 3.1. Dans la région sous-dopée, le dia-

gramme de phase est particulièrement complexe. En effet, cette région stabilise de nombreux ordres électroniques comme la phase supraconductrice en jaune, les ordres de charge et de *spin* en violet et vert clair, la zone de "métal étrange" en bleu clair et la phase pseudogap en rouge (cf figure 3.1).

3.3.1 La supraconductivité

Dans le diagramme de phase, la phase supraconductrice est présente sous forme d'un dôme qui commence à p $\sim$ 0.05 et finit vers p = 0.27 (en jaune à la figure 3.1) [40]. Le dopage pour lequel la T_c est maximale est appelée dopage optimal. Le dôme présente un affaissement vers le dopage p = 0.12 causé par la présence de l'ordre de charge (compétition de phases). L'interaction entre la supraconductivité et l'ordre de charge est détaillée en annexe B pour le projet de la thèse sur le cuprate YBCO.

La supraconductivité est une transition de phase caractérisée en dessous de T_c par une résistivité parfaitement nulle et par une expulsion parfaite des champs magnétiques (diamagnétisme parfait) dues à l'apparition d'un condensât de paires d'électrons, appelées paires de Cooper. Les électrons s'apparient via l'échange d'un boson d'interaction qui peut être dans le cas des supraconducteurs conventionnels un phonon. De manière générale, lorsque qu'il existe un potentiel attractif effectif entre fermions d'un liquide de Fermi, une instabilité de la surface de Fermi, nommée instabilité de Cooper, apparaît. Des paires de Cooper se forment et condensent ensuite dans le même état quantique. Cet état brise la symétrie de jauge U(1) et fait apparaître au niveau de Fermi un *gap* $\mid \Delta \mid$. Dans le cas d'un liquide de Fermi simple, l'état quantique est invariant par changement de phase. Dans un supraconducteur ce n'est plus le cas et la phase est fixée. Associé à une transition de phase, on peut décrire un paramètre d'ordre. De manière générale, le paramètre d'ordre est une grandeur physique qui est nulle dans la phase désordonnée et non nulle dans la phase ordonnée (ici la supraconductivité). Étant donné que la supraconductivité brise la symétrie de jauge en imposant une phase et qu'elle fait apparaître un *gap* au niveau de Fermi, Ginzburg et Landau définirent un paramètre d'ordre complexe pour la supraconductivité :

$$\Delta(\vec{k}) = \mid \Delta \mid (\vec{k}) e^{i\phi(\vec{k})},$$

avec $\mid \Delta \mid$ le *gap* supraconducteur et ϕ la phase supraconductrice pouvant être des fonctions du vecteur d'onde $\vec{k}$.

Dans le cas simple des supraconducteurs conventionnels, le paramètre d'ordre est isotrope dans l'espace des $\vec{k}$ et ne change pas de signe. Le *gap* et la phase sont donc les mêmes quelque soit le vecteur $\vec{k}$ (symétrie *s-wave*), voir figure 3.5. Dans le cas des cuprates, de nombreuses sondes expérimentales montrent que le paramètre d'ordre supraconducteur est de symétrie *d-wave* (jonctions Josephson, SQUID et ARPES) [41] [42] [43] [44] [45]. Pour un paramètre d'ordre *d-wave*, il existe des annulations pour certains vecteurs $\vec{k}$ appelés nœuds et des changements de signe. Les annulations sont dues au *gap* supraconducteur et les changements de signe à la phase supraconductrice qui change de $\phi \rightarrow \phi + \pi$. En figure 3.5, est défini un angle θ par rapport à l'axe k_x. La dépendance de $\mid \Delta \mid$ en fonction de cet angle est : $\mid \Delta \mid = \mid \Delta_0 \mid \mid \cos(2\theta) \mid$, et de ϕ : $\phi \rightarrow \phi + \pi$ quand $\theta \rightarrow \theta + \pi/2$. Dans les deux cas, Les électrons des paires forment un état singulet de *spin* (*spin up* $\uparrow$ et *down* $\downarrow$) avec comme vecteur d'onde $+\vec{k}/-\vec{k}$.

On remarque que le paramètre d'ordre *d-wave* brise la symétrie cristallographique de rotation d'un angle $\pi/2$ dû au changement de signe. Ceci veut donc dire qu'une symétrie en plus de la symétrie de jauge U(1) est brisée dans cet état supraconducteur. C'est pour cette raison que

les cuprates font partie des supraconducteurs non-conventionnels (la symétrie U(1) n'est pas la seule symétrie brisée). De plus, dans les cuprates, le mécanisme d'appariement entre électrons n'est toujours pas compris.

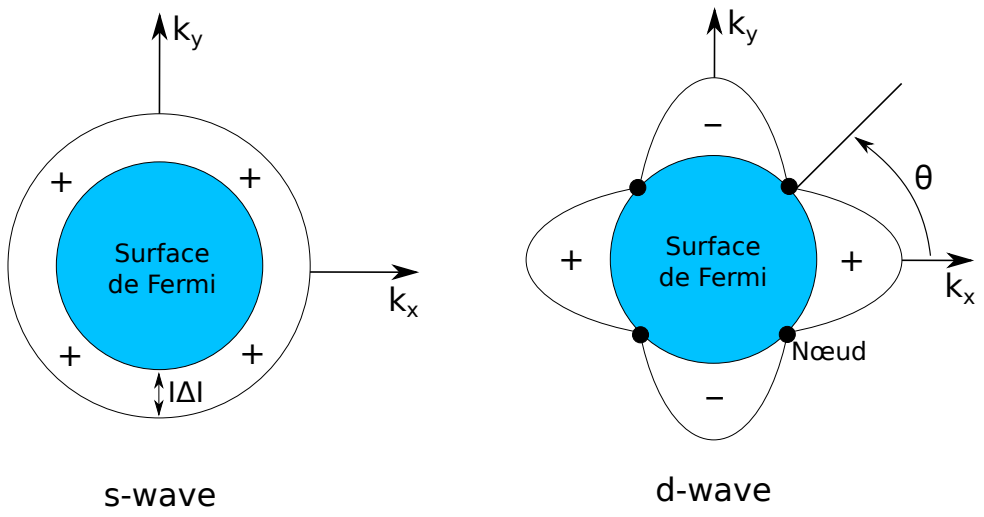


FIGURE 3.5 – **Schéma des paramètres d'ordre supraconducteur *s-wave* et *d-wave*.** Le paramètre d'ordre s-wave est isotrope dans l'espace des $\vec{k}$ et est constant en fonction de $\vec{k}$: le *gap* supraconducteur $\mid \Delta \mid$ et la phase ϕ sont constants. Pour un paramètre d'ordre supraconducteur d-wave comme pour les cuprates, le paramètre d'ordre change de signe en passant par des annulations appelées nœuds : Le *gap* s'annule pour certaines valeurs de $\vec{k}$ tandis que la phase ϕ change de π quand θ varie de 90°.

Dans ma thèse, je me suis focalisé à étudier l'état normal (sans supraconductivité) des cuprates afin de comprendre les autres phases électroniques. Or, pour $T < T_c$, la supraconductivité masque le comportement de l'état normal dans de nombreuses sondes : pour la résistivité $\rho = 0$ dans la phase supraconductrice, en chaleur spécifique la partie électronique est atténuée (cf section 4.1.4), etc. Nous avons appliqué un champ magnétique suffisamment fort sur les échantillons afin de détruire la supraconductivité et accéder à l'état normal jusqu'aux basses températures. En effet, le champ magnétique est défavorable à la supraconductivité pour plusieurs raisons [27]. Le champ magnétique peut aussi jouer le rôle de paramètre de modulation pour une compétition entre la supraconductivité et un autre ordre électronique, en affaiblissant la supraconductivité (voir annexe B sur YBCO).

Nous détaillerons dans les sections 4.1.4 et 5.3.4 et l'annexe B quelles sont les signatures attendues d'un supraconducteur en chaleur spécifique et en transport thermique.

3.3.2 L'ordre de charge et de *spin*

Les matériaux à basse dimensionnalité comme les cuprates sont des milieux propices à la formation d'ordres électroniques comme l'ordre de charge et de *spin*. Un ordre de charge et de *spin* sont des modulations spatiales périodiques électroniques de la densité de charge et de *spin*. Dans un métal simple, la densité électronique spatiale $\rho(\vec{x})$ est uniforme, voir figure 3.6 du haut [46]. Les ordres de charge et de *spin* peuvent avoir comme origine une déformation structurale du réseau qui entraîne cette répartition spatiale des charges et des *spins*. L'ordre

de *spin* peut être vu comme un ordre de charges polarisées uniquement en *spin*. Un mécanisme simple pour illustrer l'ordre de charge est le mécanisme de Peierls pour un réseau 1D (voir figure 3.6 [46]). En dessous d'une certaine température notée T_P, les atomes du réseau 1D se dimérisent transformant la périodicité du réseau : le paramètre de maille change de a à 2a. Après cette dimérisation, en suivant les atomes, le nuage électronique s'ordonne et n'est plus réparti de manière homogène $\rho(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi) \neq cste$. Cette déformation du réseau a pour effet de diviser par deux la taille de la première zone de Brillouin, ce qui ouvre un *gap* au niveau de Fermi dans les structures de bandes.

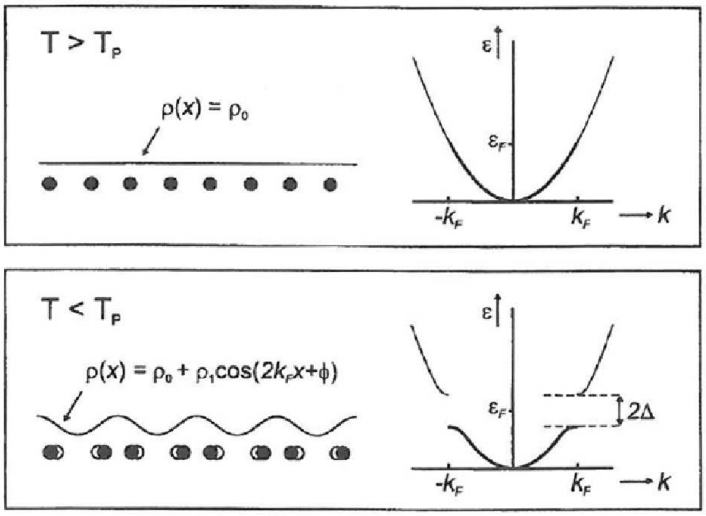


FIGURE 3.6 – **Mécanisme de Peierls pour une chaîne unidimentionnelle d'atomes [46].** Le mécanisme de Peierls est un mécanisme simple qui permet de comprendre comment une distorsion du réseau peut à la fois créer une modulation de la charge et ouvrir un *gap*. L'ordre de charge en 1D *gappe* totalement les bandes. En 2D, comme dans le cas des cuprates, ce *gap* n'est que partiel (existe encore des porteurs de charge).

En 2D comme dans le cas des cuprates, les transitions d'ordre de charge ne se font que partiellement et ne détruisent pas totalement la surface de Fermi. Il en résulte en dessous de la transition ordre de charge une surface de Fermi reconstruite plus petite qui peut changer de nature électronique : une poche de trous peut devenir une poche d'électrons par reconstruction par un ordre de charge 2D. Dans les cuprates, de nombreuses sondes expérimentales (Rayon-X, RMN, oscillations quantiques et mesures de transport) mettent en évidence un ordre de charge [47] [3] [1] [2] qui reconstruit la surface de Fermi [48] [49] [50] [51] [52]. Il est délimité par une température T_{OC} et s'insère dans le diagramme de phases sous la forme d'un dôme avec son maximum vers p = 0.12 (en violet à la figure 3.1). L'endroit où T_{OC} est maximum coïncide avec l'affaiblissement de la température critique supraconductrice T_c, suggérant une compétition de phase entre ces deux ordres. Un état des lieux détaillé sur la problématique de la compétition entre l'ordre de charge et la supraconductivité est présenté en annexe B pour le projet de chaleur spécifique sur YBCO.

Un ordre de *spin* à plus bas dopage apparaît en vert clair proche de l'ordre isolant de Mott (cf figure 3.1). Il est notamment observé en RMN et résonance de *spin* des muons (μSR) dans YBCO [53], LSCO [52] (plusieurs mesures résumées) et Nd-LSCO [54] [55].

Dans les cuprates, l'ordre de charge et de *spin* possèdent des vecteurs d'onde associés $\vec{q}$ qui ne sont pas une fraction de la première zone de Brillouin. Ce type d'ordres sont appelés

ordres incommensurables. Dans le cas d'un ordre antiferromagnétique simple commensurable, le vecteur d'onde est $\vec{q} = (\pi,\pi)$. Lors de l'apparition d'un ordre électronique, le vecteur d'onde $\vec{q}$ va imposer une nouvelle périodicité. Cette nouvelle périodicité va modifier les structures de bandes et ainsi reconstruire la (les) surface(s) de Fermi initiale(s). Un modèle simple de reconstruction de surface de Fermi par un vecteur d'onde $\vec{q} = (\pi,\pi)$, caractéristique d'un ordre antiferromagnétique, est montré à la figure 3.7. L'existence d'une nouvelle périodicité engendré par le vecteur d'onde $\vec{q}$ crée une translation de la surface de Fermi dans l'espace réciproque. À partir d'une grosse poche de trous centrée en $\Gamma = (0,0)$, on obtient ainsi des petites poches de trous et d'électrons avec une aire totale plus faible (associée à une perte de porteurs).

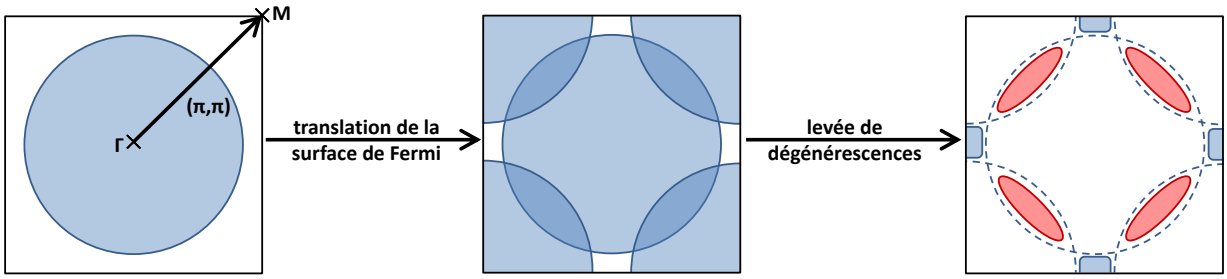


FIGURE 3.7 – **Exemple de mécanisme de reconstruction d'une surface de Fermi avec un ordre antiferromagnétique caractérisé par un vecteur d'onde (π,π).** La surface de Fermi de trous (en bleu) centrée en Γ subit une translation engendrée par la nouvelle périodicité électronique du vecteur d'onde $\vec{q} = (\pi,\pi)$. La surface de Fermi se recoupe avec elle-même, et par levée de dégénérescence engendre les nouvelles poches de trous et d'électrons plus petites en aire totale (perte de la densité de porteurs). Chez plusieurs cuprates, l'apparition des poches d'électrons (après reconstruction par l'ordre de charge) peut se voir en transport par un changement de signe de l'effet Hall ou Seebeck [52].

3.3.3 La zone de "métal étrange"

Autour du dôme supraconducteur existe une zone appelée "métal étrange", en bleu clair dans le diagramme de phase 3.1. Si l'on détruit la supraconductivité avec un champ magnétique intense, une dépendance parfaitement linéaire en température de la résistivité ρ est observée aux dopages autour du maximum de T_c [28]. À très fort dopage, la résistivité des cuprates à basse température est en T^2 signature d'un liquide de Fermi. Le fait d'avoir un métal avec une dépendance en résistivité linéaire est complètement anormal et ne suit donc pas la théorie des liquides de Fermi. En faisant varier le dopage, on passe continuement de cet état de métal étrange à un métal classique. En effet, si l'on interpole la courbe de résistivité pour différents dopages avec une loi de puissance $\rho \propto T^n$, le coefficient n varie de manière continue entre 1, au maximum du dôme supraconducteur, à 2 à la fin du dôme dans la région sur-dopée (voir figure 3.8 [28]). Une telle dépendance linéaire de la résistivité est observée dans d'autres supraconducteurs "exotiques" comme les pnictures [56] et les fermions lourds à proximité d'un point critique quantique d'un ordre antiferromagnétique [57]. En effet, la résistivité est renormalisée par les fluctuations quantiques. Une question dans les cuprates est donc de savoir s'il existerait un tel point critique quantique et où il serait localisé.

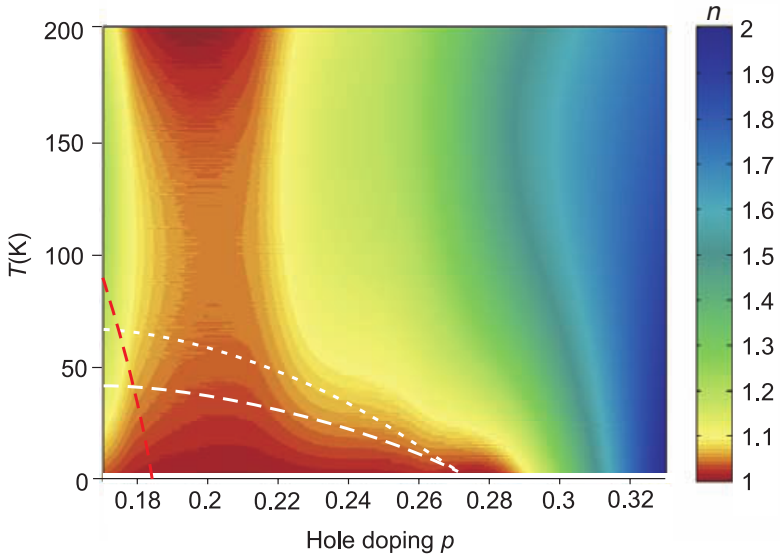


FIGURE 3.8 – **Evolution de la dépendance en température de la résistivité dans le diagramme de phase du cuprate LSCO [28].** La résistivité est parfaitement linéaire jusqu'à la limite T = 0K à l'endroit où T_c de la supraconductivité est maximale. Dans la région sur-dopée elle est quadratique. Dans les dopages intermédiaires la puissance varie de manière continue entre linéaire et quadratique. Une telle dépendance linéaire en température fait penser à ce qu'il se passe au voisinage d'un point critique quantique observé dans les pnictures [56] et les fermions lourds [57].

3.3.4 Le mystérieux pseudogap remis au goût du jour

Le pseudogap est la phase la plus mystérieuse dans le diagramme de phases des cuprates (en rouge délimitée par T* à la figure 3.1). Plusieurs mesures (résistivité [58] [31] [6] [5], chaleur spécifique [59] [60] [61], Knight shift en RMN [62] [63] [64] [65], ARPES [45] [66], neutrons [67] [68], ultrasons [69], etc) prouvent son existence dans de multiples familles de cuprates. Cependant, sa véritable nature demeure inconnue.

En ARPES, la phase pseudogap est caractérisée par l'ouverture progressive à T* au niveau de Fermi d'un *gap* non complet dans l'espace des $\vec{k}$ (d'où le nom pseudogap), voir figure 3.9 en rouge [45] [66]. Le passage de la phase métallique à plus haute température (en vert) à cette phase (en rouge) semble être un *crossover* sans transition de phase claire. À T*, l'ouverture du *gap* du pseudogap se fait graduellement en commençant par quatre points sur la surface de Fermi se situant en bord de zone de Brillouin, appelés anti-nœuds (en référence aux point nodaux du *gap* supraconducteur), voir surfaces de Fermi à la figure 3.9. Cette ouverture graduelle de *gap* aux anti-noeuds est caractérisée par un début de perte de densité d'états électroniques au niveau de Fermi visible en ARPES (cf figure 3.9), en chaleur spécifique [59] [60] [61] et en Knight shift (RMN) [62] [63] [64] [65] (voir figure 3.10). La surface de Fermi initiale est une poche de trous centrée en (π, π) (en vert). Dans le régime pseudogap, les surfaces de Fermi résultantes sont des surfaces non-fermées appelées arcs de Fermi (en rouge). À mesure que la température diminue $T^\star > T > T_c$, cet état effondre petit à petit la surface de Fermi en convergeant les arcs de Fermi à $T \gtrsim T_c$ vers des points particuliers correspondant aux points nodaux du paramètre d'ordre *d-wave* de la supraconductivité. Le *gap* du pseudogap tend ainsi continuellement vers celui supraconducteur avec des énergies similaires. Le pseudogap serait ainsi une extension de la phase supraconductrice à haute température. Pour cette raison, on

a longtemps considéré la phase pseudogap comme un précurseur de la supraconductivité via un mécanisme de paires de Cooper préformées sans cohérence de phase [70]. Cependant, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer la présence de supraconductivité au-dela de la fin du pseudogap en dopage, appelé p* (voir figures 3.1 et 3.11). De plus, pour le cuprate Nd-LSCO, l'amplitude du *gap* du pseudogap pour $T \gtrsim T_c$, $\Delta_{PG} \sim 30meV$, est bien plus grande que celle du *gap* supraconducteur $\Delta_{SC} \sim 2meV$ ($T_c \sim 20K$) [38]. Le paradigme de paires préformées pour le pseudogap ne semble donc pas valide.

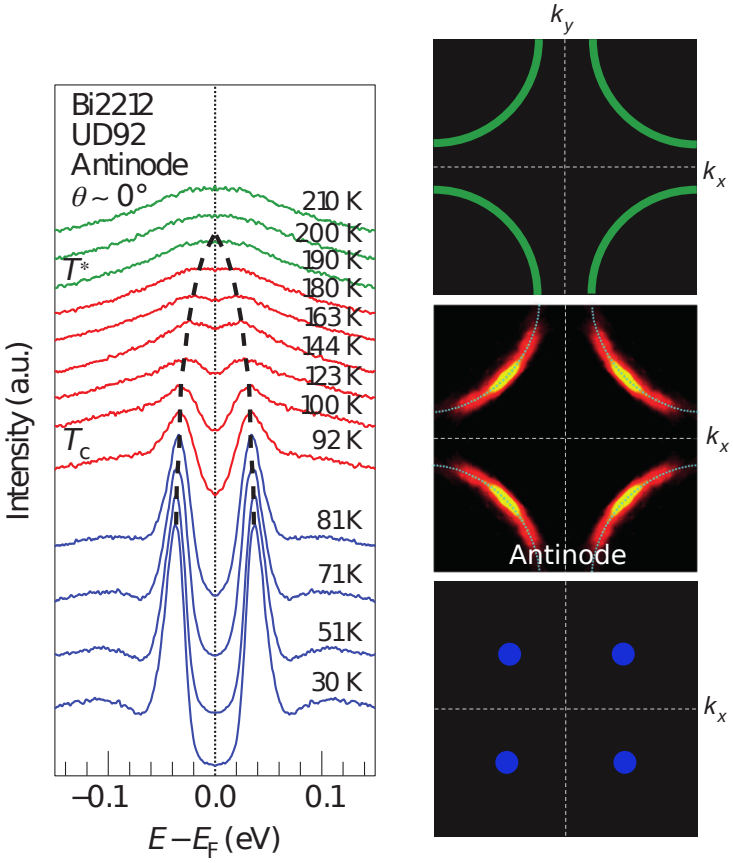


FIGURE 3.9 – **Dépendance en fonction de la température des *gaps* du pseudogap et supraconducteur et effets sur la surface de Fermi [45] [66].** La surface de Fermi initiale est une poche de trous (en vert). À T*, le pseudogap commence à ouvrir graduellement un *gap* (en rouge) aux points anti-nœuds visible en mesures d'ARPES [45] [66]. Les surfaces de Fermi résultantes non-fermées sont appelées arcs de Fermi (en rouge). À mesure que la température diminue en dessous de T*, le *gap* du pseudogap grandit et *gappe* une portion de plus en plus grande de la surface de Fermi pour tendre vers celui de la phase supraconductrice quand $T \to T_c$. À T_c, la supraconductivité (marquée par des pics de cohérence autour du *gap* en ARPES) *gappe* entièrement la surface de Fermi en ne laissant que les quatre points nodaux (en bleu) caractéristiques d'un supraconducteur *d-wave*.

La chaleur spécifique a été mesurée à champ nul en température sur le cuprate Ca-YBCO (YBCO avec l'élément Y substitué en Ca pour doper en trous en plus de l'ajout d'oxygène), voir figure 3.10 a) et b) [60]. Des courbes explicatives sont tracées à la figure 3.10 c) [71] pour simplifier la compréhension des données. Ces mesures sont réalisées à la fois pour des dopages dans les régions sous-dopée (figure 3.10 a)) et sur-dopée (figure 3.10 b)). Les différentes courbes correspondent à la chaleur spécifique électronique C_{el}/T. Une soustraction de la contribution des phonons a été faite pour extraire C_{el}/T. Pour cela, un échantillon de référence est utillisé dont

la fiabilité pour la référence des phonons est relative à la variation de l'énergie des phonons en fonction du dopage et à la fraction des phonons dans la chaleur spécifique totale. Pour ces courbes de C_{el}/T publiées, une technique de chaleur spécifique différentielle est utilisée, permettant d'avoir une très haute résolution sur C_{el}/T. Cette technique différentielle permet d'accéder directement à la différence de chaleur spécifique ΔC :

$$\Delta C = C_{mes} - C_{réf},$$

avec C_{mes} la chaleur spécifique de l'échantillon à mesurer et $C_{réf}$ la chaleur spécifique de l'échantillon de référence. C'est donc une technique très utile pour détecter de très faibles variations de chaleur spécifique entre deux échantillons mais elle ne permet pas d'accéder directement à la valeur de C_{mes}. Ces données de C_{el}/T montrent plusieurs choses. Il y a un pic à T_c (un saut dans la théorie de champ moyen, voir section 4.1.4) qui est la signature d'une transition de phase pour la phase supraconductrice. L'amplitude de ce pic à T_c est maximale pour le composé dopé optimum en rouge. Cette amplitude (dépendance en fonction du dopage à la figure 8.7 a)) est reliée à la valeur de C_{el}/T dans l'état normal. Pour les composés sous-dopés (en bleu), il y a un début de perte progressive de C_{el}/T (de densité d'états électroniques) à la température T* associée à l'ouverture du *gap* du pseudogap en ARPES (cf figure 3.9). Cela suggère qu'il n'y a pas de transition de phase associée à T* pour le pseudogap (absence d'anomalie en chaleur spécifique, voir section 4.1.4). À un certain dopage p = p* proche du dopage optimal, il n'y a plus aucune signature du pseudogap dans les courbes de C_{el}/T (région sur-dopée en vert). En fonction du dopage et pour $T \to 0$, la phase pseudogap finit au dopage critique p* proche du dopage optimal. Comme pour YBCO, le dopage en trous est effectué en ajoutant de l'oxygène, modulé ici par le paramètre δ.

Des mesures de Knight shift en RMN sur le cuprate $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ (Bi2201) [64] sous champ intense confirment les observations faites en chaleur spécifique, à savoir une chute progressive de la densité d'états électroniques à partir de T* (*crossover*) et une disparition de la phase pseudogap au dopage critique p*, voir figure 3.9 d). En RMN, le Knight shift est un décalage en énergie du *spin* nucléaire des atomes dû au couplage de ce *spin* avec le *spin* des électrons de conduction. Si une transition de phase électronique *gappe* les électrons de conduction, alors le Knight shift va être modifié. Comme la chaleur spécifique électronique C_{el}/T, le Knight shift est relié à la densité d'états électroniques. Dans ces données, un champ magnétique intense est appliqué, suffisamment grand pour détruire la phase supraconductrice de Bi2201. Le composé x = 0 (pas de substitution par le Lanthane) correspond au composé le plus dopé en trous. À l'inverse de LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO (cf section 2.1), le fait de substituer l'élément Sr par La dope en électrons et sous-dope ainsi en trous. Pour Bi2201, on remarque que p* correspond au taux de substitution en La situé entre x = 0 et x = 0.10.

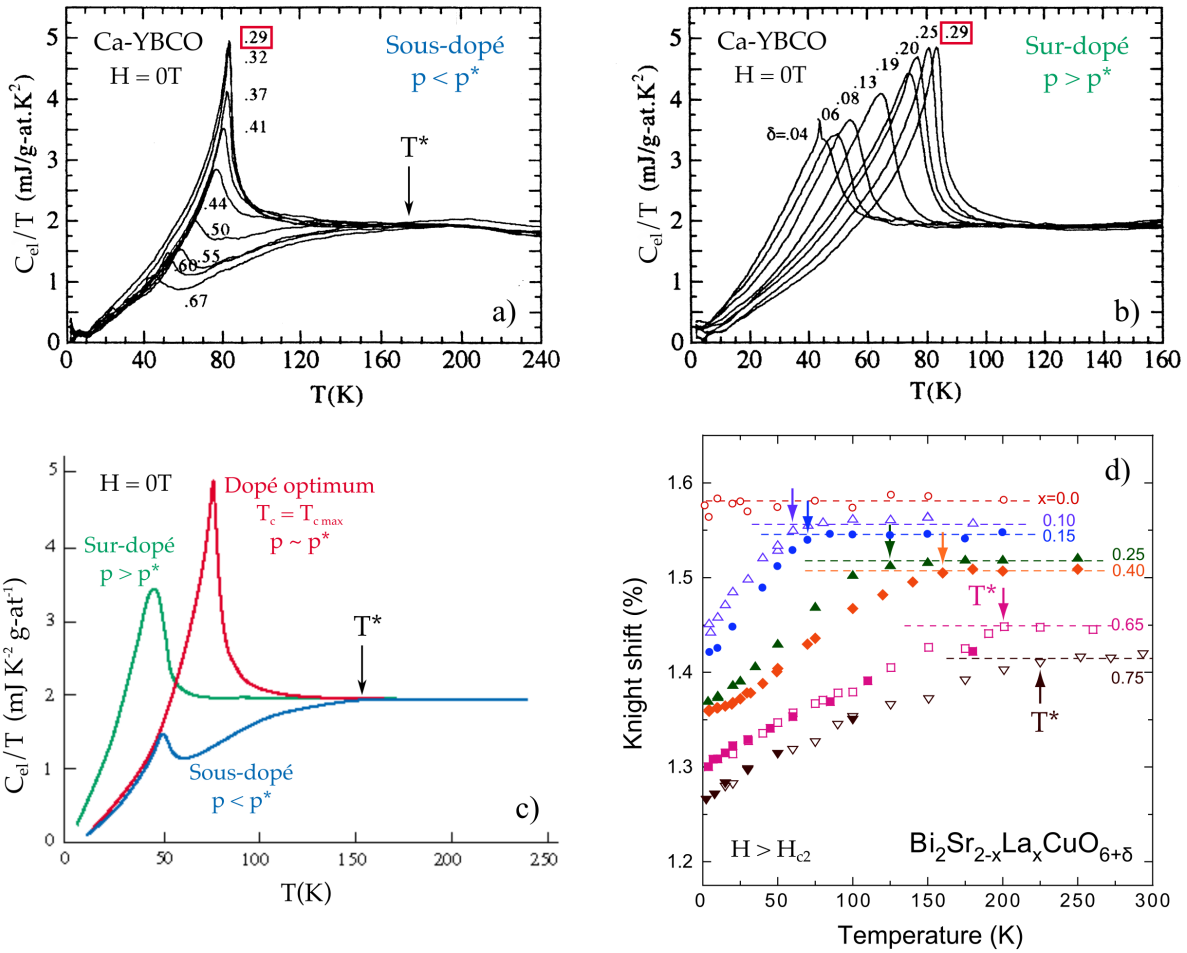


FIGURE 3.10 – **a) - c) Mesures de chaleur spécifique électronique en fonction de la température sur le cuprate Ca-YBCO [60] et courbes explicatives simplifiées [71] - d) Mesures de Knight shift (RMN) en fonction de la température sur le cuprate $Bi_2Sr_{2-x}La_2CuO_{6+\delta}$ (Bi2201) [64].** La chaleur spécifique électronique est obtenue à partir de mesures de chaleur spécifique différentielle à champ magnétique nul. À T_c, sur tous les échantillons, on observe une anomalie sous forme de pic typique d'une transition de phase. Pour les composés sous-dopés, à plus haute température, il y a une chute progressive de C_{el}/T qui débute à T* lorsque l'on rentre dans la phase pseudogap. Cette chute progressive (en accord avec l'ARPES) semble suggérer un *crossover* à T*. La phase pseudogap disparaît à un dopage p = p*. Des mesures de Knight shift sur Bi2201 confirment ces observations faites en chaleur spécifique.

Au cours de ma thèse, j'ai mesuré des échantillons de la famille des cuprates Nd-LSCO et Eu-LSCO. Le diagramme de phases simplifié (sans ordre de charge et de *spin*) de Nd-LSCO est représenté à la figure 3.11, ainsi que des mesures de résistivité [5] et d'ARPES [38]. Les mesures de résistivité et d'ARPES permettent de confirmer la ligne T* de la phase pseudogap. Au point critique p* (ici autour de p = 0.23/0.24), la résistivité est parfaitement linéaire jusqu'à $T \to 0$. Lorsque $p < p*$ (ici pour $p = 0.22$), il y a une remontée en résistivité qui débute en dessous de T* et qui est associée à la présence de la phase pseudogap. Ces courbes de résistivité sont obtenues en appliquant un champ magnétique de 33T afin de détruire la contribution de la supraconductivité et de pouvoir accéder à l'état normal jusqu'à $T \to 0$. En ARPES, un *gap* associé au pseudogap (avec $T_c < T < T^\star$) s'ouvre pour les dopages $p < p^*$. Les mesures d'ARPES et de résistivité permettent de tracer la ligne T* dans le diagramme de phase de Nd-LSCO (ronds rouges pour la résistivité et carré rouge à p = 0.20 pour l'ARPES). En ce

qui concerne Eu-LSCO, nous verrons dans nos résultats que son p* est très proche de celui de Nd-LSCO. De plus, les T_c dans ces deux composés sont très proches (cf annexe figure A.1). Nous verrons les raisons qui nous ont poussé à mesurer ce composé en plus de Nd-LSCO même si le diagramme de phases de Eu-LSCO n'est pas très bien déterminé (pas assez de dopages différents pour ce composé).

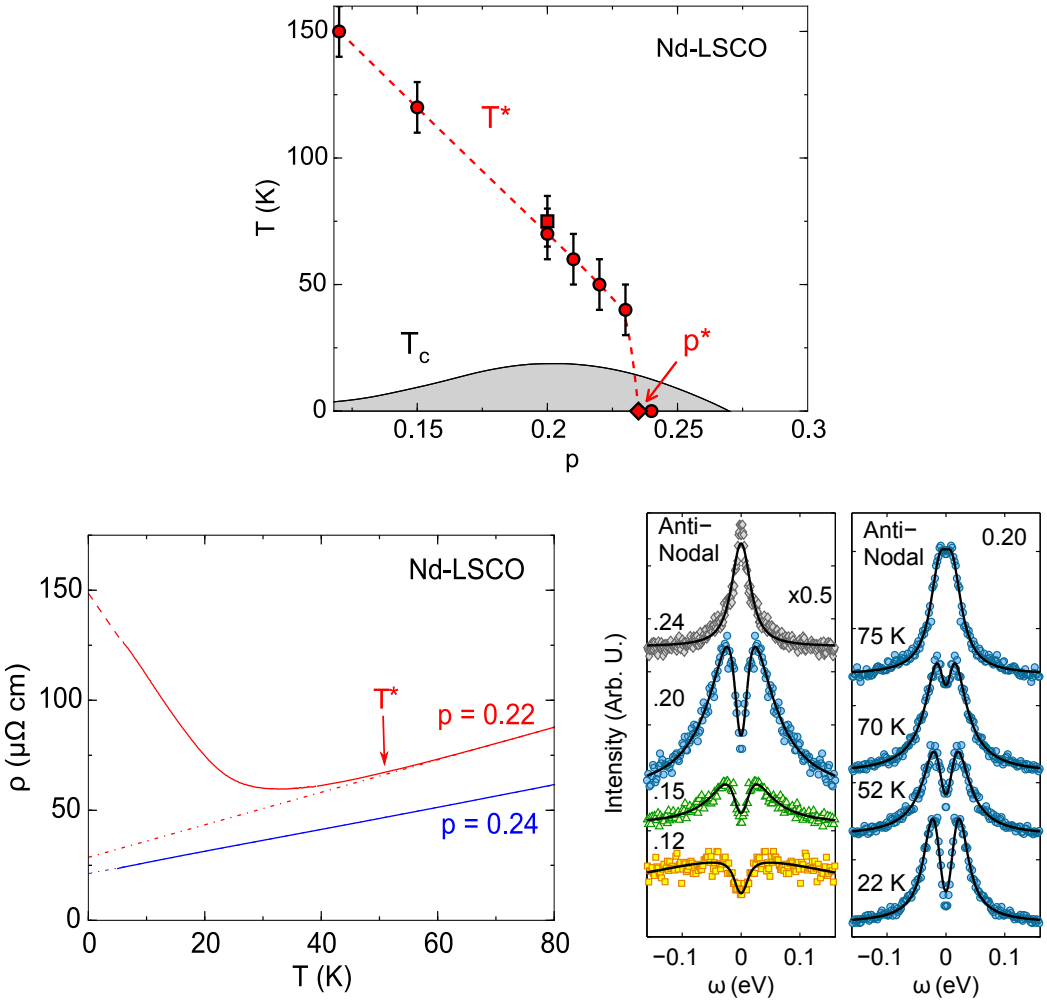


FIGURE 3.11 – **Diagramme de phases simplifié de Nd-LSCO et mesures de résistivité [5] et d'ARPES [38] qui permettent d'obtenir T*.** Pour simplifier, dans le diagramme de Nd-LSCO n'est tracé que l'état supraconducteur et le pseudogap. Des ordres de *spin* et de charge sont normalement présents aux bas dopages. La ligne T* est obtenue grâce aux mesures de résistivité. En effet, à partir de T* une remontée dans la résistivité est observée alors que normalement la résistivité est simplement linéaire pour p = 0.24. Les mesures d'ARPES confirment que ce T* correspond bien au pseudogap par l'apparition d'un *gap* sous cette température.

Pour les échantillons Nd-LSCO, l'effet Hall a récemment été mesuré sous champ magnétique intense dans l'équipe de Sherbrooke en même temps que la résistivité [5]. La densité de porteurs n_H renormalisée par plan CuO_2 issue de ces mesures ($n_H = 1/eR_H$) est tracée en rouge en fonction du dopage à la figure 3.12 dans la limite $T \to 0$. n_H chute de 1 + p porteurs au dessus de p* (correspond à la poche de trous) à p en entrant dans la phase pseudogap à $T \to 0$. Il y a ainsi la perte d'un porteur de charge. Cette chute de porteurs est reliée à la remontée en résistivité présente en dessous de T* (cf figure 3.11). De la résistivité, nous pouvons aussi extraire une densité de porteurs, notée n_ρ (nous verrons plus tard comment on calcule exactement ce terme).

n_ρ prend en considération que l'amplitude de la remontée en résistivité en dessous de T* est directement reliée à la perte de porteurs dans la phase pseudogap. De la même manière que n_H, n_ρ chute de 1 + p à p en entrant dans la phase pseudogap. Cette chute de densité de porteurs à p* a aussi été observée dans les cuprates YBCO (p* $\sim$ 0.19) [4] et LSCO (p* $\sim$ 0.18) [6], suggérant un caractère universel de cette signature du pseudogap à p*. Afin d'expliquer cette chute de 1 + p à p porteurs, un mécanisme de reconstruction antiferromagnétique (AF) pour le pseudogap est possible [72]. En effet, un autre paradigme pour la phase pseudogap serait d'être un ordre AF réminiscent de l'ordre AF isolant de Mott à dopage nul. De plus, les mesures de neutrons semblent suggérer la présence d'un ordre magnétique à T* [67] [68].

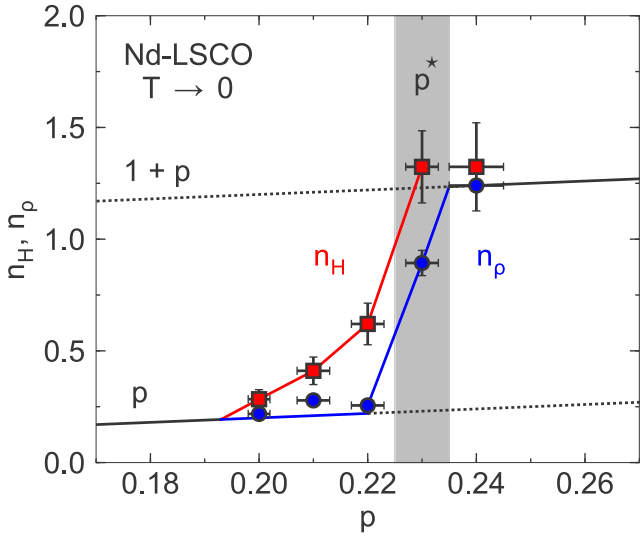


FIGURE 3.12 – **Variation de la densité de porteurs au travers de p* pour le cuprate Nd-LSCO à $T \to 0$ et H = 33T [5].** Les densités de porteurs n_H et n_ρ sont extraites des mesures de résistivité et d'effet Hall sur le cuprate Nd-LSCO. Dans les deux cas, la densité de porteurs chute de 1 + p porteurs au dessus de p* à p porteurs en dessous. Cette chute d'un porteur est la preuve d'une reconstruction de la surface de Fermi lorsque l'on entre dans la phase pseudogap.

Les mesures précédentes sur les cuprates YBCO [4], Nd-LSCO [5] et LSCO [6] ont cependant été réalisées sous champ magnétique intense dans le but de détruire la phase supraconductrice jusqu'aux plus basses températures. Dans le cas de YBCO, 80T ont été utilisé. Deux questions émergent : la signature à p* est-elle simplement due à une reconstruction sous champ magnétique de la surface de Fermi ? Est-ce que la transition du pseudogap à p* est présente au sein même de la phase supraconductrice ? De plus la remontée en résistivité en dessous de p* remet en question la nature métallique du pseudogap. Pour ces raisons, j'ai mesuré la conductivité thermique à Sherbrooke dans la limite $T \to 0$ sur plusieurs échantillons de Nd-LSCO et Eu-LSCO au travers de p*. J'ai mesuré la conductivité thermique à la fois dans l'état normal mais aussi à champ nul dans l'état supraconducteur. En effet, la conductivité thermique n'est pas infinie dans un supraconducteur (cf section 5.3.4). Nous verrons qu'il y a une chute de la conductivité thermique électronique à p* présente à la fois dans l'état supraconducteur et normal. De plus, la loi de Wiedemann-Franz est satisfaite au sein même de la phase pseudogap démontrant le caractère métallique de ces matériaux même dans le régime pseudogap.

Avec la chute de densité de porteurs à p*, le caractère graduel de la transition dans la phase pseudogap à T* semble disparaître à p* et T $\to$ 0. Y aurait-il une signature thermodynamique lorsque l'on entre dans la phase pseudogap à $T \to 0$ en fonction du dopage ? De

multiples mesures de chaleur spécifique ont été réalisées sur le cuprate LSCO dans l'état supraconducteur et normal [73] [74] [75] [76]. Pour extraire une information à p* du pseudogap, il faut des données de chaleur spécifique dans l'état normal. Pour les dopages où il n'y a pas de supraconductivité, une mesure direct sur LSCO peut être faite [73] [74] [75] [76]. Aux dopages où il y a de la supraconductivité, il faut détruire cette phase. Les champs magnétiques nécessaires pour détruire complètement la phase supraconductrice autour de p* sont très élevés (entre 40 et 50T [6]). Une autre manière pour détruire cette phase est d'ajouter des impuretés non-magnétiques. En effet, pour un supraconducteur dont le paramètre d'ordre change de signe (e.g. : *d-wave* pour les cuprates, voir figure 3.5), l'ajout d'impuretés non-magnétiques comme l'élément Zinc au sein des plans CuO_2 détruit la supraconductivité. Une telle étude a été faite sur $La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Zn_yO_4$ (Zn-LSCO) où l'élément Cuivre est substitué par le Zinc [73]. Au dessus d'une valeur y de substitution en Zn, la supraconductivité est complètement détruite (entre 2 et 4% dans LSCO). Pour les composés Zn-LSCO, la chaleur spécifique électronique C_{el}/T de l'état normal est reportée en diamants noirs pleins à la figure 3.13. Pour les dopages où il n'y a pas de supraconductivité (régions non-dopée et sur-dopée), on utilise des mesures directes de C_{el}/T sur LSCO (en diamants noirs vides). La ligne noire est une interpolation des points. La compilation de ces données montre un maximum de C_{el}/T dans l'état normal aux alentours du point critique de la phase pseudogap p* ~ 0.18 [6]. Auparavant, les mesures de chaleur spécifique à champ nul ne montraient qu'une diminution de C_{el}/T pour p < p* causée par l'apparition de la phase pseudogap (perte de densité d'états) [59] [60] [61]. Le fait que C_{el}/T diminue en plus au dessus de p* dans la région sur-dopée pourrait suggérer une transition de phase localisée à p*.

Pour confirmer cette observation, j'ai mesuré la chaleur spécifique dans l'état normal des composés Nd-LSCO et Eu-LSCO sous champ magnétique intense. Le fait de substituer partiellement le Lanthane par du Néodyme ou de l'Europium abaisse considérablement la T_c maximale (passant de 30/40K pour LSCO à 15/20K pour Nd-LSCO et Eu-LSCO) et les champs magnétiques nécessaires pour détruire la supraconductivité (passant de 40/50T pour LSCO à 15T pour Nd-LSCO et Eu-LSCO), ce qui facilite l'accès à l'état normal. Pour ce projet, j'ai utilisé la technique de chaleur spécifique AC que j'ai développée au cours de ma thèse. Dans la prochaine partie, nous présenterons les progrès expérimentaux que j'ai effectués pour mener à bien ces mesures. En troisième partie, nous verrons que les mesures de chaleur spécifique sur Nd-LSCO et Eu-LSCO confirment la présence d'un maximum autour de p*. De plus, pour les dopages proches de p*, nous observons un comportement en log(T) de la chaleur spécifique électronique de l'état normal. Nous déterminerons quelle pourrait être l'origine de ce comportement non-trivial et mettrons en évidence la présence d'un point critique quantique pour la phase pseudogap localisé à p*. Enfin, avec différentes comparaisons, nous étudierons si le paradigme d'un ordre réminiscent antiferromagnétique pour la phase pseudogap est possible pour les cuprates dopés en trous.

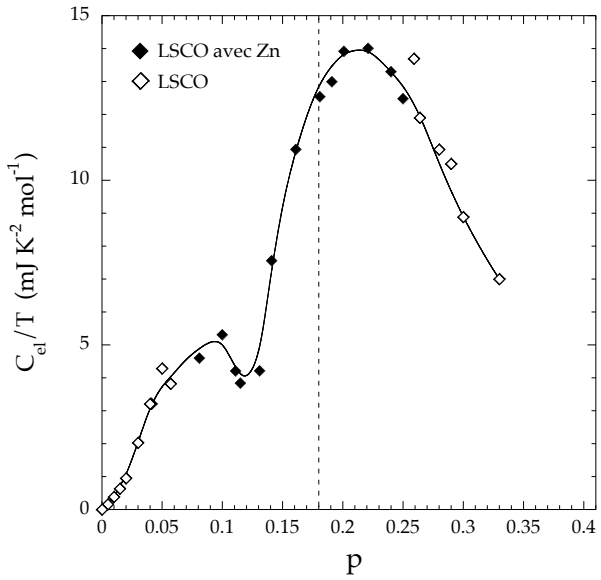


FIGURE 3.13 – **Mesures publiées de la chaleur spécifique dans l'état normal des composés LSCO et Zn-LSCO en fonction du dopage [73] [74] [75] [76].** La supraconductivité dans LSCO nécessite de forts champs magnétiques pour être détruite (environ 40 et 50T [6]). Pour détruire la supraconductivité, une substitution de l'élément Cuivre par le Zinc est effectuée dans les plans CuO_2 (ajout de défauts) [73]. Dans les régions non-dopée et sur-dopée où il n'y a pas de supraconductivité, des mesures directes sur LSCO ont été faites [73] [74] [75] [76]. La compilation de ces données publiées montre un maximum dans C_{el}/T de l'état normal autour du point critique de la phase pseudogap p* $\sim$ 0.18 [6].

Deuxième partie

Chaleur spécifique et grandeurs de transport

Au cours de cette thèse j'ai été amené à développer une technique de chaleur spécifique à Grenoble utilisable dans les laboratoires de champ magnétique intense. De manière complémentaire, j'ai utilisé à Sherbrooke des mesures de transport. Mon projet principal a été de sonder la signature du point critique du pseudogap dans les cuprates Nd-LSCO et Eu-LSCO en utilisant la chaleur spécifique et le transport thermique. Avec l'équipe de Sherbrooke, j'ai également participé à des campagnes de champ magnétique intense en utilisant d'autres propriétés de transport (transport électrique et thermo-électrique). Comme nous aurons besoin de comparer nos résultats avec ces autres grandeurs, nous présenterons aussi des notions sur les transports électrique et thermo-électrique.

Dans un premier temps, nous énoncerons des notions de chaleur spécifique en lien avec le sujet principal. Nous détaillerons ensuite les développements techniques réalisés pendant ma thèse pour mesurer la chaleur spécifique sur les cuprates. Concernant le transport, je décrirai les différentes propriétés de transport électrique, thermique et thermo-électrique en me focalisant sur le transport thermique. Nous verrons notamment comment le transport thermique a été mesuré à Sherbrooke.

J'ai réalisé au début de ma thèse un premier projet s'intéressant à l'interaction entre l'ordre de charge et la supraconductivité dans le composé YBCO. La partie théorique ainsi que les mesures de chaleur spécifique en lien avec ce projet sont présentées en annexe B.

Chapitre 4

Chaleur spécifique

4.1 Notions théoriques

Dans cette section, nous exposons les diverses contributions microscopiques à la chaleur spécifique. Nous présenterons notamment des rappels sur les contributions phononique et électronique. Nous détaillerons ensuite comment la contribution électronique est modifié lors de transitions de phase classique et quantique, de la présence de supraconductivité et de modifications particulières de la surface de Fermi comme les transitions de Lifshitz.

4.1.1 Définition générale

La chaleur spécifique pour un matériau donné est une grandeur thermodynamique, c'est à dire qu'elle dérive de grandeurs thermodynamiques comme l'énergie interne U ou libre F, l'enthalpie H ou l'enthalpie interne G ou l'entropie S. Il faut distinguer la chaleur spécifique à volume constant C_V et la chaleur spécifique à pression constante C_P qui sont reliées aux grandeurs thermodynamiques par :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V,$$

et

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

Ces deux chaleurs spécifiques C_V et C_P sont reliées par la relation de Mayer :

$$C_P - C_V = \frac{\alpha_P^2 V T}{\chi_T},$$

avec $\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ le coefficient de dilatation thermique isobare, $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ le coefficient de compressibilité isotherme, V le volume du matériau et T la température.

Pour un solide à basse température (par rapport à sa température de fusion), le coefficient de dilatation thermique isobare α_p est très faible. Par exemple, pour un métal, la longueur L de l'échantillon se contracte de moins d'un pourcent $\Delta L/L$ entre 300K et 4K [77]. En très bonne approximation on peut ainsi dire que $C_P = C_V$. Cette égalité nous est utile car toutes

les contributions microscopiques théoriques que nous verrons par la suite sont calculées pour C_V alors qu'expérimentalement nous mesurons la chaleur spécifique à pression constante C_P.

La capacité calorifique C, exprimée en joule par kelvin (J.K^{-1}), est une grandeur extensive et dépend à la fois du matériau et de la taille du système. Elle représente la quantité d'énergie qu'il faut retirer ou donner à un système pour lui faire perdre ou gagner un kelvin en température. La chaleur spécifique, notée c, est une grandeur intensive (en J.K^{-1}g^{-1}, J.K^{-1}m^{-3} ou J.K^{-1}mol^{-1}) et dépend seulement du type de matériau. Ces deux quantités sont reliées par la masse m, le volume V ou la quantité de matière n du système par :

$$c = \frac{C}{m}, \quad c = \frac{C}{V} \quad ou \quad c = \frac{C}{n}.$$

Différentes contributions à la chaleur spécifique interviennent dans un solide de manière additive. Lorsque des particules sont susceptibles d'être excitées thermiquement, elles vont produire une contribution en chaleur spécifique dépendamment de la nature de ces particules, donnant une chaleur spécifique totale :

$$c_{totale} = \sum_i c_i,$$

avec c_i la chaleur spécifique associée à un type de particule i. Nous allons énoncer les diverses contributions à la chaleur spécifique totale dans un solide qui nous seront utiles pour la suite de l'étude.

4.1.2 Comportement dans un cristal isolant et métallique : phonons + électrons

Dans un solide cristallin, les phonons vont contribuer à la chaleur spécifique totale. Dans le matériau, ces phonons peuvent être considérés comme un gaz parfait avec une énergie interne égale à $U = \frac{6}{2}Nk_BT$ et une capacité calorifique volumique $C_V = \frac{6}{2}Nk_B$ (3 degrés de liberté spatiale (x,y,z) et 3 degrés de liberté de vibration). Cela donne de manière universelle pour le gaz de phonons une capacité calorifique totale de $C_V = 3Nk_B$ ou une chaleur spécifique molaire de $c_V = 3R = 23.93 J.K^{-1}.mol^{-1}$, R étant la constante des gaz parfaits valant 8.31 J.K^{-1}.mol^{-1}. Cette valeur universelle pour tous les matériaux cristallins est appelée la loi de Dulong et Petit.

Néanmoins, cette valeur n'est atteinte qu'à haute température dans la limite classique des phonons. À basse température, due au comportement quantique bosonique des phonons, la chaleur spécifique associée n'est plus constante et diminue. Le modèle prenant en considération l'aspect quantique des phonons s'appelle le modèle de Debye. Ce modèle donne une chaleur spécifique molaire dépendant seulement du paramètre T_D :

$$c_V = 9R\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2},$$

avec

$$T_D = \frac{hv_s}{2k_B}\sqrt[3]{\frac{6n_{at}}{\pi}}$$

la température de Debye des phonons, v_s la vitesse du son dans le matériau et n_{at} la densité volumique d'atomes dans le solide [27]. T_D est une température qui délimite le caractère quantique et classique des phonons. Quand $T > T_D$, la chaleur spécifique du modèle de Debye tend

vers la limite universelle classique de Dulong et Petit. Quand $T < T_D$, la chaleur spécifique dépend de la témpérature. Dans la limite $T \ll T_D$, la chaleur spécifique phononique dépend de la température comme :

$$c_V = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 = \beta T^3 \propto T^3,$$

avec β le coefficient phononique en J.K^{-4}.mol^{-1}. La chaleur spécifique phononique de divers matériaux est tracée à la figure 4.1 [78]. À haute température, les courbes convergent vers la valeur universelle de Dulong et Petit. Si on trace la chaleur spécifique de ces composés en fonction d'une température renormalisée par T$_D$, les courbes se superposent toutes. En effet, la formule générale ne dépend en abscisse que de T$_D$. La valeur de T$_D$ est reliée à la dureté du matériau en question. Ceci explique pourquoi le diamant à une valeur de T$_D$ très élevée de 2230K par rapport à quelques centaines de kelvins pour les métaux.

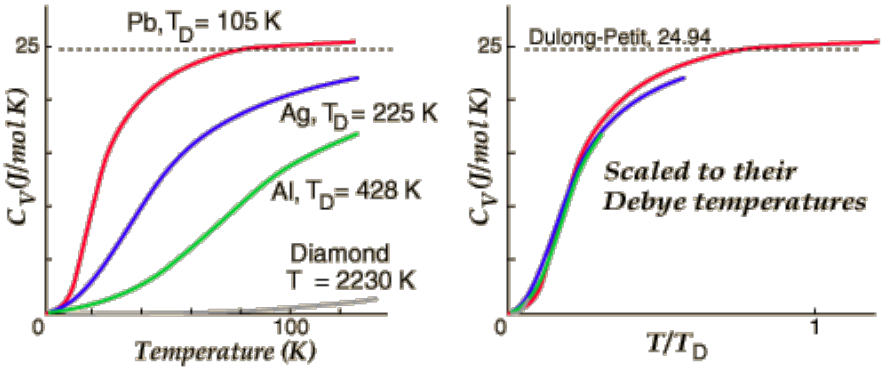


FIGURE 4.1 – **Chaleur spécifique phononique pour quelques composés [78].** À haute température la chaleur spécifique sature vers la valeur universelle de Dulong et Petit. Selon la valeur de T$_D$, cette limite est atteinte plus ou moins vite en température. Elle sépare le caractère quantique à basse température des phonons au caractère classique à haute température. Si on renormalise la température par cette température T$_D$, toutes les courbes se superposent.

Dans les métaux, les électrons de conduction viennent ajouter une contribution à la chaleur spécifique. Dans la limite où la densité d'états électroniques $\mathcal{D}(E)$ ne présente aucune singularité ou divergence à $E_F \pm k_B T$ (plus le cas pour une singularité de Van Hove, cf section 4.1.5), via le développement de Sommerfeld, la capacité calorifique électronique s'écrit comme :

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \, \mathcal{D}(E_F) = \gamma T \propto T,$$

avec $\mathcal{D}(E_F)$ la densité d'états électroniques au niveau de Fermi et γ le coefficient de Sommerfeld en J.K^{-2} [27]. Cette relation est à la fois valable pour un gaz de Fermi et un liquide de Fermi. Pour un liquide de Fermi, cela revient à remplacer m$_e$ par la masse effective m* dans l'expression de la densité d'états.

La densité d'états électroniques au niveau de Fermi $\mathcal{D}(E_F)$ dépend du type de dispersion des électrons et donc de la surface de Fermi. Dans le cas d'une surface de Fermi sphérique 3D de rayon k$_F$, la densité d'états s'exprime comme :

$$\mathcal{D}(E_F) = \frac{V(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{E_F} = \frac{V}{\pi^2\hbar^2} m^* k_F,$$

ce qui donne un coefficient de Sommerfeld en J.K^{-2}.mol^{-1} (grandeur intensive) :

$$\gamma = \frac{1}{3} V_m \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^2 m^* k_F,$$

avec k_F le vecteur d'onde de Fermi et V_m le volume molaire de l'échantillon. Dans le cas sphérique 3D, γ dépend à la fois de la masse effective m* et du vecteur d'onde k_F.

Dans le cas d'une dispersion 2D, la surface de Fermi est un cylindre de rayon k_F et de hauteur $2\pi/c$, avec c le paramètre de maille. Les cuprates présentent notamment une dispersion quasi-2D marquée par une surface de Fermi cylindrique à base ondulée (cf figure 8.4). Dans ce cas-ci la densité d'états au niveau de Fermi vaut :

$$\mathcal{D}(E_F) = \frac{V}{\pi\hbar^2 c} m^*,$$

ce qui donne un coefficient de Sommerfeld intensif en $J.K^{-2}.mol^{-1}$:

$$\gamma = \frac{\pi}{3}\frac{V_m}{c}\left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^2 m^*.$$

Ainsi, dans le cas d'une dispersion 2D le coefficient de Sommerfeld γ dépend seulement de la masse effective m*.

Dans un métal simple, les phonons et les électrons vont contribuer de manière additive à la chaleur spécifique totale. Dans la limite où la température est très faible par rapport à la température de Debye $T \ll T_D$, la chaleur spécifique totale s'écrit comme :

$$c_{totale} = c_{el} + c_{ph} = \gamma T + \beta T^3,$$

qui peut être réécrite comme

$$c_{totale}/T = \gamma + \beta T^2.$$

Des exemples de c/T en fonction de T^2 sont montrés à la figure 4.2 pour trois métaux différents : Ba, Sr et Ca [79]. Les courbes sont des droites décrites par la relation ci-dessus et d'ordonnée à l'origine γ et de pente β. Si la température n'est pas assez basse par rapport à T_D, des termes d'ordres supérieurs provenant du développement limité de la fonction de Debye apparaissent pour c_{ph}. Notamment, le premier terme d'ordre supérieur pour c_{ph} sera en T^5. Ces termes supplémentaires pour $c_{ph}(T)$ font dévier la courbe c/T en fonction de T^2 de la dépendance affine.

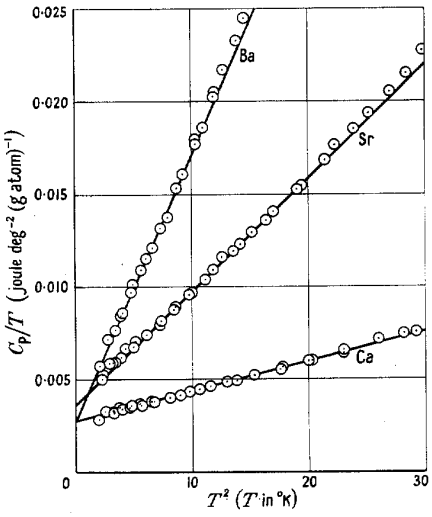


FIGURE 4.2 – **Courbes de chaleur spécifique pour trois métaux différents (Ba, Sr et Ca) [79].** Pour un métal simple dans la limite $T \ll T_D$, la chaleur spécifique c/T en fonction de T^2 est une fonction affine avec comme ordonnée à l'origine le coefficient de Sommerfeld électronique γ et comme pente β des phonons. Si la température n'est plus très faible devant la température de Debye, des termes d'ordres supérieurs apparaissent pour la contribution phononique et la courbe c/T en fonction de T^2 s'écarte d'une dépendance affine.

4.1.3 Système à niveaux discrets : anomalie de Schottky

Dans certains matériaux, des contributions supplémentaires différentes de celles des phonons et des électrons peuvent intervenir. Si dans le matériau, il existe un système qui présente au moins deux niveaux d'énergie séparés d'une énergie Δ, ce système va contribuer à la chaleur spécifique par excitation thermique.

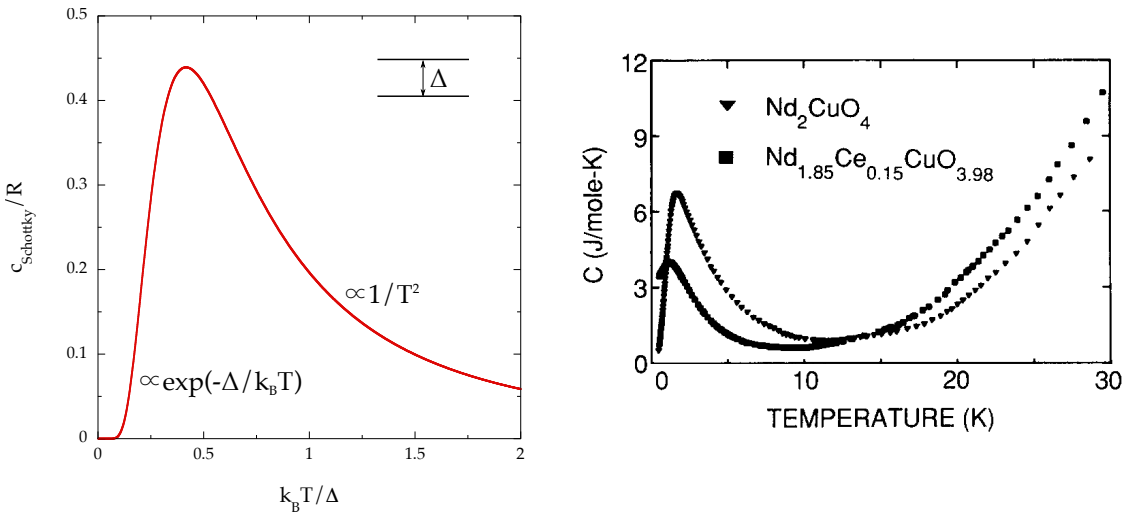
Quand l'énergie thermique k_BT est faible par rapport à l'énergie caractéristique séparant les deux niveaux Δ, la chaleur spécifique associée suit une loi d'activation thermique en $\exp(-\Delta/k_BT)$, figure 4.3 a). Quand $k_BT \gg \Delta$, le niveau excité est autant peuplé que le niveau fondamental et plus aucune excitation ne devient alors possible, c'est l'équirépartition et la contribution en chaleur spécifique tend vers zéro en $1/T^2$. Entre ces deux comportements extrémaux existe un maximum en chaleur spécifique localisé à une température $T \simeq 0.417\,\Delta/k_B$. La contribution totale en chaleur spécifique associée à ce système à niveaux discrets est appelée anomalie de Schottky. Pour un système à deux niveaux, cette anomalie suit la loi :

$$c_{Schottky} = R\left(\frac{\Delta}{k_BT}\right)^2 \frac{e^{\Delta/k_BT}}{(1+e^{\Delta/k_BT})^2},$$

avec R la constante des gaz parfaits et Δ l'écart d'énergie entre les deux niveaux.

Différentes origines physiques peuvent donner des écarts d'énergie entre niveaux d'un système initialement à la même énergie (niveaux dégénérés). En physique atomique, les électrons se répartissent autour des atomes en niveaux d'énergies discrètes. Les écarts entre ces niveaux discrets peuvent provenir de l'application d'un champ magnétique extérieur sur un atome magnétique (*splitting* Zeeman) ou de l'environnement de cet atome (champ cristallin). Le couplage entre les moments orbitaux J des électrons et I nucléaire crée aussi des levées de dégénérescence appelé *splitting* hyperfin. L'énergie Δ du *splitting* Zeeman donne un maximum de Schottky localisé vers $T \simeq \mu_B H/k_B$, avec μ_B le magnéton de Bohr. Typiquement, pour un champ appliqué d'un tesla, le maximum sera localisé vers 1K. Lorsque le champ augmente, l'anomalie de Schottky Zeeman va ainsi se déplacer vers les hautes températures. Pour le *splitting* hyperfin, comme cet effet produit des petits Δ, le maximum va se situer à très basse température (vers 10 et 100mK). L'écart Δ hyperfin croît en fonction du champ magnétique.

L'étude des anomalies de Schottky peut avoir un intérêt quand on étudie des matériaux magnétiques et que l'on s'intéresse à comprendre quelles sont les levées de dégénérescence présentes dans le matériau et les propriétés physiques qui les engendrent. Dans beaucoup de cas comme les mesures que j'ai faites, les anomalies de Schottky sont des contributions génantes et peuvent dominer la chaleur spécifique totale. L'effet d'une anomalie de Schottky dans des cuprates au Néodyme (élément magnétique) est illustré à la figure 4.3 b) [80]. Les courbes de chaleur spécifique à champ nul présentent une anomalie de Schottky à basse température causée par le champ cristallin. Cette anomalie cache et complique l'extraction des contributions électronique et phononique.



a) b)

FIGURE 4.3 – **a) Courbe typique de la chaleur spécifique associée à une anomalie de Schottky pour un système à deux niveaux - b) Courbes de chaleur spécifique expérimentales obtenues sur des cuprates au Néodyme présentant une contribution de Schottky [80].** L'anomalie de Schottky est caractérisée par un maximum dans sa contribution en chaleur spécifique. La localisation en température de ce maximum dépend de l'écart en énergie de deux niveaux d'énergie. De manière générale, cette contribution parasite la lecture de l'effet des électrons et des phonons en chaleur spécifique. C'est ce que l'on voit dans les courbes expérimentales à basse température. Cela complique par exemple l'extraction du coefficient de Sommerfeld γ.

4.1.4 Effet des transitions de phase

Comme nous allons le voir, les transitions de phase ont des effets sur la chaleur spécifique. Nous allons définir au préalable la nature d'une transition de phase afin de comprendre comment elles peuvent avoir une incidence sur la chaleur spécifique.

Définition générale d'une transition de phase

Une transition de phase est une transition entre une phase désordonnée et une phase ordonnée localisée à une température appelée température critique T_c. D'autres paramètres physiques comme le champ magnétique, la pression ou le dopage peuvent contrôler ces transitions.

On peut définir un paramètre d'ordre qui est non nul dans la phase désordonnée et qui s'annule dans la phase désordonné à T_c. Ce paramètre d'ordre peut être l'aimantation pour une transition ferromagnétique/paramagnétique, l'amplitude du *gap* pour un ordre de charge, ou la densité pour la transition liquide/gaz d'un corps pur. À cette transition peut être associée une brisure de symétrie dans la phase ordonnée : symétrie d'inversion du temps dans la phase ferromagnétique, de translation de la périodicité du réseau pour l'ordre de charge ou de translation et de rotation pour un solide dans la transition solide/liquide d'un corps pur. Pour la transition liquide/gaz aucune symétrie n'est brisée.

Lors d'une transition de phase, certaines grandeurs thermodynamiques comme l'énergie

libre F, l'entropie S ou la chaleur spécifique C peuvent présenter des anomalies marquées par une discontinuité, une divergence ou une singularité. Grâce à la classification d'Ehrenfest, ces transitions peuvent être classées en ordre. La transition est d'ordre n quand la dérivée n^{iéme} de l'énergie libre F (ou enthalpie libre G si on mesure à pression constante) par rapport à la température ou un autre paramètre (e.g. : champ magnétique ou pression) est discontinue à T_c. Dans la nature, la plupart des transitions de phase sont d'ordre 1 (e.g. : transition solide/liquide d'un corps pur) ou 2 (e.g. : transition ferromagnétique/paramagnétique). Certaines transitions de phase comme la transition de Kosterlitz-Thouless sont d'ordre infini (*crossover*). Par exemple, un *crossover* est observé dans les cuprates à T* lorsque l'on entre dans le pseudogap, ou dans la région hypercritique pour la transition liquide/gaz d'un corps pur.

Une transition du premier ordre est caractérisée par la discontinuité de la dérivée première de l'énergie libre F (l'énergie interne U ou l'entropie S). La chaleur spécifique C qui est la dérivée deuxième de F, va ainsi présenter une singularité de type pic de Dirac à T_c, voir figure 4.4 [81]. À la transition, cette singularité de C est associée à une chaleur latente. À T_c, les deux phases (ordonnée et désordonnée) sont présentes et distinctes (e.g. : eau solide et liquide à $T = 0°C$). Tant que les deux phases sont présentes, la température reste fixée à T_c.

La transition du deuxième ordre est caractérisée par la discontinuité de la dérivée seconde de F, ici la chaleur spécifique C. C admet ainsi un saut à T_c, voir figure 4.4. Ce saut est par exemple observé lors de la transition supraconductrice à T_c comme le Niobium ou l'Aluminium. L'approche champ moyen permet d'expliquer ce saut en chaleur spécifique pour les transitions de phase du deuxième ordre. Néanmoins, ce modèle néglige les fluctuations thermiques qui peuvent devenir très fortes autour de T_c.

En effet, autour de T_c, il y a la présence de fluctuations thermiques de la phase ordonnée au sein de la phase désordonnée et de fluctuations de la phase désordonnée dans la phase ordonnée. Ces fluctuations ont une taille typique appelée longueur de cohérence ξ et une durée de vie τ. À T_c, ξ et τ divergent sous la forme de lois de puissance :

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu} \quad et \quad \tau \propto \xi^z \propto |T - T_c|^{-\nu z} \,,$$

avec ν l'exposant critique associé à ξ et z l'exposant critique dynamique. Le fait que ξ et τ divergent à T_c signifie que les fluctuations peuvent être macroscopiques et de durée de vie infinie. Une invariance d'échelle et de temps sont associées à la divergence de ξ et τ, donnant lieu par exemple à un phénomène d'opalescence critique au point critique de la transition liquide/gaz d'un corps pur.

Toutes les propriétés mesurables comme la chaleur spécifique vont être renormalisées par la présence de ces fluctuations. En dimension d, une bulle de fluctuation à la température T contiendra une énergie libre :

$$f \propto \frac{k_B T}{\xi^d}.$$

Comme la chaleur spécifique est reliée à une dérivée seconde de f et que ξ diverge en loi de puissance (invariance d'échelle) :

$$C \propto |T - T_c|^{-\alpha} \,,$$

avec $\alpha = 2 - \nu d$ l'exposant critique relié à C ne dépendant que de la dimension spatiale et de l'exposant critique associé à ξ (ne dépend pas de l'exposant critique dynamique z). En prenant en compte l'effet des fluctuations, la chaleur spécifique C va ainsi diverger en loi de puissance à T_c, voir figure 4.4. C'est le cas par exemple de la transition superfluide de l'hélium 4 à T_λ ou de la transition supraconductrice dans les cuprates à T_c (voir en annexe B le projet YBCO). Autour de T_c, ces fluctuations thermiques s'étalent en température sur une largeur $\Delta T/T_c$.

Cette largeur est proportionnelle au rapport entre l'énergie thermique des fluctuations $k_B T_c$ et l'énergie moyenne du système (énergie de condensation pour un supraconducteur). Quand $\Delta T/T_c \to 0$, on retrouve la limite champ moyen (fluctuations thermiques négligées).

L'ensemble des exposants critiques définissent la classe d'universalité à laquelle la transition de phase en question fait partie. Une classe d'universalité dépend de la symétrie de la transition de phase et de la dimension spatiale d. On parle d'universalité car plusieurs problèmes physiques d'origine complètement différente peuvent présenter les mêmes exposants critiques à T_c.

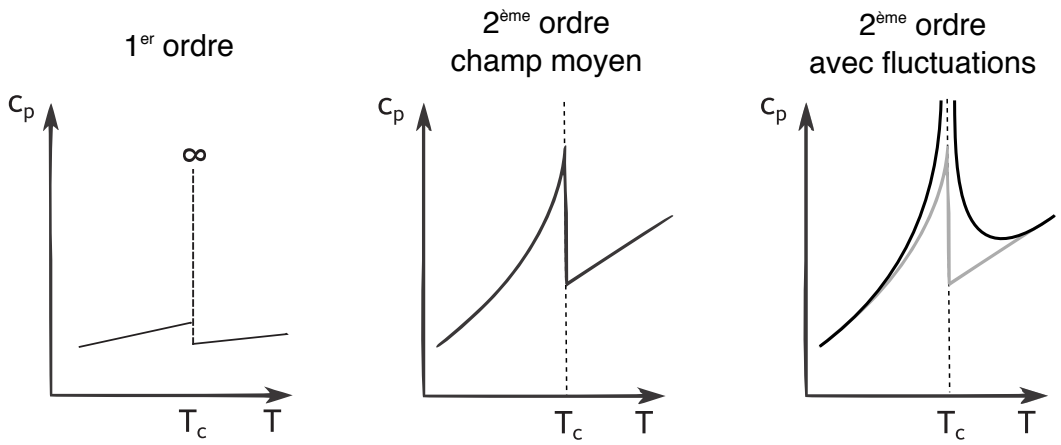


FIGURE 4.4 – **Effet de l'ordre de la transition de phase sur la chaleur spécifique (inspiré de [81]).** L'ordre de la transition de phase est défini par rapport à la classification d'Ehrenfest. Une transition de phase du premier ordre est caractérisée par une singularité de type pic de Dirac dans la chaleur spécifique. Pour une transition du deuxième ordre dans la limite champ moyen, une discontinuité sous forme de saut à T_c est présente en chaleur spécifique. Dans le cas où les fluctuations sont importantes, à T_c, il y a une divergence en loi de puissance en plus du saut.

Transitions de phase quantiques

Lorsque l'on module une phase avec un paramètre physique X autre que la température, des transitions de phase peuvent se produire. Le diagramme de phase T-X présentant un ordre électronique ou magnétique (e.g. : ordre de *spin*, ordre antiferromagnétique, ferromagnétique, etc...) est montré à la figure 4.5. Lorsque l'on augmente X, on abaisse de plus en plus la température critique de cet ordre T_c. À $X = X_c$, la phase ordonnée est complètement détruite. Si l'on se place à $T = 0K$ et que l'on parcourt le diagramme de phase selon X, il y a une transition de phase à $X = X_c$ entre la phase ordonnée et désordonnée. À $T = 0K$, cette transition ne peut avoir lieu via des fluctuations thermiques. Dans cette limite, les fluctuations ne peuvent être que d'origine quantique. Dans le diagramme de phase à la figure 4.5, le point de coordonnées $(X = X_c, T = 0K)$ est appelé point critique quantique (PCQ). Il y a une zone dite de criticalité quantique en forme de cône où les propriétés physiques sont affectées par la présence des fluctuations quantiques. Nous verrons par exemple que la résistivité est linéaire à basse température alors qu'elle devrait être quadratique (métal étrange) et que la chaleur spécifique électronique C_{el}/T n'est ni une constante ni égale à γ (le coefficient de Sommerfeld).

Pour $T \to 0$, les fluctuations en énergie ΔE obéissent au principe d'incertitude de Heisenberg

avec le temps :

$$\Delta E \,.\, \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Quand $T \to 0$, l'énergie associée aux fluctuations ΔE tend vers zéro (relié à $k_B T$). Lorsque l'on se place à $X = X_c$ et que l'on s'approche du PCQ en température ($T \to 0$), le temps de vie des fluctuations $\Delta t = \tau$ diverge. Ainsi dans le cas de fluctuations quantiques, en dimension d, une bulle de fluctuation contiendra une énergie libre :

$$f \propto \frac{\hbar/\tau}{\xi^d} \propto \hbar\, \xi^{-(z+d)},$$

avec $\tau = \xi^z$. Si cette transition de phase quantique est accompagnée d'une invariance d'échelle, alors les propriétés physiques comme la chaleur spécifique C sont renormalisées par les fluctuations. Dans ce cas C/T va diverger en loi de puissance comme :

$$\frac{C}{T} \propto T^{\frac{d-z}{z}},$$

avec d la dimension spatiale du problème et z l'exposant critique dynamique [82]. Contrairement à une transition de phase classique, la chaleur spécifique est sensible aux effets dynamiques via z.

On peut s'approcher de ce PCQ d'une autre manière. En effet, en se plaçant à $T = 0K$ et en modifiant X, τ et ξ vont diverger à X_c. Dans ce cas la chaleur spécifique va diverger en loi de puissance comme :

$$\frac{C}{T} \propto |X - X_c|^{\nu(d-z)},$$

avec ν l'exposant critique de ξ [82].

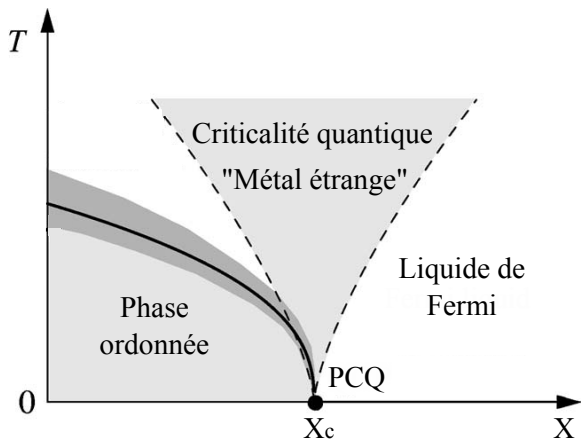


FIGURE 4.5 – **Diagramme de phase T-X d'un ordre électronique ou magnétique** [82] Un paramètre extérieur (e.g. : la pression, le champ magnétique, le dopage, etc...) détruit petit à petit un ordre électronique ou magnétique en abaissant sa température critique T_c. À partir d'une certaine valeur $X = X_c$, l'ordre est complètement détruit. La transition ayant lieu au point critique quantique ($X = X_c$ et $T = 0K$) est une transition de phase rendue possible en présence de fluctuations quantiques. En créant une zone dite de criticalité quantique, ces fluctuations quantiques vont renormaliser les grandeurs physiques comme la résistivité et la chaleur spécifique.

Comme pour une transition de phase classique, les exposants critiques vont dépendre de la classe d'universalité du système. Nous étudierons dans la partie résultats les différentes classes

d'universalité quantiques correspondant à un ordre magnétique qui pourraient convenir avec nos résultats de chaleur spécifique (voir section 8.3.2). Dans la zone de criticalité quantique, la chaleur spécifique électronique C_{el}/T n'est plus constante et diverge au PCQ (en fonction de T ou X). D'autres paramètres comme la résistivité sont aussi affectés.

La supraconductivité

La transition à T_c entre la phase normale et la phase supraconductrice est une transition électronique du deuxième ordre. Dans l'approximation champ moyen, on prévoit alors un saut de la chaleur spécifique à T_c. L'ouverture du *gap* $|\Delta|$ à T_c va faire perdre de la densité d'états électroniques et C_{el}/T va tendre vers zéro pour $T \to 0$. La dépendance en température de C_{el}/T va dépendre de la symétrie du *gap* supraconducteur. L'allure de la dépendance sous T_c de la partie électronique de la chaleur spécifique est tracée à la figure 4.6 dans les cas particuliers d'un *gap* supraconducteur *s-wave* isotrope en a) et *d-wave* en b) (rappel de l'allure en fonction de $\vec{k}$ à la figure 3.5) [83].

Pour un *gap* sans nœud *s-wave* simple et isotrope, dans la limite T $\to$ 0, C_{el}/T va suivre une loi d'activation thermique en $\exp(-|\Delta|/k_B T)$ [83]. Pour cette symétrie de *gap*, dans la limite où le couplage entre électrons des paires de Cooper est faible (limite BCS), l'amplitude du saut de chaleur spécifique à T_c est directement reliée au coefficient de Sommerfeld de l'état normal γ_N par :

$$\left.\frac{\Delta C}{T}\right|_{T=T_c} = 1.43\,\gamma_N.$$

Pour un *gap d-wave*, du fait de la présence de nœuds dans le *gap* supraconducteur, dans la limite T $\to$ 0, la chaleur spécifique électronique C_{el}/T ne suit pas une loi d'activation thermique mais une loi linéaire provenant d'excitations thermiques des quasi-particules nodales [83]. De plus, le saut à T_c est plus faible que dans le cas *s-wave*.

Les supraconducteurs avec ces deux symétries de paramètre d'ordre différentes n'ont pas la même sensibilité vis à vis des impuretés non magnétiques dans le matériau. Lors d'une diffusion sur une impureté ou un défaut, les électrons d'une paire de Cooper voient leur vecteur d'onde passer de ($+\vec{k}$, $-\vec{k}$) à ($+\vec{k}$', $-\vec{k}$') via un vecteur d'onde de diffusion $\vec{q}$, ce qui garde un vecteur d'onde totale nul pour la paire de Cooper. Ce n'est ainsi pas directement le changement de vecteur d'onde via la diffusion qui est défavorable à la supraconductivité. Pour qu'une impureté non magnétique ou un défaut détruise une paire de Copper, il faut perdre la cohérence de phase de la paire. C'est à dire, après une diffusion d'un vecteur $\vec{q}$ sur une impureté, il faut amener un électron de la paire vers un vecteur d'onde $\vec{k}$ qui change le signe du paramètre d'ordre supraconducteur (changement de phase ϕ) sans changer le signe de celui de l'autre électron (le cas pour les supraconducteurs *d-wave*). Il existe ainsi une fraction de paires brisées par les défauts dont les électrons sont dans l'état normal (mécanisme de *pair breaking* en anglais). À une certaine limite de taux de diffusion $\Gamma = \Gamma_c$, la supraconductivité est complètement détruite. L'effet des impuretés pour un supraconducteur *d-wave* est représenté à la figure 4.6 b) [83]. Dans la limite sans impureté et T $\to$ 0, la chaleur spécifique électronique tend vers zéro. La fraction des électrons des paires brisées donne une valeur de coefficient de Sommerfeld non nulle appelée résiduelle γ_0. L'évolution du rapport γ_0/γ_N en fonction de Γ/Γ_c est tracée à la figure 4.6 c) pour un supraconducteur *d-wave* [84]. Les défauts ont aussi pour effet de réduire le saut de chaleur spécifique à T_c. Cet effet de *pair breaking* est notamment observé dans les cuprates (supraconducteurs *d-wave*) lors d'ajout de zinc dans les plans CuO_2, jouant le rôle d'impuretés

non magnétiques [73]. Nous verrons aussi que nos échantillons Eu-LSCO et Nd-LSCO ont un rapport $\gamma_0/\gamma_N \simeq 0.7$ causé par un nombre de défauts important.

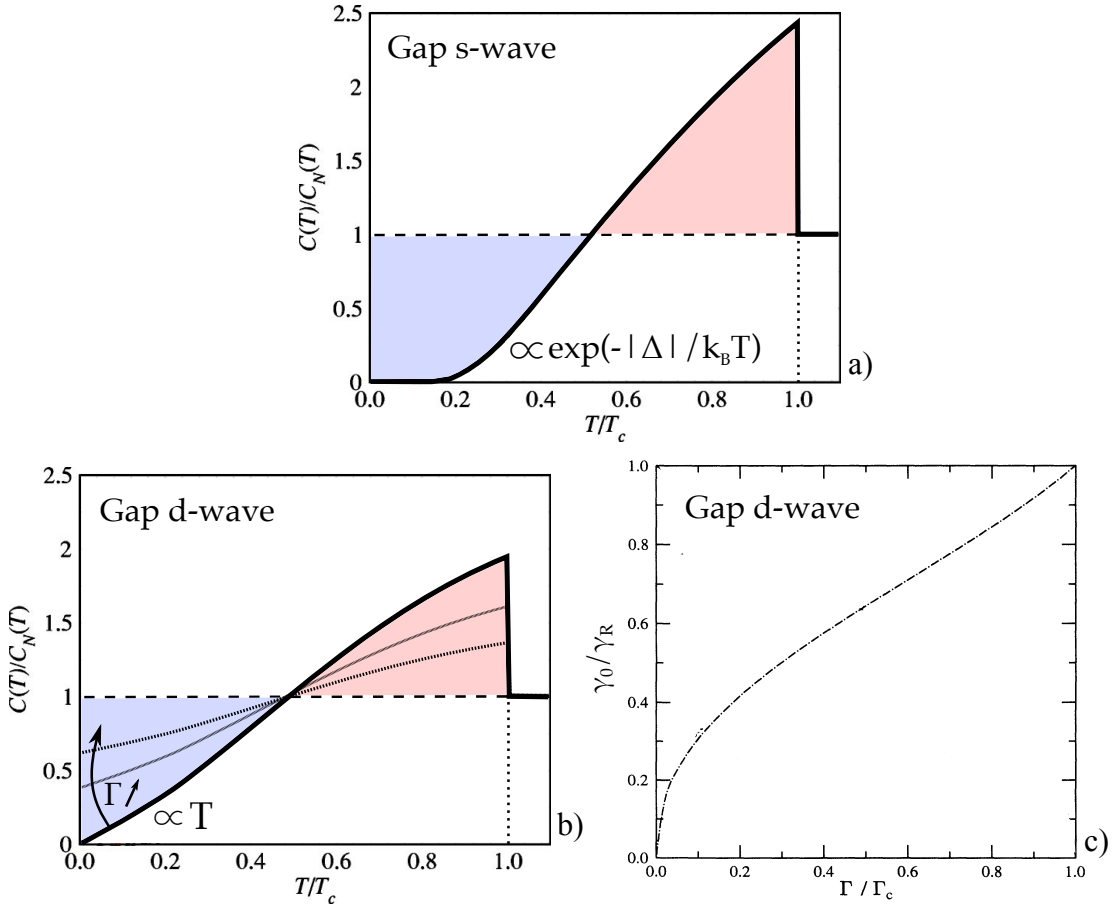


FIGURE 4.6 – **Courbes de chaleur spécifique électronique typiques en fonction de la température pour une transition supraconductrice *s-wave* et *d-wave* [83] [84].** À T_c, un saut de chaleur spécifique typique d'une transition du deuxième ordre est visible. L'amplitude de ce saut est directement relié à γ_N. Pour un *gap* sans nœud comme le *gap s-wave* en dessous de T_c, la chaleur spécifique suit une loi d'activation thermique du type Arrhénius. Dès qu'il y a des nœuds, il y a une dépendance linéaire résultant de l'excitation thermique des quasi-particules nodales. Les supraconducteurs *d-wave* contrairement aux *s-wave* isotropes sont sensibles aux impuretés non magnétiques. Lorsque le taux de diffusion Γ augmente, la valeur résiduelle γ_0 augmente jusqu'à tendre vers γ_N pour $\Gamma = \Gamma_c$ (supraconductivité complétement détruite) [84].

La transition supraconductrice étant une transition du deuxième ordre, l'entropie S, dérivée première de l'énergie libre F, est continue et conservée lors de la transition. La relation entre la chaleur spécifique et l'entropie est :

$$C = T\frac{\partial S}{\partial T}.$$

En isolant l'entropie S, ceci donne donc par intégration :

$$S(T) = \int_0^T \frac{C}{T'}\,dT'.$$

Quand on trace C_{el}/T en fonction de la température, la primitive de cette fonction représente ainsi l'entropie S. Si l'entropie se conserve avec la transition supraconductrice, ceci veut donc

dire que l'aire sous la courbe de C_{el}/T entre 0 et T_c dans l'état supraconducteur doit être la même que l'aire sous la courbe dans l'état normal entre 0 et T_c représentée en ligne pointillée horizontale dans les figures 4.6 a) et b). Ceci revient à dire que l'aire contenue dans la zone bleue est la même que celle contenue dans la zone rouge aux figures 4.6 a) et b). Cette propriété de conservation des aires est respectée quelque soit le nombre de défauts dans l'échantillon ou d'homogénéité de dopage (largeur de transition à T_c).

Pour l'étude des cuprates Nd-LSCO et Eu-LSCO, ce rappel sur la supraconductivité est suffisant étant donné que l'on ne s'intéresse pas à la phase supraconductrice elle-même : on veut la supprimer pour accéder à l'état normal. Une suite de la partie théorique sur la supraconductivité en lien avec le projet sur le cuprate YBCO est mise en annexe B.1.

4.1.5 Effet de la transition de Lifshitz dans les cuprates : singularité de Van Hove

Une transition de Lifshitz en fonction du dopage est observée dans les cuprates, figure 3.4, et transforme la poche de trous centrée en (π, π) en poche d'électrons de forme diamant centrée au point Γ. Une transition de Lifshitz est une modification de la surface de Fermi qui n'a pas pour origine l'apparition d'un ordre magnétique ou électronique. Des transitions de Lifshitz peuvent par exemple apparaître sous de forts champs magnétiques comme le graphite [85] [86] ou le composé fermions lourds UCoGe [87] (quantification des structures de bandes en niveau de Landau) ou lorsque l'on module le niveau de Fermi via le dopage comme les cuprates [36] [37] [38] [39]. Dans les structures de bande des cuprates, la transition de Lifshitz est associée à un croisement du niveau de Fermi avec un point selle, voir figure 3.4 [33].

La masse effective est obtenue en faisant :

$$m^* = \hbar^2 \left.\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right|_{k=k_z}^{-1}.$$

Or, au point selle,

$$\left.\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right|_{k=k_z} = 0.$$

Ainsi, à un certain dopage p_{VHS} qui correspond au croisement entre E_F et le point selle, la masse effective m* va diverger. Comme les cuprates sont des matériaux quasi-bidimensionnels :

$$\frac{C_{el}}{T} \propto \mathcal{D}(E_F) \propto m^\star.$$

C_{el}/T et $\mathcal{D}(E_F)$ vont ainsi diverger comme m* à $p = p_{VHS}$. Dans les structures de bande, une telle divergence de C_{el}/T lors du croisement d'un point selle avec le niveau de Fermi E_F est appelée singularité de Van Hove.

Cependant, la divergence à $p = p_{VHS}$ n'est possible qu'à température nulle. En effet, la température va moyenner le point selle et annuler la divergence à travers la fonction de Fermi $f(E, T)$. Pour prendre en compte cet effet de moyennage, il faut calculer l'énergie moyenne :

$$E(T) = \int_0^{E_F} f(E, T)\mathcal{D}(E)dE.$$

Dans ce cas précis, tous les termes du développement de Sommerfeld sont pertinents et ne peuvent être négligés car $\mathcal{D}(E_F)$ diverge. À $p = p_{VHS}$, C_{el}/T dépend de la température comme :

$$\frac{C_{el}}{T}(T) = \frac{1}{T}\frac{dE}{dT}(T) \propto \log(1/T),$$

et diverge logarithmiquement quand $T \to 0$ [88].

Dans les cuprates, en mesurant la chaleur spécifique, la singularité de Van Hove nous donne deux signatures. À $T = 0K$, C_{el}/T diverge en fonction du dopage à $p = p_{VHS}$. Lorsque l'on est à $p = p_{VHS}$, C_{el}/T diverge en $\log(1/T)$ quand $T \to 0$. Pour les composés Nd-LSCO et Eu-LSCO, le dopage p_{VHS} se situe entre p = 0.20 et p = 0.24 [38], et le point critique du pseudogap p* = 0.23/0.24 [5]. La singularité de Van Hove risque ainsi de masquer la signature du pseudogap à p*.

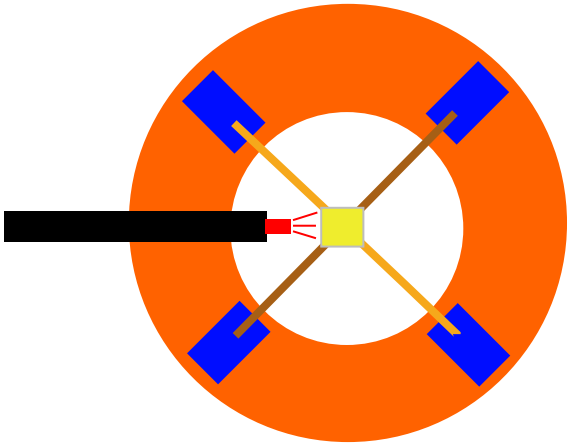
Cependant, comme nous le verrons dans la partie résultats, la présence de défauts (augmentant le taux de diffusion Γ) et le fait que la dispersion électronique des cuprates n'est pas parfaitement 2D (terme de saut inter-plan t_z) vont tronquer les divergences en dopage et température de la singularité de Van Hove (cf section 8.3.1).

4.2 Comment mesure-t-on la chaleur spécifique ?

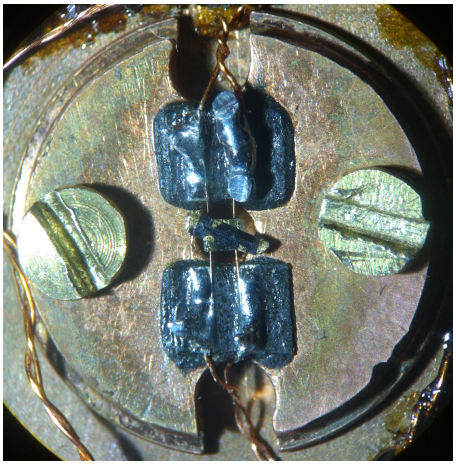
4.2.1 Objectifs de la thèse

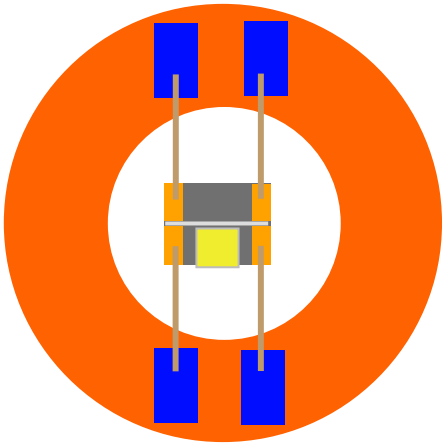
Au cours de cette thèse j'ai mis au point différents montages de chaleur spécifique. Nous avons mesuré la chaleur spécifique avec une méthode appelée AC en appliquant une puissance de chauffage alternative (voir la suite pour plus de détail). Quand je suis arrivé dans le groupe de recherche à Grenoble, on utilisait au départ comme chauffage la lumière d'une diode électroluminescente acheminée via une fibre optique (en noir à gauche dans la figure 4.7) et comme thermomètre une croix de thermocouple Chromel/Constantan (croix en marron) sur laquelle on venait coller l'échantillon (en jaune). La croix de thermocouple suspendue est contactée électriquement et mécaniquement sur des pistes (en bleu) collées sur une rondelle de cuivre (en orange). La rondelle de cuivre vissée sur le calorimètre sert de bain thermique dont la température de base T_b est régulée au niveau du calorimètre via un chauffage et thermomètre principaux. Les fils de la croix de thermocouple servent à la fois de fuite thermique extérieur entre l'échantillon en jaune et la rondelle de cuivre et de thermomètre. La lumière de la diode arrive sur la surface de l'échantillon et le chauffe avec une certaine puissance de chauffage P.

La résistance des thermocouples étant très faible (quelques Ω), le niveau de bruit thermique est très petit (quelques dizaines de pV). Ce niveau bruit correspond au bruit de Johnson-Nyquist de la résistance des thermocouples. Néanmoins, leur sensibilité est une fonction croissante de la température et tend vers zéro quand $T \to 0$ (relié à l'effet Seebeck S du thermocouple, cf section 5.4.1). Pour $T \sim 4K$, le signal est de quelques nV pour des oscillations en température de quelques 0.1-1K et en utilisant des transformateurs à froid. Le rapport signal/bruit est de $\sim 10^4$. Cependant, dans les bobines de champ magnétique intense, le bruit électrique généré par les vibrations des bobines est de quelques nV, ce qui est du même ordre de grandeur que les signaux des thermocouples. Pour pallier à cette contrainte nous avons utilisé des résistances de type isolant (Cernox ou RuO_2) comme thermomètres. La sensibilité en température est élevée, créant ainsi des signaux plus grands (plusieurs 10 μV) mais aussi un bruit de Johnson-Nyquist plus grand (quelques nV). Cependant, cette fois-ci, le bruit provenant de la vibration des bobines est de l'ordre de grandeur du bruit caractéristique des résistances. Le bruit causé par les vibrations est donc négligeable dans nos mesures de chaleur spécifique utilisant des résistances. On conserve ainsi un rapport signal/bruit de 10^4 même sous champ intense.



Ancien montage





Nouveau montage

FIGURE 4.7 – **Schémas et photo des montages de chaleur spécifique utilisés pendant la thèse.** Ces montages de chaleur spécifique utilisés pour mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon, ici en jaune, sont régis par des modèles thermiques que nous verrons par la suite. Au début de la thèse, le thermomètre était une croix de thermocouple sur lequel on collait l'échantillon. Les contraintes expérimentales imposées par les deux projets de la thèse sur les cuprates nous ont fait changer de type de *chip* pour utiliser des résistances.

De plus, la puissance lumineuse P du chauffage de la diode ressentie par l'échantillon dépend à la fois de sa surface éclairée et de sa capacité à absorber la lumière. Ceci fait que cette puissance P est quantitativement difficile à estimer. Cependant, avec une résistance R, on connait la puissance thermique P émise par effet Joule lorsque l'on applique un courant I : $P = RI^2$. Avec des résistances, nous pouvons donc faire des mesures quantitatives de chaleur spécifique.

On remarque ainsi que les résistances peuvent à la fois servir de thermomètre et de chauffage, ce qui est intéressant pour la conception des *chips* de chaleur spécifique. Un exemple de *chip* résistif (ici en photo le *chip* Cernox "Shaun-1050") est montré à la figure 4.7. La résistance au centre de la rondelle de cuivre est suspendue par des fils métalliques qui servent à la fois d'amenée de courant et de lecture de la résistance, de fuite thermique k_e vers le bain thermique et de contact mécanique entre la résistance et la rondelle de cuivre. Le matériau qui compose ces fils et leur géométrie (longueur et diamètre) peuvent être modifiés afin de jouer sur la valeur

de la fuite thermique k_e. La résistance utilisée pour le *chip* peut être de matériaux différents (résistance RuO_2 ou Cernox) et sa partie active peut être coupée ou non en deux pour avoir deux résistances (*chip* double) ou une (*chip* simple). L'échantillon (en noir sur la photo et en jaune sur le schéma) de capacité calorifique $C_{éch}$ est collé sur cette/ces résistance(s). Nous verrons comment choisir la taille de l'échantillon et la colle pour ne pas avoir de phénomène de décollage thermique de l'échantillon avec le reste du *chip*.

Par la suite, connaissant les contraintes expérimentales (basse température et champ magnétique intense), nous verrons comment choisir le type de résistance pour mesurer et réguler la température de base sur le calorimètre et lire la température et les signaux de chaleur spécifique au niveau du *chip*. Nous étudierons ensuite le modèle thermique le plus simple qui permet d'extraire la chaleur spécifique. Puis, nous complexifierons ce modèle afin de rendre compte des divers problèmes thermiques rencontrés lors de l'élaboration des *chips* : problème de temps interne, de mauvais collage thermique de l'échantillon et de diffusivité des fils. Enfin, un bilan sera fait sur les différents *chips* réalisés, exposant notamment les avantages et inconvénients de chacun des *chips*.

4.2.2 Sonde pour mesurer la chaleur spécifique sous champ magnétique intense

Choix et calibration des thermomètres

Pendant ma thèse, nous avons utilisé comme thermomètres deux familles de résistances : la famille des Cernox et des oxydes de Ruthénium (RuO_2). Nous les avons utilisé à la fois comme thermomètres principaux du calorimètre (cf section 4.2.2) et comme thermomètre et chauffage pour le montage de chaleur spécifique résistif (*chip*). Ces deux familles de thermomètres ont une résistance $R(T)$ qui présente une dépendance en température de type isolant électrique (cf section 5.2.1). Pour les Cernox, nous avons utilisé les Cernox 1050, 1030 et 1010. La variation en température de la résistance $R(T)$ des différentes Cernox et de l'oxyde de Ruthénium (RuO_2) est montrée à la figure 4.8 a). Pour les Cernox, $R(T)$ est relativement de plus en plus grande et dépend de plus en plus de la température dans cet ordre : 1010 (en bleu), 1030 (en vert) et 1050 (en rouge). Le thermomètre RuO_2 (en noir) possède une courbe $R(T)$ intermédiaire entre la Cernox 1030 et 1050. Pour calibrer un thermomètre, on utilise un autre thermomètre déjà calibré, et on mesure l'évolution de la résistance $R(T)$ du thermomètre à calibrer. Pendant la calibration, il faut s'assurer que les deux thermomètres soient à la même température (voir section 4.2.2 sur le calorimètre). Ainsi, après la calibration, à une valeur de résistance R correspond une température T. La valeur de la résistance R a une incidence sur la gamme de température utile du thermomètre. Si cette valeur est trop élevée (le cas à basse température), il va y avoir un problème d'impédance avec les appareils de mesure. En effet, si R du thermomètre est plus grande que l'impédance de l'appareil de mesure, cet appareil ne pourra pas lire correctement la valeur de R. Dans le cas des thermomètres au niveau du *chip* (montage de chaleur spécifique), il y a aussi des problèmes de déphasage électronique lorsque R devient grande, engendrés par des effets capacitifs dans les fils de mesures (cf section 4.2.4). On remarque ainsi avec les valeurs de R, à la figure 4.8 a), que les Cernox 1050 sont plutôt adaptées pour les hautes température ($T > 1K$). Pour les autres thermomètres, nous allons définir dans le prochain paragraphe un autre paramètre qui permettra de comprendre leur gamme de température utile.

La lecture de la résistance R présente une erreur causée par le bruit électronique de mesure. Ce bruit électronique intrinsèque aux appareils de mesure et/ou du bruit de Johnson-Nyquist

de la résistance vont influencer le bruit sur la température lue. Cette erreur sur la température va dépendre de la variation en température de la résistance $R(T)$. On quantifie l'effet de l'erreur sur la température T par la dérivée $-dR/dT$ (le $-$ provient de la dépendance décroissante de $R(T)$). De cette manière, si l'on fait une erreur absolue ΔR sur la résistance, on fera une erreur absolue ΔT reliée à ΔR par :

$$\Delta T = \frac{\Delta R}{-dR/dT}.$$

La dépendance de la dérivée $-dR/dT$ en fonction de T est illustrée à la figure 4.8 b) pour les trois types de Cernox et la résistance RuO_2. On remarque que $-dR/dT$ tend vers zéro quand on augmente la température. Pour la Cernox 1010, $-dR/dT$ devient plus petit que 10 $\Omega.K^{-1}$ au dessus de $T = 10K$. Si l'on prend une erreur absolue sur R, $\Delta R = 1\Omega$, alors on obtient à $T = 10K$ une erreur absolue $\Delta T = 0.1K$ et une erreur relative $\Delta T/T = 1\%$. Pour nos mesures de chaleur spécifique, une erreur de 1% sur la température devient trop grande. La Cernox 1010 est ainsi plus adaptée pour les basses températures ($T < 1K$). La Cernox 1030 et le thermomètre RuO_2 ont une plage de température utile intermédiaire des Cernox 1010 et 1050. La valeur de $-dR/dT$ est aussi une grandeur importante pour les *chips* car les signaux électriques liés aux oscillations de température (et donc à la capacité calorifique) sont proportionnels à $-dR/dT$ (cf section 4.2.4). Si $-dR/dT$ est trop petit, alors l'erreur relative sur la capacité calorifique lue $\Delta C/C$ sera plus grande car les signaux électriques seront faibles. Ceci confirme donc que la Cernox 1010 n'est pas adaptée au dessus de $T = 1K$ comme thermomètre des *chips*. Pour extraire la capacité calorifique C, il faut ainsi calibrer $-dR/dT$ en fonction de T pour les thermomètres au niveau du *chip*.

Pour choisir le type de thermomètre par rapport à la plage de température souhaitée, on définit la sensibilité du thermomètre $-\alpha$ par :

$$-\alpha = -\frac{T}{R}\frac{dR}{dT}.$$

Ainsi, avec cette définition, l'erreur relative $\Delta T/T$ est reliée à l'erreur relative $\Delta R/R$ par :

$$\frac{\Delta T}{T} = -\alpha^{-1}\frac{\Delta R}{R}.$$

Pour avoir un thermomètre sensible, il faut que $-\alpha$ ne soit pas trop faible sinon, à même $\Delta R/R$, $\Delta T/T$ sera plus grande. La sensibilité $-\alpha$ des différents thermomètres est montrée à la figure 4.8 c). La valeur de $-\alpha$ pour ces différents thermomètres confirme le fait que la Cernox 1010 n'est plus sensible au dessus de $T = 1/10K$, et permet de mettre en évidence que le thermomètre RuO_2 n'est plus sensible au dessus de $T = 10K$ (chute de $-\alpha$ pour $T > 10K$), lié au fait que son $R(T)$ devient plat (figure 4.8 a)).

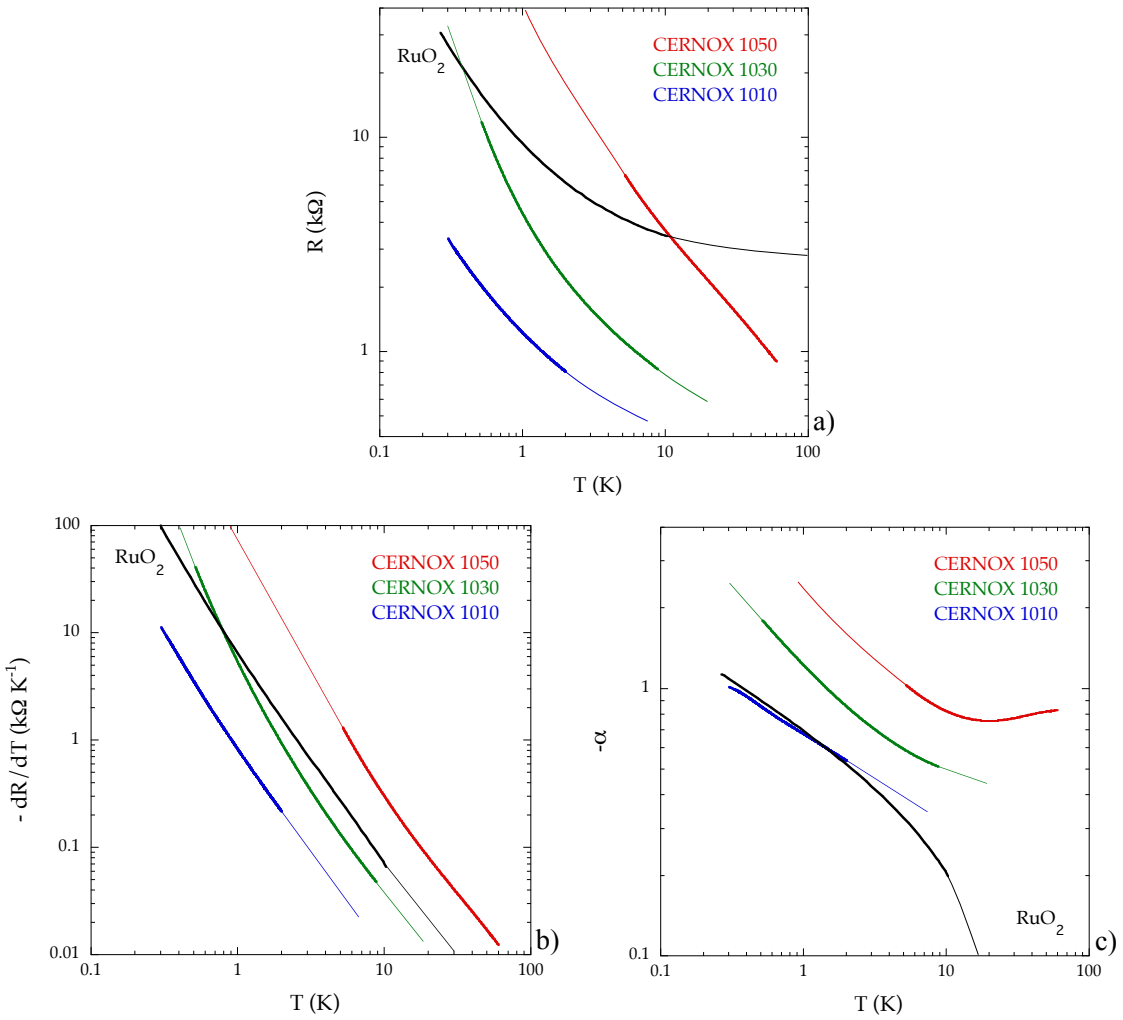


FIGURE 4.8 – **Caractéristiques des thermomètres résistifs utilisés pendant la thèse.** Les thermomètres résistifs ont une dépendance en fonction de la température de leur résistance $R(T)$ (ici de type isolant). Si le thermomètre est calibré, alors la valeur de R donne accès à la température T. Avec la valeur R, la dérivée $-dR/dT$ et la sensibilité $-\alpha$ sont des grandeurs importantes qui permettent de caractériser la plage d'utilisation d'un thermomètre. En effet, il faut à la fois s'assurer que R ne soit pas trop grande et que $-dR/dT$ et $-\alpha$ ne soient pas trop petits.

Dans cette thèse, j'ai été amené à réaliser des mesures sous champ magnétique intense (jusqu'à 35T). La résistance des thermomètres $R(T)$ dépend également du champ magnétique, effet de magnétorésistance. De plus, cette magnétorésistance dépend du type de thermomètre, de la température et du champ magnétique appliqué. Il faut ainsi recalibrer systématiquement les thermomètres sous champ magnétique (pour différentes valeurs de champ magnétique). En effet, la température donnée par un thermomètre sous champ magnétique avec ses calibrations à champ nul, donnera une température apparente T_{app} différente de la vraie température, notée T_{vrai} (T_{vrai} obtenue avec la calibration sous champ). Pour illustrer ce phénomène, on trace à la figure 4.9 a), b) et c) l'écart relatif $(T_{app} - T_{vrai})/T_{vrai}$ en fonction de la température pour le thermomètre RuO_2 et les Cernox 1010 et 1050. Pour $H = 0T$, cet écart est par définition nul (représenté par le trait noir horizontal). À $T \sim 1K$ et $H = 25T$, on remarque que la magnétorésistance du thermomètre RuO_2 (écart d'environ 3%) est beaucoup plus faible que celle de la Cernox 1050 (écart de plus de 12%). À l'inverse, à partir de $T = 10K$, c'est la Cernox 1050 qui présente moins de magnétorésistance. La Cernox 1010 présente une très forte

magnétorésistance de 50% à $T \sim 400mK$ et $H = 8T$. Une magnétorésistance élevée et non monotone (le cas des Cernox) rend la calibration des thermomètres plus délicate. Pour calibrer un thermomètre sous champ magnétique, il y a deux solutions : soit utiliser un thermomètre déjà calibré sous champ, soit utiliser un condensateur électrique. En effet, la capacitance d'un condensateur est indépendante du champ magnétique. Ainsi, si l'on stabilise la température sur un condensateur, à l'aide d'un pont de condensateurs équilibré à champ nul, on peut calibrer un thermomètre pendant une rampe sous champ magnétique. Comme nous le verrons dans la section 4.2.2, un condensateur est présent dans le calorimètre pour réaliser ces calibrations sous champ. À basse température, si l'on veut réguler la température de base et mesurer la chaleur spécifique, le thermomètre RuO_2 semble la meilleure solution. Cependant, nous verrons plus tard pourquoi nous avons plutôt utilisé les Cernox pour les *chips*.

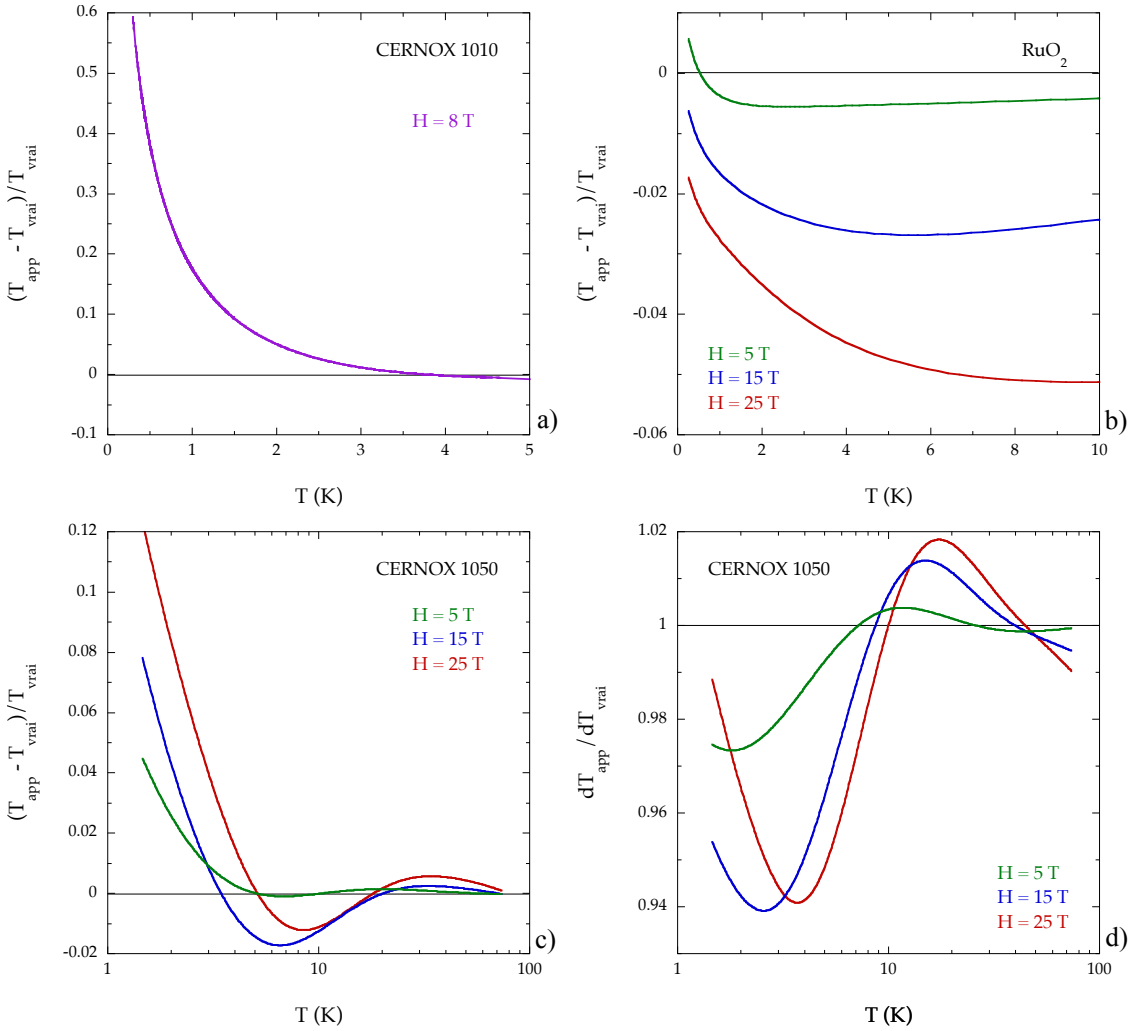


FIGURE 4.9 – **Exemples de magnétorésistance des thermomètres résistifs utilisés pendant la thèse.** La magnétorésistance des thermomètres dépend du type de thermomètre, de la température et du champ magnétique. On calcule pour chacun la grandeur $(T_{app} - T_{vrai})/T_{vrai}$ qui représente l'écart relatif entre la température apparente T_{app} obtenue avec les calibrations à champ nul et la vraie température (avec les calibrations sous champ). Puisque la capacité calorifique est proportionnelle à $-dR/dT$, on corrige la magnétorésistance de $-dR/dT_{app}$ par dT_{app}/dT_{vrai} (cf section 4.2.4).

Sous champ, la capacité calorifique C mesurée va aussi être affectée par la magnétorésistance des thermomètres. C_{vrai} est proportionnelle à $-dR/dT_{vrai}$. Si l'on utilise la calibration à champ

nul, on a :

$$C_{app} \propto -\frac{dR}{dT_{app}}.$$

Pour corriger l'effet de la magnétorésistance et obtenir C_{vrai} à partir de C_{app}, on fait :

$$C_{vrai} = C_{app}\frac{dT_{app}}{dT_{vrai}}.$$

La quantité dT_{app}/dT_{vrai} représente le rapport C_{vrai}/C_{app}, et donc l'erreur que l'on fait sur C_{vrai} lorsque l'on utilise les calibrations à champ nul pour les mesures sous champ. Ce rapport est illustré pour la Cernox 1050 à la figure 4.9 d). Sous champ magnétique, en plus de l'erreur sur T, on remarque donc qu'il est important de calibrer sous champ magnétique $-dR/dT$ car l'influence sur la capacité calorifique mesurée est très importante (variation de plusieurs pourcents et dépendance non monotone de dT_{app}/dT_{vrai}), pouvant complètement changer l'allure de la courbe C en fonction de T.

Le calorimètre

Le calorimètre est la partie active de la canne de mesure où l'on régule une certaine température de base T_b sur l'ensemble d'un bloc de cuivre (voir figure 4.10). Ce calorimètre appartient à la sonde de chaleur spécifique que j'ai développé au cours de ma thèse. Elle permet de mesurer la chaleur spécifique à une température minimale de 1.5K (cryostat ^{4}He) et à un champ magnétique maximum de 35T. Sur le bloc de cuivre du calorimètre (en jaune pâle), différents dispositifs sont collés et vissés : les thermomètres principaux (en marron foncé), les chauffages principaux (en jaune clair), des connecteurs (en noir), un condensateur (en bleu), la rondelle de cuivre du *chip*, une sonde de Hall (en gris clair) et une fibre optique (en gris foncé). Lorsque la sonde est utilisée pour des mesures, le calorimètre est encapuchonné dans un manchon fermé sous vide dont l'étanchéité est assurée par un joint conique et de la graisse à vide. Le vide dans le manchon du calorimètre permet d'annuler tout transfert thermique latérale entre le bloc de cuivre du calorimètre et la paroi du manchon plongée dans l'hélium liquide. La seule fuite thermique possible est alors celle à travers le tube creux en acier inoxydable (en gris clair). Pour que la température de base T_b sur le bloc de cuivre soit homogène, il faut placer les chauffages principaux au niveau de la fuite thermique afin d'éviter tout gradient de température le long du bloc de cuivre (le cas à la figure 4.10). Ce bloc de cuivre sert de bain thermique (à la température T_b) pour le *chip*. Les thermomètres principaux (en marron) sont collés sur une équerre en cuivre. Cette équerre permet de garder la même orientation du champ magnétique par rapport aux thermomètres selon si l'on est dans un cryostat avec une bobine horizontale ou verticale (magnétorésistance anisotrope). Ces thermomètres peuvent être de deux natures : Cernox 1050 ou RuO_2. Quand on est en expérience de champ intense, on utilise la complémentarité entre la Cernox 1050 et la RuO_2, concernant leur sensibilité en température et magnétorésistance, pour réguler la température (cf section 4.2.2). Avec le condensateur (en bleu), ils peuvent aussi servir à calibrer d'autres thermomètres principaux ou les thermomètres au niveau du *chip*. Il y a deux positions possibles pour le *chip* :

— une position verticale (comme en photo) qui peut servir à la fois à mesurer avec un champ magnétique parallèle au *chip* dans une bobine verticale, ou perpendiculairement au *chip* dans une bobine horizontale
— une position horizontale qui permet d'inverser le sens du *chip* par rapport au champ magnétique en comparaison avec l'autre position. Avec une fibre optique en plus, cela permet d'utiliser la lumière comme chauffage au niveau du *chip*. Ce type de chauffage a

comme avantage que P ne dépend pas du champ magnétique, mais l'inconvénient c'est que sa valeur quantitative est difficile à connaître.

Pendant ma thèse, je me suis aussi servi d'une sonde ^{3}He préexistante utilisable seulement pour les bas champs (diamètre trop grand pour les bobines de champ intense). Globalement, la disposition de son calorimètre ne change pas (chauffages principaux au niveau de la fuite thermique), c'est pour cette raison que son calorimètre n'est pas présenté. Le manchon du calorimètre est ici fermé via un système de vis, et l'étanchéité du vide est assuré par un joint d'Indium. La source froide est dans ce cas de l'^{3}He liquide pompé qui permet d'atteindre une température minimale de $T = 300mK$. Comme nous le verrons par la suite, les *chips* utilisés sont composés de Cernox 1010 mieux adaptées pour les températures entre $300mK$ et $3K$.

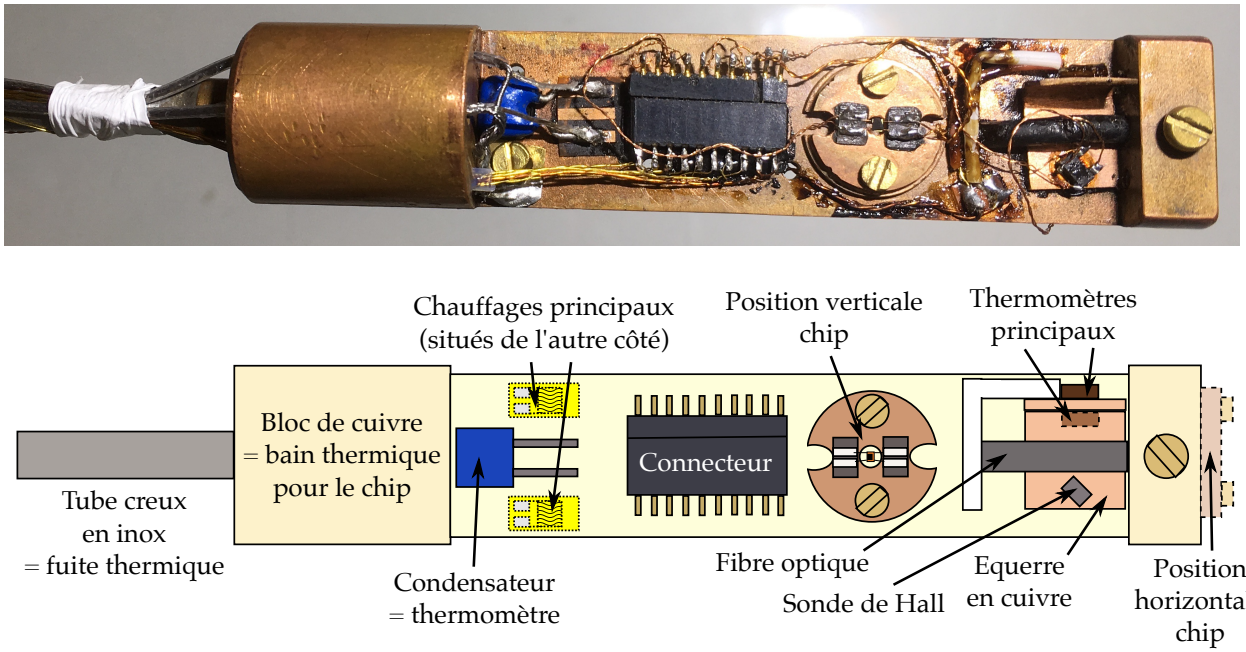


FIGURE 4.10 – **Photo et schéma du calorimètre de la sonde pour mesurer la chaleur spécifique sous champ magnétique intense.** Différents dispositifs sont présents sur ce calorimètre : thermomètres principaux, chauffages principaux, montage de chaleur spécifique (*chip*), etc. Pour s'assurer qu'il n'y ait pas de gradient thermique au sein du calorimètre et que tout soit à la température T_b, on fait le vide dans le manchon du calorimètre et on met les chauffages principaux au niveau de la fuite thermique (tube en acier inoxydable en gris clair). Le bloc de cuivre du calorimètre sert de bain thermique pour le *chip*.

Dans la prochaine section, nous allons nous intéresser à comment extraire la chaleur spécifique à travers différents modèles thermiques pour les *chips*. Par la suite, nous verrons comment relier les grandeurs thermiques aux signaux électriques mesurés.

4.2.3 Conception des *chips* de chaleur spécifique

Le "modèle standard" thermique de la chaleur spécifique

Pour mesurer la chaleur spécifique, il faut savoir que la capacité calorifique (grandeur extensive) est une analogie thermique d'un condensateur électrique. En effet, la capacité électrique

d'un condensateur est la quantité de charge électrique q que l'on doit fournir ou enlever d'un condensateur pour créer une variation de tension électrique V d'un volt aux bornes du condensateur : $C = \partial q/\partial V$. La capacité calorifique est la quantité d'énergie (ou de chaleur) E qu'il faut fournir ou enlever à un système pour lui faire faire varier sa température T d'un kelvin : $C = \partial E/\partial T$. Les capacités C quantifient donc la quantité de charge électrique ou de chaleur emmagasinables dans un système.

Pour mesurer une capacité électrique inconnue C, une possibilité est de la mettre dans un circuit fermé avec une résistance électrique connue R. Lorsque l'on charge le condensateur de capacité C avec une source de tension, et que l'on installe ce condensateur dans un circuit fermé avec une résistance R, un courant électrique I va se former par la décharge du condensateur. L'intensité du courant en fonction du temps va suivre une loi de décroissance exponentielle en

$$I(t) \propto \exp\left(-t/\tau\right),$$

avec le temps τ associé au temps de relaxation égal à $\tau = RC$. Connaissant la résistance en jeu R, en mesurant τ, on connait C.

Pour réaliser un montage analogue avec une capacité calorifique thermique inconnue C (en vert), à la figure 4.11, il faut la relier via une fuite thermique de conductance thermique k_e (en bleu-vert) à un bain thermique à une température de base T_b (en bleu). Pour "charger" thermiquement la capacité calorifique, il faut avec un chauffage (en rouge) lui apporter de la chaleur via une puissance thermique P. L'effet de cette puissance thermique est d'élever la température T (initialement à la température de base T_b) au niveau de la capacité calorifique C via une loi exponentielle. Le temps τ pour relaxer la température T (mesurée par un thermomètre relié thermiquement parfaitement à la capacité C) est égal à : $\tau = C/k_e$. Lorsque l'on arrête de chauffer, la température T va aussi mettre un temps τ pour relaxer vers la température T_b. La température T de la la capacité calorifique C est régie de manière générale par une équation différentielle du premier ordre en fonction du temps :

$$C\frac{dT}{dt} + k_e\left(T - T_b\right) = P(t).$$

Selon la fonction d'excitation $P(t)$, la température T va suivre une certaine dépendance en fonction du temps. Dans le cas où P est une constante du temps, la température T est égale à :

$$T = T_b + \frac{P}{k_e},$$

et est indépendante du temps et de la capacité calorifique C. Pour relier la température mesurée à la capacité calorifique, il faut que la source d'excitation $P(t)$ soit une fonction du temps. Selon la technique de chaleur spécifique utilisée, on peut soit injecter une puissance thermique en créneau et suivre la loi de relaxation exponentielle (régime transitoire), méthode dite DC, ou comme dans le cas de cette thèse, injecter une puissance alternative à une fréquence f et mesurer les oscillations de température induites T_{ac}, méthode dite AC.

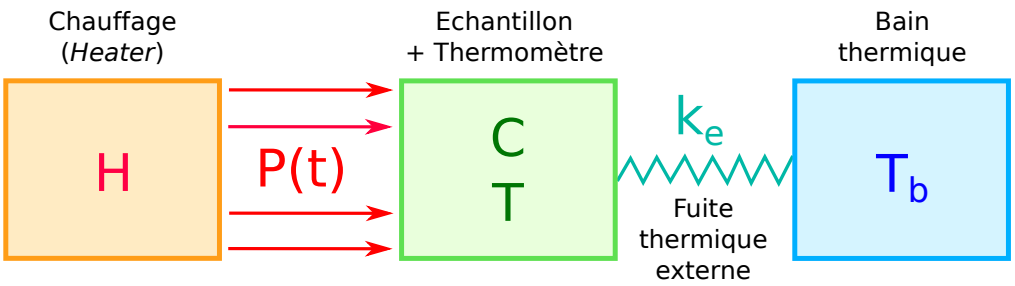


FIGURE 4.11 – **Schéma thermique général de base pour mesurer la chaleur spécifique.** Pour mesurer la chaleur spécifique il faut relier la capacité calorifique C à un bain thermique (ici le calorimètre) via une fuite thermique k_e. Un chauffage va délivrer de la chaleur via une puissance thermique $P(t)$ fonction du temps sur la capacité calorifique. La température lue au niveau de la capacité calorifique T va suivre une dépendance en fonction du temps qui va être reliée à la valeur de la capacité calorifique C et la fuite thermique k_e via une équation différentielle.

Dans la méthode AC, on injecte une puissance de chaleur alternative en $P(t) = P_{dc} + P_{ac}\cos(\omega t)$. En réponse de cette puissance $P(t)$, la solution stationnaire de la température totale $T(t)$ ($t \gg \tau$) va s'exprimer comme :

$$T(t) = T_b + T_{dc} + T_{ac}(t) = \overline{T} + T_{ac}(t),$$

avec T_b la température de base au niveau du calorimètre, T_{dc} l'échauffement de température DC égal à $T_{dc} = P_{dc}/k_e$, $\overline{T} = T_b + T_{dc}$ la température moyenne de l'échantillon et $T_{ac}(t)$ la partie oscillante de la température totale. $T_{ac}(t)$ va osciller à la même fréquence que la puissance $P_{ac}(t)$ avec une amplitude $|T_{ac}|$ et un déphasage ϕ qui vont dépendre à la fois de la valeur de la fuite thermique k_e, de la capacité calorifique C et de la pulsation d'excitation ω :

$$T_{ac}(t) = |T_{ac}| \cos(\omega t + \phi),$$

avec

$$|T_{ac}| = \frac{P_{ac}}{\sqrt{k_e^2 + (\omega C)^2}},$$

et

$$\phi = -\arctan\left(\frac{\omega C}{k_e}\right).$$

Cela peut aussi s'écrire en notation complexe avec $P(t) = P_{ac}\exp(i\omega t)$ et $T_{ac}(t) = T_{ac}(\omega)\exp(i\omega t)$ comme :

$$T_{ac}(\omega) = \frac{P_{ac}}{k_e + i\omega C}.$$

Ce système thermique est caractérisé par une fréquence caractéristique $f_c = k_e/2\pi C$ associée au temps caractéristique τ_{ext} de relaxation externe du système. Les dépendances de l'amplitude des oscillations de température $|T_{ac}|$ et du déphasage ϕ sont respectivement représentées à la figure 4.12 a) et b) en fonction de la fréquence d'excitation f.

Dans le cas général, l'amplitude $|T_{ac}|$ et le déphasage ϕ dépendent de deux inconnues : la capacité calorifique C que l'on cherche à déterminer et la fuite k_e qui est associée au montage. On peut extraire C et k_e par :

$$C = -\frac{P_{ac}}{\omega |T_{ac}|}\sin(\phi),$$

et

$$k_e = \frac{P_{ac}}{|T_{ac}|} \cos(\phi) .$$

L'erreur relative sur la capacité calorifique $\Delta C/C$ est reliée à l'erreur relative sur l'amplitude des oscillations $\Delta |T_{ac}| / |T_{ac}|$ et l'erreur absolue sur la phase $\Delta\phi$ via la formule de propagation des erreurs :

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta |T_{ac}|}{|T_{ac}|}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\phi}{\tan(\phi)}\right)^2}.$$

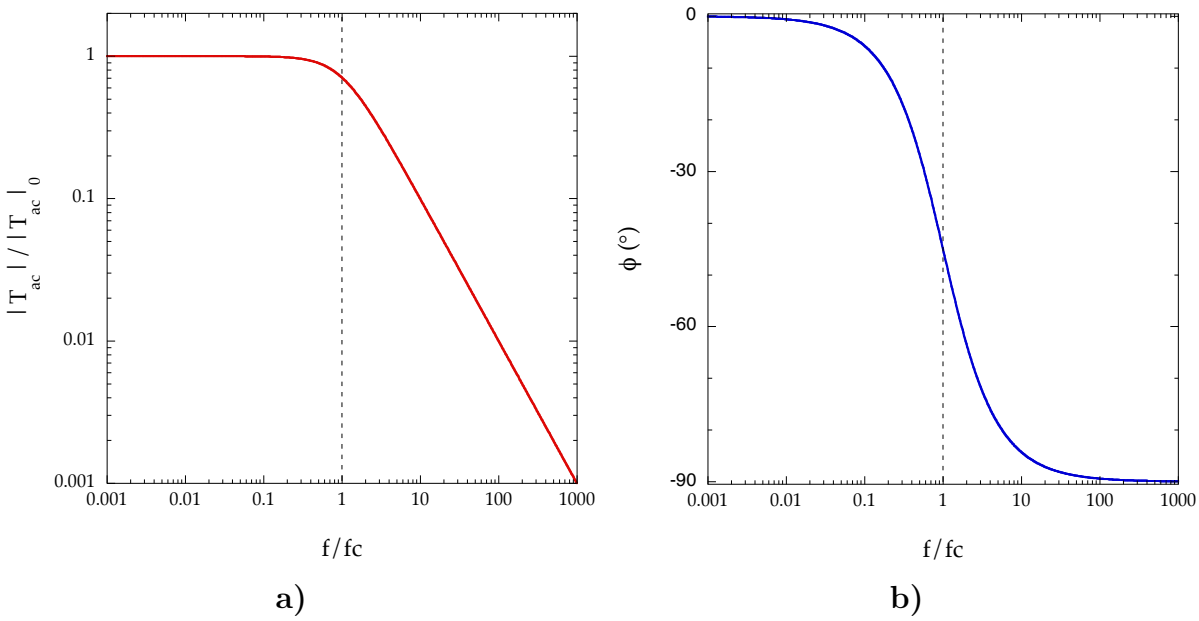


FIGURE 4.12 – **Dépendance en fonction de la fréquence de l'amplitude des oscillations de température $|T_{ac}|$ et du déphasage ϕ.** Ces deux courbes sont caractérisées par trois régimes en fréquence : $f \ll f_c$, $f \gg f_c$ et $f \simeq f_c$. Si $f \ll f_c$, les oscillations de température suivent parfaitement l'excitation en puissance thermique et ne dépendent plus de la capacité calorifique C : $|T_{ac}|$ indépendant de la fréquence et $\phi = 0$. Si $f \gg f_c$, les oscillations de température sont en quadrature de phase ($\phi = -90\,°$) par rapport à l'excitation et $|T_{ac}|$ tend vers zéro en $1/f$. Expérimentalement, pour minimiser l'erreur sur la mesure de C, on se place à $f \sim f_c$.

Quand $f \ll f_c$, les oscillations de température T_{ac} suivent parfaitement l'excitation de puissance thermique P sans retard de phase (déphasage ϕ nul). L'amplitude de ces oscillations devient indépendante de la fréquence f et l'erreur relative $\Delta C/C$ tend vers l'infini à $\Delta\phi$ fixe car T_{ac} devient indépendante de C :

$$|T_{ac}| = \frac{P_{ac}}{k_e}.$$

En notation complexe, ceci revient à dire que $T_{ac}(\omega)$ est purement réelle et vaut :

$$T_{ac}(\omega) = \frac{P_{ac}}{k_e}.$$

Quand $f \gg f_c$, les oscillations de température T_{ac} sont en retard de phase (en quadrature de phase) par rapport à l'excitation de puissance thermique P ($\phi = -90\,°$). Dans cette limite,

l'amplitude $|T_{ac}|$ est indépendante de la fuite thermique k_e et décroît en fonction de la pulsation ω ($\omega = 2\pi f$) comme :

$$|T_{ac}| = \frac{P_{ac}}{\omega C}.$$

Dans cette limite, on a directement une information sur la capacité calorifique via l'amplitude des oscillations de température, mais l'erreur relative $\Delta C/C$ augmente car l'erreur relative $\Delta\,|T_{ac}|\,/\,|T_{ac}|$ varie en ω ($|T_{ac}| \propto 1/\omega$).

Expérimentalement, on minimise l'erreur relative $\Delta C/C$ en se mettant dans la région $f \simeq f_c$. Dans cette limite, $|T_{ac}| = 1/\sqrt{2}\ |T_{ac}|_0$ et $\phi = -\,45\,^\circ$. En notation complexe, les parties réelle et imaginaire sont égales.

Dans l'équation différentielle précédente qui régit la réponse de la température T en fonction de la puissance thermique P, plusieurs suppositions sont faites :

— On suppose que la capacité calorifique C et la fuite thermique k_e sont indépendantes de la température. Cette hypothèse est vraie quand :

$$C\left(\overline{T}\right) \gg \frac{dC}{dT}\,T_{ac} \quad et \quad k_e\left(\overline{T}\right) \gg \frac{dk_e}{dT}\,T_{ac}.$$

Dans le cas contraire, l'équation devient non linéaire, ce qui génère des harmoniques pour T_{ac} et rend la relation de C et k_e avec $|T_{ac}|$ et ϕ fausse. C'est le cas par exemple, lors d'une transition de phase marquée par une anomalie en chaleur spécifique où dC/dT peut être très élevée. En prenant la formule usuelle pour C avec $|T_{ac}|$ et ϕ, les non-linéarités lissent artificiellement la transition de la même manière qu'un moyennage. En effet, on peut voir ceci comme un moyennage sur une fenêtre $2\,|T_{ac}|$ de C autour de la température moyenne $\overline{T}$. À une transition, il faut ainsi réduire T_{ac} pour limiter cet effet de lissage.

— On suppose que le chauffage qui crée la puissance de chaleur P, le thermomètre qui mesure la température T, l'échantillon et le montage qui contribuent à la capacité calorifique C sont tous parfaitement bien couplés thermiquement entre eux. On verra par la suite qu'une fuite thermique interne k_i et de collage de l'échantillon sur le montage k_c peuvent apparaître et complexifier le modèle en créant notamment des dépendances en fréquence non triviales de $|T_{ac}|$ et ϕ.

— On néglige la contribution en chaleur spécifique de la fuite thermique : dans notre cas, les fils entre la rondelle de cuivre et la/les résistance(s) du *chip*. Dans le cas général, il faut résoudre l'équation de la chaleur au sein des fils régie par le coefficient de diffusivité thermique des fils $D = \kappa/c$, avec κ la conductivité thermique et c la chaleur spécifique volumique des fils. Nous verrons comment ceci peut impacter les dépendances en fréquence de $|T_{ac}|$ et ϕ.

Plus généralement, nous verrons à travers les différents modèles thermiques que l'on peut toujours ramener T_{ac} sous la forme :

$$T_{ac}(\omega) = \frac{P_{ac}}{k_{eff}(\omega) + i\omega C_{eff}(\omega)},$$

avec k_{eff} et C_{eff} étant respectivement la fuite thermique externe et la capacité calorifique effectives qui peuvent être des fonctions de la pulsation ω et tendent vers les valeurs k_e et C du "modèle standard" dans certaines limites. Concrètement, pour déterminer si tel *chip* obéit à tel modèle thermique, on réalise des tests en fréquence sur $|T_{ac}|$ et ϕ pour étudier leur variation en fonction de f. Expérimentalement, on conçoit et optimise nos *chips*, et on ajuste la fréquence d'excitation f pour que le "modèle standard" soit une bonne approximation.

À travers différents tests en fréquence, nous allons exposer les différents modèles thermiques associés à nos *chips* résistifs qui prennent en considération les limitations énoncées précédemment. Nous verrons aussi électroniquement comment les signaux électriques sont reliés à ceux thermiques dans le cas des *chips* résistifs. Historiquement, nous avons commencé par réaliser des *chips* nommés simples car ils n'utilisent qu'une seule résistance. Cette résistance sert à la fois de thermomètre et de chauffage. Nous verrons pourquoi nous avons changé la conception des *chips* notamment en coupant la partie active de la résistance en deux (*chip* double) et étudierons les précautions qu'il faut prendre lors de la conception des *chips* (longueur des fils, taille de l'échantillon, etc ...). Enfin nous ferons une comparaison entre les différents type de *chips* réalisés.

Modèle thermique pour le *chip* simple

La manière la plus simple de mesurer la chaleur spécifique est d'utiliser un *chip* résistif simple. Le *chip* simple peut être modélisé thermiquement par le schéma à la figure 4.13. Pour l'ensemble des résistance utilisées (RuO_2 et CERNOX), la partie active de la résistance délivrant la puissance thermique $P(t)$ et mesurant la température T (en rouge) est déposée sur un substrat isolant avec un contact thermique interne k_i. Ce substrat isolant à la température $T_{éch}$ pouvant être en contact avec un échantillon (reliés entre eux parfaitement) possède une chaleur spécifique totale C (en vert). Le substrat est relié au bain thermique (calorimètre) à la température T_b via une fuite thermique k_e (en bleu).

Ce système thermique obéit à un jeu de deux équations différentielles résultant respectivement de bilans thermiques au niveau du chauffage/thermomètre (en rouge) et de la partie substrat + échantillon (en vert) :

$$(1) \quad k_i \left(T - T_{éch}\right) = P(t)$$

$$(2) \quad C\frac{dT_{éch}}{dt} + k_e \left(T_{éch} - T_b\right) + k_i \left(T_{éch} - T\right) = 0$$

Lorsque l'on applique un courant alternatif dans une résistance $I_{ac}(t) = I_0 \cos(\omega t)$, la puissance de chauffage totale par effet Joule $P(t)$ s'exprime comme :

$$P(t) = \frac{RI_0^2}{2}\left(1 + \cos\left(2\omega t\right)\right) = P_{dc} + P_{ac}(t),$$

avec R la valeur de la résistance électrique de la partie active du *chip* et P_{dc} et $P_{ac}(t) = P_{ac}\cos\left(2\omega t\right)$ les parties continue et alternative de la puissance de chauffage. Avec l'équation (1), en DC, il est clair que la partie chauffage ne va pas être à la même température que le reste du montage du fait du découplage thermique k_i :

$$\overline{T} = \overline{T}_{éch} + \frac{P_{DC}}{k_i}.$$

En utilisant les équations (1) et (2), en AC, les oscillations de température lues au niveau du thermomètre s'expriment en notation complexe comme :

$$T_{ac}(\omega) = \frac{P_{ac}}{k_e + i2\omega C} + \frac{P_{ac}}{k_i}.$$

Le 2ω (au lieu de ω dans le "modèle standard") vient du fait que la puissance alternative thermique $P_{ac}(t)$ varie à une pulsation égale au double de celle du courant $I(t)$ injecté ($P(t) =$

$RI(t)^2$, voir section 4.2.4). Contrairement au modèle idéal où tout est parfaitement connecté thermiquement au sein du montage, il y a un terme réel supplémentaire dans T_{ac}. Si k_i tend vers l'infini, on retrouve le "modèle standard". Avec ce terme réel supplémentaire P_{ac}/k_i, $|T_{ac}|$ tend vers ce terme P_{ac}/k_i pour $\omega \to +\infty$ au lieu de 0. Le fait que la partie imaginaire devienne négligeable par rapport à P_{ac}/k_i quand $\omega \to +\infty$, fait tendre la phase ϕ vers zéro ($\phi = \arctan(Im\,T_{ac}/Re\,T_{ac})$). Cette fuite thermique interne k_i est associée à un temps interne de thermalisation $\tau_i = C/k_i$ à l'instar du temps externe τ_e pour k_e $\tau_e = C/k_e$. Pour être dans le cas idéal du "modèle standard" thermique, il faut que la thermalisation interne au sein du *chip* τ_i soit plus rapide que celle externe τ_e ($\tau_i \ll \tau_e$). Ceci implique donc que $k_i \gg k_e$. Dans le cas contraire, comme nous venons de le voir avec ce modèle, il y a des différences de températures au sein même du *chip*.

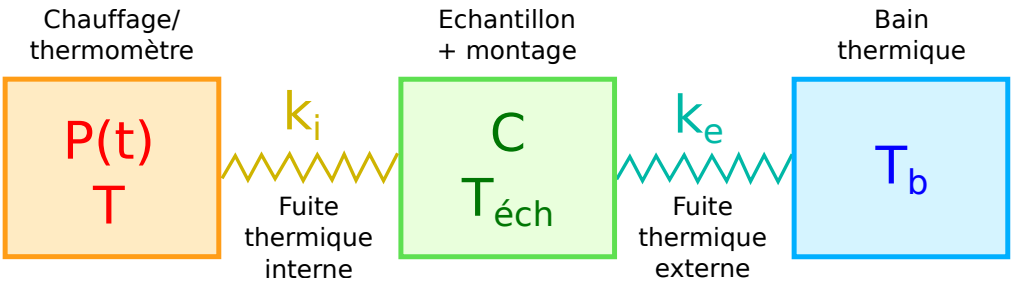


FIGURE 4.13 – **Modèle thermique pour le *chip* simple résistif.** Dans ce modèle, la puissance de chauffage et la lecture de la température se font au niveau de la partie active de la résistance (en rouge). Une fuite thermique interne k_i non infinie entre cette partie active et le substrat existe fait que les températures au niveau de la partie active et dans le reste de la résistance sont différentes.

Si l'on mesure $|T_{ac}|$ et ϕ en fonction de la fréquence (test en fréquence) dans un *chip* simple (ici RuO_2), voici ce que l'on obtient à la figure 4.14 expérimentalement en points rouges à la température de 5K. Les courbes bleues représentent les courbes théoriques pour $|T_{ac}|$ et ϕ dans le cas idéal du "modèle standard" thermique. Celles en rouge sont celles pour le modèle thermique énoncé précédemment prenant en compte une conductance thermique interne k_i non infinie entre la partie active de la résistance et le substrat. On remarque que $|T_{ac}|$ tend vers une valeur finie quand la fréquence tend vers l'infini. Cette valeur égale à P_{ac}/k_i est directement reliée à la fuite thermique interne. Plus la fuite thermique interne est élevée et plus cette valeur limite P_{ac}/k_i est faible jusqu'à être nulle dans la limite k_i infinie (couplage thermique parfait). Pour la phase ϕ, au lieu de converger vers $-90°$ lorsque $f \to +\infty$, elle tend vers zéro après être passée par un minimum. Sachant que la chaleur spécifique $C_{eff} \propto \sin(\phi) / |T_{ac}|$, ceci veut donc dire que C_{eff} tend vers zéro quand $f \to +\infty$.

Il y a donc un découplage thermique entre le thermomètre/chauffage et le reste de la résistance se traduisant par une perte d'information sur la chaleur spécifique du montage lue au niveau du thermomètre/chauffage. Si on essaie de mesurer la chaleur spécifique à $f = fc$, on voit qu'il y a un écart entre la phase ϕ mesurée et celle que l'on aurait dans le cas où $k_i \to k_e$. Avec la formule de propagation des erreurs sur $\Delta C/C$, cela veut dire que l'on fait une erreur de plus en plus grande sur C en la sous-estimant à mesure que k_i devient faible. Pour ce *chip*, le rapport k_i/k_e n'est que de 5 à T = 5K, ce qui est loin de la limite idéale $k_i/k_e = \infty$. On pourrait corriger la chaleur spécifique mesurée C_{eff} en connaissant la valeur de k_i à chaque température. Pour connaitre la dépendance de k_i en température, il faudrait faire des tests en fréquence à plusieurs températures. Néanmoins, à mesure que le rapport k_i/k_e se détériore les corrections sur la chaleur spécifique seront de plus en plus grandes. Nous verrons par la suite que

ces problèmes de découplage thermique interne augmentent quand on décroît la température (k_i suit une loi de puissance qui varie plus vite que celle de k_e).

Dans le cas du *chip* simple, k_i est un paramètre qui est présent dans la lecture de C_{eff}. Si le rapport k_i/k_e n'est pas infini, C_{eff} sous-estimera C à mesure que ce rapport devient faible. De plus, il faudrait faire des tests en fréquence détaillés pour extraire la dépendance de k_i en température et pouvoir corriger C_{eff}. Afin de s'affranchir de ce paramètre supplémentaire au "modèle standard" k_i, nous allons voir ce qu'apporte le fait de créer un *chip* double (en coupant en deux partie la partie active de la résistance). Nous montrerons notamment que les deux côtés du *chip* double nous donnent indépendamment accès à C et k_i (et k_e) sans avoir besoin de faire systématiquement des tests en fréquence à chaque température.

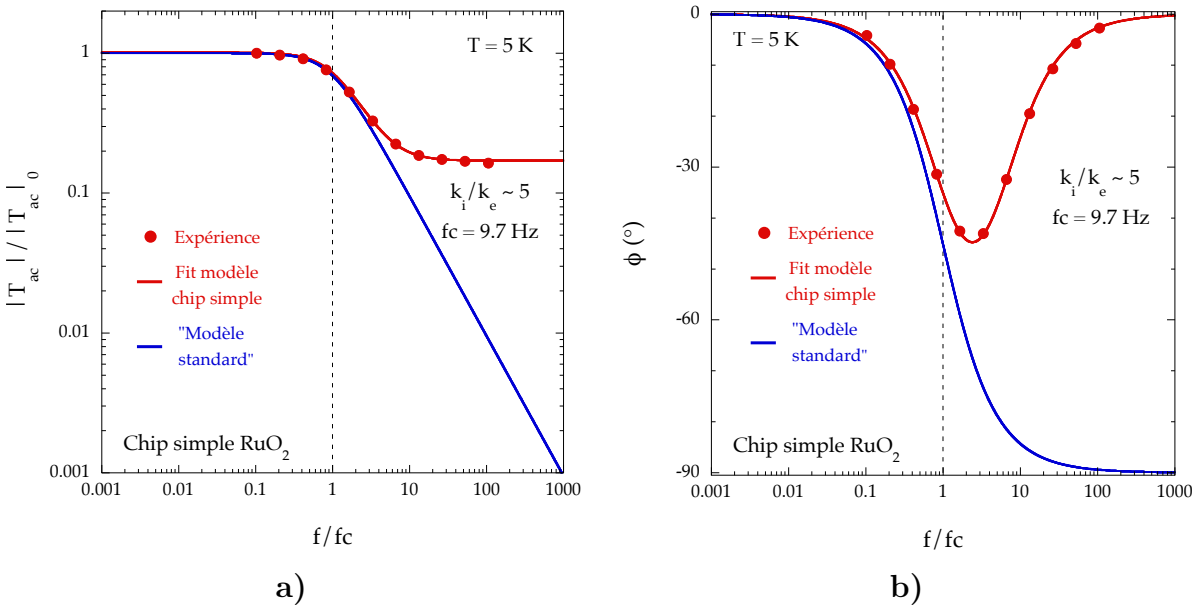


FIGURE 4.14 – **Test en fréquence pour le *chip* simple RuO_2 à 5K.** Il existe un couplage thermique via une conductance thermique k_i non infinie entre le chauffage/thermomètre et le reste de la résistance. Des déviations au "modèle standard" apparaissent : à haute fréquence, le module tend vers une valeur constante et la phase tendent vers zéro car il y a une perte de l'information sur la chaleur spécifique. Cette perte d'information a lieu même lorsque l'on se met à $f = fc$. Dans le cas du *chip* simple RuO_2 le rapport k_i/k_e n'est seulement que de 5 (au lieu d'infini dans le cas idéal).

Modèles thermiques pour le *chip* double

***chip* vide** Pour pallier au problème du découplage thermique entre le chauffage au niveau de la partie active et le substrat, on peut couper à l'aide d'une scie à fil cette partie active selon la longueur afin d'avoir deux parties déconnectées électriquement. Ceci permet d'avoir deux résistances, l'une servant de chauffage notée H et l'autre de thermomètre notée T. Comme dans le cas du *chip* simple, les deux parties actives présentent une fuite thermique interne k_i avec le reste de la résistance (substrat + échantillon).

Deux schémas thermiques sont cependant possibles et ont été étudiés pendant ma thèse. Pour le *chip* simple, nous n'avons abordé qu'une seule possibilité. En effet, nous pouvons tout d'abord voir le *chip* double comme un analogue thermique du simple (voir figure 4.15 a)) où une partie active supplémentaire correspondant au thermomètre (en violet) se découple du

substrat comme la partie chauffage avec une fuite thermique k_i (en rouge). Mécaniquement et électriquement, les parties actives du *chip* (T et H) sont directement reliées au bain thermique par les fils. Nous pouvons ainsi concevoir une autre symétrie du schéma thermique en mettant les parties T et H directement en contact avec le bain thermique (en bleu) via une fuite k_e, voir figure 4.15 b). La partie substrat + échantillon serait reliée ensuite en aval à T et H via la fuite thermique k_i.

Dans les deux schémas thermiques possibles, on peut appliquer une puissance alternative $P_H(t) = P_{H\,dc} + P_{H\,ac}(t)$ du côté H et une puissance continue P_T du côté T (en injectant un courant continue I_{dc}, cf section 4.2.4). On peut lire à la fois la température moyenne $\overline{T}_H$ et $\overline{T}_T$ et les oscillations de températures $T_{H\,ac}(t)$ et $T_{T\,ac}(t)$ du côté H et T.

Le premier schéma thermique à la figure 4.15 a) obéit à un jeu de trois équations différentielles résultant respectivement de bilans thermiques au niveau du chauffage (en rouge), du thermomètre (en violet) et de la partie substrat + échantillon (en vert) :

$$(1)\quad k_i\,(T_H - T_{éch}) = P_H(t)$$

$$(2)\quad k_i\,(T_T - T_{éch}) = P_T$$

$$(3)\quad C\frac{dT_{éch}}{dt} + k_e\,(T_{éch} - T_b) + k_i\,(2T_{éch} - T_H - T_T) = 0$$

Comme précédemment, on voit au travers de l'équation (1) que la température du chauffage est plus chaude que la température du reste du montage $T_{éch}$. De même, dans l'équation (2), on voit que la température côté thermomètre T_T est plus chaude que la température $T_{éch}$ si l'on envoie une puissance de chauffage constante P_T. Pour mesurer la vraie température moyenne du montage $\overline{T}_{éch}$ au niveau du thermomètre, il faut donc ne pas envoyer de puissance de chauffage P_T (en limitant le courant I_{dc}) si le rapport k_i/k_e n'est pas élevé. Cependant, comme nous le verrons en section 4.2.4, le fait de diminuer I_{dc} augmente le niveau de bruit électronique correspondant à la lecture des oscillations de température $T_{T\,ac}$.

En résolvant les équations en AC, on trouve comme oscillations de température $T_{H\,ac}$ et $T_{T\,ac}$:

$$T_{H\,ac}(\omega) = \frac{P_{ac}}{k_e + i2\omega C} + \frac{P_{ac}}{k_i},$$

et

$$T_{T\,ac}(\omega) = \frac{P_{ac}}{k_e + i2\omega C}.$$

Comme dans le cas du *chip* simple, $T_{H\,ac}$ possède un terme réel additionnel en P_{ac}/k_i. Par contre la lecture de $T_{T\,ac}$ du côté thermomètre n'est pas affectée par la fuite thermique interne k_i et est directement égale à la valeur du "modèle standard". Grâce aux mesures des oscillations de température côté thermomètre, on a donc accès directement à la vraie chaleur spécifique du montage. La différence entre $T_{H\,ac}$ et $T_{T\,ac}$ donne directement accès à la fuite thermique k_i connaissant la puissance thermique P_{ac}.

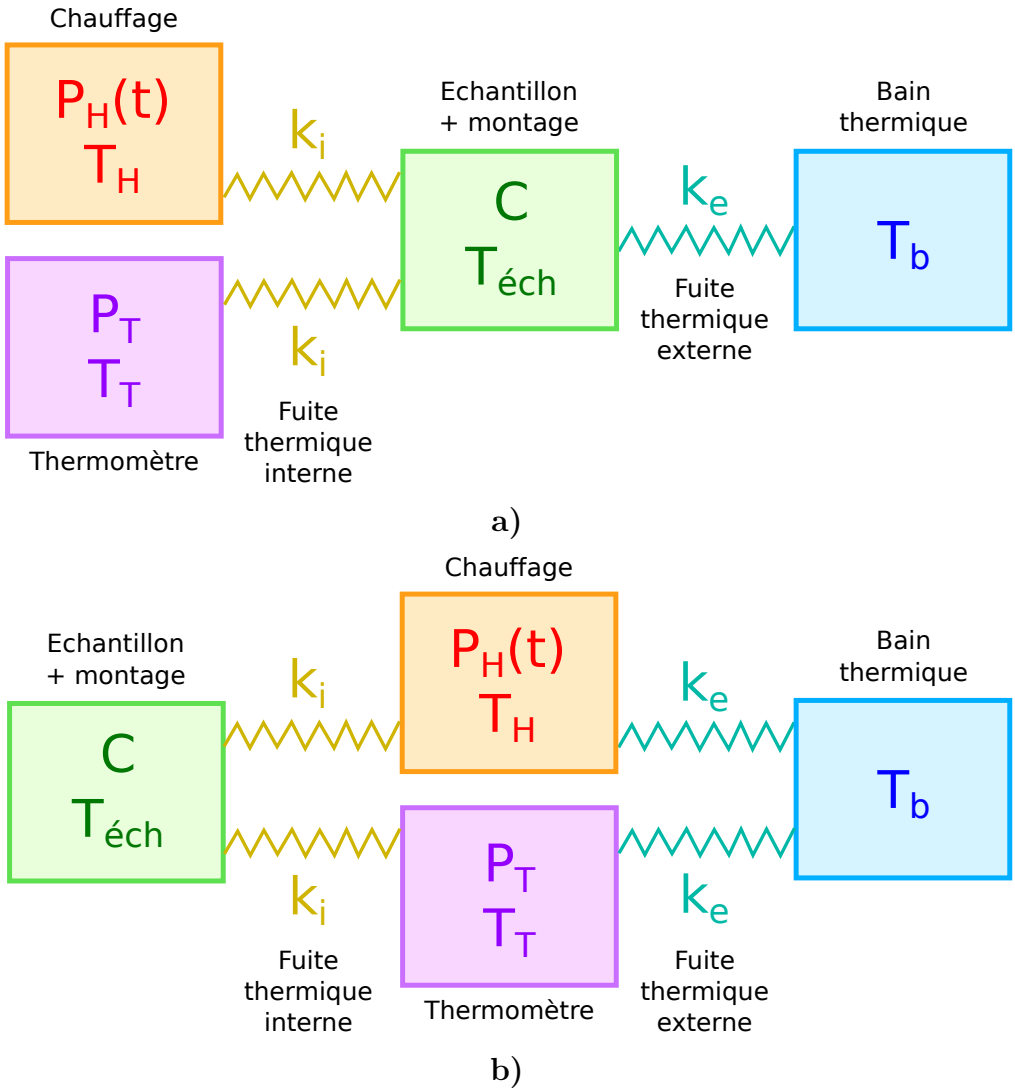


FIGURE 4.15 – **Modèles thermiques possibles pour le *chip* double résistif.** Deux schémas thermiques sont possibles. Le premier, est comme le schéma pour le *chip* simple abordé à la figure 4.13 avec seulement la partie thermomètre (en violet) en plus qui est reliée via la fuite thermique interne k_i au substrat. L'autre schéma en b) prend en considération une autre symétrie du *chip* paraissant plus réelle. En effet, les deux parties actives de la résistance sont directement reliées électriquement et mécaniquement via les fils de conductance thermique k_e dans le schéma thermique. Ces deux parties actives seraient connectées thermiquement sur la partie substrat + échantillon via k_i.

Le deuxième schéma thermique, à la figure 4.15 b), obéit à un autre jeu d'équations différentielles comme suit :

$$(1)\quad k_e\,(T_H - T_b) + k_i\,(T_H - T_{éch}) = P_H(t)$$

$$(2)\quad k_e\,(T_T - T_b) + k_i\,(T_T - T_{éch}) = P_T$$

$$(3)\quad C\frac{dT_{éch}}{dt} + k_i\,(2T_{éch} - T_H - T_T) = 0$$

L'équation (2) donne comme relation entre les températures moyennes du thermomètre et de l'échantillon $\overline{T}_T$ et $\overline{T}_{éch}$:

$$\overline{T}_T = P_T + (1-\alpha)\,T_b + \alpha\,\overline{T}_{éch},$$

avec $\alpha = \frac{k_i}{k_i+k_e}$. Contrairement au modèle à la figure 4.15 a), même si la puissance P_T est nulle (négligeable expérimentalement), la température moyenne lue au niveau du thermomètre $\overline{T}_T$ n'est pas égale à $\overline{T}_{éch}$ si le rapport k_i/k_e n'est pas infini ($\alpha = 1$).

En résolvant les équations en AC, on trouve comme oscillations de température $T_{H\,ac}$ et $T_{T\,ac}$:

$$T_{H\,ac}(\omega) = \frac{\alpha^2 P_{ac}}{2\alpha k_e + i2\omega C} + \frac{P_{ac}}{k_i + k_e},$$

et

$$T_{T\,ac}(\omega) = \frac{\alpha^2 P_{ac}}{2\alpha k_e + i2\omega C}.$$

Les deux relations pour $T_{H\,ac}$ et $T_{T\,ac}$ ont la même forme que celles du modèle a) :

$$T_{H\,ac}(\omega) = \frac{P_{eff}}{k_{eff} + i2\omega C} + T^{\infty},$$

et

$$T_{T\,ac}(\omega) = \frac{P_{eff}}{k_{eff} + i2\omega C},$$

avec P_{eff} la puissance thermique effective alternative (vaut P_{ac} dans le modèle a)), k_{eff} la fuite thermique effective (vaut k_e dans le modèle a)) et T^{∞} la valeur de $T_{H\,ac}(\omega)$ quand $\omega \to +\infty$ (vaut P_{ac}/ki dans le modèle a)). Ces trois paramètres ne dépendent pas de la fréquence. Ainsi, si l'on réalise un test en fréquence, on ne pourra pas distinguer si notre montage obéit au modèle a) ou b).

Cependant, quelques différences quantitatives sont présentes. T^{∞} n'est pas le même : en $P_{ac}/(k_i + k_e)$ au lieu de P_{ac}/k_i. De plus, la puissance effective alternative $P_{eff} = \alpha^2 P_{ac}$ et la fuite thermique effective $k_{eff} = 2\alpha k_e$ sont différentes du modèle a) et dépendent du paramètre α. Dans ce modèle b), la chaleur spécifique C est données par :

$$C_b = -\frac{\alpha^2 P_{ac}}{|T_{T\,ac}|} \sin(\phi_T).$$

Pour le modèle a), on obtient :

$$C_a = -\frac{P_{ac}}{|T_{T\,ac}|} \sin(\phi_T).$$

Ces deux chaleurs spécifiques sont égales quand $k_i/k_e \to +\infty$ ou $\alpha \to 1$ (cas idéal). Expérimentalement, cette limite n'est pas parfaitement satisfaite et le rapport k_i/k_e décroît à mesure que la température diminue. Si l'on mesure la capacité calorifique d'un matériau connue et tabulée dans la limite où k_i/k_e n'est pas infini (α plus petit que 1), alors on peut isoler lequel de ces deux modèles correspond au mieux à nos mesures. Pour cela, nous avons mesuré un échantillon de 1mg de cuivre dont deux comparaisons avec la capacité calorifique tabulée du cuivre sont montrées aux figures 4.24 b) et 4.25 b). Cette capacité calorifique du cuivre est extraite en utilisant le modèle a) et confirme ainsi ce modèle. En utilisant le modèle b), à très basse température (1.5K pour le *chip* ^{4}He et 300/400mKpour le *chip* ^{3}He), la capacité calorifique serait sous-estimée (α^2 fois trop faible) car α devient faible.

Si l'on mesure le module et la phase des oscillations de température du côté du chauffage et du thermomètre dans un *chip* double RuO_2 et Cernox (Shaun-1050) à 5K, on obtient les tests en fréquence à la figure 4.16. Un test en fréquence a été à la fois réalisé sur la partie chauffage (en rouge) et thermomètre (en bleu) du *chip*. La fréquence propre f_c est très similaire de celle du

chip simple vide : $f_c \sim 10Hz$. On voit clairement du côté thermomètre que le module $|T_{T\,ac}|$ et la phase ϕ_T suivent exactement le "modèle standard" thermique. En utilisant le modèle a), du côté chauffage, le terme réel supplémentaire P_{ac}/k_i fait tendre le module $|T_{H\,ac}|$ vers cette valeur et la phase ϕ_H vers 0. Cet effet est beaucoup plus prononcé pour le *chip* double RuO_2. Ainsi, au niveau du thermomètre, on peut extraire directement la chaleur spécifique indépendamment de la valeur de la phase ϕ_T, alors qu'au niveau du chauffage il y a un découplage thermique qui fait perdre l'information sur la chaleur spécifique.

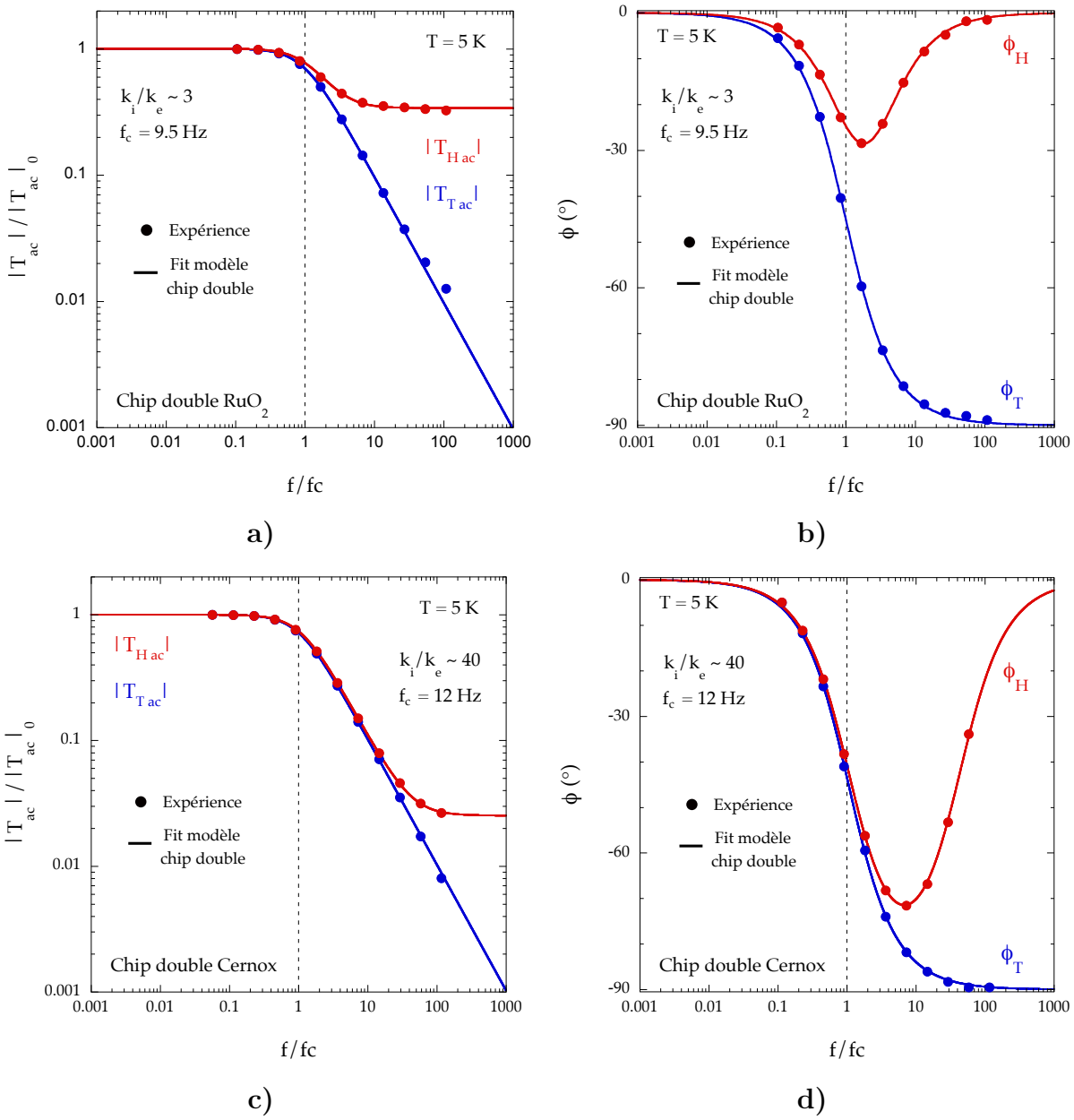


FIGURE 4.16 – **Test en fréquence pour les *chips* doubles RuO_2 et Cernox (Shaun-1050) à 5K.** Le test en fréquence est à la fois réalisé sur la partie chauffage et thermomètre du *chip* double. Les oscillations de température du thermomètre obéissent au "modèle standard" thermique, permettant de mesurer directement la chaleur spécifique. Les oscillations de température côté chauffage suivent un décollage thermique identique que celui du cas du *chip* simple. Cette dépendance au niveau du chauffage permet d'extraire la fuite thermique interne du système k_i qui est ici meilleure pour le *chip* Cernox 1050 ($k_i/k_e \sim 40$) que le *chip* RuO_2 ($k_i/k_e \sim 3$).

Le rapport k_i/k_e est de l'ordre de 3 pour le *chip* double RuO_2 et de 40 pour le *chip* double Cernox (Shaun-1050). Ce rapport est plus grand pour le *chip* double Cernox, ce qui explique pourquoi l'écart entre les courbes côté H et T est plus faible que pour le *chip* double RuO_2 (courbes identiques entre H et T si $k_i/k_e \to +\infty$). k_i est obtenu en faisant la différence $T_{H\,ac} - T_{T\,ac} = P_{ac}/k_i$ et en connaissant P_{ac}. Cependant, cela n'empêche théoriquement pas de mesurer la chaleur spécifique du côté thermomètre si on limite le courant I_{dc} ($P_{dc} \to 0$) afin d'avoir $\overline{T}_T = \overline{T}_{éch}$. Le fait de limiter le courant I_{dc} du côté T entraine plus de bruit sur le signal électrique permettant d'extraire $|T_{T\,ac}|$ et ϕ_T et ainsi de calculer C (voir section 4.2.4). Cette contrainte du rapport k_i/k_e impose donc d'optimiser la conception des *chips* selon la gamme de température d'étude pour faire en sorte que k_i ne soit pas de l'ordre de grandeur de k_e.

Le *chip* double montre certains avantages majeurs par rapport au *chip* simple. On peut extraire directement la chaleur spécifique du matériau à partir des oscillations en température du côté thermomètre même si le rapport k_i/k_e n'est pas idéalement infini. Néanmoins, pour plusieurs raisons que nous discuterons par la suite, il faut veiller à ce que k_i ne devienne pas du même ordre de grandeur que k_e. De plus, avec la différence $T_{H\,ac} - T_{T\,ac} = P_{ac}/k_i$ on peut extraire directement la valeur de k_i qui est un paramètre utile pour optimiser les *chips*. De plus, il permet d'extraire la température moyenne de l'échantillon $\overline{T}_{éch}$ si jamais on chauffe avec un courant DC du côté thermomètre et ainsi que $\overline{T}_T \neq \overline{T}_{éch}$.

Nous allons voir maintenant ce qu'il se passe lorsque l'on considère un couplage thermique non parfait entre le substrat de la résistance et l'échantillon noté k_c.

Découplage thermique de l'échantillon Quand un échantillon est collé sur un *chip*, il faut s'assurer qu'il est bien collé thermiquement. En effet, entre le *chip* et l'échantillon existe une fuite thermique de collage k_c qui est non infinie. Cette fuite thermique de collage dépend de la colle utilisée pour mettre l'échantillon sur le *chip*. De la graisse Apiezon N est utilisée pour assurer ce collage. En prenant en compte cette fuite thermique, le modèle de la figure 4.15 a) est modifié, voir figure 4.17. L'échantillon (en jaune) est modélisé par une capacité calorifique $C_{éch}$ reliée thermiquement au substrat du *chip* de capacité calorifique C_{add} (en vert) par une fuite thermique k_c. Un temps de thermalisation $\tau_c = C_{éch}/k_c$ est associé à ce collage thermique. Typiquement, plus l'échantillon sera gros ($C_{éch}$ grand) et la fuite thermique k_c est faible, plus le temps de thermalisation τ_c de l'échantillon sera long. Expérimentalement, des problèmes apparaissent quand la fréquence d'excitation f et la fréquence propre du montage f_c (le temps propre $\tau = 1/f_c$) seront rapides par rapport au temps de thermalisation de l'échantillon τ_c.

En appliquant, un bilan thermique sur la partie chauffage (en rouge) et thermomètre (en violet) du *chip*, sur la partie substrat (en vert) et au niveau de l'échantillon (en jaune), on obtient respectivement 4 équations différentielles :

$$(1)\quad k_i\,(T_H - T_{add}) = P_H(t)$$

$$(2)\quad k_i\,(T_T - T_{add}) = P_T$$

$$(3)\quad C_{add}\frac{dT_{add}}{dt} + k_e\,(T_{add} - T_b) + k_i\,(2T_{add} - T_H - T_T) + k_c\,(T_{add} - T_{éch}) = 0$$

$$(4)\quad C_{éch}\frac{dT_{éch}}{dt} + k_c\,(T_{éch} - T_{add}) = 0$$

Après résolution, ces équations donnent comme oscillations de température au niveau du chauffage et du thermomètre :

$$T_{H\,ac}(\omega) = \frac{P_{ac}}{k_e + k_c\,(1 - \beta(\omega)) + i2\omega\,(C_{add} + \beta(\omega)C_{éch})} + \frac{P_{ac}}{k_i},$$

et

$$T_{T\,ac}(\omega) = \frac{P_{ac}}{k_e + k_c\,(1-\beta(\omega)) + i2\omega\,(C_{add} + \beta(\omega)C_{éch})},$$

avec

$$\beta(\omega) = \frac{1}{1+(2\omega\tau_c)^2},$$

et $\tau_c = C_{éch}/k_c$. Ces deux nouvelles expressions de $T_{H\,ac}$ et $T_{H\,ac}$ peuvent se réexprimer comme les anciennes expressions du modèle *chip* double vide avec une fuite thermique externe et capacité calorifique effectives k_{eff} et C_{eff} qui dépendent de la fréquence :

$$k_{eff}(\omega) = k_e + k_c\,(1-\beta(\omega))$$

et

$$C_{eff}(\omega) = C_{add} + \beta(\omega)C_{éch}.$$

Ainsi, on remarque que le problème de collage thermique de l'échantillon sur le *chip* se rajoute au problème de fuite thermique interne associé à k_i.

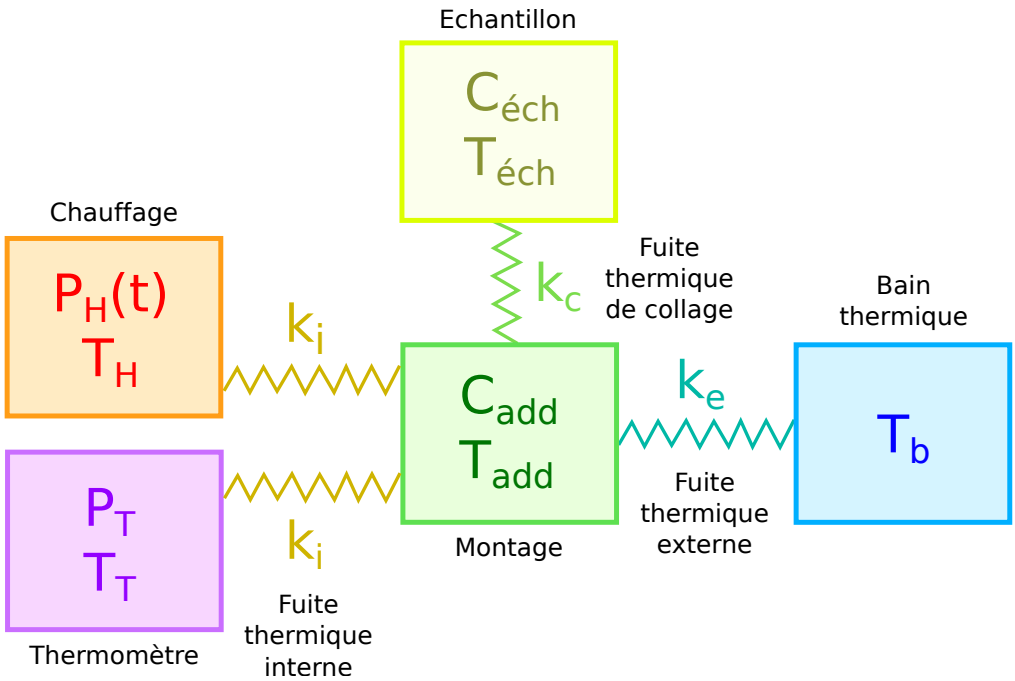


FIGURE 4.17 – **Modèle thermique pour le *chip* double résistif avec échantillon.** Ce modèle ressemble beaucoup au modèle à la figure 4.15 a). Quand on colle l'échantillon sur le *chip* dans le but de le mesurer, un contact thermique de collage k_c non infini apparaît entre l'échantillon et le substrat du *chip* avec un temps caractéristique $\tau_c = C_{éch}/k_c$. Expérimentalement, il faut donc choisir la taille de l'échantillon et le type de colle pour avoir le meilleur couplage thermique possible (avoir $\tau_c \ll \tau$).

Lorsque l'on réalise un test en fréquence sur $T_{T\,ac}$ pour un tel système thermique avec un échantillon collé, contrairement au modèle du *chip* double vide, une dépendance différente de celle du "modèle standard" thermique est observée. Un test en fréquence à 50K sur le *chip* Shaun-1050 avec un échantillon de cuivre d'un milligramme est montré à la figure 4.18. Les courbes en bleu représentent la dépendance en fréquence dans le cas du "modèle standard". Autour d'1 Hz, la phase retourne à zéro. En passant par un maximum, elle redescend ensuite vers $-90°$. En dessous d'1 Hz, autant le module $|T_{T\,ac}|$ que la phase ϕ_T sont en accord avec

le modèle standard. L'ajout du cuivre a fait passer la fréquence propre du montage de l'ordre de 1Hz à 0.05 Hz (20 fois plus faible). On peut relier la fuite thermique externe et la capacité calorifique effectives k_{eff} et C_{eff} au module $|T_{T\,ac}|$ et la phase ϕ_T en utilisant les mêmes formules que le "modèle standard" :

$$k_{eff} = \frac{P_{ac}}{|T_{T\,ac}|} \cos(\phi_T)\,,$$

et

$$C_{eff} = -\frac{P_{ac}}{2\omega\,|T_{T\,ac}|} \sin(\phi_T)\,.$$

Grâce au test en fréquence précédant, on peut ainsi tracer la dépendance de k_{eff} et C_{eff} en fréquence.

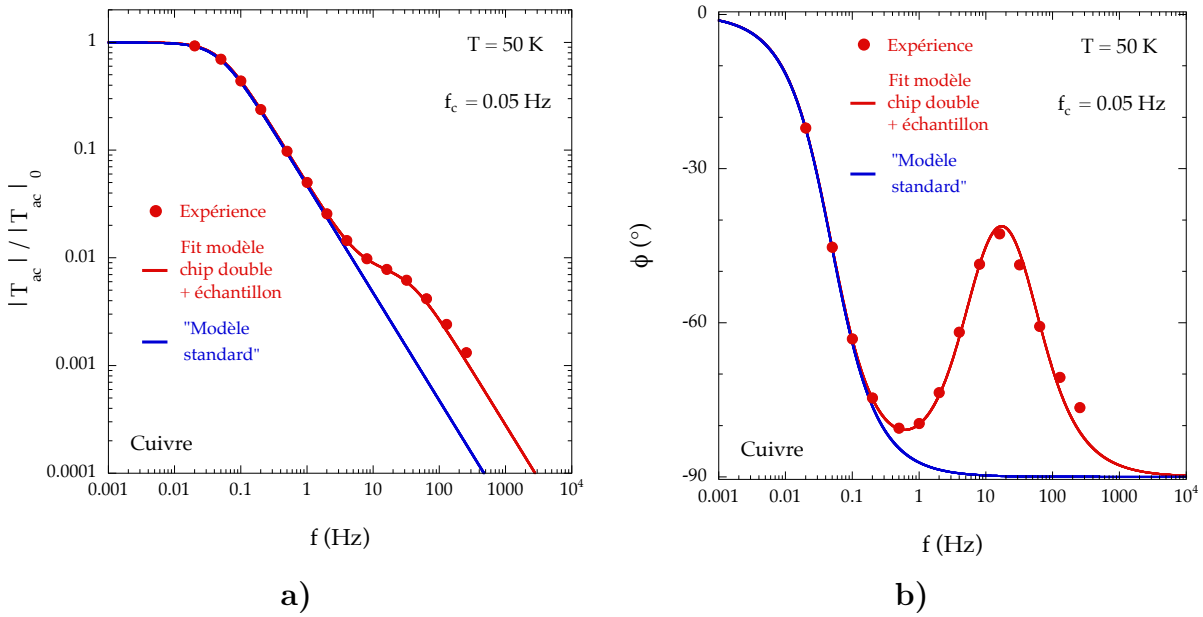


FIGURE 4.18 – **Test en fréquence du coté T sur le *chip* Shaun-1050 avec un échantillon de Cuivre à 50K.** Au niveau du thermomètre, les oscillations de température suivent normalement le "modèle standard". Avec un échantillon collé, dû à une conductance thermique k_c non infinie, il y a un décollage thermique de la chaleur spécifique de l'échantillon en fonction de la fréquence : le module $|T_{T\,ac}|$ change de régime et la phase remonte vers zéro pour redescendre ensuite à $-90°$. La fréquence d'apparition de ce décollage à lieu quand la fréquence d'excitation devient plus grande que $1/\tau_c$.

Les dépendances en fréquence de k_{eff} et C_{eff} avec l'échantillon de cuivre à T = 50K sont représentées dans la figure 4.19, en utilisant les tests en fréquence du module $|T_{T\,ac}|$ et de la phase ϕ_T. À basse fréquence $f \ll 1/\tau_c$, en dessous de 1Hz, k_{eff} et C_{eff} sont constants en fréquence et valent respectivement k_e et $C = C_{add} + C_{éch}$ comme pour le "modèle standard". Ceci est relié au fait qu'en dessous de 1 Hz, $|T_{T\,ac}|$ et ϕ_T obéissent au modèle standard. La fréquence d'excitation f est donc plus lente que le temps associé au collage τ_c. Quand la fréquence d'excitation augmente, au dessus de 1Hz, k_{eff} et C_{eff} commencent à dépendre de la fréquence. Le temps τ_c n'est donc plus assez rapide par rapport à l'excitation thermique et un découplage thermique de l'échantillon apparaît. Dans la limite $f \gg 1/\tau_c$, k_{eff} et C_{eff} saturent respectivement vers $k_e + k_c$ et C_{add}. On a donc complètement perdu l'information sur la chaleur spécifique de l'échantillon $C_{éch}$ et on ne mesure plus que celle de l'addenda.

La dépendance totale en fréquence est en accord avec le modèle thermique du *chip* double avec une fuite de collage k_c entre le *chip* et l'échantillon. Ce problème de collage sera d'autant plus important que l'échantillon sera gros et/ou aura une chaleur spécifique importante. En plus d'avoir une fréquence propre f_c faible, il n'est donc pas non plus conseillé d'avoir un trop gros échantillon pour éviter ce genre de problème de décollage de l'échantillon. Il faut aussi s'assurer que la fuite de collage k_c soit suffisante pour avoir le plus grand τ_c possible et adapter le type de colle pour optimiser k_c. Avant chaque mesure, un test en fréquence sur l'échantillon est fait pour s'assurer des fréquences à utiliser pendant toute la rampe en température afin d'avoir $f \sim f_c$ et $f \ll 1/\tau_c$. Le collage thermique devient trop mauvais quand $f_c \geqslant 1/\tau_c$.

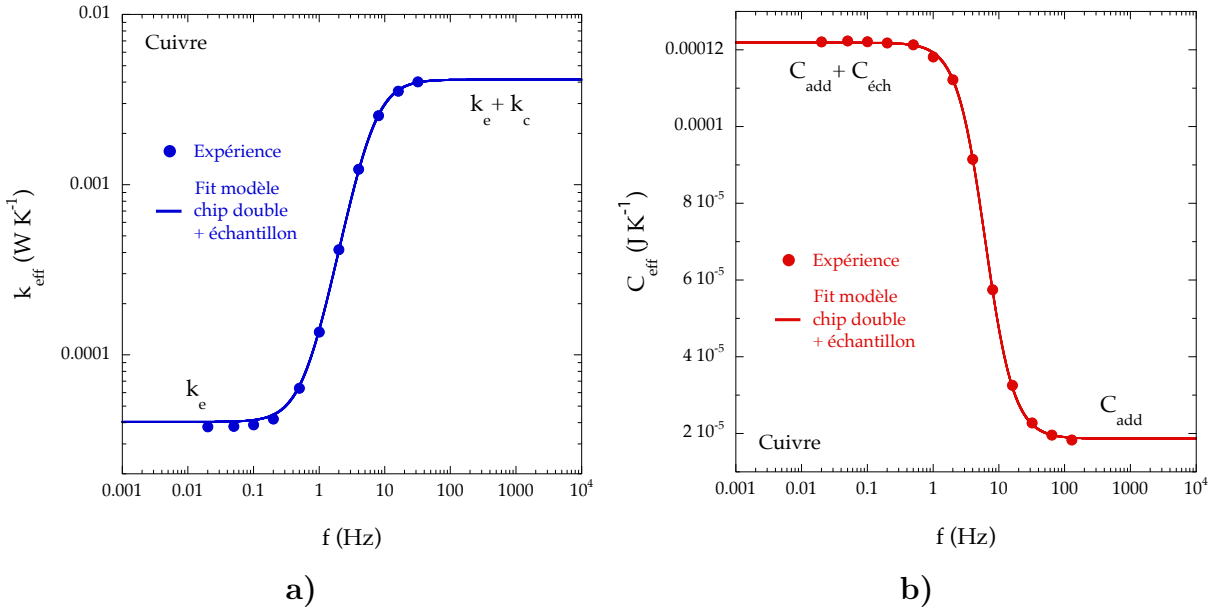


FIGURE 4.19 – **Dépendance en fréquence de la fuite thermique externe et la capacité calorifique effectives k_{eff} et C_{eff} à 50K.** Grâce au test en fréquence à la figure 4.18, on peut extraire la fuite thermique et capacité calorifique effectives k_{eff} et C_{eff}. Quand la fréquence est faible devant la fréquence de collage $1/\tau_c$, on mesure correctement la fuite thermique k_e et la chaleur spécifique totale $C = C_{add} + C_{éch}$. Lorsque la fréquence est trop rapide par rapport à $1/\tau_c$ l'échantillon est thermiquement déconnecté et on mesure $k_{eff} = k_e + k_c$ et $C_{eff} = C_{add}$.

Problème de diffusivité des fils Lors de la conception du *chip* pour les mesures ^{3}He jusqu'à 300/400mK (Shaun-1010), nous avons été amenés à allonger les fils de la fuite externe k_e (d'un facteur 8) afin de diminuer k_e et d'augmenter k_i/k_e. Comme nous le verrons par la suite, de cette manière, on repousse à basse température le moment où $k_i \sim k_e$. Le fait d'allonger les fils nous a cependant fait apparaître une nouvelle dépendance en fréquence dans les tests en fréquence incompatible avec les anciens modèles thermiques. Cette dépendance en fréquence non triviale est présente dans T_{Tac} avec le *chip* vide. Jusqu'à présent, nous avons négligé la contribution des fils dans la chaleur spécifique de l'addenda.

Si l'on prend en considération l'existence d'une chaleur spécifique non nulle pour les fils, il faut tenir compte du phénomène de diffusivité thermique caractérisé par le coefficient de diffusivité thermique $D = \kappa/c$, avec κ la conductivité thermique et c la chaleur spécifique volumique des fils. Si D n'est pas infini, l'onde de chaleur créée au niveau de la partie active du *chip* s'atténuera spatialement le long du fil sur une distance l_{th}. Cette longueur dépend de

la pulsation de l'onde thermique ω et du coefficient de diffusivité thermique D comme :

$$l_{th}(\omega) = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}.$$

Dans notre montage, on aura des problèmes de diffusivité thermique si $l_{th} \leq L$, avec L la longueur des fils. Dans cette limite, la distance parcourue de l'onde de chaleur dans les fils dépend de la pulsation ω (décroissance exponentielle de l'onde le long du fil). Lorsque $l_{th} \gg L$, l'onde s'établit sur toute la longueur du fil (la distance parcourue par l'onde ne dépend plus de ω). Il va y avoir ainsi une pulsation ou fréquence critique notée f_{diff} au dessus de laquelle les phénomènes de diffusivité vont apparaître. Cette fréquence correspond à l'égalité $l_{th}(f_{diff}) = L$ et donne une fréquence f_{diff} :

$$f_{diff} = \frac{D}{\pi L^2}.$$

Le fait d'avoir multiplié par 8 la longueur des fils L diminue ainsi cette fréquence d'un facteur 64.

Afin d'expliquer l'incidence de la diffusivité sur les oscillations de température au niveau du *chip*, on peut simplement utiliser le modèle thermique du *chip* simple idéal vide. Les problèmes de temps internes au sein du *chip* (k_i et k_c non infinis) sont des problèmes qui s'ajoutent parallèlement à celui de la diffusivité des fils.

Le modèle thermique associé à un *chip* qui présente un phénomène de diffusivité dans les fils de la fuite externe est représenté à la figure 4.20. Au niveau du *chip* $x = L$ se déroule des oscillations de températures $T_{fil\,ac}(t)$ imposées par la puissance alternative $P(t)$. Quand $l_{th} < L$, les ondes de température vont se propager à travers le fil de la fuite externe sur une distance $l_{th}(\omega)$ qui va dépendre de la fréquence et du coefficient de diffusivité des fils D (représentées en rouge sur la figure 4.20). Lorsque $l_{th} > L$, la distance parcourue par les ondes de température le long du fil ne dépend plus de ω ni de D et s'étend sur toute la longueur du fil. La condition à la limite $x = 0$, impose que l'onde de température s'annule en ce point. En effet, en $x = 0$ la capacité calorifique du calorimètre infinie, bain thermique, ($C_{chip} \ll C_{calo}$) annule ces oscillations. De manière générale, le long du fil, $T_{fil\,ac}(x,t)$ est régie par l'équation de la chaleur :

$$\frac{\partial T_{fil\,ac}}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 T_{fil\,ac}}{\partial x^2}.$$

En utilisant une solution complexe harmonique stationnaire de la forme :

$$T_{fil\,ac}(x,t) = T_{ac}(x)e^{i\omega t},$$

on obtient comme solution :

$$T_{fil\,ac}(x,t) = T_{ac}\,\frac{\sinh(x/l)}{\sinh(L/l)}\,e^{i\omega t},$$

avec T_{ac} les oscillations de température au niveau du *chip*, L la longueur du fil et $1/l = \sqrt{i\omega/D} = (1+i)/l_{th}$ une longueur imaginaire reliée à l_{th}.

Pour trouver l'équation thermique qui régit T_{ac} au niveau du *chip*, il faut appliquer la conservation du flux de chaleur à la jonction entre le *chip* et les fils. En utilisant la loi de Fourier, le flux de chaleur alternatif arrivant au début du fil s'exprime comme :

$$j_{fil\,ac}(x = L, t) = -\kappa\,\left.\frac{\partial T_{fil\,ac}}{\partial x}\right|_{x=L},$$

avec κ la conductivité thermique des fils. Le flux de chaleur alternatif pouvant sortir du *chip* et aller dans les fils de section S s'exprime comme :

$$j_{chip\,ac}(t) = -\frac{P_{ac}(t)}{S} + \frac{C_{add}}{S}\frac{\partial T_{ac}}{\partial t},$$

avec C_{add} la capacité calorifique du *chip* vide. En utilisant $T_{ac}(t) = T_{ac}(\omega)e^{i\omega t}$, l'expression précédente de $T_{fil}(x,t)$ et la conservation du flux de chaleur, on obtient pour T_{ac} :

$$T_{ac}(\omega) = \frac{P_{ac}}{\frac{\kappa S}{l}\coth\left(\frac{L}{l}\right) + i\omega C_{add}},$$

avec κ la conductivité thermique des fils, S la section des fils, L la longueur des fils, l la longueur de diffusivité imaginaire et C_{add} la capacité calorifique du *chip*. La solution analytique générale est difficile à exploiter étant donné la présence de la cotangente hyperbolique d'un nombre imaginaire. Cependant, on peut étudier deux cas limites $L/l \ll 1$ et $L/l \gg 1$.

Pour la limite $L/l \ll 1$, la cotangente hyperbolique $\coth(L/l)$ se développe sous la forme :

$$\coth(\frac{L}{l}) \simeq \frac{l}{L} + \frac{L}{3l}.$$

Dans T_{ac}, la longueur imaginaire l disparaît et on obtient au final :

$$T_{ac}(\omega) = \frac{P_{ac}}{k_e + i\omega\left(C_{add} + \frac{C_{fil}}{3}\right)},$$

avec $k_e = \kappa S/L$ la conductance thermique des fils et $C_{fil} = cSL$ la capacité calorifique totale des fils. On remarque que seulement un tiers des fils contribue à la capacité calorifique totale. De plus, autant k_e que $C_{tot} = C_{add} + C_{fil}/3$ ne dépendent de la fréquence. Ceci veut donc dire que les tests en fréquence ressembleront à ceux du "modèle standard" thermique tant que $f \ll f_{diff} = D/\pi L^2$ $(L/l \ll 1)$.

Dans la limite $L/l \gg 1$,

$$\coth(L/l) \simeq 1,$$

et on obtient pour T_{ac} :

$$T_{ac}(\omega) = \frac{P_{ac}}{k_{eff}(\omega) + i\omega\left(C_{add} + \frac{C_{eff\,fil}(\omega)}{2}\right)},$$

avec $k_{eff}(\omega) = \kappa S/l_{th}$ la conductance thermique effective des fils et $C_{eff\,fil}(\omega) = cSl_{th}$ la capacité calorifique effective des fils. Ces deux grandeurs dépendent de la fréquence f (ou de la pulsation ω) dues à la dépendance en $1/\sqrt{\omega}$ de la longueur de pénétration thermique l_{th}. À travers l_{th}, le phénomène de diffusivité thermique revient à raccourcir les fils lorsque la fréquence f augmente, ce qui augmente k_{eff} en $\sqrt{\omega}$ et diminue $C_{eff\,fil}$ en $1/\sqrt{\omega}$.

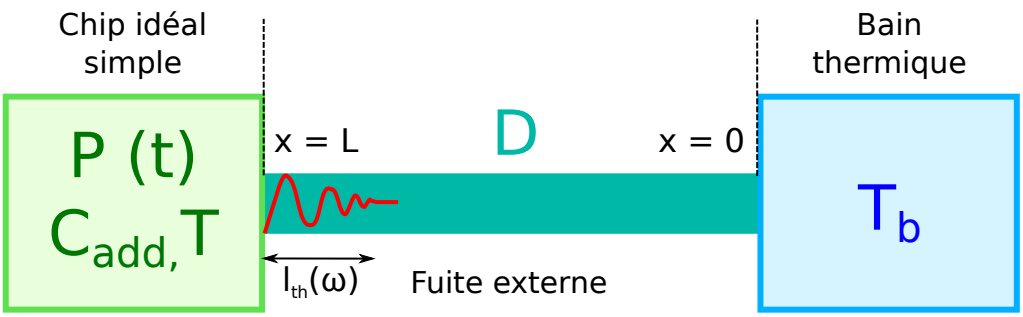


FIGURE 4.20 – **Modèle thermique permettant de prendre en considération la diffusivité des fils.** Pour simplifier, le *chip* a été réduit à un *chip* simple où il n'y a aucun découplage thermique interne. Les fils de longueur L jouent le rôle de fuite thermique externe pour le *chip* en faisant un lien avec le bain thermique. Une onde de chaleur provenant du *chip* va se propager le long du fil. La distance sur laquelle cette onde va pouvoir se propager va dépendre à la fois du coefficient de diffusivité thermique D, de la pulsation ω et de la longueur du fil L. Une onde de température (en rouge) s'atténuant sur une distance $l_{th} \ll L$ est représentée sur le schéma.

L'amplitude $|T_{ac}|$ et la phase ϕ des oscillations de température mesurées au niveau du *chip* vont être affectées par les dépendances non triviales de k_{eff} et de $C_{eff} = C_{tot}$ (contribution du *chip* + fils). Dans la limite $l_{th} \ll L$, si la contribution en capacité calorifique du *chip* est négligeable devant celle des fils (le cas pour le *chip* Shaun-1010 à 350 mK), $|T_{ac}|$ et ϕ s'expriment comme :

$$|T_{ac}|(\omega) = \frac{P_{ac}}{\sqrt{\left(\frac{\kappa S}{l_{th}(\omega)}\right)^2 + \left(\frac{\omega c S l_{th}(\omega)}{2}\right)^2}} \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}}$$

$$\phi(\omega) = -\arctan(1) = -45°,$$

car $l_{th} \propto 1/\sqrt{\omega}$. Ainsi, dans cette limite, $|T_{ac}|$ varie en $1/\sqrt{\omega}$ au lieu de $1/\omega$ et la phase ϕ est constante en fréquence et vaut $-45°$. Pour $l_{th} \gg L$ ou $f \ll f_{diff} = D/\pi L^2$, $|T_{ac}|$ et ϕ dépendent normalement de la fréquence. Un test en fréquence sur le *chip* Shaun-1010 vide à T = 350 mK est montré dans la figure 4.21. En points rouges sont représentées les mesures à différentes fréquences de $|T_{ac}|$ et ϕ. La ligne bleu représente ce qui est attendu d'après le "modèle standard" thermique avec une fréquence caractéristique de $f_c = 4.4Hz$. Cette fréquence caractéristique f_c marquée par un trait pointillé vertical coïncide accidentellement avec la séparation en fréquence à $f = f_{diff} \sim 4Hz$ entre un phénomène non diffusif pour $f < f_{diff}$ et diffusif pour $f > f_{diff}$ pour les fils. En effet, au dessus de f_{diff}, les courbes exposent des comportements non triviaux en fréquence conformes avec ce qui est attendu dans le cas d'un problème de diffusivité des fils : dépendance en $1/\sqrt{\omega}$ pour $|T_{ac}|$ et une saturation de ϕ à environ $-45°$. Pour concevoir ce *chip*, le fait d'avoir allongé les fils d'un facteur 4 a diminué f_{diff} d'un facteur 16. Ceci veut donc dire que ce problème de diffusivité aurait commencé vers 64Hz au lieu de 4Hz si on avait gardé la même longueur de fil (loin de f_c).

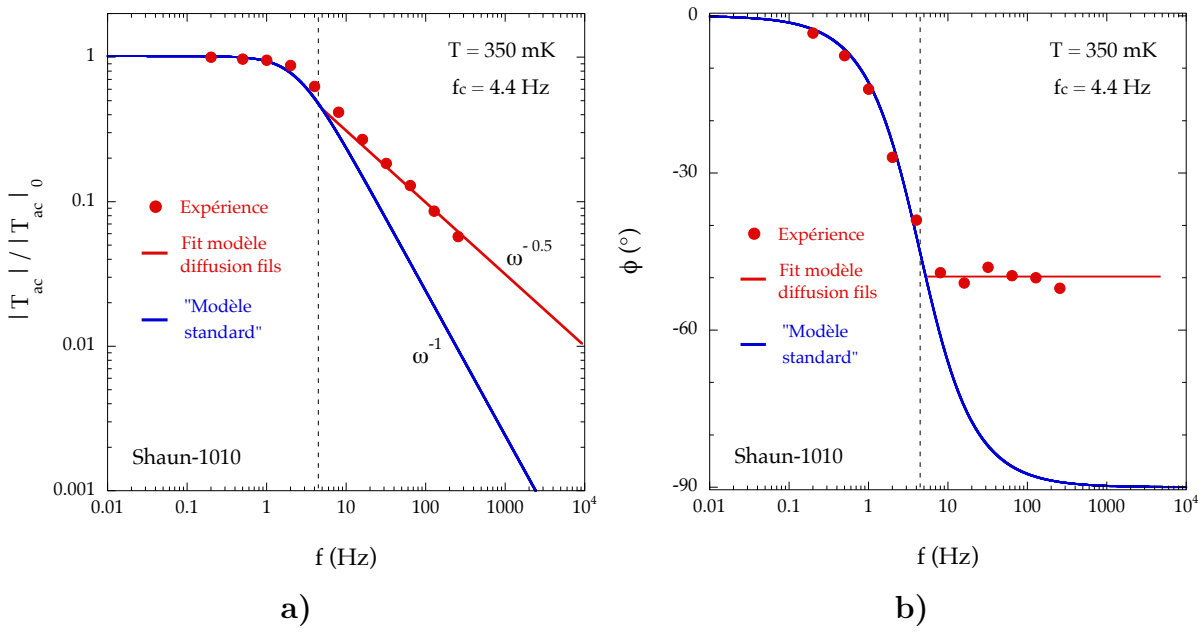


FIGURE 4.21 – **Tests en fréquence sur le *chip* Shaun-1010 à T = 350mK à vide.** Ce *chip* vide présente dans ses tests en fréquence des comportements non triviaux en fonction de la fréquence inexplicables par les autres modèles thermiques énoncés précédemment. Les observations faites sur le module $|T_{ac}|$ et la phase ϕ sont en accord avec un problème de diffusivité des fils qui apparaît au dessus de $f_{diff} \sim 4Hz$. Cette fréquence f_{diff} coïncide accidentellement dans notre cas avec f_c.

Avec les tests en fréquence précédents, nous pouvons extraire la dépendance en fréquence de la fuite thermique effective k_{eff} et de la capacité calorifique effective totale C_{eff} (*chip*+ fils). Ces dépendance en fréquence ont été obtenues, à la figure 4.22, sur le *chip* Shaun-1010 à trois températures différentes T = 350mK, 760mK et 2.1K (respectivement en bleu, vert et rouge). En dessous de f_{diff}, k_{eff} et C_{eff} sont indépendantes de la températures et valent respectivement k_e et $C_{add}+C_{fils}$. Pour ces trois températures, cette fréquence f_{diff} n'a pas l'air de dépendre de la température. f_{diff} est liée au coefficient de diffusivité thermique $D = \kappa/c$. Pour un métal, κ et c sont linéaires à très basse température, ce qui pourrait expliquer que f_{diff} est indépendante de la température (rapport $\kappa/c = D$ indépendant de T). Au dessus de f_{diff}, les courbes exposent des dépendances non triviales résultantes de la diffusivité des ondes de température le long des fils : k_{eff} varie en $\sqrt{\omega}$ et C_{eff} en $C_{add} + 1/\sqrt{\omega}$. En effet, à mesure que la fréquence augmente, nous avons vu que cela revient à voir que la longueur des fils l_{th} diminue, ce qui fait que k_{eff} augmente et C_{eff} diminue. À très haute fréquence, C_{eff} sature à C_{add}.

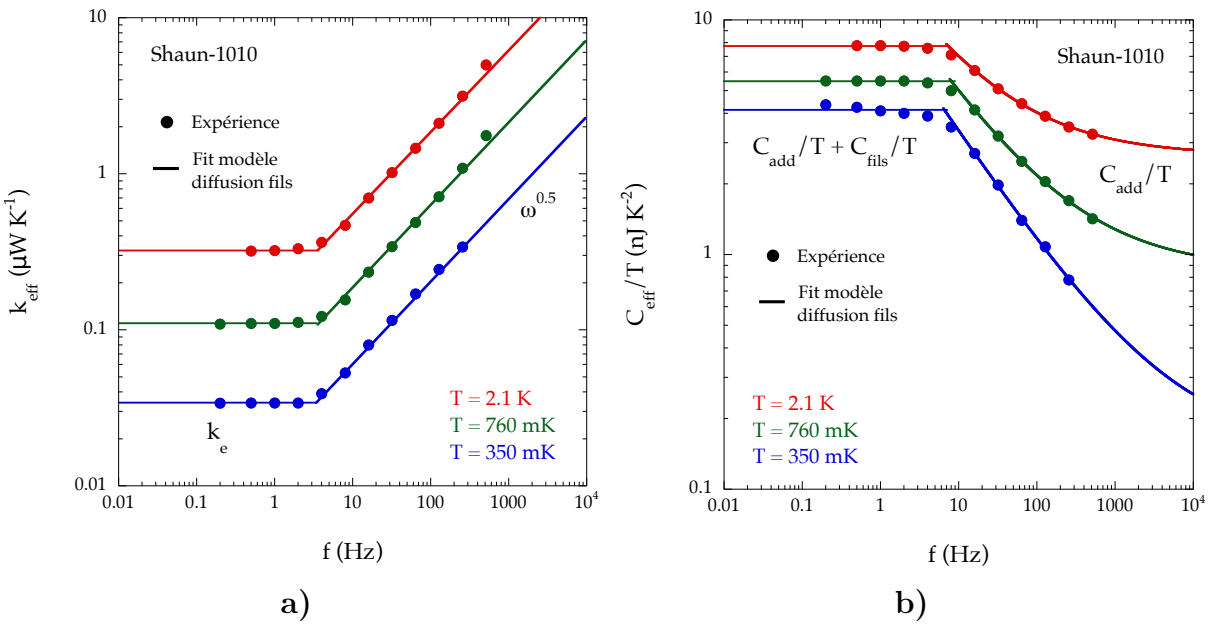


FIGURE 4.22 – **Variation en fréquence de la fuite thermique effective k_{eff} et capacité calorifique effective C_{eff} pour trois températures.** Pour f_{diff}, k_{eff} et C_{eff} sont constantes en fonction de la fréquence et valent respectivement k_e et $C_{add} + C_{fils}$. Lorsque $f > f_{diff}$, k_{eff} et C_{eff} exposent des comportements non triviaux en fonction de la fréquence en accord avec un phénomène de diffusivité thermique dans les fils.

Pour la conception des *chip*, nous venons de voir que la longueur des fils de la fuite externe est un paramètre important. Il sert à modifier la valeur de k_e en gardant le même type de fil (même matériau et section S). Néanmoins, il faut faire attention à ne pas trop les allonger car des problèmes de diffusivité comme nous en avons eu sur le *chip* Shaun-1010 peuvent apparaître. Si l'on veut modifier le k_e des fils, il faut ainsi privilégier de changer leur section ou la nature du matériau. Allonger les fils augmente aussi la contribution en capacité calorifique des fils dans l'addenda total. Dans notre cas ce problème survient pour $f_{diff} \sim f_c$. Si l'on veut extraire la chaleur spécifique d'un échantillon, cela nous oblige donc à travailler soit avec $f < f_{diff}$, soit en utilisant toujours la même fréquence d'excitation f entre le montage avec échantillon et vide afin d'enlever le même $C_{eff\,fil}(\omega)$.

4.2.4 Modèle électronique pour le *chip* double

Nous allons énoncer comment relier électroniquement les divers signaux mesurés au niveau du *chip* avec les températures moyennes $\overline{T}$ et oscillations de température T_{ac}. Ce lien nécessite notamment d'utiliser les calibrations des thermomètres du *chip* (voir section 4.2.2 et figure 4.8 sur les calibrations). Nous verrons que la résistance R donne accès à $\overline{T}$ et dR/dT à T_{ac} (ainsi qu'à C). Deux corrections sont à apporter expérimentalement en plus des calibrations. Si on mesure sous champ magnétique, il faut corriger à la fois la température moyenne $\overline{T}$ et $T_{ac} \propto dR/dT$ en connaissant la dépendance de la température apparente en fonction du champ magnétique et de la température (cf section 4.2.2). Dans le montage électrique comportant le *chip*, la présence d'effets capacitifs électriques C_{el} modifiera le module et la phase des signaux électroniques par rapport à ceux thermiques. Cet effet dépend notamment de la valeur de la résistance R du *chip*.

Lorsque l'on injecte un courant électrique alternatif du côté chauffage en $I_{ac}(t) = I_0 \cos(\omega t)$,

la puissance alternative dissipée par effet Joule au niveau du chauffage est égale à :

$$P_H(t) = R_H I_{ac}(t)^2 = \frac{R_H I_0^2}{2}\left(1 + \cos(2\omega t)\right) = P_{H\,dc} + P_{ac}(t),$$

avec R_H la valeur de la résistance côté chauffage. On injecte un courant DC I_{dc} du côté thermomètre afin de lire les oscillations de température engendrées par le chauffage. Ce courant peut chauffer de manière DC au niveau du thermomètre avec une puissance :

$$P_T = R_T I_{dc}^2 = P_{T\,dc},$$

avec R_T la valeur de la résistance côté chauffage

Ces différentes puissances thermiques chauffent et modifient les températures T_H (au niveau du chauffage) et T_T (au niveau du thermomètre) par rapport à T_b sous la forme :

$$T_H(t) = T_b + T_{H\,dc} + T_{H\,ac}(t) = \overline{T}_H + T_{H\,ac}(t)$$

et

$$T_T(t) = T_b + T_{T\,dc} + T_{T\,ac}(t) = \overline{T}_T + T_{T\,ac}(t).$$

Dans notre cas, on injecte un courant AC $I_{ac}(t)$ du côté du chauffage et un courant DC I_{dc} du côté thermomètre. Comme R_T et R_H dépendent tous les deux de la température, nous avons comme tensions lues $U_H(t)$ et $U_T(t)$:

$$U_H(t) = R_H\left(T_H(t)\right) I_{ac}(t) = R_H\left(\overline{T}_H + T_{H\,ac}(t)\right) I_{ac}(t),$$

et

$$U_T(t) = R_T\left(T_T(t)\right) I_{dc} = R_T\left(\overline{T}_T + T_{T\,ac}(t)\right) I_{dc}.$$

Dans le cas où les oscillations de température $T_{H\,ac}$ et $T_{T\,ac}$ sont faibles devant les températures moyennes $\overline{T}_H$ et $\overline{T}_T$, on peut faire un développement limité des résistances R_H et R_T autour de $\overline{T}_H$ $\overline{T}_T$:

$$R_H\left(\overline{T}_H + T_{H\,ac}(t)\right) = R_H\left(\overline{T}_H\right) + \frac{dR_H}{dT} T_{H\,ac}(t) + ...$$

et

$$R_T\left(\overline{T}_T + T_{T\,ac}(t)\right) = R_T\left(\overline{T}_T\right) + \frac{dR_T}{dT} T_{T\,ac}(t) + ...$$

Dans cette approximation, la loi d'Ohm au niveau du chauffage et du thermomètre devient :

$$U_H(t) = \left(R_H\left(\overline{T}_H\right) + \frac{dR_H}{dT} T_{H\,ac}(t)\right) I_{ac}(t),$$

et

$$U_T(t) = \left(R_T\left(\overline{T}_T\right) + \frac{dR_T}{dT} T_{T\,ac}(t)\right) I_{dc}.$$

Pour le chauffage, comme $I_{ac}(t) = I_0 \cos(\omega t)$ et $T_{H\,ac}(t) = |T_{H\,ac}|(\omega)\cos(2\omega t + \phi_H)$ (car la puissance thermique AC est en 2ω), il va y avoir deux signaux en tension à des fréquences différentes aux bornes de la résistance du chauffage : un à 1ω et l'autre à 3ω. Par développement des fonctions trigonométriques, le signal à 1ω aura une information sur la valeur de la résistance moyenne $\overline{T}_H$ plus un terme plus faible dépendant de la fréquence provenant du développement

entre $(dR_H/dT)\ T_{H\,ac}(t)$ en 2ω et du courant alternatif $I_{ac}(t)$ en 1ω. Le signal en 3ω contiendra seulement l'information des oscillations de température $T_{H\,ac}$ et son module y sera directement relié par :

$$|U_{3\omega}| = \frac{dR_H}{dT}\frac{I_0}{2}\,|T_{H\,ac}|\,.$$

Comme $U_{3\omega}$ est directement proportionnel à $T_{H/,ac}$, ils auront la même phase $\phi_{3\omega} = \phi_H$.

Pour le thermomètre, comme I_{dc} est constant et $T_{T\,ac}(t) = |T_{T\,ac}|\,(\omega)\cos(2\omega t + \phi_T)$, il va y avoir deux signaux en tension à des fréquences différentes aux bornes de la résistance du chauffage : un à 0ω et l'autre à 2ω. Le signal à 0ω DC aura une information sur la valeur de la résistance moyenne $\overline{T}_T$. Le signal en 2ω contiendra l'information des oscillations de température $T_{H\,ac}$ et son module y sera directement relié par :

$$|U_{2\omega}| = \frac{dR_T}{dT} I_{dc}\,|T_{T\,ac}|\,.$$

De la même manière que le chauffage, comme $U_{2\omega}$ est directement proportionnel à $T_{T\,ac}$, ils auront la même phase $\phi_{2\omega} = \phi_T$.

Si les conditions de $T_{H\,ac} \ll \overline{T}_H$ et $T_{T\,ac} \ll \overline{T}_T$ ne sont pas respectées, les puissances thermiques $P_H(t)$ et P_T peuvent dépendre de $T_{H\,ac}$ et $T_{T\,ac}$ et les signaux $U_H(t)$ et $U_T(t)$ contenir des harmoniques résultants de non-linéarités dans les équations thermiques. Ces effets vont notamment rajouter des corrections sur la capacité calorifique lue.

En plus de devoir avoir des dérivées dR_H/dT et dR_T/dT grandes, pour optimiser les signaux en 3ω côté chauffage et 2ω côté thermomètre, il faut avoir un grand I_0 et I_{dc} car il y a une dépendance en I_0^3 pour le signal en 3ω, et en $I_0^2 I_{dc}$ pour celui en 2ω. Il faut ainsi se permettre de chauffer du côté thermomètre avec le courant I_{dc} afin de maximiser les signaux. Un problème vient si le rapport k_i/k_e devient de l'ordre de 1 : $\overline{T}_T > \overline{T}_{éch}$ car on chauffe plus du côté thermomètre. Dans ce cas, on est donc obligé de limiter I_{dc} pour avoir $\overline{T}_T = \overline{T}_{éch}$, jusqu'à une certaine limite où le signal en 2ω devient trop faible par rapport au bruit absolue en tension.

Pour mesurer à la fois les oscillations de température du côté chauffage et thermomètre, il faut utiliser un *lock-in* à deux entrées qui envoie $I_{ac}(t)$ à 1ω dans la partie chauffage de la résistance et récupère un signal 3ω au niveau du chauffage et 2ω du côté thermomètre correspondant à $T_{H\,ac}(t)$ et $T_{T\,ac}(t)$ (cf figure 4.23). L'information de $\overline{T}_H$ contenue dans le signal à 1ω est parasitée par un signal d'oscillation thermique. Celui contenant l'information de $\overline{T}_T$ se trouve dans un signal DC qui est filtré avec nos filtres électroniques (voir figure 4.23). Grâce à la fonction multi-fréquence de notre *lock-in*, pour mesurer la température moyenne au niveau du chauffage et du thermomètre $\overline{T}_H$ et $\overline{T}_T$, on envoie des signaux de courant faibles $i_H(t)$ et $i_T(t)$ à de grande fréquences (typiquement 100Hz) afin de ne pas chauffer et intervenir dans les signaux thermiques. De cette manière, on extrait indépendamment les quatre quantités : $\overline{T}_H$, $\overline{T}_T$, $T_{H\,ac}(t)$ et $T_{T\,ac}(t)$, utiles pour à la fois caractériser les *chips* et mesurer la chaleur spécifique des échantillons.

Nous avons remarqué que nos signaux électroniques sont affectés par des déphasages électroniques supplémentaires ϕ_{el}. Il sont à la fois présents sur les signaux correspondant aux T_{ac} et les signaux liés aux $\overline{T}$. De plus, ϕ_{el} augmente quand la fréquence du signal augmente et que la valeur de la résistance du *chip* devient importante. Ceci provient d'un effet capacitif C_{el} présent au sein du circuit électrique du *chip*. Ce déphasage électronique égal à $\phi_{el} = -\arctan(RC_{el}\omega)$ (fonction de transfert du premier ordre) est d'autant plus fort que la capacité électrique C_{el} du circuit (dépend probablement du câblage), la fréquence du signal et la résistance R du *chip* sont élevées. L'amplitude des signaux va aussi être affectée par cette fonction de transfert électrique.

Une manière de corriger de ces effets (ϕ_{el} additif et module plus faible) est de caractériser la valeur de C_{el} en connaissant la valeur de la résistance du *chip* R et la fréquence d'étude f. Cependant, on peut corriger ces effets électroniques quand ils restent faibles devant ceux thermiques qui permettent d'extraire la chaleur spécifique. Pour cette raison, la résistance du *chip* R doit être contrôlée pour éviter que ces corrections soient excessives. Expérimentalement, on doit adapter le type de résistance pour concevoir le *chip* selon la plage d'étude en température visée.

La chaleur spécifique est extraite des signaux électriques en faisant :

$$C_{3\omega} = -\frac{R_H I_0^3}{4\,|U_{3\omega}|}\,\frac{dR_H}{dT}\sin\left(\phi_{3\omega}\right),$$

du côté chauffage et :

$$C_{2\omega} = -\frac{R_H I_0^2 I_{dc}}{2\,|U_{2\omega}|}\,\frac{dR_T}{dT}\sin\left(\phi_{2\omega}\right),$$

du côté thermomètre. On remarque que la chaleur spécifique est reliée à dR/dT. Pour connaître dR/dT, il faut utiliser la calibration des thermomètres en fonction de la température (cf section 4.2.2). On a aussi besoin de la résistance R_H. Elle est directement mesurée grâce au signal de courant alternatif à haute fréquence $i_H(t)$. Les modules $|U|$ et phases ϕ sont mesurés au niveau du *lock-in* (voir figure 4.23). L'amplitude des modules $|U|$ va notamment dépendre des gains G_T et G_H au niveau des préamplificateurs qui servent à amplifier le signal avant d'entrer dans le *lock-in*. Cela permet au signal d'entrée amplifié d'avoir une amplitude et un niveau de bruit supérieurs au niveau de bruit intrinsèque du *lock-in*. Pour connaître la température de l'échantillon $\overline{T}_{éch}$, on utilise la résistance R_T du thermomètre mesurée de la même manière que R_H (avec un courant $i_T(t)$. Si le rapport k_i/k_e est grand ou que l'on fait attention à ne pas chauffer côté thermomètre quand $k_i/k_e \sim 1$ alors on a $\overline{T}_{éch} = \overline{T}_T$. En utilisant la calibration du thermomètre, on a donc accès à $\overline{T}_{éch}$. Les courants $I_{ac}(t) = I_0\cos(\omega t)$, I_{dc} et de lecture i_H et i_T sont générés par des sources de courant bas bruit asservies par des tensions de modulation à la sortie du *lock-in* (cf figure 4.23). Pour le thermomètre (en bleu), la tension de modulation contient une partie V_{dc} provenant d'une source de tension DC (entrant dans la partie auxiliaire du *lock-in*) plus une tension v_T à la pulsation ω_T, générant respectivement au niveau de la source de courant les courants I_{dc} et de lecture i_T. De la même manière du côté chauffage (en rouge), le *lock-in* asservit la source de courant bas bruit par une tension V_{ac} à la pulsation ω et une tension V_H à la pulsation ω_H pour donner respectivement les courants de chauffage I_{ac} et de lecture i_H aux mêmes pulsations.

Si un champ magnétique est appliqué, en utilisant les calibrations à champ nul, on lit une température moyenne de l'échantillon T_{app} et une chaleur spécifique apparente $C_{app} \propto dR/dT_{app}$. On corrige la température en utilisant les calibrations sous champ magnétique de la résistance (cf section 4.2.2). En ce qui concerne C_{app}, on utilise dT_{app}/dT pour trouver la chaleur spécifique vraie C_{vrai} en faisant $C_{vrai} = C_{app}\ dT_{app}/dT$.

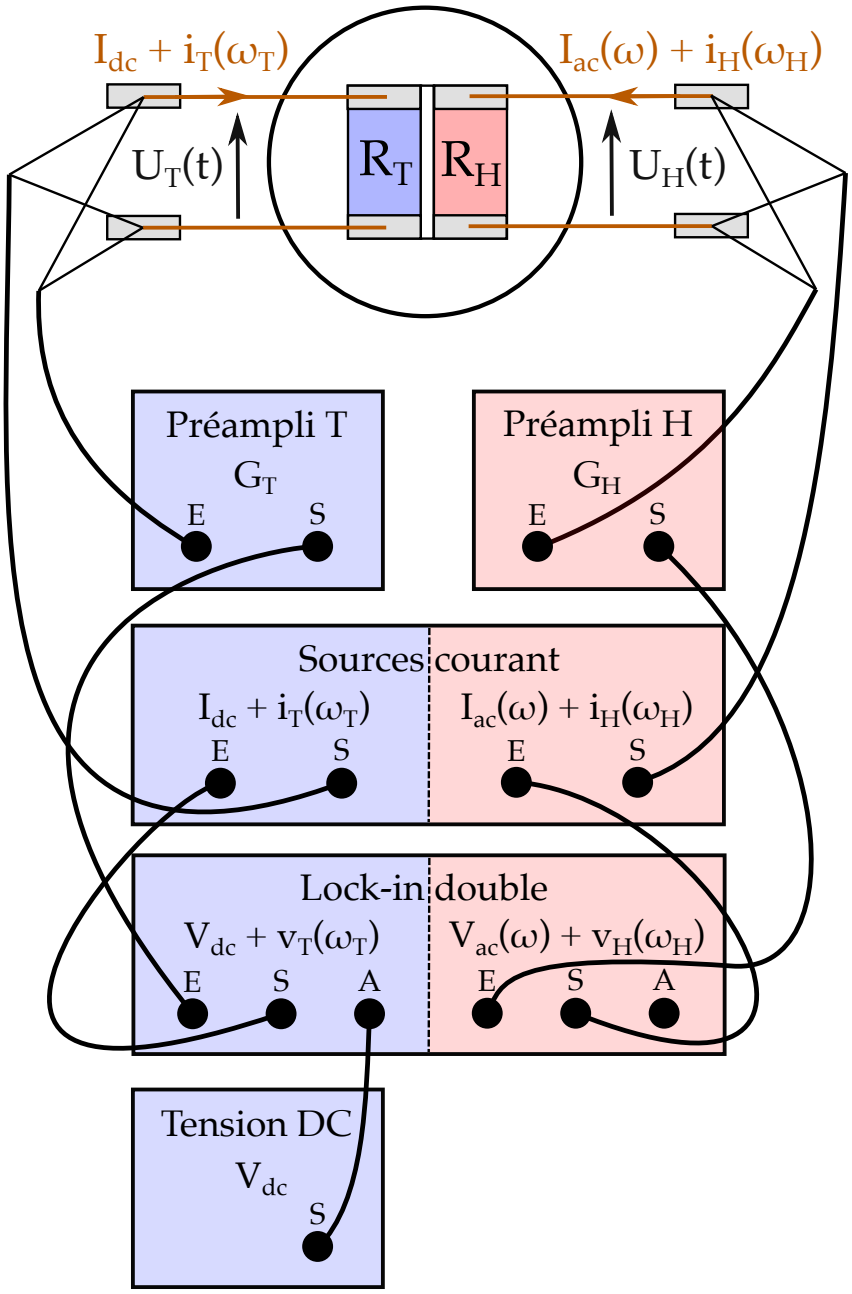


FIGURE 4.23 – **Schéma électronique du montage de chaleur spécifique avec les parties thermomètre et chauffage respectivement en bleu et rouge.** Le montage électronique de notre mesure de chaleur spécifique est composé d'un *lock-in* double délivrant des tensions de modulation aux sources de courant et lisant les signaux électriques provenant du *chip*. Les préamplificateurs permettent d'amplifier d'un gain G_T ou G_H les signaux électriques provenant du *chip* avant d'entrer dans le *lock-in*.

À la lumière des modèles thermiques sur les *chips* et la manière de relier électriquement les grandeurs thermiques, nous allons dans la prochaine section faire un bilan technique sur les différents *chips* réalisés pendant la thèse.

4.2.5 Bilan technique sur les chips

Pour concevoir les *chips*, nous avons utilisé au début des thermomètres résistifs à l'oxyde de Ruthénium (RuO_2) du fait de leur faible magnétorésistance (voir figure 4.9), utile lors de mesures sous champ magnétique intense. Les thermomètres RuO_2 sont composés d'un substrat isolant électrique en alumine (Al_2O_3) et d'un dépôt mince actif en RuO_2. Nous les avons contactés avec des fils Bronze-Phosphore (BrP) de diamètre $d = 25\mu m$ et de longueur $L \simeq 0.5mm$. Néanmoins, ces *chips* présentent deux inconvénients majeurs : le rapport k_i/k_e n'est seulement que de 3 à T = 5K au lieu de 40 pour le *chip* Shaun-1050 (voir figure 4.16), et sous champ magnétique une anomalie de Schottky est présente au sein de l'addenda et dépend à la fois de la température et du champ magnétique. Pour ces deux raisons, nous avons ensuite utilisé les Cernox pour les *chips*.

Nous avons ainsi réalisé trois *chips* utilisant des thermomètres Cernox. Nous avons optimisé ces trois *chips* appelés Shaun-1010, Shaun-1030 et Shaun-1050 Cernox pour des plages de température différentes (voir tableau 4.1) en utilisant trois types de Cernox (1010, 1030 et 1050).

Dans nos mesures, nous pouvons extraire k_e et k_i en mesurant à la fois les oscillations de température $T_{2\omega}$ du côté thermomètre et $T_{3\omega}$ du côté chauffage avec le modèle thermique du *chip* double (cf section 4.2.3). Nous pouvons extraire la dépendance en température de ces deux fuites thermiques k_e et k_i pour chacun de nos *chips*. Ces deux fuites thermiques sont représentées à la figure 4.24 a) pour les deux *chips* Shaun-1010 (mesure en ^{3}He) et Shaun-1050 (mesure en ^{4}He). Le k_i du Shaun-1010 en orange est un peu plus élevée que celle du Shaun-1050 en rouge. Les k_i suivent une loi de puissance en T^4 et varient donc plus vite que les k_e (en bleu foncé et clair pour respectivement Shaun-1010 et 1050) qui suivent une loi linéaire T comme les métaux (voir section 5.3.2 sur la conductivité thermique des métaux). Les thermomètres Cernox 1010 ont une dépendance de la résistance $R(T)$ beaucoup plus plate et des valeurs plus faibles que les Cernox 1050 (cf figure 4.8). Elles sont plus adaptées pour les très basses températures. Notamment, quand les résistances sont trop élevées, ceci engendre des modifications du module et de la phase causées par un effet capacitif des fils dans le montage électronique. Typiquement Shaun-1010 a été optimisé pour les températures entre 400mK et 3K (cryostat ^{3}He) et Shaun-1050 pour les températures entre 2K et 100K (cryostat ^{4}He). Sur ces plages de température, pour faire en sorte que le rapport k_i/k_e ne devienne pas faible lorsque l'on s'approche des basses températures, on ajuste le type des fils et leur géométrie (longueur L et diamètre d). Typiquement, nous avons un problème de thermalisation dans le *chip* quand k_i devient de l'ordre de grandeur de k_e. Pour Shaun-1050, nous utilisons des fils d'alliage Bronze-Phosphore (BroP) de diamètre $d = 50\mu m$ de longueur $L \simeq 0.5mm$. Comme nous le voyons sur la figure 4.24, nos mesures sont alors limitées thermiquement vers 2K. Pour Shaun-1010 nous utilisons des fils d'alliage Platine-Tungstène (PtW) $d = 50\mu m$ et une longueur L 8 fois plus grande ($L \simeq 4mm$). Pour modifier la longueur des fils, on ajuste le diamètre du trou central de la rondelle de cuivre où l'on contacte le *chip* (voir figure A.9 en annexe). PtW est un alliage qui a une conductivité thermique 2 fois plus faible que l'alliage BroP. Ceci a pour effet de diminuer d'un facteur 15-20 k_e et de limiter thermiquement notre montage vers 300mK/400mK (température minimale en cryostat ^{3}He). Cependant, en allongeant ces fils, nous sommes rentrés dans des problèmes de diffusivité thermique. Pour Shaun-1010, il aurait fallu utiliser des fils PtW $d = 25\mu m$ 4 fois moins long (1 mm de longueur). Pour k_e, on ne changerait pas sa valeur $k_e = \kappa S/L$ (section $S = \pi d^2/4$), par contre on diminuerait d'un facteur 16 la contribution des fils en capacité calorifique ($C_{fil} = c_{fil}SL$), et on pousserait en fréquence d'un facteur 16 la limite $f_{diff} = D/\pi L^2$.

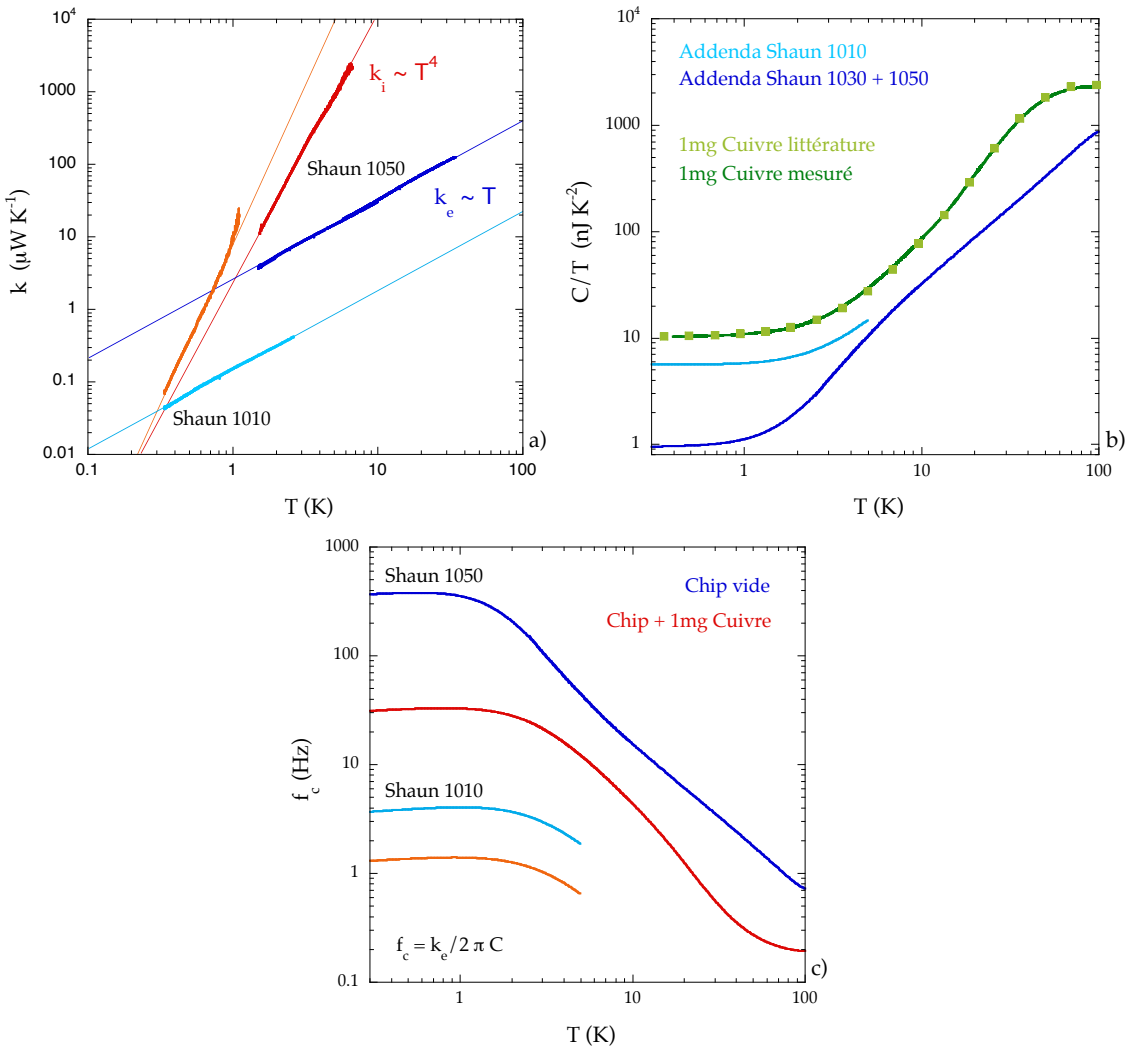


FIGURE 4.24 – **Dépendance en température des fuites thermiques k_i et k_e, des addendas et de la fréquence caractéristique f_c pour les *chips* Shaun-1010 et Shaun-1050.** Grâce à la mesure simultanée des oscillations de température $T_{2\omega}$ et $T_{3\omega}$, on peut extraire à la fois la fuite thermique k_e et k_i en plus de l'addenda C_{add}. Au vu des dépendances en température de k_e et k_i, on remarque à basse température que le rapport k_i/k_e devient mauvais et inférieur à un à une certaine température limite d'utilisation du *chip*. Avec l'addenda (ou la capacité calorifique totale) et k_e, on obtient la fréquence caractéristique du *chip* f_c par $f_c = k_e/2\pi C$. Expérimentalement, on vise f_c entre 1Hz et 100Hz car, à basse fréquence, il y a des problèmes de bruits électroniques en $1/f$ et, à haute fréquence, des problèmes de déphasage électronique causés par la capacitance des fils électriques apparaissent.

Les *chips* possèdent une capacité calorifique à vide (sans échantillon) appelée addenda. L'addenda C_{add} des différents *chips* est montré à la figure 4.24 b). L'addenda des *chips* Shaun-1030 et Shaun-1050 (en bleu foncé) sont semblables. Pour le *chip* Shaun-1010, il est plus grand car les fils sont 8 fois plus long. Avec ces différents *chips* et en faisant attention aux problèmes de découplage thermique, la capacité calorifique de 1mg de cuivre a été mesurée de 0.4K à 100K (en vert foncé à la figure 4.24 b)). Pour extraire la capacité calorifique d'un échantillon, on mesure d'abord le *chip* à vide pour obtenir C_{add}. On refait ensuite la mesure avec l'échantillon pour obtenir $C_{tot} = C_{add} + C_{éch}$. La capacité calorifique de l'échantillon est ainsi extraire en faisant la soustraction $C_{éch} = C_{tot} - C_{add}$. La capacité calorifique du cuivre est de 1 à 10 fois plus grande que l'addenda, ce qui est la taille idéale. En effet, il faut faire attention à ce que l'addenda ne domine pas la capacité calorifique totale, sinon l'erreur sur la capacité calorifique de

l'échantillon extraite ($C_{éch} = C_{tot} - C_{add}$) sera plus grande (échantillon trop petit). Cependant, si l'échantillon possède une capacité calorifique trop grande (échantillon trop gros), il peut y avoir des problèmes de découplage thermique et/ou la fréquence caractéristique du *chip* f_c peut être plus petite que 1Hz (problème de bruit électronique en $1/f$). Une comparaison avec les données tabulées du cuivre pour une masse de 1mg (en vert clair) [89] est faite. L'accord avec notre mesure permet de confirmer le modèle thermique utilisé pour nos *chips*.

Un autre paramètre important à contrôler pour un *chip* est la valeur et la dépendance en température de la fréquence propre du montage $f_c = k_e/2\pi C$. Cette fréquence est tracée à la figure 4.24 c) pour les *chips* Shaun-1010 (en bleu clair et orange) et Shaun-1050 (en bleu foncé et rouge) à vide et avec l'échantillon de 1mg de cuivre. Pour Shaun-1010 à vide (en bleu clair), f_c varie entre 4Hz à 300mK et 2Hz à 5K. Pour Shaun-1050 à vide (en bleu foncé), cette fréquence varie entre 100 Hz à 1.5K et 0.8Hz à 100K. Comme l'électronique devient bruitée en dessous de 1Hz (bruit électronique en $1/f$) et qu'à partir de 100Hz il y a des problèmes de déphasage électronique causés par la capacitance des fils (cf section 4.2.4), cette dépendance de f_c pour ces deux *chips* à vide est satisfaisante. Lorsque l'on ajoute l'échantillon de cuivre (typiquement la capacité calorifique des échantillons mesurés pendant la thèse), comme $f_c = k_e/2\pi C$, la fréquence f_c va diminuer ($C_{tot} = C_{add} + C_{éch}$ augmente). Pour le *chip* Shaun-1010 l'ajout de cette capacité calorifique fait diminuer f_c vers 1Hz ce qui reste raisonnable. Pour Shaun-1050, f_c passe en dessous de 1Hz au dessus de 20/30K, il faut ainsi réduire la taille de l'échantillon pour ne pas avoir trop de bruit dans la mesure. Une autre manière de changer f_c est de modifier k_e, mais il faut faire attention à ne pas trop diminuer le rapport k_i/k_e si l'on ne veut pas modifier la gamme de température utile du *chip*.

Typiquement, nos mesures de chaleur spécifique AC ont un niveau de bruit $\Delta C/C$ de quelques 10^{-4}. Dans le projet sur Nd-LSCO et Eu-LSCO, on a cependant mesuré avec un niveau de bruit de quelques 10^{-3}, car cela suffisait pour les mesures. Le niveau de bruit caractéristique de nos mesures sur Nd-LSCO et Eu-LSCO (entre 0.4K et 10K) est montré à la figure 4.25. Pour le projet de chaleur spécifique sur YBCO, comme on recherchait des anomalies supraconductrice qui font quelques pourcents/pour-milles de la chaleur spécifique totale, il fallait travailler avec $\Delta C/C \sim 10^{-4}$.

Lorsque l'on mesure un échantillon, on fait une erreur sur la valeur quantitative de la chaleur spécifique. Pour illustrer ceci, une comparaison entre la valeur quantitative de la chaleur spécifique du cuivre mesurée par notre technique et les valeurs tabulées dans la littérature [89] est faite dans la figure 4.25 b). Notre technique permet de mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon avec une précision d'au pire 97% même sous champ magnétique intense. Quantitativement, on peut donc se tromper de maximum 3% sur la valeur absolue de la chaleur spécifique. Comme nous le verrons dans la partie "résultats", cette erreur de quelques pourcents sur la valeur absolue de la chaleur spécifique est notre source d'incertitude sur la chaleur spécifique électronique.

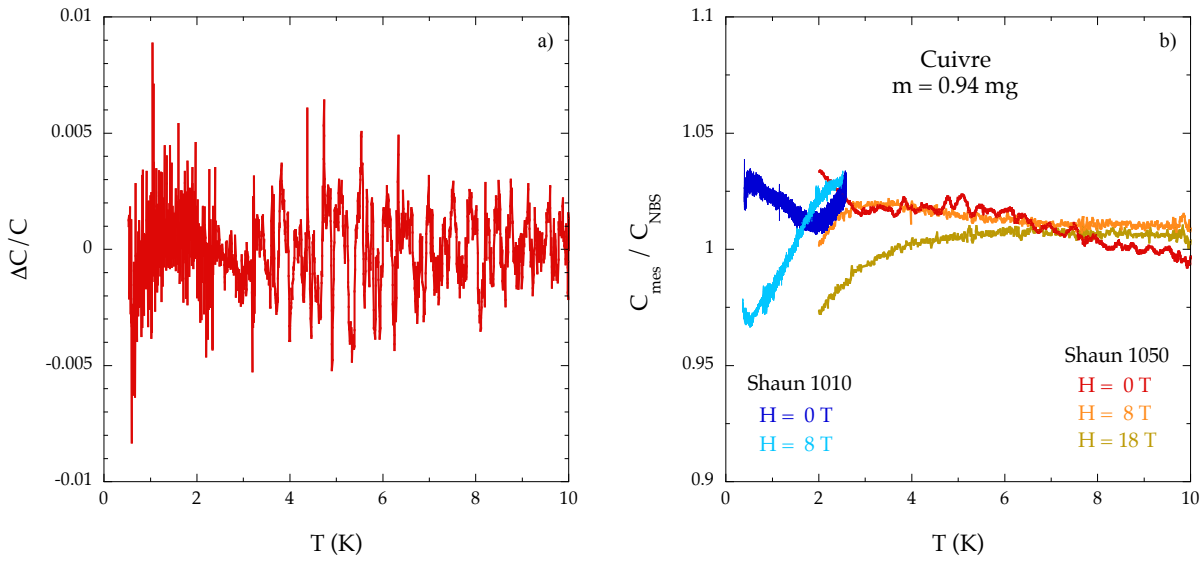


FIGURE 4.25 – **Niveau de bruit et reproductibilté de notre technique de chaleur spécifique.** Le niveau de bruit est caractéristique de nos mesures sur les cuprates Nd-LSCO et Eu-LSCO. Notre technique peut avoir un niveau de bruit relatif de quelques 10^{-4} mais dans cette étude un niveau de bruit de quelques 10^{-3} était suffisant. En utilisant à la fois le *chip* Shaun-1010 et Shaun-1050, on a vérifié la reproductibilté de la valeur absolue de la chaleur spécifique mesurée. Pour cela, on a comparé nos mesures quantitatives sur le cuivre avec les données tabulées [89]. Avec cette comparaison, notre technique fait typiquement au maximum 3% d'erreur sur la valeur absolue de la chaleur spécifique.

Les caractéristiques techniques, avantages et inconvénients de chacun des *chips* réalisés pendant ma thèse peuvent être résumés dans le tableau 4.1 suivant. Les photos des *chips* opérationnels se trouvent en annexe à la figure A.9.

	Caractéristiques Techniques	Plage d'utilisation en température	Avantages et inconvénients
Chip simple/double RuO_2	Résistance RuO_2 fils BrP $d = 25\mu m$ $L \simeq 0.5mm$	T = 2 → 10K	+ faible magnétorésistance - mauvais k_i/k_e - anomalie de Schottky dans C_{add}
Shaun-1010/ Albin-1010	Cernox 1010 fils PtW $d = 50\mu m$ $L \simeq 4mm$	T = 0.4 → 3K	- forte magnétorésistance : 50% à H = 8T et T = 0.4K - fils trop long (diffusivité)
Shaun-1030	Cernox 1030 fils PtW $d = 25\mu m$ $L \simeq 0.5mm$	T = 0.7 → 10K	- problème de k_i/k_e en dessous de 0.7K
Shaun-1050	Cernox 1050 fils BrP $d = 50\mu m$ $L \simeq 0.5mm$	T = 2 → 100K	- magnétorésistance non monotone

TABLE 4.1 – **Tableau résumé des différents *chips* réalisés pendant la thèse**

4.2.6 Protocole expérimental pour mesurer la chaleur spécifique en AC

Voici le protocole expérimental que j'ai construit et utilisé au cours de ma thèse pour mesurer la chaleur spécifique.

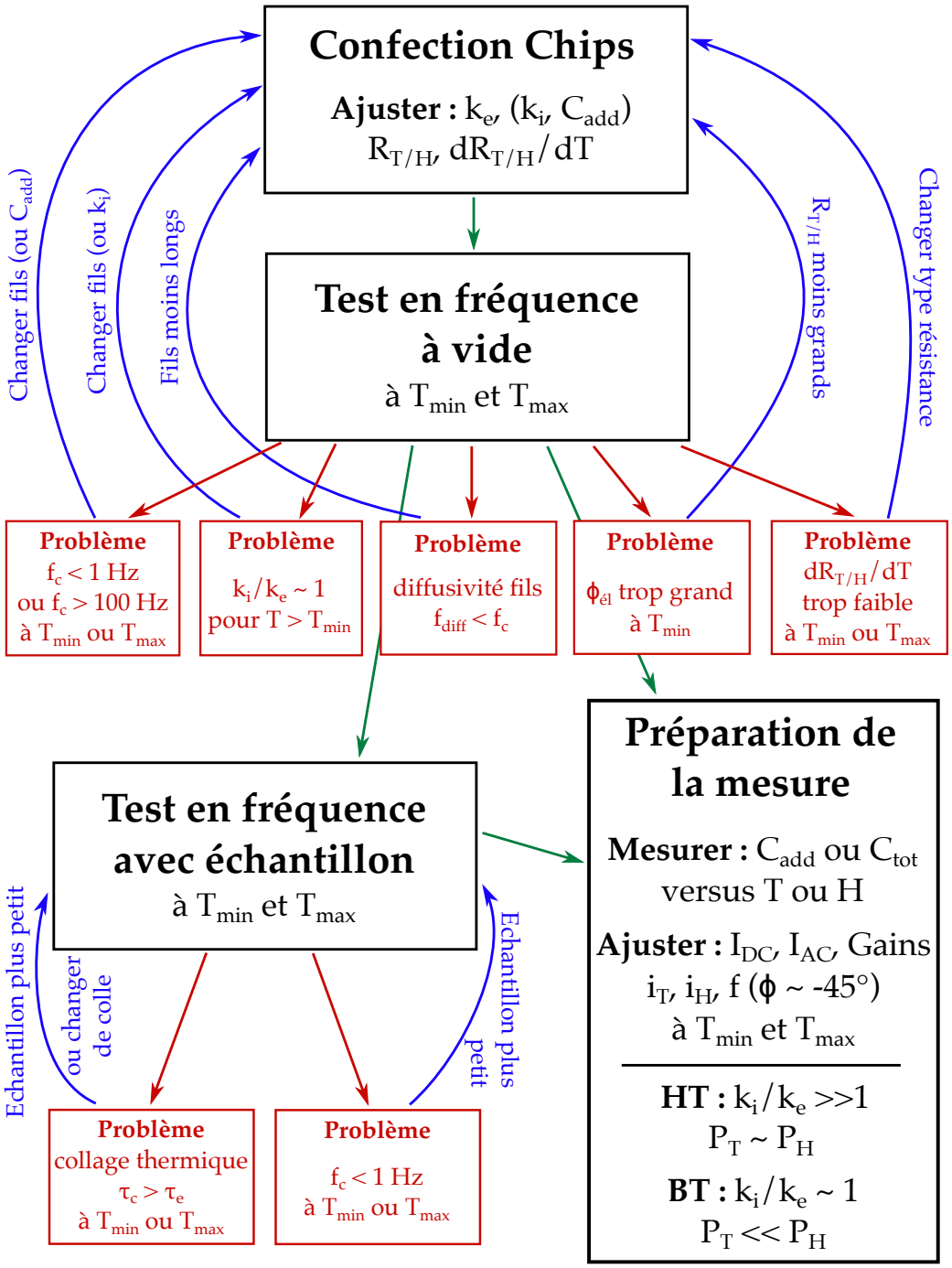


FIGURE 4.26 – **Protocole expérimental pour mesurer la chaleur spécifique AC.**

Chapitre 5

Propriétés de transport

Dans cette partie, nous allons étudier les diverses propriétés de transports que j'ai utilisées lors de mon projet de transport thermique sur Nd-LSCO et Eu-LSCO et pendant mes participations aux mesures dans les laboratoires de champ magnétique intense avec l'équipe de Sherbrooke.

5.1 Définition générale des coefficients de transport

Contrairement à la chaleur spécifique, les propriétés de transport ne sont pas des grandeurs thermodynamiques. En effet, elles résultent de la déstabilisation d'un système, initialement à l'équilibre thermodynamique, par l'application d'un flux qui peut être électrique ou thermique. Ce système va répondre à l'excitation en tentant de s'équilibrer localement, ce qui va créer un gradient d'une quantité physique au sein de l'échantillon. Cette quantité physique peut être le potentiel électrique ou la température. L'affinité du système à répondre à cette perturbation provenant du flux s'appelle la conductivité et relie ce flux aux gradients de quantités physiques par :

$$\vec{j} = -\sum_i \bar{\bar{\zeta}}_i \vec{\nabla} \gamma_i,$$

avec $\vec{j}$ le flux (électrique ou thermique), $\bar{\bar{\zeta}}_i$ les conductivités tensorielles associées chacune à un type de mécanisme de transport et γ_i les grandeurs physiques dépendant des coordonnées de l'espace (x, y, z) engendrées par l'application du flux. Les conductivités $\bar{\bar{\zeta}}_i$ sont, dans le cas général, des tenseurs car les propriétés de transport sont sensibles à l'anisotropie du matériau.

On ne mesure pas expérimentalement directement un gradient, mais une différence de grandeur physique entre deux points d'un échantillon et l'on applique un courant, pas un flux. Néanmoins, avec un échantillon parallélépipédique rectangle, le gradient est directement relié à la différence par $\nabla\gamma = \Delta\gamma/L$, avec $\Delta\gamma$ la différence entre deux points sur l'échantillon et L la distance entre ces deux points. Dans cette géométrie, le flux est relié au courant par $j = I/S$ avec I le courant et S la section du parallélépipède rectangle (égale à l'épaisseur t fois la largeur W de l'échantillon) tel qu'illustré à la figure 5.1. Par définition le courant est appliqué selon la direction spatiale x. Ce courant peut être dans notre cas un courant électrique ou thermique. L'échantillon représenté par un parallélépipède rectangle (voir figure 5.1) est connecté à la source de courant par sa section gauche (en jaune) et à une masse électrique et thermique sur sa section droite (en rouge). Une différence de potentiel électrique (tension)

et/ou de température sont/est mesurée(s) en deux points selon l'axe x longitudinale au courant appliqué. Avec un champ magnétique appliqué selon la direction z perpendiculaire au plan de l'échantillon, un gradient transverse au courant noté $\nabla\gamma_y$ peut apparaître grâce aux forces de Lorentz. On mesure ce gradient transverse via la différence entre deux contacts répartis transversalement au courant selon la direction y. Le rapport de la surface de la section de l'échantillon S sur la longueur entre les deux contacts longitudinaux L est appelé facteur géométrique (noté α) : $\alpha = S/L$. Il relie la grandeur extensive conductance Z que l'on obtiendrait en ne faisant que le rapport : $Z = I/\Delta\gamma$ à la grandeur intensive conductivité ζ par : $Z = \alpha\,\zeta$.

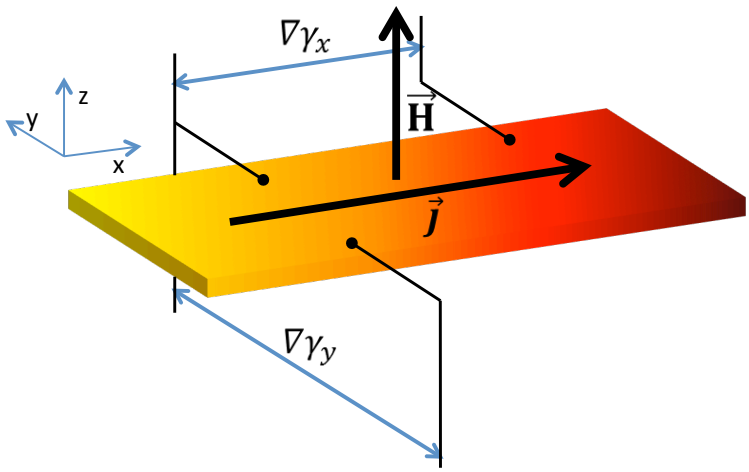


FIGURE 5.1 – **Schéma de principe d'une mesure de transport sur un échantillon parallélépipédique rectangle.** Un flux électrique ou thermique $\vec{j}$ est appliqué selon la longueur de l'échantillon orienté le long de l'axe x. Ce flux a pour effet de créer un gradient électrique et/ou thermique longitudinal $\nabla\gamma_x$ qui est mesuré via deux contacts séparés d'une distance L. En appliquant un champ magnétique selon la direction z perpendiculaire au plan de l'échantillon, par force de Lorentz, un gradient selon l'axe y peut apparaître $\nabla\gamma_y$. L'affinité du système à répondre avec un certain gradient par rapport à un certain flux $\vec{j}$ s'appelle la conductivité $\bar{\bar{\zeta}}$, qui est un tenseur dans le cas général.

Nous allons énoncer par la suite les différents coefficients de transport provenant de la conductivité tensorielle que l'on peut obtenir selon le type de courant appliqué à l'échantillon et le type de gradient mesuré. Nous présenterons aussi de quelle manière ces coefficients de transport sont reliés aux propriétés microscopiques des matériaux, en mettant l'accent sur le transport thermique, technique au cœur de l'un de mes projets pendant cette thèse.

5.2 Transport électrique

Le transport électrique est mesuré lorsque l'on applique un flux électrique $\vec{j_e}$ (en $A.m^{-2}$) le long de l'échantillon et que l'on mesure un gradient de potentiel électrique $\vec{\nabla}V$ (en $V.m^{-1}$) via une différence de potentiel $U = \Delta V$ entre deux points sur l'échantillon. Les seules particules responsables du transport électrique sont les particules chargées mobiles comme les électrons, quasi-particules de Landau (électrons ou trous) ou particules chargées composites d'électrons (paires de Cooper). Lorsque l'on applique un champ magnétique perpendiculaire au plan de

l'échantillon la trajectoire des électrons est déviée par force de Lorentz et une tension non nulle transverse au courant électrique $U_y = \Delta V_y$ peut apparaître.

Le flux électrique est relié de manière générale au gradient de potentiel électrique par la loi d'Ohm :

$$\vec{j_e} = -\,\bar{\bar{\sigma}}\,\vec{\nabla} V,$$

avec $\bar{\bar{\sigma}}$ le tenseur conductivité électrique. En réécrivant la loi d'Ohm avec le tenseur de résistivité électrique $\bar{\bar{\rho}}$ (inverse du tenseur de conductivité électrique), on a :

$$\bar{\bar{\rho}}\,\vec{j_e} = -\,\vec{\nabla} V.$$

Dans la géométrie de notre montage où la conduction est purement bidimensionnelle dans le plan (x,y) et le flux électrique n'est que selon x, on a :

$$\begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{e\,x} \\ 0 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} \nabla V_x \\ \nabla V_y \end{pmatrix},$$

ce qui donne avec $\rho_{yx} = -\rho_{xy}$ (symétrie d'inversion du temps) et la symétrie parallélépipédique rectangle de l'échantillon :

$$\rho_{xx} = -\frac{\nabla V_x}{j_{e\,x}} = \alpha \frac{U_x}{I_x},$$

et

$$\rho_{xy} = \frac{\nabla V_y}{j_{e\,x}} = t \frac{U_y}{I_x},$$

avec I_x le courant électrique appliqué selon x, α le facteur géométrique de l'échantillon $\left(\alpha = \frac{t\,W}{L}\right)$ et t l'épaisseur de l'échantillon.

D'un point de vue expérimental, à un courant et matériau donnés, afin de maximiser le signal de tension mesuré U_x et U_y associées respectivement à ρ_{xx} et ρ_{xy} il faut minimiser les coefficients α et t.

Les coefficients ρ_{xx} et ρ_{xy} s'appellent respectivement la résistivité de Drude et la résistivité de Hall (en $\Omega.m$). Nous allons présenter comment ces deux quantités de transport sont reliées aux propriétés microscopiques des particules chargées au sein d'un échantillon.

5.2.1 Résistivité de Drude

Dans le cas d'un matériau avec une dispersion électronique à une bande, la résistivité de Drude ρ_{xx} est reliée aux propriétés microscopiques par :

$$\rho_{xx} = \frac{m^*}{ne^2\tau},$$

avec m* la masse effective des électrons (en kg), n la densité de porteurs du matériau (en m^{-3}) et τ le temps moyen entre chaque collision des électrons (ou trous) dans le matériau (en s) [27]. La résistivité électrique augmente lorsque les électrons (ou trous) sont lourds (m* grand) et diffusent dans le matériau (τ faible), et diminue quand le matériau contient une forte densité de porteurs électroniques n. On définit le taux de diffusion des électrons dans le matériau Γ (en s^{-1}) comme $\Gamma = 1/\tau$.

De manière générale, la densité de porteurs n et le taux de diffusion Γ sont des fonctions de la température voir du champ magnétique. Comme nous allons le voir, la dépendance en température de la densité de porteurs électroniques n dépend du type de matériau, et celle du taux de diffusion des différents types de canaux de diffusion.

Comportement d'un isolant et d'un métal

Un isolant électrique présente un *gap* Δ au niveau de Fermi. Ainsi, pour qu'un électron puisse électriquement conduire, il faut qu'il soit activé thermiquement via l'énergie d'excitation thermique ($k_B T$) pour l'envoyer d'une bande de valence à la bande de conduction. Dans un isolant électrique, la densité de porteurs va donc suivre une loi d'activation thermique : $n \propto \exp(-\Delta/k_B T)$. À très basse température ($T \ll \Delta/k_B$), aucune conduction dans le matériau isolant n'est possible, car aucun porteur n'est disponible (la résistivité est infinie). À haute température ($T \geq \Delta/k_B$), grâce à l'énergie d'excitation thermique, les électrons peuvent aller dans la bande de conduction et participer à la conduction électrique. La dépendance en température de la résistivité ρ_{xx} est dominée par celle de la densité de porteur : $\rho_{xx} \propto 1/n \propto \exp(\Delta/k_B T)$. Une telle dépendance de la résistivité en température est observée par exemple pour le semi-conducteur germanium (Ge) à la figure 5.2 a) [90].

Pour un métal, l'énergie de Fermi coupe une ou plusieurs bandes. Ceci a pour effet de rendre la densité de porteurs n indépendante de la température. La seule dépendance en température de la résistivité provient du taux de diffusion Γ. Ce taux de diffusion est la somme de différents taux de diffusion associés à chacun des types de canaux de diffusion des électrons au sein du matériau (valable lorsque les canaux de diffusion sont indépendants) [27] :

$$\Gamma = \sum_i \Gamma_i.$$

Ainsi, selon la gamme de température, un mécanisme de diffusion va dominer par rapport aux autres. Pour la plupart des métaux, ce sont les défauts statiques du matériau, les électrons entre eux et les phonons qui sont responsables de la diffusion des électrons. Le taux de diffusion Γ peut donc s'écrire comme une somme de trois termes chacun pouvant dépendre de la température :

$$\Gamma = \Gamma_{e \to déf} + \Gamma_{e \to e} + \Gamma_{e \to ph},$$

avec $\Gamma_{e \to déf}$, $\Gamma_{e \to e}$ et $\Gamma_{e \to ph}$ les taux de diffusion pour respectivement les canaux de diffusions des électrons sur les défauts statiques du matériau, les électrons entre eux et les électrons sur les phonons. Ces trois contributions donnent chacune une loi de puissance en fonction de la température et dominent donc une région de température caractéristique.

Le taux de diffusion associé aux collisions des électrons sur les défauts statiques $\Gamma_{e \to déf}$ est constant en fonction de la température et visible dans la limite $T \to 0$ où les autres contributions dépendant de la température en loi de puissance sont négligeables. Cette contribution est indépendante de la température car le nombre de défauts statiques ne change pas en température. Les défauts peuvent être de différentes origines dans un matériau : défauts ponctuels (lacune ou atome parasite dans l'arrangement cristallographique), dislocations du réseau, joints de grain entre monocristaux, etc... La valeur de $\Gamma_{e \to déf}$ est proportionnelle au nombre de défauts dans l'échantillon.

Le mécanisme de collisions entre les électrons vient s'ajouter avec une dépendance en $\Gamma_{e \to e} \propto T^2$ caractéristique d'un liquide de Fermi. La loi en T^2 vient du fait qu'il faut avoir deux électrons disponibles au dessus du niveau de Fermi pour la diffusion. Le nombre d'électrons disponibles étant proportionnel à T, on obtient par conséquent un taux de diffusion en T^2 pour les collisions entre deux électrons. Cette contribution ne dépend que du type de matériau, et ne dépend pas des impuretés dans le matériau. Le coefficient multiplicatif devant le terme en T^2 dépend notamment de la masse des électrons.

À plus haute température, le canal de diffusion des électrons sur les phonons commence à dominer avec un terme en T^5 dans la limite $T \ll T_D$. Le nombre de phonons accessibles suit

une loi en T^3. De plus dans cette limite, la diffusion d'un électron sur un phonon se fait de manière quasi-élastique avec un vecteur d'onde de diffusion $\vec{q}$ très petit devant le vecteur d'onde initial de l'électron $\vec{k}$. La possibilité de diffuser avec ce vecteur d'onde $\vec{q}$ (très petit devant le vecteur d'onde de Fermi k_F et de Debye k_D) suit une loi en T^2, donnant au final une loi en T^5 (appelée loi en T^5 de Bloch) [27]. Au dessus de la température de Debye, le nombre de phonons accessibles suit une loi en T. Le processus de diffusion est inélastique avec un vecteur d'onde de diffusion $\vec{q}$ quelconque. À très haute température, le taux de diffusion des électrons sur les phonons $\Gamma_{e\to ph}$ suit donc une loi en T. Pour de nombreux métaux, aux températures proches de l'ambiante, les métaux présentent une résistivité linéaire en température.

La résistivité d'un échantillon de cuivre en fonction de la température est montrée à la figure 5.2 b) [91]. La résistivité diminue à mesure que la température décroît, typique d'un comportement métallique. Dans la limite $T \to 0$, la résistivité sature vers une valeur constante associée à la diffusion des électrons sur les défauts statiques du matériau. Une loi en T^2 apparaît ensuite en température attendue pour les collisions électron/électron d'un liquide de Fermi. À basse température, la résistivité d'un liquide de Fermi s'exprime donc comme $\rho_{xx} = \rho_0 + AT^2$, avec ρ_0 la résistivité résiduelle liée aux défauts du matériaux et A le coefficient du terme en T^2 de la collision électron/électron. À plus haute température et jusqu'à l'ambiante le terme en T apparaît associé aux collisions électron/phonon. Le terme en T^5 n'est jamais observé car il est dominé par la dépendance en T^2 des collisions électron/électron [27].

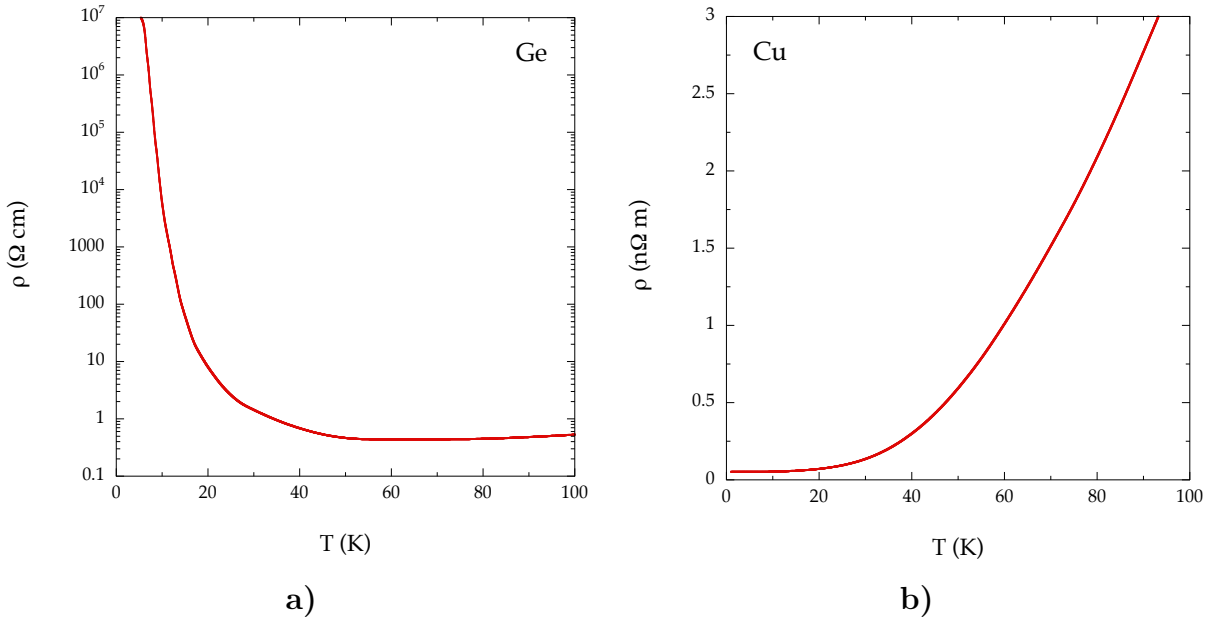


FIGURE 5.2 – **a) Courbe de résistivité du germanium semiconducteur (Ge) typique d'un isolant électrique [90]. - b) Courbe de résistivité du cuivre (Cu) typique d'un métal [91].** Un isolant électrique comme Ge présente une résistivité qui diverge exponentiellement à basse température car le nombre d'électrons disponibles pour la conduction suit une loi d'activation thermique. Dans un métal comme Cu, la résistivité décroît quand la température diminue. Pour les métaux, la dépendance en température provient seulement du taux de diffusion. Le taux de diffusion des électrons dans un métal dépend des canaux de diffusion disponibles comme les défauts ponctuels dans le matériau, les électrons entre eux et les phonons.

Nous allons voir maintenant l'impact de la qualité d'un cristal sur la résistivité d'un échantillon et l'effet de la présence de la supraconductivité.

Qualité du matériau : Le *Residual Resistivity Ratio* (RRR)

La qualité du cristal va avoir un effet sur la valeur de la résistivité résiduelle à basse température ρ_0. Plus le nombre de défauts dans le matériau sera élevé, plus ρ_0 sera grand. À haute température, proche de la température ambiante, la résistivité des métaux ne dépend plus du nombre de défauts. On peut définir un nombre sans dimension appelé en anglais *Residual Resistivity Ratio* (RRR) qui est le rapport de la résistivité à température ambiante sur celle à température nulle ρ_0 et qui quantifie la qualité du matériau :

$$RRR = \frac{\rho(300)}{\rho_0}.$$

Avec cette définition, plus le matériau sera désordonné et plus le RRR sera faible car ρ_0 sera grand. Dans la limite où le matériau est idéalement sans aucun défaut, le RRR tend vers l'infini (ρ_0 tend vers 0). De plus, deux échantillons complètement différents d'un même matériau avec le même RRR auront des courbes de résistivité identiques. L'effet du nombre de défauts (quantifié par le RRR) sur la résistivité électrique de différents échantillons de cuivre est illustré à la figure 5.3 [91]. Selon le RRR, la résistivité à basse température peut changer de plusieurs ordres de grandeur entre deux échantillons (e.g. : de deux ordres de grandeur entre celui de RRR 30 et 3000).

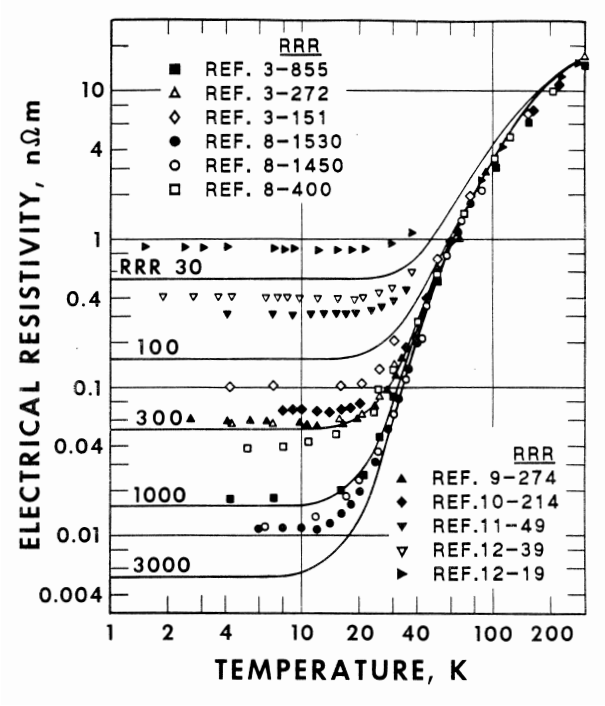


FIGURE 5.3 – **Courbes de résistivité sur différents échantillons de cuivre avec une densité de défauts différent [91].** Plus il y a de défauts dans un échantillon et plus la valeur ρ_0 est élevée. On définit un nombre sans dimension appelé RRR qui permet de quantifier la qualité d'un cristal.

Effet de la supraconductivité

Dans l'état supraconducteur, un condensât de paires de Cooper s'ajoute aux électrons non appariés. En prenant en compte un modèle à deux types de porteurs de charge, la résistivité

totale s'exprime de la manière suivante :

$$\rho_{xx} = \frac{1}{1/\rho_e + 1/\rho_s}.$$

Pour un courant continu, les paires de Cooper véhiculent l'électricité sans aucune dissipation ($\rho_s = 0$). Ainsi $\rho_{xx} = 0$ tant que la fraction de paires de Cooper n_s est non nulle. Dès que l'on augmente la température ou le champ magnétique, la fraction des électrons en paires de Cooper n_s diminue et tend vers zéro à la transition entre l'état supraconducteur et l'état normal. Au dessus de la température ou du champ magnétique critique, la résistivité est non nulle. Ainsi dans la limite où l'échantillon est homogène chimiquement, la mesure de résistivité est une mesure de T_c, H_c et H_{c2} quand on localise le début de $\rho_{xx} \neq 0$ comme illustré à la figure 5.4. En pratique, il arrive qu'il y ait des inhomogénéités chimiques ou de dopages. Les paramètres critiques de la supraconductivité peuvent ainsi dépendre de la position dans l'échantillon. Si c'est le cas, proche de la transition, l'échantillon ne sera pas complètement supraconducteur. Le courant va donc chercher un chemin par percolation et si celui-ci est supraconducteur, la résistivité sera nulle même si tout l'échantillon n'est pas supraconducteur. Dans ce cas, les paramètres critiques surestimeront les valeurs thermodynamiques qui correspondent à la majorité du volume.

Dans le cas des cuprates, un liquide de vortex est présent au dessus de H_m. Dans cet état de liquide de vortex, la résistivité est non nulle même si l'on demeure dans l'état supraconducteur. En effet, de la dissipation sur les paires de Cooper est exercée par ces vortex mobiles. Ainsi, dans les cuprates, la résistivité sonde H_m et non H_{c2}.

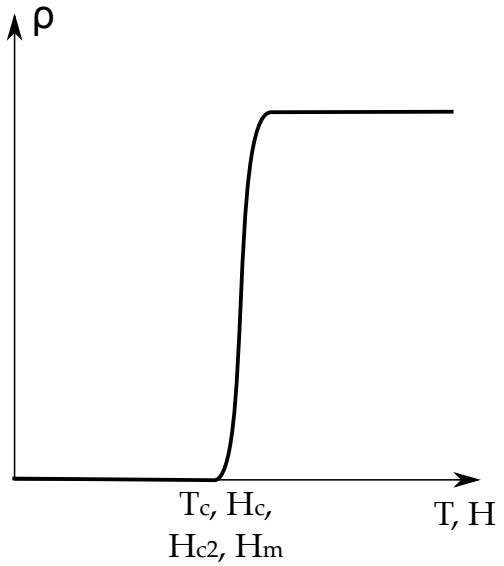


FIGURE 5.4 – **Courbe de résistivité typique au voisinage d'une transition supraconductrice.** La résistivité est parfaitement nulle dans l'état supraconducteur (en absence de liquide de vortex). Lorsque l'on augmente la température ou le champ magnétique pour détruire l'état supraconducteur, la résistivité devient non nulle aux paramètres critiques comme T_c, H_c ou H_{c2}. Dans le cas des cuprates qui possèdent un liquide de vortex sous champ magnétique, la résistivité est non nulle au dessus de H_m car le liquide de vortex diffuse les paires de Cooper. On ne sonde ainsi que la ligne H_m dans les cuprates et non H_{c2}.

5.2.2 L'effet Hall

Dans le cas d'un matériau à une bande, la résistivité de Hall ρ_{xy} est reliée aux paramètres microscopiques par :

$$\rho_{xy} = \mp \frac{B}{ne},$$

avec B l'induction magnétique et n la densité de porteurs électroniques. L'induction magnétique vaut : $B = \mu_0(H + M)$ avec H le champ magnétique extérieur appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon et au courant électrique (figure 5.1), et M le moment magnétique du matériau. Dans le cas où le matériau est non magnétique, c'est à dire $M = 0$, l'effet Hall s'écrit :

$$\rho_{xy} = \mp \frac{\mu_0 H}{ne}.$$

Le signal de Hall est proportionnel au champ magnétique extérieur. On définit le coefficient de Hall (en $\Omega.m.T^{-1}$) de la manière suivante :

$$R_H = \frac{\rho_{xy}}{\mu_0 H} = \mp \frac{1}{ne}.$$

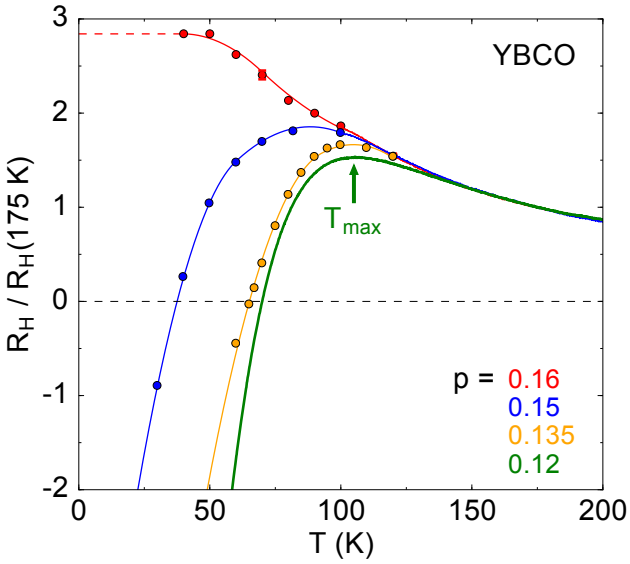


FIGURE 5.5 – **Courbe d'effet Hall sur le cuprate YBCO en fonction de la température sous fort champ [4].** L'effet Hall dans les cuprates est positif car il est lié à la large surface de Fermi de trous. Pour certains dopages, à une certaine température, cet effet Hall peut devenir négatif lors de la reconstruction de la surface de Fermi par un ordre électronique (ici l'ordre de charge) et engendre des poches d'électrons.

Le coefficient de Hall est directement relié à la densité de porteurs n et au type de particules qui conduisent (électrons ou trous). Dans le cas où il y a plusieurs types de porteurs au sein d'un même échantillon (e.g. : électrons + trous), le coefficient de Hall dépend de manière complexe de la mobilité de chacun des types de porteurs en plus de leur densité et le signe de leur charge. Des mesures d'effet Hall sur le cuprate YBCO sous champ magnétique intense sont présentées à la figure 5.5 [4] (effet Hall nul dans l'état supraconducteur). Les cuprates sur-dopés possèdent une large surface de Fermi de trous (cf figure 3.3), donnant un effet Hall positif. Pour certaines valeurs de dopage, à une température donnée, l'effet Hall commence à devenir négatif. Même

s'il y a deux types de porteurs, le fait que l'effet Hall devienne négatif veut dire qu'il existe des électrons transportant une grande portion du courant total. La surface de Fermi, qui est initialement une poche de trous, se fait ainsi reconstruire en poche(s) d'électrons. À ces dopages, l'ordre électronique qui reconstruit la surface de Fermi est l'ordre de charge.

5.3 Transport thermique

Dans cette section, nous allons présenter des notions de transport thermique en soulignant notamment les liens avec la chaleur spécifique. Nous détaillerons ensuite comment le transport thermique a été mesuré pendant la thèse.

5.3.1 Définition générale

Le transport thermique se mesure lors de l'application d'un flux de chaleur $\vec{j}_Q$ (en $W.m^{-2}$) le long de l'échantillon et en mesurant un gradient thermique $\vec{\nabla} T$ (en $K.m^{-1}$) via une différence de température entre deux contacts sur l'échantillon ΔT. Un champ magnétique peut être appliqué perpendiculairement à ce flux pour créer un gradient thermique transverse.

De manière générale, le flux de chaleur $\vec{j}_Q$ et le gradient thermique $\vec{\nabla} T$ sont reliés par la conductivité thermique via la loi de Fourier :

$$\vec{j}_Q = -\,\bar{\bar{\kappa}}\,\vec{\nabla} T,$$

avec $\bar{\bar{\kappa}}$ la conductivité thermique tensorielle (en $W.K^{-1}.m^{-1}$).

Dans le cas où la conduction thermique ne se fait que dans le plan (x,y) avec un flux thermique appliqué selon l'axe des x (figure 5.1), on a :

$$\begin{pmatrix} j_{Q\,x} \\ 0 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} \\ \kappa_{yx} & \kappa_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla T_x \\ \nabla T_y \end{pmatrix},$$

ce qui donne en utilisant la symétrie d'inversion du temps $\kappa_{yx} = -\kappa_{xy}$:

$$\kappa_{xx} = -\frac{j_{Q\,x}}{\nabla T_x} - \kappa_{xy}\frac{\nabla T_y}{\nabla T_x},$$

et

$$\kappa_{xy} = \kappa_{yy}\frac{\nabla T_y}{\nabla T_x}.$$

De manière générale, $\kappa_{xx} \gg \kappa_{xy}$ et $\nabla T_x \gg \nabla T_y$, ce qui permet de réécrire :

$$\kappa_{xx} = -\frac{j_{Q\,x}}{\nabla T_x} = \frac{1}{\alpha}\frac{\dot{Q}_x}{\Delta T_x},$$

et

$$\kappa_{xy} = \kappa_{yy}\frac{\nabla T_y}{\nabla T_x} = \kappa_{yy}\frac{L}{W}\frac{\Delta T_y}{\Delta T_x},$$

avec α le facteur géométrique de l'échantillon, $\dot{Q}_x$ le courant de chaleur selon x, L la distance entre les points longitudinaux et W la largeur de l'échantillon. Dans le cas général, $\kappa_{xx} \neq \kappa_{yy}$

mais si pour des raisons de symétrie cristallographique la direction x et y sont équivalentes, alors $\kappa_{xx} = \kappa_{yy}$ et on peut écrire pour la conductivité thermique transverse κ_{xy} :

$$\kappa_{xy} = \kappa_{xx} \frac{L}{W} \frac{\Delta T_y}{\Delta T_x}.$$

Nous allons voir comment les conductivités thermiques longitudinale κ_{xx} et transversale κ_{xy} sont reliées aux propriétés microscopiques du matériau en détaillant plus particulièrement la conductivité κ_{xx}.

5.3.2 Comportement dans les cristaux isolant et métallique : phonons + électrons

En plus des électrons, plusieurs types de particules non chargées peuvent participer à la conductivité thermique. Dans le cas général, la conductivité thermique longitudinale κ_{xx} s'exprime comme une somme de contributions des différents types de porteurs de chaleur i présents au sein du matériau :

$$\kappa_{xx} = \sum_i \kappa_i = \frac{1}{3} \sum_i c_i \, v_i \, l_i,$$

avec κ_i la conductivité thermique (en $W.K^{-1}.m^{-1}$), c_i la chaleur spécifique volumique (en $J.K^{-1}.m^{-3}$), v_i la vitesse moyenne des particules transportant l'énergie (l'entropie) et l_i le libre parcours moyen (en m) du type de porteurs de chaleur i. Le libre parcours moyen l_i est relié au temps moyen entre chaque collision τ_i et le taux de diffusion Γ_i via la vitesse moyenne v_i :

$$l_i = v_i \, \tau_i = v_i / \Gamma_i.$$

Le transport thermique est relié à la chaleur spécifique. Ainsi, différents types de particules non chargées, comme les phonons, vont contribuer à la conductivité thermique. Avec cette formule, un type de particules i va pouvoir conduire la chaleur, si elles résultent d'excitations thermiques (portant ainsi une chaleur spécifique c_i non nulle), si elles peuvent se mouvoir avec une certaine vitesse moyenne (v_i non nulle) et si les collisions au sein du matériau ne les empêchent pas d'avancer (l_i non nul). Ces trois paramètres c_i, v_i et l_i peuvent dépendre de la température et du champ magnétique.

Pour un isolant électrique non magnétique, seuls les phonons vont contribuer à la conductivité thermique :

$$\kappa_{xx} = \frac{1}{3} c_{ph}(T) \, v_{ph} \, l_{ph}(T).$$

La dépendance en température dans cette formule provient de la chaleur spécifique c_{ph} et du libre parcours moyen l_{ph}. La vitesse moyenne des phonons v_{ph} est égale à la vitesse du son v_s et est est indépendante de la température. Comme en chaleur spécifique, la conductivité thermique des phonons d'un isolant électrique ne dépend pas du champ magnétique.

La courbe caractéristique de la conductivité thermique pour un isolant électrique est illustrée à la figure 5.6. La dépendance en température du libre parcours moyen des phonons est caractérisée par trois régions de température. À très basse température, le libre parcours moyen est constant et limité par la taille de l'échantillon (diffusion aux bords de l'échantillon). À plus haute température, le libre parcours moyen peut être sensible aux défauts s'ils sont nombreux. Dans la figure 5.6, deux courbes sont représentées dont une à plus haute concentration de

défauts en pointillés. À très haute température, le libre parcours décroît en loi de puissance T^{-x} (avec x compris entre 1 et 2) du fait de la forte diffusion phonon/phonon qui est forte (liée au nombre important de phonons activés thermiquement).

La chaleur spécifique phononique suit une loi en T^3 à très basse température $T \ll T_D$. Comme le libre parcours moyen ne dépend pas de la température, la conductivité thermique des phonons suit aussi une loi en T^3. À haute température $T > T_D$, la chaleur spécifique phononique sature vers la loi de Dulong et Petit (cf section 4.1.2). Comme le nombre de phonons activés thermiquement devient important et continue à augmenter, le libre parcours l_{ph} moyen chute. La conductivité thermique chute donc en T^{-x} comme le libre parcours moyen. La conductivité thermique phononique présente un maximum entre ces deux régimes de températures.

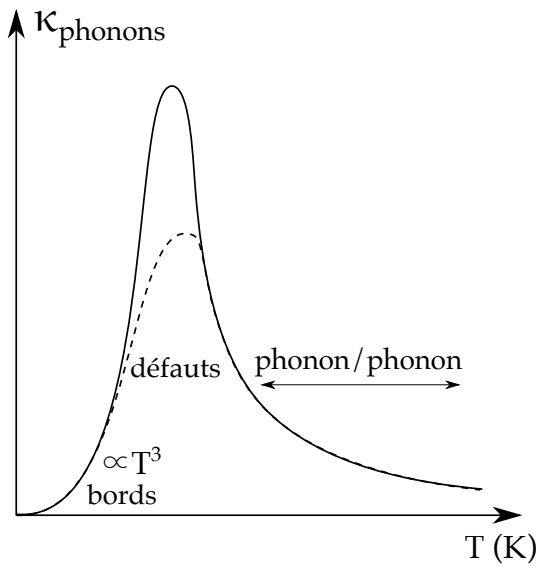


FIGURE 5.6 – **Courbe caractéristique de la conductivité thermique dans un isolant électrique (inspirée du cours [92]).** Dans un isolant électrique non magnétique, seuls les phonons contribuent à la conductivité thermique. À très basse température $T \ll T_D$, elle suit une loi en T^3 (comme la chaleur spécifique) car le libre parcours moyen est constant en température et dépend seulement de la taille de l'échantillon ou des défauts. À haute température $T > T_D$, la conductivité thermique décroît en T^{-x} (avec x entre 1 et 2). En effet, la chaleur spécifique sature vers la loi de Dulong et Petit et le libre parcours moyen varie en T^{-x} (collisions phonon/phonon).

Dans un métal simple, les électrons conduisent la chaleur avec les phonons, ajoutant un terme électronique dans la conductivité thermique :

$$\kappa_{xx} = \kappa_e + \kappa_{ph} = \frac{1}{3}\left(c_e(T)\, v_e\, l_e(T) + c_{ph}(T)\, v_s\, l_{ph}(T)\right).$$

Dans le cas des électrons, la chaleur spécifique électronique s'écrit comme $c_e = \gamma T$, et la vitesse moyenne des électrons est celle de Fermi $v_e = v_F$. La conductivité thermique d'un métal se réécrit donc comme :

$$\kappa_{xx} = \frac{1}{3}\left(\gamma T\, v_F\, l_e(T) + c_{ph}(T)\, v_s\, l_{ph}(T)\right).$$

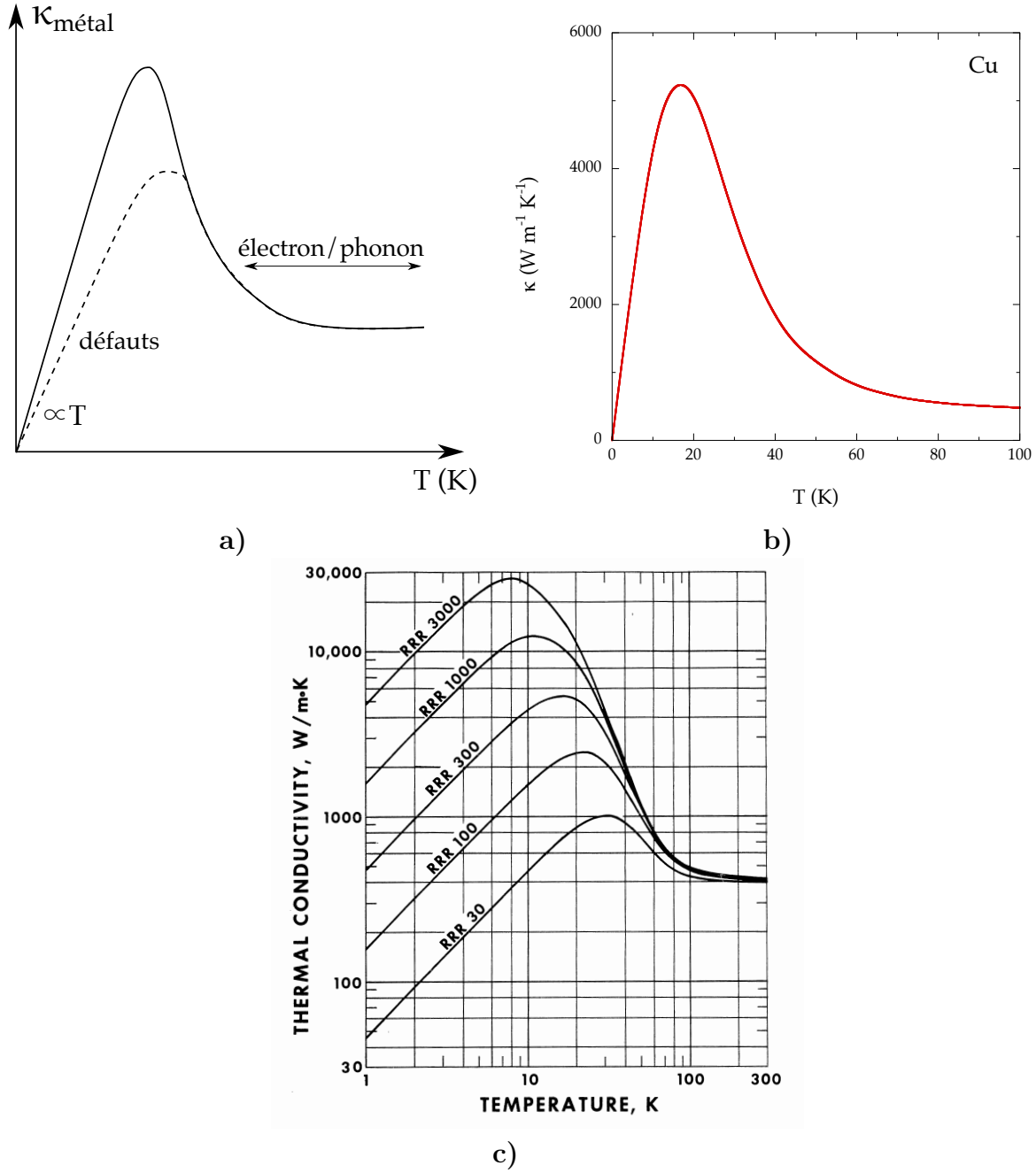


FIGURE 5.7 – **a) Courbe caractéristique de la conductivité thermique dans un métal (inspirée du cours [92]) - b) Courbe de conductivité thermique pour le cuivre (Cu) [91] - c) Effet du RRR (qualité de l'échantillon) sur la conductivité thermique du cuivre [91].** La conductivité thermique d'un métal comme le cuivre présente deux gammes de température : la région basse température où la conductivité thermique est dominée par la diffusion électron/défaut dans laquelle elle présente une dépendance linéaire en température, et la région haute température où elle est dominée par la diffusion électron/phonon et est constante en température. Comme pour la résistivité, à basse température, la conductivité thermique dépend beaucoup de la qualité de l'échantillon (RRR).

En général, la formule de la condcutivité thermique devient complexe dans le cas où l'on a plus d'un type de porteurs de chaleur. Néanmoins, dans les métaux classiques comme le cuivre (voir figure 5.7 a) et b) [91]), la conductivité thermique totale est dominée par celle des

électrons :

$$\kappa_{xx} \simeq \kappa_e = \frac{1}{3}\gamma\, v_F\, l_e(T)\, T.$$

À très basse température, le libre parcours moyen des électrons est dominé par les collisions électron/défaut. Le libre parcours moyen des électrons est ainsi constant en température. À basse température, la conductivité thermique des métaux suit par conséquent une loi en T, dont la pente dépend du nombre de défauts dans l'échantillon. À très haute température, le libre parcours moyen des électrons est dominé par les collisions électron/phonon. Dans cette limite l_e dépend en $1/T$ car le nombre de phonons disponibles pour la diffusion sur les électrons augmente proportionnellement en fonction de la température. Ainsi, la conductivité thermique électronique est constante à haute température. Selon la densité de défauts dans l'échantillon, la courbe de conductivité thermique peut présenter un maximum entre le régime dominé par les collisions électron/défaut à basse température, et le régime dominé par les collisions électron/phonon. Selon la valeur du RRR, à basse température, la conductivité thermique peut varier de plusieurs ordres de grandeur (voir figure 5.7 c) [91]).

Pour des métaux à faible densité électronique (e.g. : les cuprates), le terme phononique κ_{ph} n'est pas négligeable par rapport au terme électronique κ_e. Si on ne se focalise qu'à la limite très basse température, le libre parcours moyen des électrons est toujours dominé par la diffusion électron/défaut. Cependant, contrairement à un isolant électrique, le libre parcours moyen des phonons est dominé par la diffusion phonon/électron (les électrons sont un canal de diffusion important pour les phonons dans un métal). Il diminue en loi de puissance de la température car le nombre d'électrons disponibles pour diffuser sur les phonons augmente avec la température. Dans ce cas, la conductivité thermique totale s'exprime comme :

$$\kappa_{xx} = AT + BT^{\alpha},$$

avec A le coefficient de la partie électronique, B le coefficient de la partie phononique et α un exposant qui est compris entre 2 et 3 selon la dépendance du libre parcours moyen phononique. Dans certains cas, le libre parcours moyen des phonons dépend en $1/T$, donnant une dépendance en T^2 de la partie phononique de κ_{xx}. Comme dans le cadre de ma thèse, si l'on s'intéresse à extraire le coefficient A de la partie électronique, une manière de faire est de tracer κ_{xx}/T en fonction de la température et d'extraire le terme résiduelle qui correspond à A, encore appelé κ_0/T, via une interpolation en loi de puissance :

$$\kappa_{xx}/T = \kappa_0/T + BT^{\alpha-1}.$$

Afin de pouvoir accéder à κ_0/T, la conductivité thermique des cuprates doit être mesurée à très basse température.

Un bilan comparatif sur la conductivité thermique de différents matériaux comme les métaux, les isolants électriques, les alliages métalliques et les isolants amorphes est tracé à la figure 5.8. Ces matériaux conduisent respectivement de moins en moins bien la chaleur. Par exemple, dans la partie expérimentale sur la chaleur spécifique, les fils utilisés pour la fuite thermique du chip sont en alliage Platine-Tungstène (PtW) ou Bronze-Phosphore. Si l'on avait pris un métal classique (du Cuivre ou de l'Argent), la conduction thermique des fils k_e aurait été trop forte pour les *chips* (problème de k_i/k_e et f_c trop grande), cf section 4.2.5. Nous verrons que les fils PtW sont également utilisés dans le montage de transport thermique.

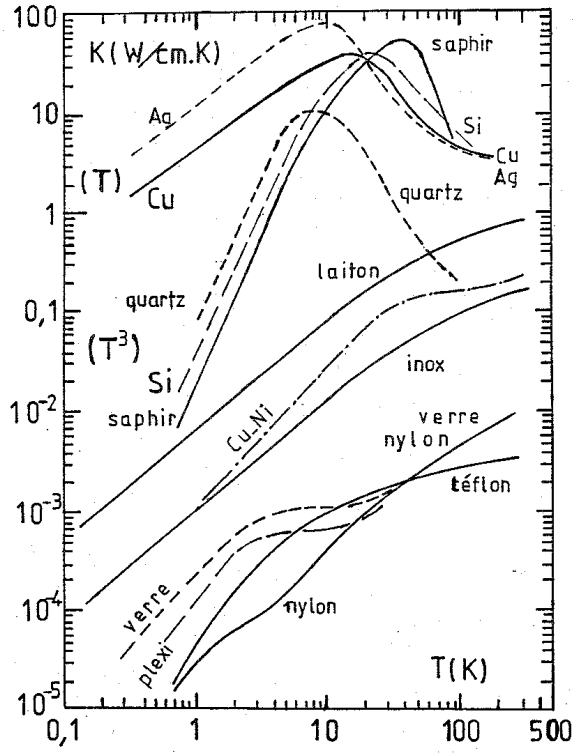


FIGURE 5.8 – **Comparaison de la conductivité thermique sur différents types de matériaux (citée du cours [92]).** La conductivité thermique est de moins en moins bonne lorsque l'on va des métaux comme le Cuivre aux isolants amorphes comme le Verre, en passant par les isolants électriques cristallins et les alliages métalliques. On remarque une dépendance en T à très basse température pour les métaux et alliages métalliques, et une dépendance en T^3 pour les isolants électriques cristallins.

5.3.3 La loi de Wiedemann-Franz

Les métaux ont à la fois une bonne conductivité électrique σ_{xx} (faible résistivité électrique ρ_{xx}) et une bonne conductivité thermique κ_{xx} grâce aux électrons de conduction qui assurent à la fois le transport électrique et thermique. Dans un métal, alliage métallique ou métal à faible densité de porteurs, lorsque les électrons de conduction sont responsables du transport électrique et thermique, les tenseurs de conductivité électrique $\bar{\bar{\sigma}}$ et thermique $\bar{\bar{\kappa}}$ sont reliés via la loi de Wiedemann-Franz :

$$\frac{\bar{\bar{\kappa}}}{T} = L_0\,\bar{\bar{\sigma}},$$

avec

$$L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2.44 \times 10^{-8}\,W.\Omega.K^{-2}$$

le nombre universel de Lorenz [27].

Dans le cas où $\bar{\bar{\sigma}}$ est diagonale (pas de champ magnétique et/ou effet Hall très faible), on peut écrire :

$$\frac{\kappa_{xx}}{T\sigma_{xx}} = \frac{\kappa_{xx}}{T}\rho_{xx} = L_0.$$

Néanmoins, cette loi n'est valable que sous certaines conditions et peut être violée pour plusieurs raisons. On note dans le cas général L (au lieu de L_0) la fonction de Lorenz qui peut être une fonction de la température (et/ou du champ magnétique).

— La conductivité thermique mesurée n'est pas purement électronique. En effet, des contributions autres qu'électronique, les phonons par exemple, peuvent s'ajouter à la conductivité thermique totale κ_{xx} :

$$\kappa_{xx} = \kappa_e + \kappa_{ph} + ... > \kappa_e.$$

La fonction de Lorenz L sera ainsi supérieure à L_0. Néanmoins, lorsque la contribution électronique domine celle des phonons, cette loi est vérifiée.

— La loi de Wiedemann-Franz suggère que le libre parcours moyen électronique l_e (ou taux de diffusion Γ_e) est identique pour le transport électrique et thermique : $l_{e\,el} = l_{e\,th}$. À très basse température, quand les collisions sur les défauts statiques dominent, $l_{e\,el} = l_{e\,th}$ car cela correspond à des collisions élastiques qui impliquent des vecteurs de diffusion $\vec{q}$ petits devant le vecteur d'onde de Fermi. Par contre, à plus haute température, du fait des collisions électron/électron et électron/phonon, l'égalité n'est plus vraie entre $l_{e\,el}$ et $l_{e\,th}$ car la majorité des collisions ne sont plus élastiques. Effectivement, les diffusions inélastiques (diffusions à grand $\vec{q}$) affectent plus le transport thermique que le transport électrique [27]. Lorsque les collisions inélastiques sont présentes, les canaux de diffusions thermiques sont plus nombreux que les canaux de diffusions électriques. On a $l_{e\,th} < l_{e\,el}$ et donc $L < L_0$.

— La présence de supraconductivité viole également la loi de Wiedemann-Franz. En effet, dans l'état supraconducteur on sait que la conductivité électrique est infinie (conducteur électrique parfait) alors que la conductivité thermique est très faible (isolant thermique). Les paires de Cooper sont des modes à entropie nulle (sans excitation thermique) qui ne peuvent ainsi pas véhiculer de chaleur. L est donc parfaitement nul dans un supraconducteur. Nous allons expliquer par la suite en quoi un supraconducteur est un mauvais conducteur thermique.

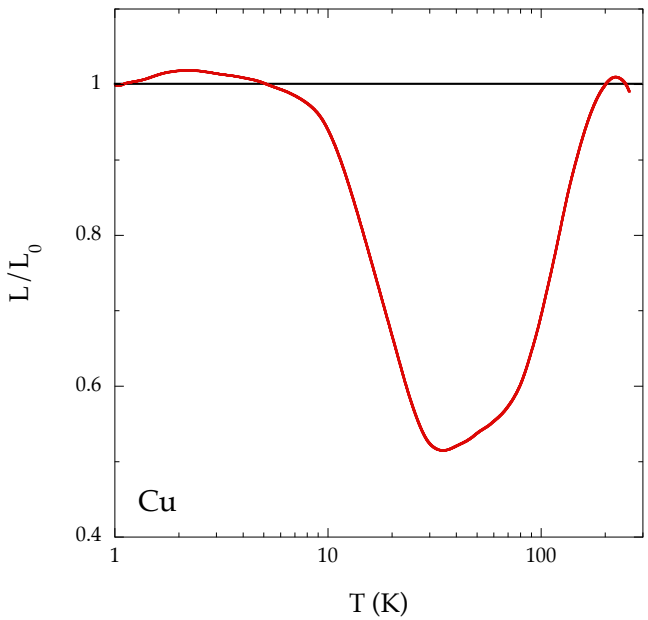


FIGURE 5.9 – **Accord de la loi de Wiedemann-Franz pour le Cuivre en fonction de la température (calculé à partir des courbes de $\rho(T)$ et $\kappa(T)$ [91]).** La loi de Wiedemann-Franz est vérifiée dans la limite $T \to 0$ et à très haute température ($T \sim 200K$). Entre ces deux limites, l'écart entre L et L_0 devient important. Entre 1 et 5K L est légèrement supérieur à L_0 probablement du fait d'une contribution des phonons non négligeable dans le transport thermique. Entre 5 et 200K, L devient faible devant L_0 car les diffusions sont inélastiques.

Le rapport L/L_0 pour le cuivre (avec un RRR de 300) est tracé à la figure 5.9 en fonction de la température [91]. Ce rapport est égal à 1 quand la loi de Wiedemann-Franz est vérifiée. Elle est vérifiée pour $T \to 0$ et à très haute température ($T \sim 200K$). Entre 1 et 5K, L est plus grand que L_0 probablement dû à une contribution phononique non négligeable dans la conductivité thermique. Entre 5 et 200K, il y a une diminution importante du rapport L/L_0 causée par les collisions inélastiques qui ne diffusent pas autant en transport électrique que thermique. À travers cet exemple, le mieux pour vérifier si la loi de Wiedemann-Franz est satisfaite dans un matériau inconnu sans entrer dans les limitations des phonons et collisions inélastiques est de la contrôler à très basse température.

5.3.4 Effet de la supraconductivité

À partir de T_c, l'état supraconducteur ouvre un *gap*, diminuant le nombre d'électrons de conduction. Les paires de Cooper sont des modes à entropie nulle sans chaleur spécifique associée. En dessous de T_c, la chaleur spécifique électronique d'un supraconducteur décroît en température (exponentiellement pour un supraconducteur *s-wave* 4.1.4). Comme la conductivité thermique électronique est reliée à la chaleur spécifique électronique :

$$\kappa_e = \frac{1}{3} c_e \, v_F \, l_e,$$

ceci implique que la conductivité thermique du matériau va chuter en dessous de T_c. Pour un supraconducteur *s-wave*, l'allure de la conductivité thermique électronique en fonction de la température est représentée à la figure 5.10 [93] [94]. Contrairement à la chaleur spécifique, il n'y a pas de saut à T_c. En effet, le libre parcours moyen l_e est également modifié lors de l'apparition de la supraconductivité car les processus de diffusions changent brutalement. Ainsi, le saut de chaleur spécifique est compensé par la variation du libre parcours moyen à T_c. Dans la limite $T \to 0$ la conductivité thermique varie exponentiellement comme la chaleur spécifique en $\exp(|\Delta|/k_B T)$ (avec $|\Delta|$ le *gap* supraconducteur). Une telle dépendance en température est observée par exemple dans l'Aluminium (T_c de l'ordre de 1K) [94].

Cette courbe est difficile à obtenir expérimentalement voir impossible. En effet, la contribution des phonons est en général non négligeable surtout si la T_c est élevée. En chaleur spécifique, pour supprimer la contribution des phonons et voir le saut de chaleur spécifique, nous faisons une mesure à zéro champ qui contient ce saut et une autre mesure sous champ magnétique assez élevé pour détruire la supraconductivité. La mesure sous champ magnétique contient la contribution de l'état normal électronique et des phonons. Elle sert de ligne de base pour celle à zéro champ qui contient la transition supraconductrice (la contribution en chaleur spécifique des phonons est indépendante du champ magnétique). Néanmoins, en transport thermique, ceci n'est plus vrai avec la présence du libre parcours moyen des phonons. Celui-ci varie sous champ car le nombre d'électrons de conduction diffusant les phonons augmente quand on augmente le champ magnétique. En général, il est ainsi difficile d'extraire la conductivité thermique électronique en fonction de la température.

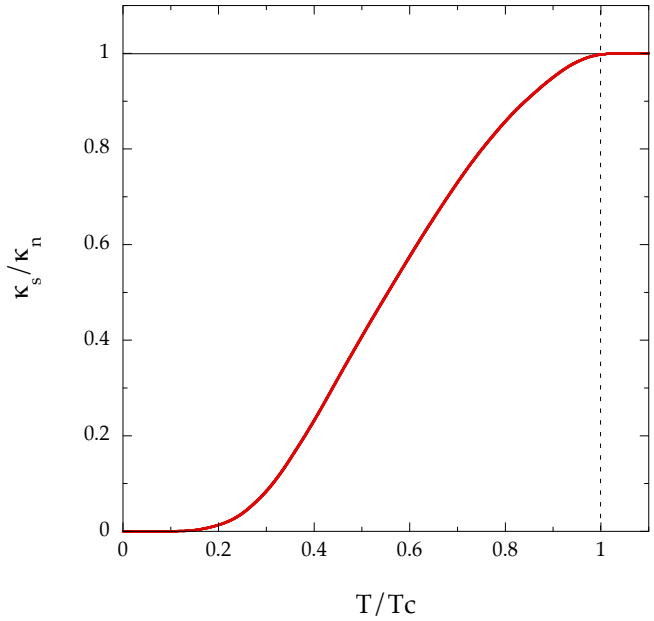


FIGURE 5.10 – **Courbe de conductivité thermique électronique en fonction de la température typique d'un supraconducteur *s-wave* [93] [94].** Contrairement à la chaleur spécifique, aucun saut n'est visible à T_c en conductivité thermique électronique. En effet, la conductivité thermique est reliée à la chaleur spécifique via le libre parcours moyen qui change également à T_c. Expérimentalement, cette courbe est difficile à obtenir car la contribution des phonons est généralement non-négligeable.

Expérimentalement, on mesure plutôt la conductivité thermique dans la limite $T \to 0$ afin d'extraire κ_0/T. Cela peut être fait à différents champs magnétiques dans l'état supraconducteur. Selon le type du supraconducteur et la symétrie du *gap*, la dépendance en champ magnétique est différente. Les dépendances en champ magnétique pour les supraconducteurs de type I et II *s-wave* et *d-wave* sont montrées à la figure 5.11.

Pour un supraconducteur de type I, à T = 0K, la chaleur spécifique électronique est parfaitement nulle en dessous de H_c car aucune excitation thermique électronique n'est possible. La conductivité thermique électronique est donc nulle. Au dessus de H_c, elle est égale à la valeur de l'état normal et ne varie plus, donnant une allure en forme de marche d'escalier à la conductivité thermique.

Pour un supraconducteur de type II *s-wave* isotrope, au dessus de H_{c1}, les vortex (fraction d'état normal) apparaissent à mesure que le champ magnétique augmente. La chaleur spécifique est linéaire car elle est proportionnelle au nombre de vortex présents. Concernant le transport thermique, il faut que les particules normales contenues dans les vortex puissent transporter la chaleur. Elles ne peuvent le faire qu'en se déplaçant de vortex en vortex par effet tunnel. La distance entre vortex diminue à mesure que le champ augmente, permettant d'améliorer le processus d'effet tunnel des particules normales entre les vortex. La conductivité thermique, quasiment nulle à bas champ, augmente exponentiellement à mesure que les vortex deviennent nombreux et se rapprochent jusqu'à la valeur de l'état normal à H_{c2} [95]. Au dessus de H_{c2} (dans l'état normal), la conductivité thermique est indépendante du champ. Une telle dépendance est notamment observée dans le Niobium qui est un supraconducteur de type II *s-wave* isotrope [95].

Pour un supraconducteur de type II *d-wave* (les cuprates et certains pnictures), ce sont les quasi-particules nodales qui contribuent en étant indirectement excitées par le champ magnétique.

Cet effet, appelé effet Volovik [96] provient d'un décalage en énergie des quasi-particules nodales par effet Doppler à proximité des supercourants tournant autour des vortex. À mesure que le champ magnétique augmente, on décale en énergie la densité d'état $\mathcal{D}(E_F)$ (initialement nulle à champ nul), ce qui fait qu'elle devient plus grande. Cet effet donne une dépendance en $\sqrt{H}$ pour $\mathcal{D}(E_F)$ ainsi que la chaleur spécifique électronique c_e. La dépendance de κ_{el}/T en fonction du champ magnétique pour un supraconducteur *d-wave* est montrée à la figure 5.11 dans la limite $T \to 0$. La dépendance en fonction du champ magnétique va dépendre de la densité de désordre dans l'échantillon. Dans la limite propre $\Gamma \ll \Gamma_c$, le libre parcours moyen des quasi-particules nodales l_{el} est dominé par les collisions quasi-particules nodales/vortex. Comme le nombre de vortex augmente en fonction du champ magnétique, l_{el} diminue. Pour cette limite, κ_{el}/T n'est ainsi pas en $\sqrt{H}$ comme la chaleur spécifique. En limite sale $\Gamma \sim \Gamma_c$, le libre parcours moyen l_{el} est dominé par les collisions quasi-particules nodales/défauts. Dans cette limite, comme le nombre de défauts ne dépend pas du champ magnétique, alors l_{el} est constant sous champ. κ_{el}/T dépend ainsi en $\sqrt{H}$ de la même manière que la chaleur spécifique électronique c_e.

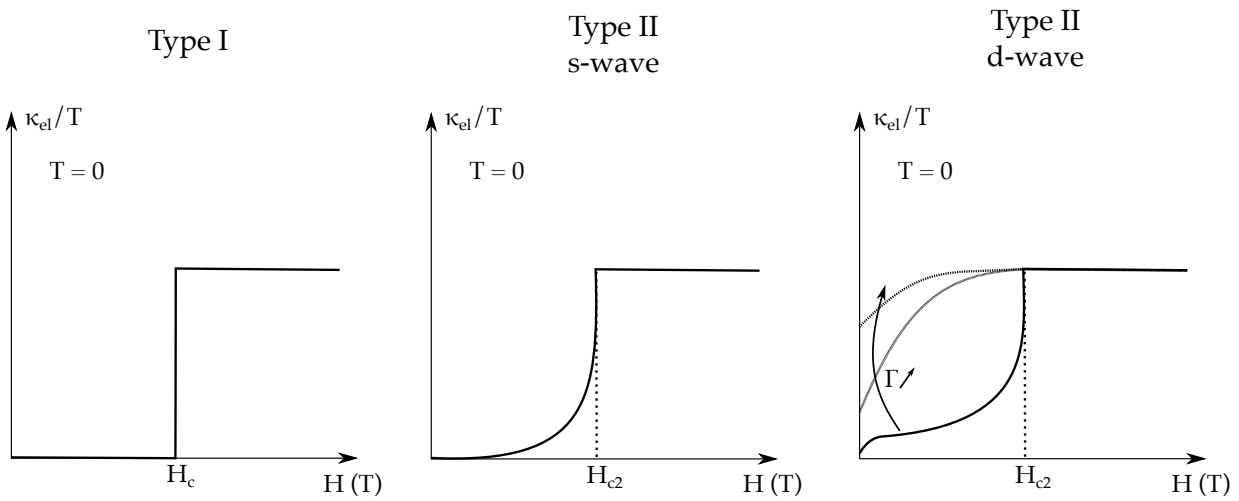


FIGURE 5.11 – **Courbes de conductivité thermique électronique en fonction du champ magnétique à T = 0 pour les deux types de supraconducteur et de *gaps* [95] [97].** À T = 0, pour un supraconducteur de type I, aucune conduction thermique n'est possible en dessous de H_c. La conductivité thermique augmente brutalement à H_c pour saturer à la valeur de l'état normal. Pour un supraconducteur de type II *s-wave*, seules les particules normales contenues dans les vortex conduisent la chaleur en sautant de vortex en vortex par effet tunnel, donnant une dépendance exponentielle sous champ. Pour un supraconducteur de type II *d-wave*, l'interaction entre les particules nodales et le supercourant autour des vortex (effet Volovik) donne une contribution en $\sqrt{H}$ dépendamment du nombre de défauts.

La valeur résiduelle κ_0/T à champ nul va également être influencée par le taux de diffusion Γ. Le mécanisme de *pair breaking* fait en sorte qu'à $T = 0K$ et $H = 0T$ une fraction non-nulle d'électrons dans l'état normal soit présente. Ces électrons vont pouvoir conduire thermiquement. L'effet du désordre sur les courbes de κ_0/T est à la fois représenté aux figures 5.11 et 5.12. En limite propre $\Gamma \ll \Gamma_c$, cette valeur résiduelle κ_0/T est indépendante du désordre. Elle sature vers la loi universelle de la conductivité thermique [98] [99] qui ne dépend pas de Γ mais de la vitesse de Fermi v_F et de la vitesse v_Δ reliée à la pente du *gap* en fonction de $\vec{k}$ aux points

nodaux :

$$\frac{\kappa_0}{T} = \frac{k_B^2}{3}\left(\frac{v_F}{v_\Delta} + \frac{v_\Delta}{v_F}\right).$$

Lorsque le désordre augmente, on sort de cette limite propre et κ_0/T commence à dépendre de Γ. Pour $\Gamma = \Gamma_c$, la supraconductivité est complètement détruite par les défauts. Avec $\Gamma > \Gamma_c$, κ_0/T décroit en $1/\Gamma$ dans l'état normal.

Ces dépendances en fonction du champ magnétique et des défauts de κ_{el}/T pour un supraconducteur *d-wave* sont observées pour les cuprates comme YBCO et Tl-2201 [40] [100] et le pnicture KFe_2As_2 [98] [101]. Nous verrons notamment dans la partie résultats que les cuprates Nd-LSCO et Eu-LSCO mesurés pendant ma thèse sont dans la limite sale.

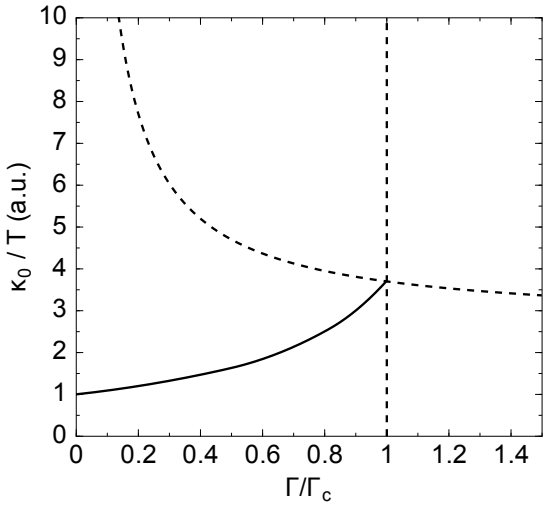


FIGURE 5.12 – **Effet du taux de diffusion sur κ_0/T dans un supracondcuteur *d-wave* [102].** Quand $\Gamma/\Gamma_c \ll 1$ (limite propre), la conductivité thermique résiduelle κ_0/T sature vers la loi universelle de la conductivité thermique qui est non nulle et indépendante de Γ. Lorsque Γ devient du même ordre de grandeur que Γ_c, κ_0/T varie et augmente en fonction de Γ. À $\Gamma = \Gamma_c$, la supraconductivité est complètement détruite et $\kappa_0/T = \kappa_N/T$. Pour $\Gamma > \Gamma_c$, $\kappa_0/$ varie en $1/\Gamma$ dans l'état normal.

5.3.5 Complémentarité avec la chaleur spécifique

La conductivité thermique est reliée à la chaleur spécifique via un libre parcours moyen et une vitesse moyenne. La chaleur spécifique est une grandeur thermodynamique qui est sensible aux diverses excitations thermiques et transitions de phase présentes au sein d'un matériau. Pour qu'une excitation thermique engendre une contribution non-nulle en conductivité thermique, il faut qu'elle puisse se déplacer avec une certaine vitesse moyenne et un libre parcours moyen non nuls. Les anomalies de Schottky observées en chaleur spécifique sont engendrées par des excitations thermiques de systèmes à plusieurs niveaux d'énergie localisées autour des atomes (cf section 4.1.3). La vitesse moyenne associée à ce type d'excitations est nulle et ne véhiculent donc pas de chaleur (contribution nulle en transport thermique). Des mesures de conductivité thermique et de chaleur spécifique sur le fermion lourd UPt_3 sont présentées dans les figures 5.13 a) et b) en fonction de la température. À très basse température, une remontée d'anomalie de Schottky (probablement d'origine hyperfine) est visible et gêne les mesures de chaleur spécifique. En transport thermique aucune contribution de Schottky n'est visible car ces contributions ne véhiculent pas de chaleur.

Il y a une signature visible sous forme d'anomalie (saut ou divergence) en chaleur spécifique à la température critique T_c de l'état supraconducteur. Par contre, en transport thermique aucune anomalie n'est visible. De plus, contrairement à la chaleur spécifique, les phonons en conductivité thermique sont aussi sensibles aux transitions de phase électroniques car leur principale source de diffusion sont les électrons à basse température. Il existe même des cas où aucune signature de transition ne phase n'est visible en transport thermique mais visible en chaleur spécifique comme à la figure 5.13 pour le fermion lourd UPt_3. En effet, en chaleur spécifique, on remarque un saut bien visible à $T_c = 510$ mK. Par contre à cette température, aucune signature de cette transition n'est visible en conductivité thermique.

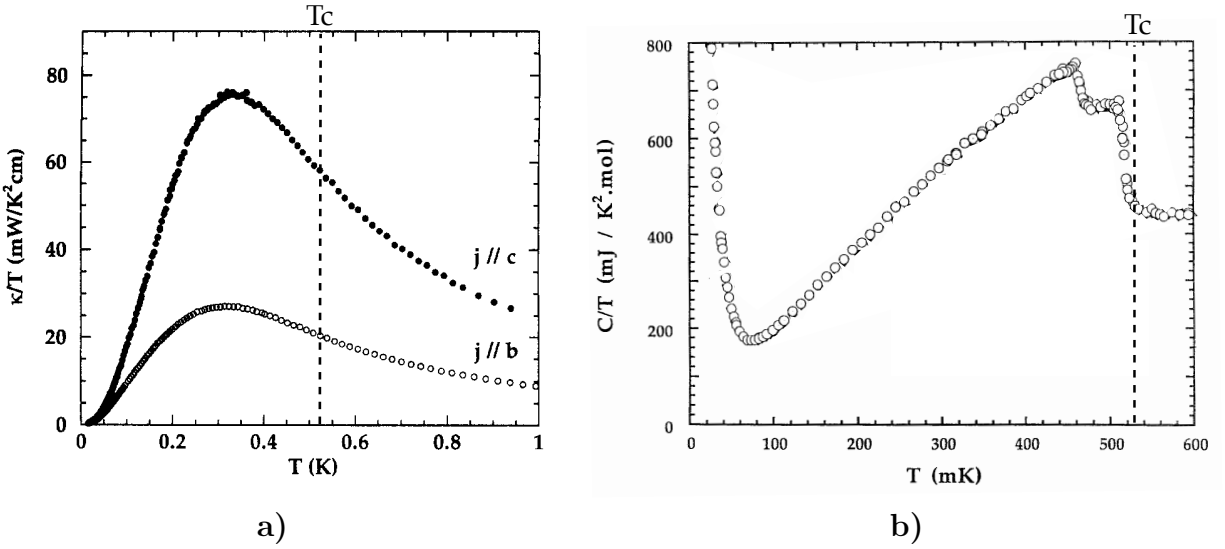


FIGURE 5.13 – **a) Mesure de transport thermique sur le fermion UPt_3 selon deux orientations cristallographiques différentes [103] - b) Mesure de chaleur spécifique sur le fermion UPt_3 [104].** Les mesures de transport thermique et de chaleur spécifique sont des mesures complémentaires pour plusieurs aspects. Le transport thermique, relié à la chaleur spécifique par le libre parcours moyen et la vitesse moyenne, ne va être sensible qu'aux types d'excitations thermiques qui véhiculent la chaleur (les anomalies de Schottky n'y contribuent donc pas). De plus, le transport thermique est sensible à l'anisotropie du cristal contrairement à la chaleur spécifique. Par contre, pour distinguer une transition de phase, la chaleur spécifique est la meilleure des deux sondes.

Comme les autres mesures de transport, la conductivité thermique est sensible à l'anisotropie du matériau (mesures directionnelles). Cette anisotropie peut provenir de la structure cristallographique ou d'une phase électronique qui brise une symétrie. La chaleur spécifique est une mesure en volume (*bulk* en anglais), elle est ainsi insensible aux anisotropies du cristal. Sonder l'anisotropie de la conductivité thermique peut être important s'il faut connaître la symétrie d'un paramètre d'ordre supraconducteur particulier comme dans le cas de UPt_3 où la conductivité thermique selon l'axe b n'est pas équivalente à celle de l'axe c.

5.3.6 Comment mesure-t-on le transport thermique ?

Nous allons expliquer dans cette section comment et dans quelles conditions expérimentales la conductivité thermique κ_{xx} a été mesurée, en soulignant les contraintes que cela impose.

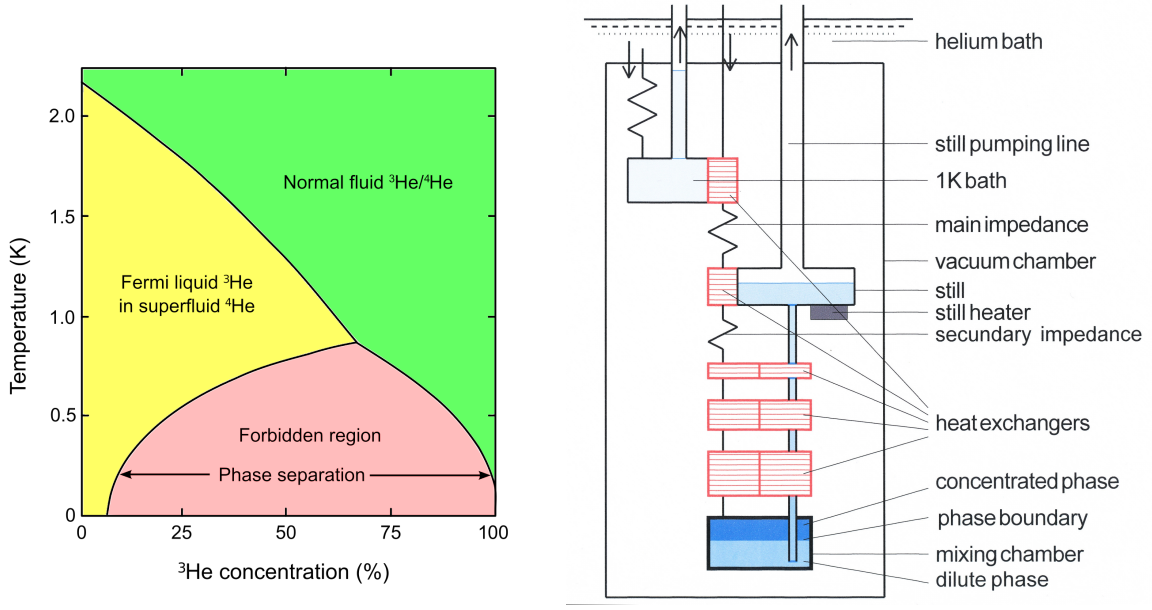
Au cours de cette thèse, j'ai eu l'occasion de mesurer la conductivité thermique κ_{xx} dans un cryostat à dilution comportant une bobine supraconductrice pouvant créer des champs

magnétiques jusqu'à 17T. Un cryostat à dilution est un dispositif cryogénique permettant de se rendre à de très basses températures (jusqu'à 50mK dans celui utilisé pendant la thèse). Avec l'hélium 4 (^{4}He) pompé, on peut aller à une température minimale de 1.4K et avec l'hélium 3 (^{3}He) pompé à un minimum de 300mK. Le fait de descendre si bas en température permet, pour cette étude, de pouvoir extraire la contribution des électrons dans la limite $T \to 0$. En effet, dans les cuprates, la contribution des phonons n'est pas du tout négligeable devant celle des électrons (surtout si le matériau est dans l'état supraconducteur). Le fait d'aller si bas en température permet donc d'extraire au mieux la contribution des électrons via une interpolation en loi de puissance. Nous allons maintenant décrire comment fonctionne un réfrigérateur à dilution.

Le mélange ^{3}He/^{4}He possède un diagramme de phase binaire schématisé dans la figure 5.14 a) [105]. Ce diagramme de phase binaire est délimité par deux phases : une phase de liquide de Fermi d'^{3}He au sein de l'^{4}He superfluide dans la région jaune à faible concentration en ^{3}He, et une phase normale délimitée par la région verte à forte concentration en ^{3}He. L'ajout d'^{3}He dans l'^{4}He a pour effet de diminuer la température de transition superfluide T_λ de l'^{4}He. La zone rouge en forme de dôme est une région dans le diagramme de phase qui n'est pas stable et n'est donc pas accessible. Cette région finit à température nulle pour une concentration de 6.6% en ^{3}He à basse concentration et à 100% en ^{3}He à haute concentration. Pour une concentration initiale en ^{3}He entre 6.6% et 100% d'un mélange ^{3}He/^{4}He, lorsque l'on abaisse la température et que l'on coupe la ligne de la zone en rouge, il y a une instabilité de phase qui se traduit par une séparation de phase. Cette séparation de phase macroscopique va créer deux régions spatialement distinctes séparées par une frontière de phase avec deux concentrations en ^{3}He différentes : une en ^{3}He pur et l'autre avec une concentration diluée en ^{3}He de 6.6%. Partant de ce système à l'équilibre, l'apport d'^{3}He pur et/ou l'appauvrissement de la phase diluée en ^{3}He va forcer la migration et le mélange d'^{3}He de la phase pure à la phase diluée. La différence d'enthalpie associée à ce mélange crée une puissance frigorifique qui est à la base même du principe du réfrigérateur à dilution. Afin de créer un système fermé et de forcer le mélange d'^{3}He dans la phase diluée, il faut récupérer l'^{3}He de la phase diluée en l'appauvrissant d'^{3}He pour ensuite la réinjecter.

Un schéma illustrant le fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution est présent à la figure 5.14 b) [105]. Il y a plusieurs parties importantes dans le montage du réfrigérateur à dilution qui permettent d'assurer le cycle de mélange de l'^{3}He pur dans la phase diluée à 6.6%, mélange qui crée la source de froid. La chambre à mélange (en anglais *mixing chamber*) tout en bas du schéma comporte les phases pure (en bleu foncé) et diluée en ^{3}He (en bleu clair). La phase pure est au dessus de la phase diluée car sa densité est plus faible. C'est dans cette boite que le mélange d'^{3}He de la phase pure à diluée va se faire en créant la puissance frigorifique. Pour cycler ce mélange, un tube vient récupérer et pomper la phase diluée pour l'emmener jusqu'à la chambre à évaporation (en anglais *still*) au dessus de la boite à mélange en bleu clair. Dans cette chambre à évaporation, on chauffe la phase diluée tout en pompant dessus afin de faire évaporer l'^{3}He qui présente une pression de vapeur saturante plus élevée que l'^{4}He. Cette évaporation va appauvrir en ^{3}He la phase diluée. Le gaz évaporé (contenant majoritairement de l'^{3}He) dans la chambre d'évaporation part ensuite via la ligne de pompage vers les pompes en extérieur du cryostat. Ces pompes réinjectent ensuite le gaz chaud et riche en ^{3}He dans le cryostat à travers un capillaire. Avant de retourner dans la chambre de mélange, ce gaz doit être reliquéfié à travers une série d'échangeurs thermiques pour ne pas évaporer et détruire la séparation de phase dans la chambre à mélange. Le premier échangeur thermique refroidit et liquéfie ce gaz d'^{3}He concentré en le mettant en contact thermique avec une boite à 1K dans lequel on pompe sur de l'^{4}He liquide. D'autres échangeurs thermiques refroidissent l'amenée d'^{3}He concentré jusqu'à une température proche de celle dans la chambre à mélange via un contact thermique avec la phase diluée qui va dans la chambre à évaporation. Le liquide riche en ^{3}He refroidi arrive

enfin dans la chambre à mélange ce qui force, avec l'appauvrissement de la phase diluée en ^{3}He, le mélange d'^{3}He de la phase pure à diluée.



a) b)

FIGURE 5.14 – **a) Diagramme de phase binaire de l'hélium 3 et 4 - b) Schéma de principe de fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution** [105]**.** Le réfrigérateur à dilution est basé sur la physique du mélange ^{3}He/^{4}He. À basse température, une séparation de phases a lieu entre deux phases pure et diluée en ^{3}He. Le déséquilibre engendré par l'ajout d'^{3}He pur ou l'appauvrissement de la phase diluée en ^{3}He engendre une migration et un mélange d'^{3}He de la phase pure à diluée. Ce mélange étant une réaction endothermique, elle crée une puissance frigorifique qui est à la base même du réfrigérateur à dilution.

Dans le cryostat à dilution, on installe un calorimètre qui est en contact thermique avec la chambre à mélange. À l'aide d'un thermomètre et d'un chauffage, on peut réguler la température de base T_b dans le calorimètre entre 50mK et 1K. Le thermomètre principal est une résistance au Germanium. Sur ce calorimètre sont placés trois montages pour mesurer la conductivité thermique. Un tel montage est décrit à la figure 5.15. Pour mesurer la conductivité thermique il faut appliquer un courant de chaleur $\dot{Q}$ le long d'un échantillon et mesurer une différence de température ΔT_x entre deux points comme à la figure 5.1. Il nous faut donc un chauffage et deux thermomètres pour mesurer la conductivité thermique sur un montage. Pour les températures dans le domaine du réfrigérateur à dilution, les thermomètres Cernox ont des résistances électriques qui deviennent trop élevées. Dans ce montage, sont utilisées des thermomètres à l'oxyde de Ruthénium (RuO_2) plus adaptés aux très basses températures. Concernant le chauffage, de la même manière, il ne faut pas que la résistance soit trop élevée. Cependant la sensibilité en température du chauffage n'est pas utile car on ne cherche pas à mesurer sa température. Les jauges de contraintes présentent une résistance électrique indépendante de la température et du champ magnétique, c'est donc un type de chauffage utile pour ce genre de montage. La jauge de contrainte en jaune (chauffage) est située en bas dans le montage à la figure 5.15. Les deux thermomètres RuO_2 en bleu sont répartis de part et d'autre du montage à droite et à gauche. Afin d'éviter toute perte de chaleur avec le reste de l'environnement, les thermomètres et le chauffage sont suspendus sur des fils de Kevlar (en violet dans le dessin) qui est un très mauvais conducteur thermique comme les autres matériaux amorphes. Les amenées de courant et lectures de tension entre ces dispositifs et les pistes collées sur le calorimètre se font via des bobines d'alliage platine-tungstène (PtW) en gris sur le dessin. Les alliages

métalliques ont une mauvaise conductivité thermique. Le fait de mettre en bobine ces fils PtW permet d'augmenter considérablement leur longueur et d'avoir ainsi une perte thermique très faible provenant directement du chauffage et des thermomètres vers le calorimètre. L'échantillon en haut en noir est collé à la laque/peinture d'argent sur un bloc de cuivre vissé sur le calorimètre. Ce bloc de cuivre joue le rôle de masse électrique et thermique et est à la température de base T_b. Pour réaliser les mesures de conductivité thermique, il faut relier thermiquement cet échantillon aux thermomètres et chauffage. Pour ce faire, les thermomètres RuO_2 ont leurs fils enroulés autour d'une tige en métal (bon conducteur thermique) afin d'assurer une bonne thermalisation entre cette tige et les thermomètres. La tige métallique est ensuite prolongée par un gros fil d'argent (bon conducteur thermique) par soudure. De la même manière, un fil d'argent est soudé sur la jauge de contrainte afin de conduire la chaleur. Les liens thermiques entre ces dispositifs et l'échantillon se font ensuite par des fils d'argent plus fins connectés par de la laque d'argent et de l'époxy d'argent mis directement sur l'échantillon. Tout est conçu pour que la chaleur produite par la jauge de contrainte passe intégralement par les fils d'argent jusqu'à l'échantillon et que les températures lues aux thermomètres soient celles aux points sur l'échantillon où les fils d'argent sont collés. La conductivité thermique sera extraite en mesurant la différence de température ΔT_x en connaissant la quantité de courant de chaleur $\dot{Q}$ appliqué le long d'un échantillon de facteur géométrique α.

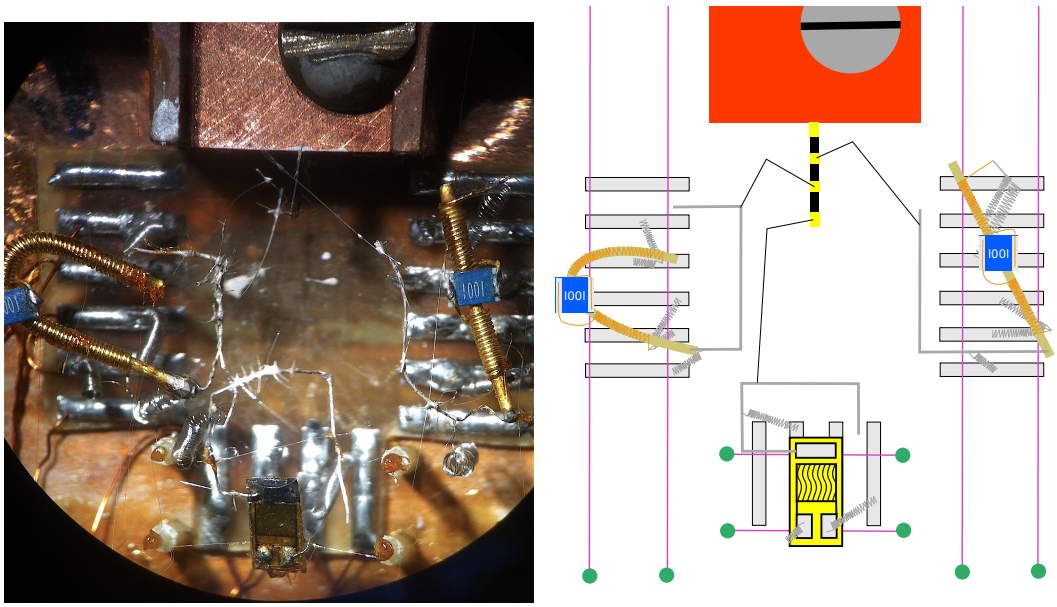


FIGURE 5.15 – **Photo et schéma du montage de conductivité thermique.** Pour la mesure de conductivité thermique, deux thermomètres RuO_2 et une jauge de contrainte comme chauffage sont utilisés. Tout le dispositif doit être déconnecté thermiquement du reste du calorimètre afin d'éviter les fuites thermiques. Le chauffage et les thermomètres sont reliés thermiquement à l'échantillon via des fils d'argent, laque et époxy d'argent (bon conducteur thermique). Ceci assure que toute la chaleur produite au niveau du chauffage part à travers l'échantillon et que les températures lues aux thermomètres correspondes bien à celles aux points de contacts sur l'échantillon.

La mesure de conductivité thermique suit une certaine séquence contrôlée par l'ordinateur avec le programme *Labview*, figure 5.16. À chaque changement de température de base T_b lue avec le thermomètre germanium principal, les thermomètres de tous les montages de conductivité thermique sont lus chacun leur tour pendant plusieurs itérations (choisies à l'avance). Au cours de ces itérations la résistance des thermomètres est lue en fonction du temps. Si la lecture a lieu après un changement de température de base ou l'application d'un courant de chaleur, la résistance des thermomètres mettra un certain temps à converger vers une valeur

stable. Ce temps de stabilisation dépend notamment de la chaleur spécifique et de la conduction thermique du montage. Plus la conduction thermique sera faible et la chaleur spécifique élevée, plus il faudra du temps pour stabiliser le système. À la fin des itérations, la valeur de la résistance prise lors de la dernière itération est enregistrée dans un fichier texte avec pour référence la température de base du thermomètre germanium. Le thermomètre germanium est localisé dans une zone compensée de champ magnétique. Ainsi, quelque soit le champ appliqué, il indique la même valeur qu'à zéro champ magnétique et n'a donc pas besoin d'être calibré sous champ. À chaque température de base, sont mesurées les résistances à zéro courant de chaleur $\dot{Q} = 0$ et ensuite avec un courant de chaleur $\dot{Q} \neq 0$, figure 5.16. Le courant de chaleur $\dot{Q}$ est adapté selon une estimation de la conductivité thermique de l'échantillon. En effet, il faut connaître une estimation de cette conductivité pour ne pas avoir une différence de température entre les deux thermomètres de l'échantillon trop faible (bruit dans la mesure) ou trop grande (température moyenne de l'échantillon n'ayant plus de sens physique). On vise généralement un courant de chaleur qui crée un ΔT d'environ 5% la température moyenne de l'échantillon.

Avec le jeu de données des résistances de chacun des thermomètres à des différentes températures avec ou sans courant de chaleur, on peut tracer ces résistances en fonction de la température comme sur la figure 5.16. Pour chaque thermomètre on peut tracer deux courbes : une courbe à zéro courant de chaleur $\dot{Q} = 0$ et une autre avec courant de chaleur $\dot{Q} \neq 0$. Comme le thermomètre au germanium est dans une zone de champ magnétique compensé, les courbes des résistances avec $\dot{Q} = 0$ en fonction de la température de la germanium sont des courbes de calibration des thermomètres RuO_2. Avec ces courbes de calibration on peut déterminer la vraie température associée aux valeurs de résistance à courant de chaleur non nul $\dot{Q} \neq 0$. Connaissant ainsi la température aux deux points de l'échantillon, notées T^+ (point le plus chaud) et T^- (point le plus froid), on peut calculer la différence $\Delta T_x = T^+ - T^-$. Avec en plus le facteur géométrique de l'échantillon α et le courant de chaleur appliqué $\dot{Q}$, on obtient κ_x :

$$\kappa_{xx} = \frac{1}{\alpha}\frac{\dot{Q}}{\Delta T_x}.$$

On peut donc tracer κ_{xx} en fonction de la température moyenne de l'échantillon notée $T_{avg} = 0.5 \times (T^- + T^+)$. Avec une interpolation en loi de puissance de κ_{xx}/T, on peut extraire la partie électronique de la conductivité thermique κ_0/T qui est la valeur de κ_{xx}/T à $T \to 0$. En faisant des mesures à plusieurs champs magnétiques et en répétant la procédure, on peut tracer κ_0/T en fonction du champ, par exemple, dans l'état supraconducteur afin de voir comment s'accorde la courbe avec la théorie.

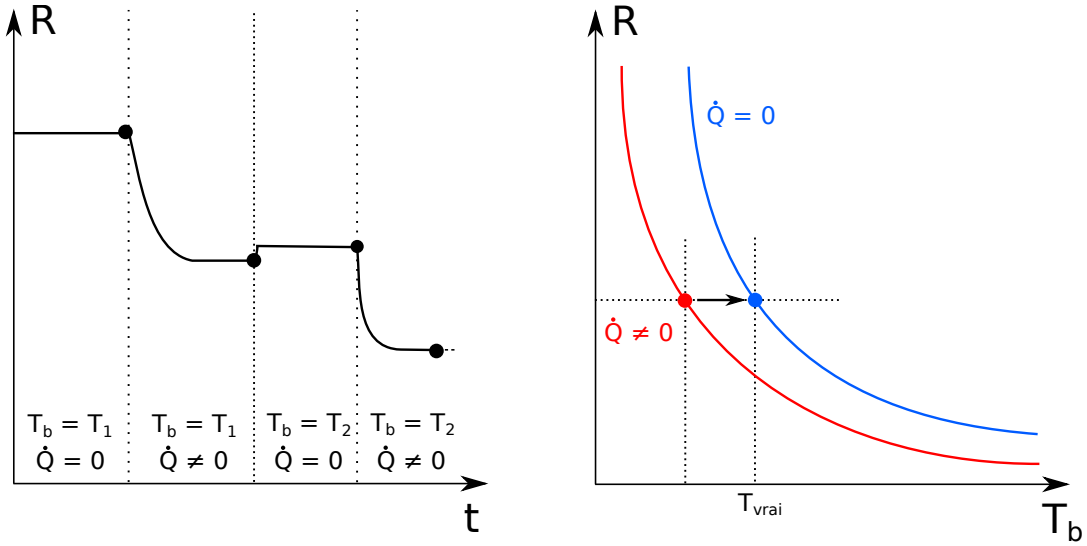


FIGURE 5.16 – **Séquence de mesure pour la conductivité thermique.** Tous les thermomètres présents dans les montages de conductivité thermique sont lus chacun leur tour. Dès qu'il y a une modification de la température de base ou l'application d'un courant de chaleur, la résistance des thermomètres met un certain temps à s'équilibrer vers une valeur stable. Connaissant la température de base, les données des résistances à zéro courant de chaleur servent de calibration pour les thermomètres. Avec ces calibrations et la connaissance des valeurs des résistances avec courant de chaleur, on peut déterminer la valeur des vraies températures avec courant de chaleur. Ceci permet d'obtenir la différence de température ΔT_x et ainsi la conductivité thermique κ_{xx}.

5.3.7 Transport thermique transverse

La conductivité thermique transverse κ_{xy} se mesure lorsqu'un champ magnétique perpendiculaire au plan de l'échantillon et au courant de chaleur $\dot{Q}$ est appliqué, et qu'une différence de température ΔT_y perpendiculaire au courant de chaleur est mesurée. Contrairement à la conductivité thermique longitudinale κ_{xx}, seules les particules chargées comme les électrons peuvent contribuer à la conductivité thermique transverse κ_{xy} (particules déviées par force de Lorentz). Si l'on compare avec la conductivité électrique transverse σ_{xy} (reliée à l'effet Hall R_H), κ_{xy} est aussi sensible au signe de la charge des porteurs. Contrairement à σ_{xy} ou R_H, κ_{xy} n'est pas infinie ou nulle dans l'état supraconducteur car thermiquement les paires de Cooper ne contribuent pas. La mesure de κ_{xy} est donc une sonde très efficace car elle est d'une part purement électronique (comparaison directe avec σ_{xy} via la loi de Wiedemann-Franz) et, d'autre part, elle est sensible au signe de la charge des porteurs sans être influencée par la supraconductivité (sonder le type de porteurs normaux au sein même de la phase supraconductrice). Elle permet, par exemple, de sonder une reconstruction de la surface de Fermi (par un changement de signe) au sein même de la phase supraconductrice [51].

Néanmoins, les signaux associés à la différence de température ΔT_y sont très faibles devant ΔT_x (ΔT_y de l'ordre de 1mK pour un ΔT_x de l'ordre de 100mK). Il est ainsi difficile d'extraire κ_{xy} par rapport à κ_{xx}. Cela impose des contraintes expérimentales particulières pour avoir un bon rapport signal/bruit pour κ_{xy} : avoir une stabilité de la température de base mieux que le millikelvin et une sensibilité élevée des thermomètres (être capable de détecter facilement une variation de quelques millikelvins).

5.4 Transport thermoélectrique

De manière générale, le transport thermoélectrique est mesuré lorsque l'on excite le système avec un flux électrique et/ou de chaleur et que l'on mesure un gradient de potentiel électrique et/ou un gradient thermique. Selon la situation, on va sonder différents coefficients thermoélectriques. Seules les particules chargées comme les électrons peuvent donner un effet thermoélectrique. Les flux électrique $\vec{\jmath}_e$ et de chaleur $\vec{\jmath}_Q$ sont reliés aux gradients électrique $\vec{\nabla} V$ et thermique $\vec{\nabla} T$ par la conductivité tensorielle de Peltier :

$$\begin{pmatrix} \vec{\jmath}_e \\ \vec{\jmath}_Q \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \bar{\bar{\sigma}} & \bar{\bar{\alpha}} \\ T\bar{\bar{\alpha}} & \bar{\bar{\kappa}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\nabla} V \\ \vec{\nabla} T \end{pmatrix},$$

avec $\bar{\bar{\sigma}}$, $\bar{\bar{\kappa}}$ et $\bar{\bar{\alpha}}$ respectivement les conductivités tensorielles électrique, thermique et thermoélectrique.

Pour l'effet Seebeck et Nernst, on applique le long de l'échantillon seulement un flux de chaleur et on mesure à la fois un gradient électrique et thermique. Dans ce cas, on a :

$$\vec{0} = -\bar{\bar{\alpha}} \vec{\nabla} T - \bar{\bar{\sigma}} \vec{\nabla} V$$

et

$$\vec{\jmath}_Q = -T\bar{\bar{\alpha}} \vec{\nabla} V - \bar{\bar{\kappa}} \vec{\nabla} T.$$

Le flux de chaleur $\vec{\jmath}_Q$ va faire migrer thermiquement les particules comme les électrons (ou trous) et phonons en créant un gradient thermique $\vec{\nabla} T$. D'après la première relation, le fait que le flux électrique total $\vec{\jmath}_e$ soit nul impose que ce flux de chaleur qui fait migrer des électrons ou trous et crée ainsi un flux électrique $-\bar{\bar{\alpha}} \vec{\nabla} T$ va être compensé par un flux électrique $-\bar{\bar{\sigma}} \vec{\nabla} V$, ce qui va créer un gradient électrique $\vec{\nabla} V$ dans l'échantillon. Les effets Seebeck et Nernst, notés respectivement S et N, sont obtenus en faisant le rapport :

$$S \ ou \ N = \frac{\nabla V}{\nabla T}.$$

L'effet Seebeck est sensible à la manière dont le gradient thermique longitudinal crée un gradient électrique longitudinal, et l'effet Nernst à comment ce gradient thermique longitudinal crée un gradient électrique transverse.

Dans la géométrie de la figure 5.1, les effets Seebeck et Nernst s'expriment comme :

$$S = -\frac{\nabla V_x}{\nabla T_x} = -\frac{U_x}{\Delta T_x},$$

et

$$N = \frac{\nabla V_y}{\nabla T_x} = \frac{L}{W} \frac{U_y}{\Delta T_x},$$

avec W la distance entre les contacts transverses (aussi la largeur de l'échantillon) et L la distance entre les contacts longitudinaux. Grâce à la première relation thermoélectrique et en négligeant le gradient thermique transverse ∇T_y, les effets Seebeck et Nernst sont reliés aux conductivités électrique σ_{ij} et thermoélectrique α_{ij} par :

$$S = \frac{\alpha_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}\alpha_{yx}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}\sigma_{yx}},$$

et

$$N = \frac{\sigma_{yx}\alpha_{xx} - \alpha_{yx}\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}\sigma_{yx}}.$$

L'effet Seebeck est sensible au signe de la charge des porteurs électriques comme l'effet Hall. En effet, lorsque les porteurs migrent thermiquement de la partie chaude à la partie froide de l'échantillon, le signe de la tension créée par l'accumulation de ces charges sur le bord froid de l'échantillon dépendra du signe des porteurs. Nous allons voir de quelle manière l'effet Seebeck et Nernst sont reliés aux propriétés microscopique de l'échantillon.

5.4.1 Effet Seebeck

Dans le cas d'une dispersion électronique à une bande, l'effet Seebeck est relié aux propriétés microscopiques du matériau via la formule de Mott :

$$S = \mp \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left. \frac{\partial \ln \sigma_{xx}}{\partial E} \right|_{E=E_F},$$

avec σ_{xx} la conductivité électrique longitudinale [106]. L'effet Seebeck est ainsi relié à la dérivée de la conductivité électrique par rapport à l'énergie. Dans la conductivité électrique, le temps entre chaque collision τ peut s'exprimer en fonction de l'énergie comme une loi de puissance :

$$\tau(E) = \tau_0 E^{\zeta}.$$

Pour le cas simple d'un gaz d'électrons (ou trous) avec une dispersion 3D, l'effet Seebeck s'exprime comme :

$$S = \mp \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \frac{T}{T_F} \left(\frac{3}{2} + \zeta \right) = \mp \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\mathcal{D}(E_F)}{n} \left(1 + \frac{2\zeta}{3} \right),$$

avec T_F la température de Fermi, ζ l'exposant de la dépendance en énergie du temps entre chaque collision τ, $\mathcal{D}(E_F)$ la densité d'états électroniques et n la densité de porteurs électroniques [106]. L'effet Seebeck est d'autant plus élevé que la température de Fermi et la densité de porteur du matériau sont faibles. L'effet Seebeck dépend du signe de la charge des porteurs.

Dans la limite où τ est indépendant de l'énergie, l'effet Seebeck est directement relié à la chaleur spécifique volumique électronique par quantité de porteurs :

$$S = \mp \frac{C_{el}}{ne},$$

avec S en $V.K^{-1}$, C_{el} en $J.K^{-1}.m^{-3}$ et n en m^{-3}. On peut donc exprimer S/T en fonction du coefficient de Sommerfeld γ par :

$$\frac{S}{T} = \mp \frac{\gamma}{ne}.$$

On définit un nombre sans dimension, appelé nombre de Faraday, qui correspond au rapport entre l'effet Seebeck et la chaleur spécifique :

$$q = \frac{S}{T} \frac{\mathcal{N}_A e}{\gamma},$$

avec $\mathcal{N}_A$ le nombre d'Avogadro et γ le coefficient de Sommerfeld en $J.K^{-2}.mol^{-1}$ [106]. Avec la formule simple de l'effet Seebeck, ce nombre ne dépendra que de la densité de porteurs n. Dans le cas général, elle dépend par exemple de la structure de bande et de la dépendance en énergie de la conductivité électrique.

Dans le cas d'une dispersion électronique à plusieurs bandes, l'effet Seebeck total S_{tot} n'est plus directement relié à la chaleur spécifique car elle dépend aussi de la conductivité électrique associée à chaque type de porteurs :

$$S_{tot} = \sum_i \frac{\sigma_i S_i}{\sigma_{tot}},$$

avec σ_i et S_i la conductivité électrique et l'effet Seebeck du type de porteur i et σ_{tot} la conductivité électrique totale. De plus, une compensation dans S_{tot} est possible si les électrons et les trous sont présents comme porteurs.

La sonde de chaleur spécifique est complémentaire à l'effet Seebeck. En effet, dans le cas simple à une bande, ils sont reliés entre eux via la densité de porteurs n. L'effet Seebeck purement électronique n'est sensible qu'à la contribution électronique de la chaleur spécifique. En chaleur spécifique, d'autres contributions comme les anomalies de Schottky et les phonons sont présents et peuvent gêner l'extraction de la contribution électronique. De plus, l'effet Seebeck est sensible au signe de la charge des porteurs contrairement à la chaleur spécifique, pouvant détecter par exemple comme l'effet Hall une reconstruction de la surface de Fermi. Néanmoins, dans le cas à plusieurs bandes, l'effet Seebeck n'est plus simplement relié à la chaleur spécifique et des phénomènes de compensation peuvent apparaître. De plus, tout comme l'effet Hall, l'effet Seebeck est nul dans la phase supraconductrice.

5.4.2 Effet Nernst

Pour une dispersion électronique à une bande, l'effet Nernst N est relié aux propriétés électronique par :

$$N = B\,\frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2 T}{m^*}\left.\frac{\partial \tau}{\partial E}\right|_{E=E_F},$$

avec B l'induction magnétique et τ le temps moyen entre chaque collision [107]. Pour que l'effet Nernst soit non nul, il faut que τ dépende de l'énergie ($\partial\tau/\partial E \neq 0$). Dans le cas contraire, ce coefficient s'annule (annulation de Sondheimer [107]). Le signe de l'effet Nernst dépend à la fois du signe des porteurs de charge et de $\partial\tau/\partial E$.

On définit un nombre, appelé nombre de Nernst ν indépendant du champ magnétique :

$$\nu = \frac{N}{B} = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2 T}{m^*}\left.\frac{\partial \tau}{\partial E}\right|_{E=E_F}.$$

Dans certaines approximations, le nombre de Nernst peut se réécrire comme :

$$\nu = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B}{e}\frac{T}{T_F}\mu,$$

avec μ la mobilité des porteurs de charge. Comme pour l'effet Seebeck, le nombre de Nernst se complexifie lorsqu'il y a plus d'un type de porteurs et s'annule dans l'état supraconducteur. Le nombre de Nernst est utile, par exemple, pour détecter les fluctuations d'ordre électronique comme l'ordre supraconducteur dans l'état normal (variation importante de τ en fonction de E) [108].

Troisième partie

Étude du point critique du pseudogap p* à travers le transport thermique et la chaleur spécifique

Chapitre 6

Étude du transport thermique sur Nd-LSCO et Eu-LSCO

Afin de déterminer si la chute de la densité de porteur à p* est présente au sein même de la phase supraconductrice, j'ai mesuré la conductivité thermique sur des échantillons Nd-LSCO et Eu-LSCO à différents dopages de part et d'autre de p*. Nous verrons comment extraire la contribution électronique de la conductivité thermique totale. Pour réaliser cette étude, j'ai mesuré le transport thermique sur des mono-cristaux de Nd-LSCO à p = 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24 et 0.25 et de Eu-LSCO à p = 0.21 et 0.24. De précédentes mesures ont été réalisées dans l'équipe de Sherbrooke sur des mono-cristaux de Nd-LSCO p = 0.12 et 0.15 dont les données brutes sont présentées en annexe (cf figure A.4 en annexe).

6.1 Extraction de la conductivité thermique électronique

Contrairement à la conductivité électrique, la conductivité thermique ne devient pas infinie dans la phase supraconductrice. Néanmoins, plusieurs particules non chargées comme les phonons peuvent contribuer au transport thermique en plus des électrons. Nous allons voir comment extraire la conductivité thermique électronique κ_e/T des données brutes et étudier l'incidence de la supraconductivité et les défauts sur κ_e/T.

6.1.1 Données brutes

En transport thermique différents types de porteurs, hors particules chargées, comme les phonons peuvent intervenir. De plus, comme abordé dans la partie théorique (cf section 5.3.4), les paires de Cooper ne contribuent pas au transport thermique (contrairement au transport électrique), ce qui permet de pouvoir mesurer la partie électronique au sein même de la phase supraconductrice (fraction des électrons/trous dans l'état normal).

Dans le cas où seuls les électrons et phonons interviennent, la conductivité thermique s'exprime dans le cas général comme :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} = \frac{1}{3}\, c_e(T)\, v_F\, l_e(T) + \frac{1}{3}\, c_{ph}(T)\, v_s\, l_{ph}(T),$$

avec c_e et c_{ph} la chaleur spécifique électronique et phononique, v_F et v_{ph} la vitesse de Fermi des

électrons et celle des phonons et l_e et l_{ph} le libre parcours moyen des électrons et des phonons (cf section 5.3.2).

Dans le cas des très basses températures T $\ll$ T$_F$ et T$_D$ (mesures effectuées en cryostat à dilution), les chaleurs spécifiques électroniques et phononiques s'expriment comme : $c_e = \gamma T$ et $c_{ph} = \beta T^3$ (cf section 4.1.2). Dans cette limite, l_e est dominé par les collisions électron/défaut et ne dépend donc pas de la température. Il dépend uniquement de la densité de défauts dans l'échantillon. En ce qui concerne le libre parcours moyen phononique l_{ph}, il est dominé par les collisions phonon/électron et varie comme $1/T^n$. L'exposant n varie entre 0 et 1 selon la densité électronique du matériau. Il vaut 0 s'il n'y a pas d'électron (isolant électrique), il est compris entre 0 et 1 pour un métal à très faible densité de porteurs, et est égal à 1 pour un métal à forte densité électronique. Dans la limite basse température, le transport thermique κ s'exprime donc comme :

$$\kappa = AT + BT^{\alpha},$$

avec $AT = \kappa_e$ et $BT^{\alpha} = \kappa_{ph}$ sont les parties électronique et phononique, et α un exposant variant entre 2 et 3 relié à n ($\alpha = 3 - n$).

Expérimentalement, on trace $\kappa/T = A + BT^{\alpha-1}$ qui est une fonction en loi de puissance de T lorsque $\alpha - 1$ est compris entre 1 et 2, et une fonction affine pour $\alpha - 1 = 1$. On extrapole ensuite la courbe jusqu'à $T \to 0$ pour extraire le coefficient de la partie électronique A, appelé κ_0/T. Les courbes brutes de κ/T sont montrées aux figures 6.2 et 6.1 en fonction de T pour les échantillons de Eu-LSCO et Nd-LSCO à 0T et 15T. Pour toutes les courbes, κ/T est une fonction affine de T autant à champ nul que sous champ. Comme nous venons de le voir, une dépendance affine est attendue pour un métal à forte densité électronique où le libre parcours moyen des phonons $l_{ph} \propto 1/T$. L'effet du champ magnétique sur κ_0/T est une conséquence de la supraconductivité dans les échantillons. En effet, le champ magnétique a pour effet d'augmenter le nombre d'électrons dans l'état normal et donc la valeur de κ_0/T. Nous allons voir qu'un champ magnétique de 15T suffit pour atteindre la valeur de l'état normal. La variation de κ_0/T entre H = 0T et 15T n'est pas la même selon l'échantillon. Nous verrons quelle information nous pouvons extraire de cette variation. Le champ magnétique a également un impact sur la pente de κ/T qui est directement reliée à la contribution phononique. Cette pente diminue quand le champ magnétique augmente car le nombre d'électrons dans l'état normal disponibles pour diffuser sur les phonons devient plus important (l_{ph} diminue).

On observe une augmentation de κ_0/T en fonction du dopage autant à H = 0T qu'à 15T marquée notamment par une augmentation d'un facteur 12 entre le κ_0/T de Nd-LSCO pour p = 0.20 et pour 0.24. De plus, cette augmentation est comparable entre les deux composés Nd-LSCO et Eu-LSCO : augmentation d'un facteur 5-6 entre Nd-LSCO p = 0.22 et p = 0.24 et Eu-LSCO p = 0.21 et p = 0.24. Enfin, les valeurs quantitatives entre Nd-LSCO p = 0.22 et Eu-LSCO p = 0.21, et Nd-LSCO et Eu-LSCO à p = 0.24 sont similaires. Néanmoins, κ_0/T dépend fortement de la densité de défauts au sein de l'échantillon via l_e. On ne peut donc a priori rien prétendre sur la dépendance de κ_0/T en fonction du dopage. Par exemple, la valeur de κ_0/T pour Nd-LSCO p = 0.25 est comparable à celle de Nd-LSCO p = 0.22 et est ainsi 6 fois plus faible que la valeur à p = 0.24. Celle de Nd-LSCO p = 0.21 est également légèrement plus faible que celle de p = 0.20.

Nous allons étudier comment exploiter la variation de κ_0/T en fonction du champ magnétique dans l'état supraconducteur en développant son lien avec la quantité de désordre dans les échantillons.

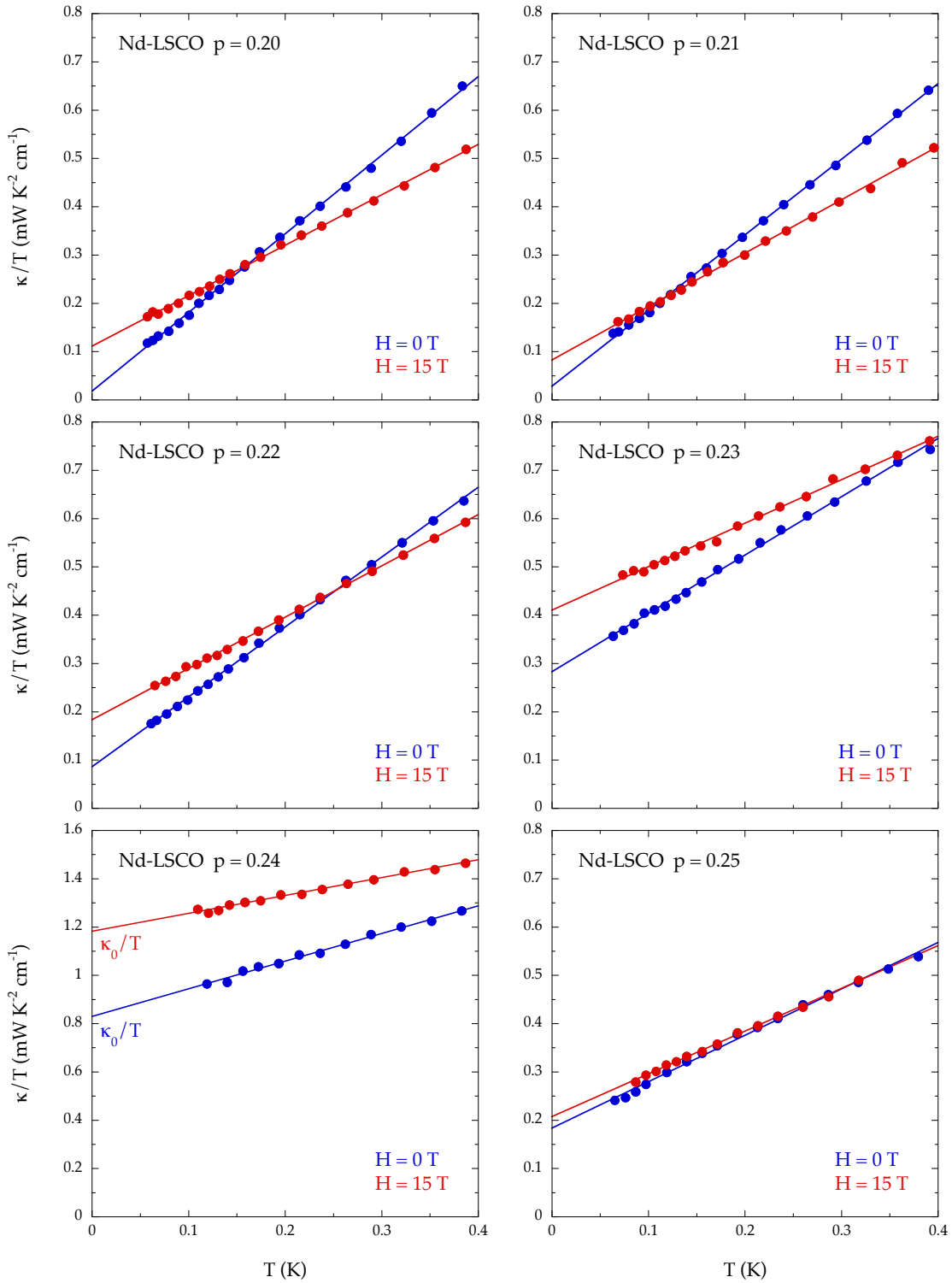


FIGURE 6.1 – **Courbes brutes de transport thermique pour les échantillons de Nd-LSCO à champ nul et à H = 15T.** Toutes les courbes présentent une dépendance affine de κ/T en fonction de T. Cette dépendance est attendue pour un métal à forte densité électronique. Grâce à une extrapolation affine, on obtient l'ordonnée à l'origine κ_0/T qui est la contribution électronique en transport thermique. La différence entre les courbes à champ nul et celles à 15T provient de l'effet de la supraconductivité.

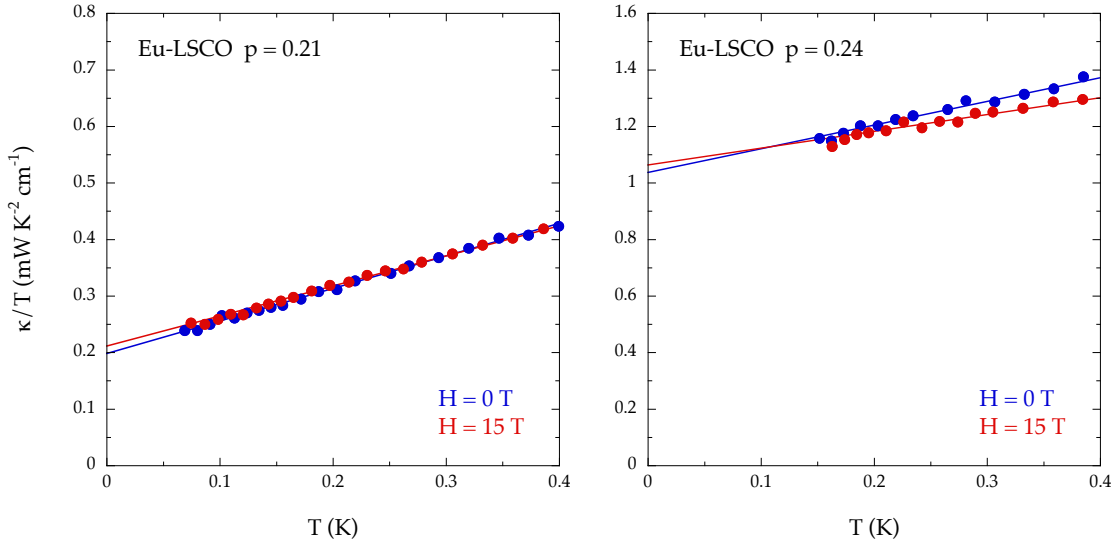


FIGURE 6.2 – **Courbes brutes de transport thermique pour les échantillons de Eu-LSCO à champ nul et à H = 15T.** Comme pour Nd-LSCO, les deux échantillons présentent une dépendance affine de κ/T en fonction de T. La valeur de κ_0/T à 15T pour p = 0.24 et p = 0.21 semble respectivement correspondre à celle de Nd-LSCO p = 0.24 et p = 0.22. On observe également une même variation en dopage de κ_0/T entre le couple Eu-LSCO p = 0.21 et p = 0.24 et le couple Nd-LSCO p = 0.22 et p = 0.24.

6.1.2 Effet de la supraconductivité et des défauts

Les courbes précédentes de κ/T dépendent du champ magnétique, avec notamment l'ordonnée à l'origine κ_0/T et la pente B reliées respectivement aux contributions électronique et phononique. Cette variation sous champ magnétique est une conséquence de la présence de l'état supraconducteur dans les échantillons. Concernant la partie électronique κ_0/T, cette dépendance en champ magnétique dépend de la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur (cf section 5.3.4). Pour les cuprates (supraconducteur *d-wave*) en limite sale $\hbar\Gamma \sim k_B T_c$ (Γ le taux de diffusion), du fait de la présence de nœuds dans le *gap*, κ_0/T dépend fortement de la densité de défauts dans l'échantillon. Cet effet a pour origine le mécanisme de *pair breaking* des paires de Cooper par les défauts. En limite propre $\hbar\Gamma \ll k_B T_c$, κ_0/T est indépendante du taux de diffusion Γ et dépend seulement des vitesses de Fermi v_F et des quasi-particules nodales v_Δ (cf section 5.3.4) [98] [99].

La variation de κ_0/T renormalisée par la valeur de l'état normal κ_N/T pour l'échantillon Nd-LSCO p = 0.23 est montrée dans la figure 6.3 a). Pour les autres échantillons, les courbes κ_0/κ_N en fonction du champ se situent en annexe aux figures A.5 et A.6. Au dessus d'un certain champ, ici 5T, la conductivité thermique électronique devient indépendante du champ magnétique et sature à κ_N/T. À zéro tesla, au sein de la phase supraconductrice, on a : $\kappa_0/T = 0.7\,\kappa_N/T$ qui est une fraction non négligeable de κ_N/T. Les autres échantillons Nd-LSCO et Eu-LSCO présentent aussi une valeur de $\kappa_0/\kappa_N \sim 1$. Dans cette limite, le rapport :

$$\frac{\kappa_0}{\kappa_N} \sim \frac{\Gamma}{\Gamma_c} \sim \frac{\hbar\Gamma}{\Delta_0},$$

avec Δ_0 l'amplitude du *gap* supraconducteur et Γ_c le taux de diffusion critique [109]. Cela signifie que nos échantillons sont en limite sale. Pour Nd-LSCO p = 0.23, avec un rapport $\kappa_0/\kappa_N = 0.7$ et $T_c = 15K = \Delta_0/2.14\,k_B$ (relation de BCS pour un supracondcuteur *d-wave*),

on obtient typiquement $\hbar\Gamma \simeq 2meV$. La variation exacte de κ_0/κ_N en fonction de Γ/Γ_c est détaillée dans ce papier théorique [84].

La dépendance de κ_0/κ_N en fonction du champ magnétique va aussi dépendre de la limite propre ou sale des échantillons. Des mesures de κ_0/κ_N pour le pnicture KFe_2As_2 aux deux limites de défauts (limites propre en rouge et sale en bleu) se trouvent à la figure 6.3 b). En limite propre, $\kappa_0/\kappa_N \ll 1$ ne dépend pas du taux de diffusion Γ. Dans cette limite, le libre parcours moyen l_e est dominé par les collisions quasi-particule nodale/vortex, ce qui donne une courbe convexe car l_e dépend du nombre de vortex et ainsi de H (cf section 5.3.4). En limite sale, l_e est dominé par les collisions quasi-particule nodale/défaut. Comme le nombre de défauts reste inchangé quelque soit le champ magnétique, l_e est indépendant du champ magnétique. Ainsi, dans cette limite, κ_0/T va dépendre comme C_{el}/T en fonction du champ magnétique : en $\sqrt{H}$ par effet Volovik [96] (cf section 5.3.4). À champ nul, quand $\Gamma \to \Gamma_c$ (Γ_c taux de diffusion critique), $\kappa_0/T \to \kappa_N/T$. En limite sale, pour ce pnicture : $\kappa_0/T = 0.30\,\kappa_N/T$.

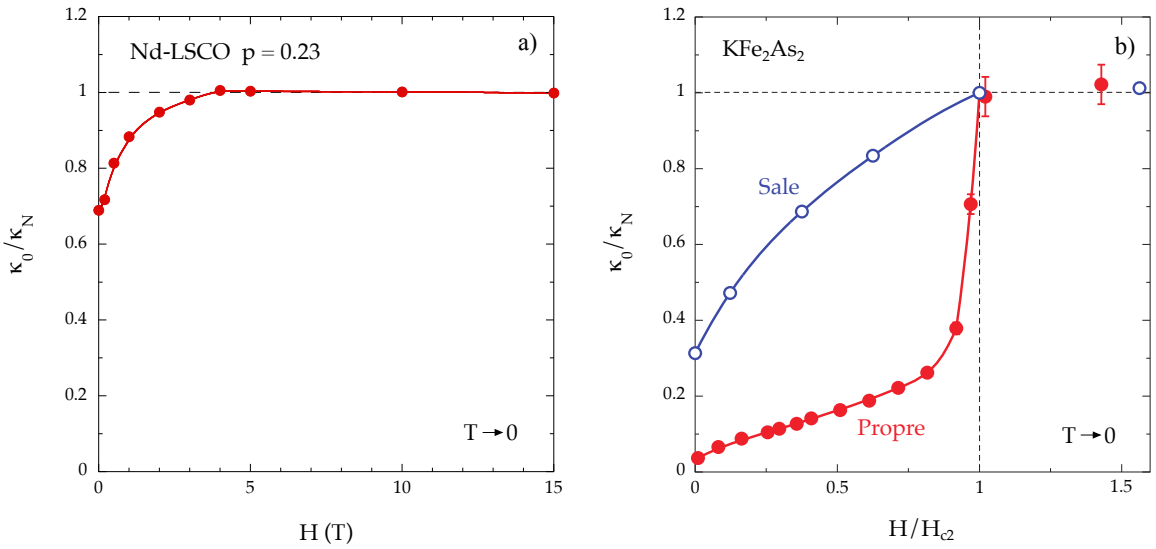


FIGURE 6.3 – **Variation de κ_0/T en fonction du champ magnétique : a) pour Nd-LSCO p = 0.23 - b) pour le pnicture KFe_2As_2 [40] [98] [101].** Le pnicture KFe_2As_2 comme les cuprates possède un *gap d-wave*. Pour un *gap* avec des nœuds, les défauts dans le matériau ont une incidence sur l'allure de κ_0/T. Les données de conductivité thermique sur Nd-LSCO p = 0.23 correspondent à une limite sale pour l'état supraconducteur (idem pour les autres échantillons de l'étude : voir en annexe figures A.5 et A.6). Le rapport κ_0/κ_N à zéro champ quantifie l'importance des défauts sur l'état supraconducteur. Pour tous nos échantillons Nd-LSCO et Eu-LSCO, le nombre de défauts (ou taux de diffusion Γ) est similaire.

Quand on compare la courbe de κ_0/T sur Nd-LSCO p = 0.23 (en annexe figures A.5 et A.6 pour les autres échantillons) avec celles typiques d'un supraconducteur *d-wave* comme KFe_2As_2, on remarque que nos échantillons sont en limite sale. Dans ce régime, le rapport κ_0/κ_N à H = 0T est directement relié au rapport Γ/Γ_c. Le taux de diffusion critique Γ_c est le taux de diffusion qui conduit à une destruction complète de la supraconductivité par les défauts. Ce paramètre dépend notamment de l'amplitude du *gap* supraconducteur Δ_0 ou encore de la température critique T_c. En effet, à même taux de diffusion Γ, les défauts n'auront pas le même impact sur la supraconductivité selon la T_c. Cependant, d'après les valeurs de T_c pour chacun des échantillons de Nd-LSCO et Eu-LSCO (voir variation en dopage de T_c en annexe figure A.1), on remarque que la T_c ne varie pas beaucoup autour de p* et est comprise entre 10 et 20K. Quelques exceptions pour les échantillons Nd-LSCO p = 0.12 (données brutes en annexe

figure A.4) et p = 0.25 où la T_c n'est que de 5K. De plus, le rapport κ_0/κ_N pour chacun des échantillons est sensiblement constant (variant entre 0.40 et 0.70). Quelques exceptions pour Nd-LSCO p = 0.20 et 0.25 qui ont respectivement des rapports de 0.16 et 0.89, et les Eu-LSCO p = 0.21 et p = 0.24 avec 0.90 et 0.96.

Ainsi, en étudiant le rapport κ_0/κ_N, les échantillons semblent avoir sensiblement le même taux de diffusion Γ (voir courbes A.5 et A.6 en annexe). Cette indication est importante pour pouvoir valider la dépendance de κ_0/T en fonction du dopage et exclure l'effet des défauts. Cependant, la relation exacte entre Γ et κ_0/κ_N n'est pas triviale. Il faut notamment savoir comment relier exactement T_c et Δ_0 dans les cuprates (n'obéissant pas à BCS). En plus, cette relation pourrait dépendre du dopage. Pour s'affranchir complètement des effets de désordre dans κ_0, nous allons faire une comparaison de nos données de κ/T avec les mesures de résistivité $\rho(T)$ effectuées sous champ magnétique intense (H = 33T) par l'équipe de Sherbrooke [5].

6.2 La loi de Wiedemann-Franz

6.2.1 Comparaison avec la résistivité

Des mesures en ^{4}He de résistivité électrique sous champ magnétique intense (H = 33T) ont été obtenues avant mon étude de transport thermique sur les échantillons Nd-LSCO et Eu-LSCO (voir en annexe courbes A.7 et A.8) [5]. Sous certaines conditions (cf section 5.3.3), la conductivité thermique électronique κ_0/T est directement reliée à la conductivité électrique σ par : $\kappa_0/T = L_0\,\sigma$, avec L_0 le nombre universel de Lorenz (cf section 5.3.3), ou encore à la résistivité électrique ρ par $\kappa_0/T = L_0/\rho$. Dans nos données, l'augmentation de κ_0/T en fonction du dopage devrait donc être reliée à une augmentation de σ ou une diminution de ρ.

Une comparaison de ρ avec κ/T est faite à la figure 6.4 pour Nd-LSCO p = 0.22 (en rouge) et 0.24 (en bleu), et pour Eu-LSCO p = 0.21 (en rouge) et 0.24 (en bleu) à la figure 6.5. Pour κ/T, nous utilisons à la fois les courbes dans l'état supraconducteur à H = 0T et celles dans l'état normal à H = 15T. Les courbes de résistivité $\rho(T)$ sont obtenues en combinant des mesures à champ nul pour $T > T_c$ (à champ nul) et des mesures sous H = 33T pour $T < T_c$. Pour les mesures à H = 33T, nous corrigeons la magnétorésistance des courbes brutes en utilisant la dépendance sous champ de ρ dans l'état normal. Nous prenons enfin la valeur extrapolée à champ nul pour pouvoir recouvrir avec la partie $T > T_c$ à champ nul et comparer avec les données de κ/T réalisées à bas champ.

À p*, la résistivité des échantillons est parfaitement linéaire jusqu'à $T \to 0$ (Nd-LSCO p = 0.24). Pour p < p*, une remontée de la résistivité apparaît en dessous de T* (Nd-LSCO p = 0.22 et Eu-LSCO p = 0.21 et 0.24). Pour Nd-LSCO p = 0.24, on extrapole linéairement la courbe jusqu'à T = 0K afin d'extraire la résistivité à température nulle notée $\rho(0)$. Pour les autres échantillons présentant une remontée dans la résistivité, on extrapole la remontée jusqu'à T = 0K, afin d'obtenir les points $\rho(0)$ respectifs. La remontée en résistivité remet en question la nature métallique de la phase pseudogap (phase pseudogap = phase isolante ?), cf section 5.2.1 [58] [31]. Pour les courbes $p < p^\star$, l'extrapolation linéaire en pointillés est la courbe de résistivité que l'on aurait pour un échantillon donné sans reconstruction de la surface de Fermi par la phase pseudogap. La valeur à température nulle de cette courbe en pointillés appelée ρ_0 donne une information sur la densité de défauts dans l'échantillon (ρ_0 serait nul dans un échantillon idéal sans défaut). Le rapport $\rho_0/\rho(0)$ donne directement une information sur le pourcentage d'électrons restant après reconstruction par la phase pseudogap. Si la phase

pseudogap était un isolant, alors on aurait $\rho_0/\rho(0) = 0$.

Notons cependant que cette extrapolation linéaire n'est parfaitement vraie que proche de p* où $\rho(T)$ est linéaire : zone de métal étrange (voir figure 3.8). Lorsque l'on s'éloigne de p* (e.g. la courbe $\rho(T)$ de Nd-LSCO p = 0.25 en annexe courbe A.8), $\rho(T)$ s'écarte d'une dépendance linéaire. Néanmoins, pour les dopages p < p*, il est impossible de savoir quelle serait la dépendance de $\rho(T)$ en l'absence de la remontée due à la phase pseudogap. C'est pour cette raison que l'on applique une extrapolation linéaire et que l'on obtient ρ_0 avec des barres d'erreur que l'on estime de l'ordre de 10%, jusqu'à 20% pour Nd-LSCO p = 0.12 et 0.15. Cela va également affecter la valeur de T* que l'on arrête d'extraire pour p < 0.12 dans les composés Nd-LSCO et Eu-LSCO.

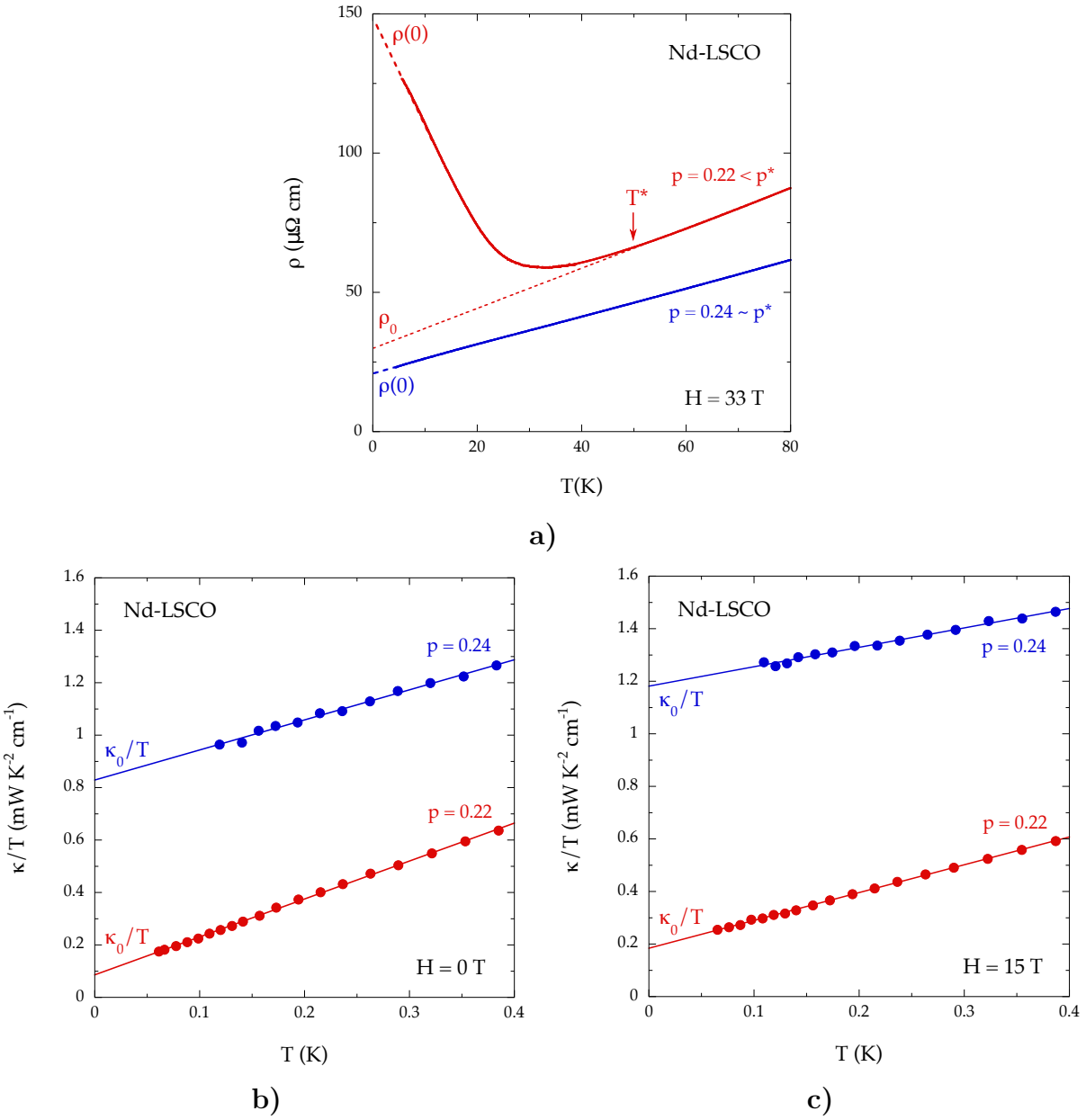


FIGURE 6.4 – **Comparaison entre la résistivité et le transport thermique pour les échantillons Nd-LSCO p = 0.22 et 0.24 [5].** La chute de κ_0/T observée en transport thermique entre p = 0.24 et p = 0.22 est cohérente avec la remontée en résistivité dans p = 0.22 et la variation de $\rho(0)$ entre p = 0.22 et 0.24. La remontée en résistivité comme la chute de κ_0/T en dessous de p* et T* est associée à une perte de porteurs lorsque l'on entre dans la phase pseudogap.

Pour Nd-LSCO, on observe une chute d'un facteur 6 de κ_0/T entre p = 0.24 et p = 0.22 à H = 15T, et d'un facteur 8 pour les même dopages à H = 0T (voir figure 6.4). En résistivité, pour p = 0.22, $\rho(0)$ est 6 fois plus grand qu'à p = 0.24. Les mêmes variations sont observées dans Eu-LSCO quand on compare les deux dopages p = 0.21 et 0.24 (cf figure 6.5). La chute de κ_0/T est ainsi directement reliée à la remontée en résistivité. Ces deux observations sont donc associées à une perte de porteurs en dessous de p* [5]. De plus, le fait de voir cette chute de κ_0/T à champ nul confirme donc la présence de cette perte de porteurs en fonction du dopage au sein même de l'ordre supraconducteur.

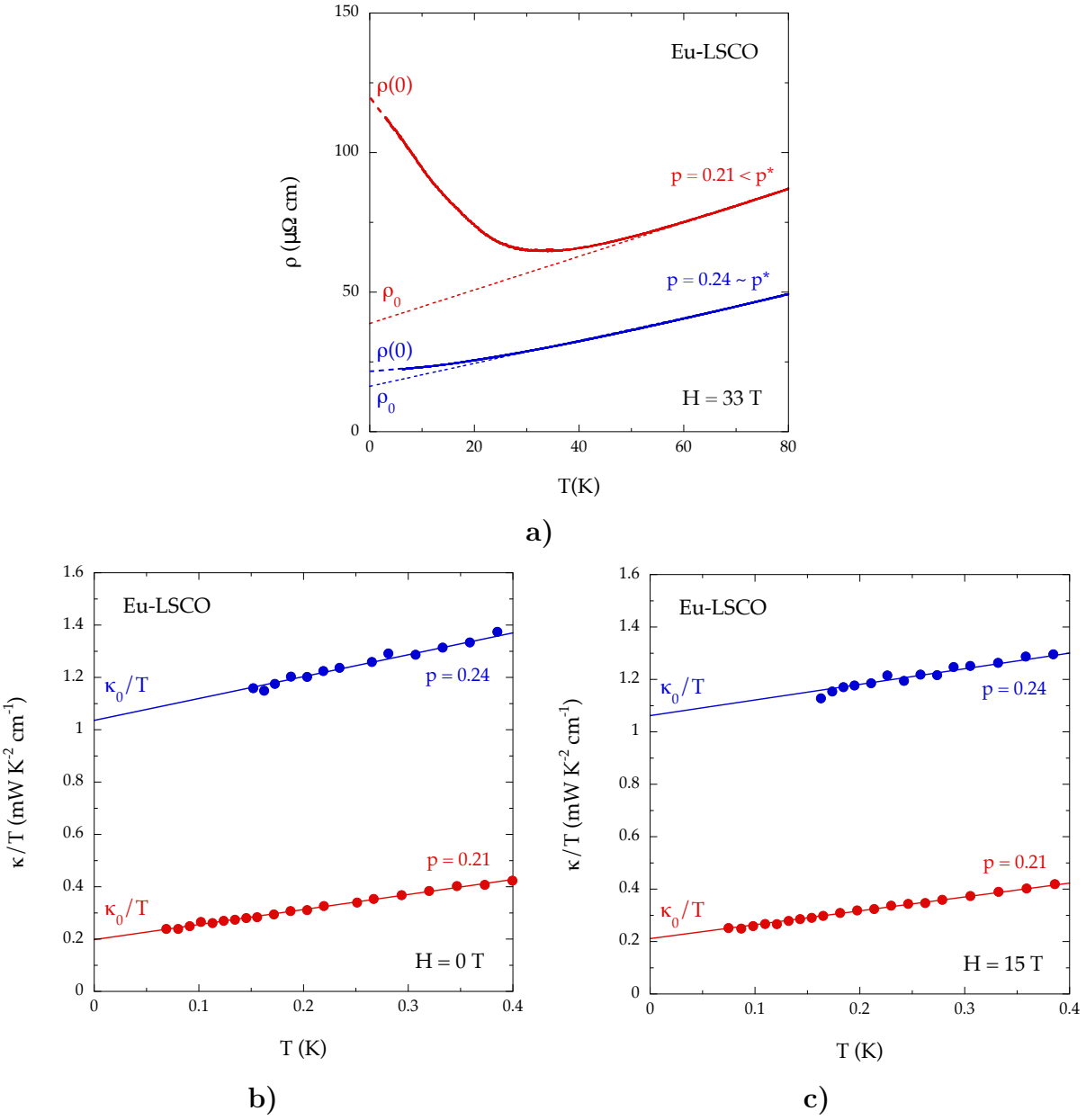


FIGURE 6.5 – **Comparaison entre la résistivité et le transport thermique pour les échantillons Eu-LSCO p = 0.21 et 0.24.** Comme pour Nd-LSCO p = 0.22 et 0.24, les mesures de résistivité et de transport thermique sont cohérentes entre elles : chute de κ_0/T reliée à la remontée en résistivité et à la perte de porteurs en dessous de p* et T*.

6.2.2 Vérification de la loi de Wiedemann-Franz

En connaissant κ_0/T et $\rho(0)$ dans l'état normal pour chacun des échantillons, nous pouvons comparer ces deux grandeurs en utilisant la loi de Wiedemann-Franz (WF). En effet, il est possible de calculer un κ_0/T provenant de $\rho(0)$ en utilisant la loi de WF : $\kappa_0/T = L_0/\rho(0)$. Le fait de prendre la valeur de κ_0/T permet d'avoir la contribution purement électronique du transport thermique (pas de contribution phononique).

Pour comparer cette valeur obtenue par la loi de WF avec les points de κ_0/T, on trace à la figure 6.6 a) κ_0/T (en rouge) et $L_0/\rho(0)$ (en vert) en fonction du dopage pour tous les échantillons mesurés. Le rapport $(\kappa_0/T)/(L_0/\rho(0))$ en fonction du dopage est montré à la figure 6.6 b). Les ronds pleins pour les dopages Nd-LSCO p = 0.12 et 0.15 proviennent d'anciennes mesures dans le groupe de Sherbrooke (données brutes en annexe figure A.4). La loi de Wiedemann-Franz est vérifiée quelque soit le dopage (entre p = 0.12 et 0.25), autant dans la phase métallique que pseudogap. Cette vérification de la loi de WF valide le caractère métallique de la phase pseudogap malgré les remontées observées en $\rho(T)$. La transition à p* et T* est donc une transition entre un "bon" métal et un "mauvais" métal : perte de porteurs dans la phase pseudogap. Lorsque la loi de WF est vérifiée, cela implique également qu'aucun processus de diffusion inélastique n'est présent. En effet, les phénomènes de diffusion inélastique font en sorte que le libre parcours moyen électrique est différent de celui thermique (cf section 5.3.3).

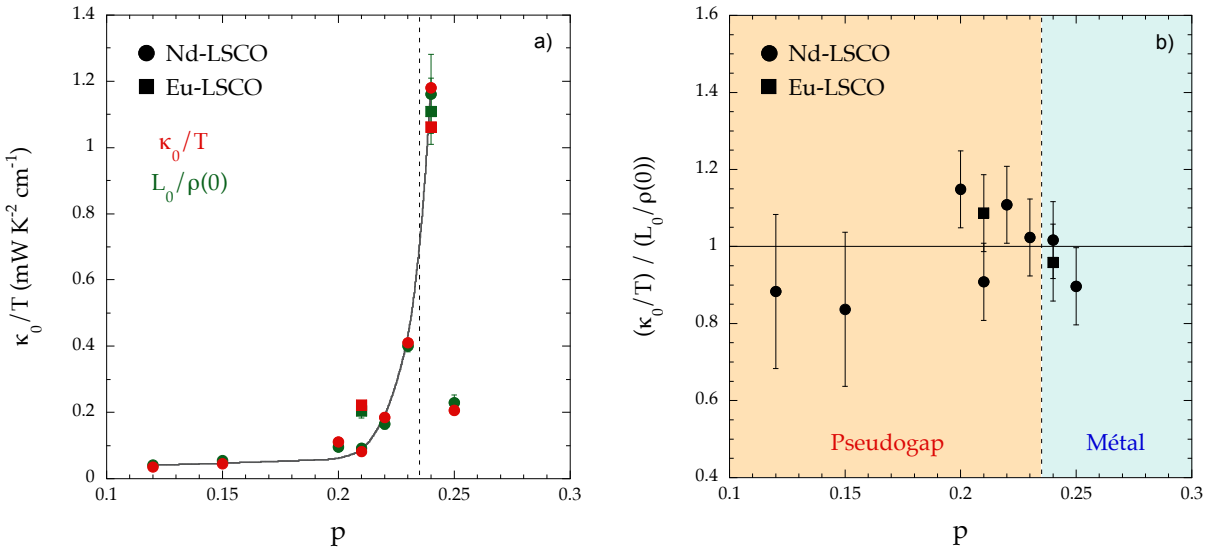


FIGURE 6.6 – **Vérification de la loi de Wiedemann-Franz dans les échantillons Nd-LSCO et Eu-LSCO.** Les données de κ_0/T et de $L_0/\rho(0)$ ainsi que leur rapport sont tracées pour chaque échantillon en fonction du dopage. Pour tous les dopages, la loi de Wiedemann-Franz est vérifiée même au sein de la phase pseudogap. Ceci confirme la nature métallique du pseudogap et l'absence de collision inélastique à T = 0K dans cette phase.

En utilisant les valeurs extrapolées ρ_0 et le fait que la loi de WF soit vérifiée pour tous les dopages, nous allons voir comment extraire la densité de porteurs des données de κ_0/T.

6.3 Chute de la densité de porteurs en transport thermique

À p*, une chute de la densité de porteurs est visible dans les données d'effet Hall et de résistivité dans plusieurs cuprates [4] [5] [6]. En résistivité, la densité de porteurs est extraite à partir des coefficients $\rho(0)$ et ρ_0 (cf section 6.2.1). ρ_0 représente la valeur de la résistivité à température nulle sans reconstruction de la phase pseudogap. Cette valeur permet de quantifier le nombre de défauts présents dans l'échantillon (et ainsi Γ). Pour le cas d'une dispersion électronique à une bande, la résistivité s'exprime comme :

$$\rho = \frac{m^\star}{ne^2\tau} = \frac{1}{ne\mu},$$

avec m* la masse effective, n la densité de porteurs, τ le temps moyen entre chaque collision ($1/\tau = \Gamma$) et $\mu = e\tau/m^\star$ la mobilité. L'extraction de $\rho(0)$ et ρ_0 se fait à $T \to 0$ où le temps moyen entre chaque collision τ est dominé par les collisions électron/défaut. Entre ces deux quantités, τ reste donc inchangé. De plus, on suppose que la masse effective m* ne change pas lors de la transition à T*. Cela implique que la mobilité μ est constante. Ainsi, seule la densité de porteurs n gouverne la remontée en résistivité à T*. Par la suite, grâce aux mesures de chaleur spécifique, nous verrons que m* n'est pas constante en fonction du dopage, mais que la chute de la densité de porteurs n est plus importante que la variation de m* (variation de 6 pour n et de 1.5 pour m* entre Nd-LSCO p = 0.24 et p = 0.22). Le rapport $\rho_0/\rho(0)$ représente donc la fraction de porteurs restants en présence de la phase pseudogap. Dans la phase métallique à p > p* comme Nd-LSCO p = 0.24 et p = 0.25, $\rho_0/\rho(0) = 1$. Pour Nd-LSCO p = 0.25, la courbe $\rho(T)$ n'est plus parfaitement linéaire car on commence à s'éloigner de la zone de métal étrange (voir annexe courbe A.8 et courbe 3.8).

Le composé parent à dopage nul a un trou par plan CuO_2. Lorsque l'on dope en trous, on ajoute p trous en plus. En densité de porteurs renormalisée par plan, il y a ainsi 1+p trous à un dopage p dans la phase métallique. Pour construire la densité de porteurs avec la résistivité, notée n_ρ, on utilise à la fois le rapport $\rho_0/\rho(0)$ qui quantifie la fraction de porteurs restants, et le fait que n_ρ doit être égal à 1+p dans la phase métallique :

$$n_\rho = (1+p)\frac{\rho_0}{\rho(0)}.$$

De la même manière, nous pouvons construire la densité de porteurs par plan en conductivité thermique, notée n_κ. Cependant, la valeur de la conductivité thermique extrapolée à T = 0K sans reconstruction de la phase pseudogap n'est pas accessible du fait que la conductivité thermique est mesurée à très basses températures (mesures en cryostat à dilution). Néanmoins, étant donné que la loi de WF est vérifiée à tous les dopages, on peut utiliser ρ_0 provenant des mesures de résistivité en le convertissant en unité de transport thermique comme référence des défauts. On définit ainsi n_κ comme :

$$n_\kappa = (1+p)\frac{\kappa_0/T}{L_0/\rho_0}.$$

Contrairement à n_ρ, n_κ peut être déterminée au sein même de l'état supraconducteur à H = 0T.

La comparaison de n_ρ (en bleu) et de n_κ (en rouge) dans l'état normal et la comparaison de n_κ dans l'état supraconducteur à H = 0T (en bleu) et normal à H = 15T (en rouge) sont

respectivement montrées aux figures 6.7 a) et b). Comme pour n_ρ, n_κ chute de 1+p à p porteurs en entrant dans la phase pseudogap à p*. Le fait que les points se superposent entre n_ρ et n_κ provient de la vérification de la loi de WF. Lorsque que l'on compare avec ce qu'il se passe dans la phase supraconductrice à H = 0T (figure 6.7 b), il y a également une chute de n_κ à p*. Sa valeur est plus faible que dans l'état normal car il y a une fraction des électrons qui sont appariés en paires de Cooper (ne contribuent pas en transport thermique). La différence entre l'état normal et supraconducteur est liée à la fraction de paires de Cooper détruites par mécanisme de *pair breaking* à H = 0T. Dans l'état supraconducteur, n_κ dépend donc de la concentration de défauts dans les échantillons. Pour H = 0T, ceci explique pourquoi certains points semblent ne pas suivre la courbe de base. Cependant, on remarque clairement que p* est présent au sein même de la phase supraconductrice.

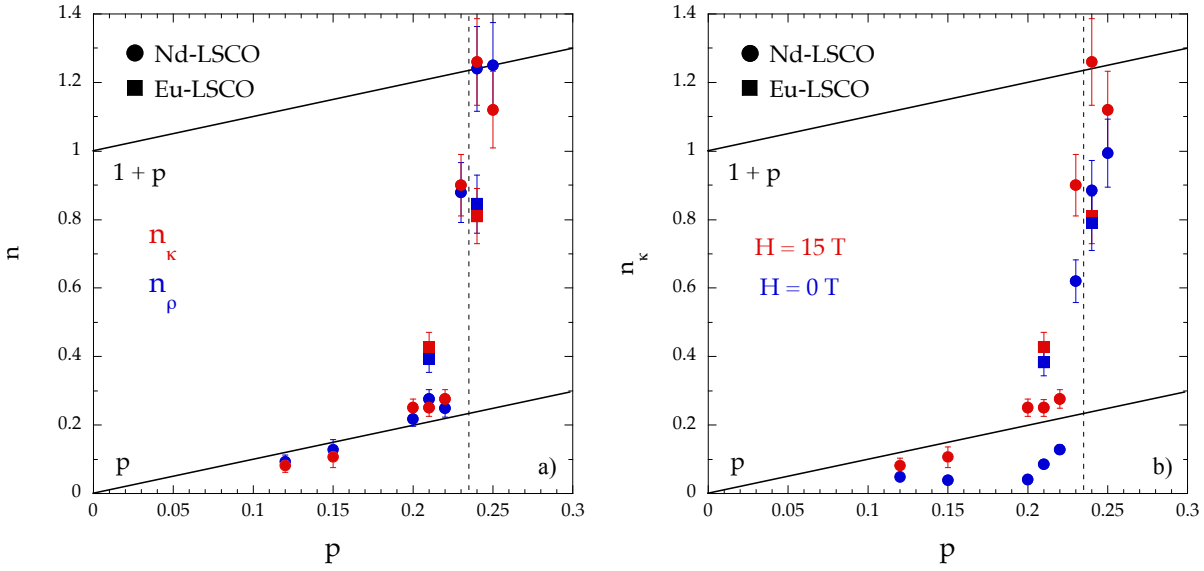


FIGURE 6.7 – **Comparaison entre : a) la densité de porteurs sondée en résistivité [5] et en transport thermique et b) la densité de porteurs en transport thermique à H = 0T et H = 15T.** Comme en résistivité, la densité de porteurs sondée par le transport thermique, n_κ, chute en entrant dans la phase pseudogap à p* : passant de 1+p à p porteurs. La densité de porteurs n_κ est accessible au sein même de la phase supraconductrice à zéro champ. Une chute de n_κ similaire est visible à p*, preuve que ce point est présent au sein même de la phase supraconductrice.

En annexe sont représentées toutes les courbes de résistivité et de transport thermique qui ont servi à cette étude ainsi que toutes les grandeurs extraites sous forme d'un tableau (voir annexe courbes A.4, A.5, A.6, A.7 et A.8 et tableau A.2). Nous verrons plus tard comment interpréter les résultats obtenus en transport thermique via une discussion et un bilan détaillé sur cette étude. Nous allons maintenant nous concentrer sur les mesures de chaleur spécifique réalisées sur les mêmes composés Nd-LSCO et Eu-LSCO.

Chapitre 7

Étude de la chaleur spécifique sur Nd-LSCO et Eu-LSCO

En utilisant la technique de chaleur spécifique AC développée au cours de ma thèse, j'ai mesuré la chaleur spécifique dans les cuprates Nd-LSCO et Eu-LSCO afin de rechercher une signature thermodynamique localisée à p = p*. Le but de cette étude a été d'extraire la chaleur spécifique électronique de l'état normal C_{el}/T sur des échantillons à différents dopages p au travers du point critique du pseudogap p* (p* = 0.23/0.24 dans Nd-LSCO et Eu-LSCO). Nous avons mesuré la chaleur spécifique sur des mono-cristaux de Nd-LSCO à p = 0.12, 0.15, 0.20, 0.22, 0.23, 0.24 et 0.25 et de Eu-LSCO à p = 0.08, 0.11, 0.16, 0.21 et 0.24, et sur des poudres de Nd-LSCO à p = 0.12, 0.27, 0.36 et 0.40. Pour des raisons de clarté, toutes les données ne sont pas présentées dans le corps de la thèse (e.g. : mesures sur les poudres) mais sont présentées en annexe aux courbes A.10 et A.11.

7.1 Anomalies supraconductrice et de Schottky

Des anomalies supraconductrices et/ou de Schottky sont visibles dans les courbes brutes de chaleur spécifique sur les composés Nd-LSCO et Eu-LSCO. Nous allons voir comment supprimer ou déplacer ces contributions pour pouvoir accéder à la chaleur spécifique électronique C_{el}/T de l'état normal.

7.1.1 Anomalie supraconductrice

Une anomalie supraconductrice à T_c est attendue dans les courbes de chaleur spécifique des composés Nd-LSCO et Eu-LSCO pour les dopages autour de p*. Au préalable, j'ai réalisées des mesures d'aimantation à champ nul dans le but de caractériser la T_c et l'homogénéité de dopage des échantillons (cf annexe courbes A.2 et A.3). D'après ces mesures, la T_c maximale est prévue autour de 15K (cf annexe courbe A.1 et tableau A.2).

Les courbes brutes de chaleur spécifique de Eu-LSCO aux dopages p = 0.21 et p = 0.24 en fonction de T sont montrées à la figure 7.1 a) et b). Ces échantillons ont été à la fois mesurés en champ nul (en rouge) et à un champ suffisamment grand pour détruire l'état supraconducteur (en bleu). La mesure en champ nul contient l'anomalie supraconductrice dans C_{el}/T. Lorsque

l'on applique un champ magnétique suffisamment fort pour détruire la supraconductivité ($H > H_{c2}$), C_{el}/T ne varie plus et est égale à la valeur de l'état normal.

Étant donné que la chaleur spécifique phononique est indépendante du champ magnétique, en faisant la soustraction

$$\frac{\Delta C}{T}(T) = \frac{C}{T}(T, H = 0) - \frac{C}{T}(T, H \geq H_{c2}),$$

on isole l'anomalie associée à la supraconductivité dans C_{el}/T (courbe rouge en insert). Les mesures d'aimantation pour ces deux dopages (p = 0.21 et 0.24) sont tracées en noir en insert. Dans l'état normal, l'aimantation est faible (paramagnétisme de Pauli). En dessous de $T = T_c$ et pour $H \to 0$, l'aimantation chute et sature à une valeur négative causée par le diamagnétisme parfait de l'état supraconducteur. On remarque que la chaleur spécifique et l'aimantation sont en accord en ce qui concerne la valeur de T_c. Dans le cas idéal champ moyen, on devrait obtenir un saut de chaleur spécifique à T_c (cf section 4.1.4) et une marche dans l'aimantation. L'étalement en température de la transition en chaleur spécifique et aimantation provient probablement d'une inhomogénéité de dopage au sein de l'échantillon. Dans les courbes de saut de chaleur spécifique en insert, il y a deux zones coloriées (en rouge et bleu). Les aires de ces deux zones sont égale pour Eu-LSCO p = 0.21 et p = 0.24. Ces anomalies supraconductrices obéissent ainsi à la conservation d'entropie comme attendue pour une transition de phase du deuxième ordre (cf section 4.1.4).

En comparant l'amplitude du saut de chaleur spécifique à la valeur de γ dans l'état normal, la partie supraconductrice ne correspond qu'à 30% de C_{el}/T totale pour Eu-LSCO p = 0.21 et 0.24. Dans l'état supraconducteur à champ nul, ceci signifie que le coefficient de Sommerfeld γ est égal à 70% de la valeur de l'état normal, noté γ_N. Dans les mesures de transport thermique, nous avons remarqué la même chose concernant la partie électronique du transport thermique κ_0/T (cf section 6.1.2). Ceci confirme qu'il y a une fraction non négligeable d'électrons non-appariés due au mécanisme de *pair breaking* engendré par les défauts présents dans les échantillons.

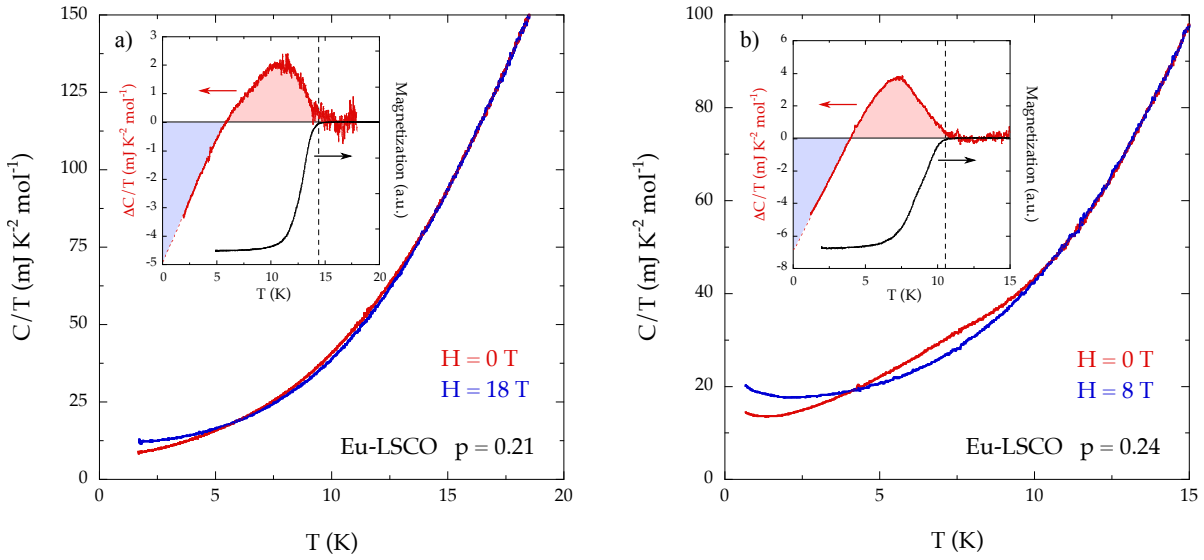


FIGURE 7.1 – **Anomalie supraconductrice dans la chaleur spécifique de Eu-LSCO p = 0.21 et p = 0.24.** Une anomalie correspondant à la transition dans l'état supraconducteur à T_c est visible dans les courbes de chaleur spécifique. Lorsque l'on soustrait la courbe à champ nul contenant la signature de la supraconductivité avec celle sous champ qui contient la contribution de l'état normal, on obtient le saut de chaleur spécifique en insert. La position et la largeur du saut sont en accord avec les mesures d'aimantation sur les mêmes échantillons.

Pour les composés Nd-LSCO, nous n'avons pas réussi à extraire d'anomalie supraconductrice à T_c. Cependant, les mesures d'aimantation et de résistivité confirment l'existence d'une telle transition dans les Nd-LSCO (cf annexe courbe A.3). Il y a trois raisons pour lesquelles nous n'arrivons pas à distinguer cette anomalie. Comme nous le verrons par la suite, il y a la présence d'une anomalie de Schottky due au magnétisme de l'élément Nd qui représente 10 à 100 fois la valeur de la chaleur spécifique électronique et phononique. De plus, cette anomalie de Schottky se déplace sous champ magnétique, rendant l'extraction du saut à T_c impossible par soustraction :

$$C/T(T, H = 0) - C/T(T, H \geq H_{c2}).$$

Enfin, comme dans le cas des Eu-LSCO, les Nd-LSCO sont en limite sales (voir section 6.1.2), rendant le saut à T_c faible.

7.1.2 Anomalies de Schottky

Des anomalies de Schottky sont également présentes dans les courbes brutes des échantillons Nd-LSCO et Eu-LSCO. Les contributions de Schottky s'ajoutent à la chaleur spécifique électronique et phononique. Elles proviennent de l'existence de systèmes à niveaux d'énergie discrets au sein du matériau. Les levées de dégénérescences peuvent avoir plusieurs origines : *splitting* Zeeman, hyperfin, champ cristallin, etc. Dans le cas à deux niveaux, les anomalies de Schottky en C sont caractérisées par un maximum localisé à $T \sim \Delta/k_B$ (où Δ est l'écart entre les niveaux d'énergie), et ont comme comportement limite une loi exponentielle $\exp(-\Delta/k_B T)$ pour $T < \Delta/k_B$ et pour $T > \Delta/k_B$ une loi en $1/T^2$ (voir section 4.1.3).

Les courbes de chaleur spécifique obtenues en cryostat ^{3}He sur les échantillons Nd-LSCO p = 0.12 (en bleu à 8T) et Eu-LSCO p = 0.11 (en rouge à 8T et orange à 0T) en fonction de T^2 sont représentées dans la figure 7.2 a). Pour un métal simple avec uniquement des contributions électronique et phononique, la chaleur spécifique $C/T = \gamma + \beta T^2$ (voir section 4.1.2). Du fait d'une contribution de Schottky supplémentaire, la courbe totale dévie de cette dépendance en température. La courbe rouge correspondant à la mesure de Eu-LSCO p = 0.11 sous 8T obéit à cette loi (en trait pointillé rouge) entre $2K^2$ et $10K^2$ mais dévie en dessous de $2K^2$ due à une contribution de Schottky en $1/T^3$, provenant probablement du *splitting* hyperfin de l'élément Cuivre ou Néodyme (moment orbital total nucléaire I et électronique J non nuls, cf section 4.1.3). Dans la courbe en orange à champ nul, on remarque deux choses : la contribution de Schottky hyperfine est plus faible, et une contribution supraconductrice est présente (la courbe orange croise la rouge). Cette anomalie de Schottky dépend ainsi du champ magnétique : l'écart entre les niveaux d'énergie Δ d'un *splitting* hyperfin varie en H^2 en fonction du champ magnétique. Le champ magnétique en augmentant Δ déplace vers les hautes températures la position de cette anomalie. Ainsi, si l'on veut extraire C_{el}/T de l'état normal jusqu'aux plus basses températures, il faut d'une part avoir un champ magnétique suffisamment grand pour détruire l'état supraconducteur mais pas trop élevé pour éviter de déplacer cette anomalie dans la gamme de température d'étude (ici en cryostat ^{3}He).

Pour l'échantillon Nd-LSCO p = 0.12 (en bleu), et de manière générale pour tous les composés Nd-LSCO, une contribution de Schottky supplémentaire localisée à plus haute température (gamme de température en cryostat ^{4}He) est présente. Il y a une augmentation importante de la chaleur spécifique au dessus de $3 - 4K^2$ dans la courbe de Nd-LSCO p = 0.12 par rapport à celle de Eu-LSCO p = 0.11 à 8T. Cette contribution de Schottky supplémentaire provient du magnétisme de l'élément Néodyme (Nd). Étant donné que le nombre de Néodymes reste fixe en fonction du dopage en trous (substitution du Lanthane par du Strontium), l'amplitude de

cette contribution reste inchangée quelque soit l'échantillon de Nd-LSCO. Dans les composés Nd-LSCO et Eu-LSCO, les éléments Nd et Eu sont présents sous leur forme ionique Nd^{3+} et Eu^{3+}, et ont respectivement comme remplissage des orbitales atomiques [Xe]4f^3 et [Xe]4f^6. En utilisant les règles de Hund, on obtient comme moment cinétique total J, $J = 9/2 \neq 0$ pour Nd^{3+} et $J = 0$ pour Eu^{3+}. Les niveaux d'un multiplet de moment cinétique J sont $2J + 1$ dégénérés. Cette dégénérescence peut être levée par l'environnement de l'atome (champ cristallin) ou le champ magnétique (*splitting* Zeeman), créant une différence d'énergie entre niveaux et ainsi une anomalie de Schottky en chaleur spécifique. L'ion Eu^{3+} avec $J = 0$ ne présente qu'un seul niveau d'énergie et ne peut pas donner d'anomalie de Schottky. Au contraire, l'ion Nd^{3+} avec 10 niveaux d'énergies dégénérés ($J = 9/2$, $2J+1 = 10$ niveaux) va donner lieu à une anomalie de Schottky lors de levée de dégénérescence entre ces niveaux. Des courbes de chaleur spécifique pour Nd-LSCO p = 0.12 en fonction de T à H = 0T, 8T et 18T sont montrées dans la figure 7.2 b). La courbe bleue à 8T est la même que celle à la figure 7.2 a). La ligne continue en noir représente la chaleur spécifique de l'échantillon sans contribution de Schottky (partie électronique + phononique). À champ nul (en vert), on distingue une importante contribution de Schottky à basses températures en $1/T^3$ (100 fois plus grande que la chaleur spécifique électronique et phononique à 2K). La levée de dégénérescence de niveaux même à champ nul provient de l'environnement des ions Nd^{3+} (champ cristallin). Lorsque l'on applique un champ magnétique, on augmente l'écart d'énergie entre les niveaux Δ et l'anomalie de Schottky se déplace vers les hautes températures (maximum pour $T \sim H$). Dans les courbes sous champ à 8T en bleu et 18T en rouge, il y a une dépendance en $\exp(\Delta/k_B T)$ car le maximum se situe à plus haute température. De cette manière, cette contribution devient négligeable en dessous de 2K à H = 8T et en dessous de 5/6K à H = 18T, ce qui permet d'accéder à la courbe de chaleur spécifique électronique et phononique en noir.

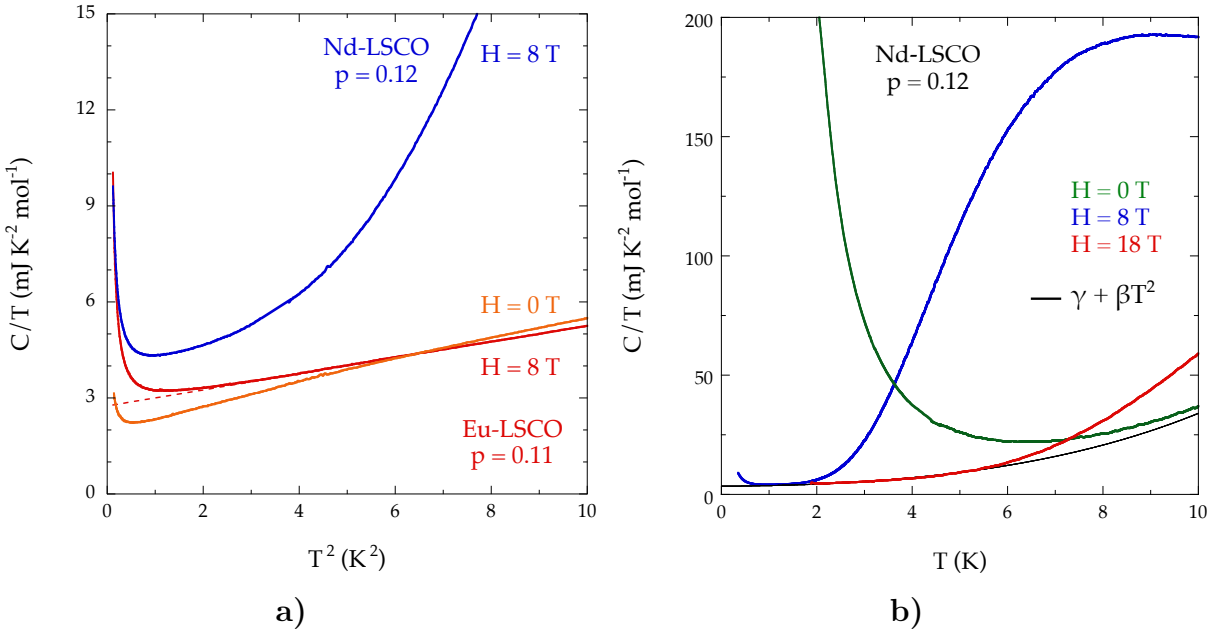


FIGURE 7.2 – **Anomalies de Schottky dans la chaleur spécifique de Eu-LSCO p = 0.11 et Nd-LSCO p = 0.12.** Des contributions de Schottky sont présentes dans les courbes de chaleur spécifique de Eu-LSCO et Nd-LSCO : une commune aux deux composés à basse température (cryostat ^{3}He) d'origine hyperfine et une autre propre à Nd-LSCO à haute température (cryostat ^{4}He) liée au magnétisme de l'élément Nd. Ces contributions se déplacent vers les hautes températures quand on augmente le champ magnétique. De cette manière, on peut isoler les parties électroniques et phononiques de la chaleur spécifique.

7.1.3 Comment s'affranchir des anomalies supraconductrice et de Schottky ?

Nous venons de voir que les courbes de chaleur spécifique des échantillons sont affectées à la fois par une contribution électronique supraconductrice et une ou des contribution(s) de Schottky. Afin de pouvoir extraire l'état normal de la partie électronique C_{el}/T, il faut ainsi détruire l'état supraconducteur via un champ magnétique et repousser les anomalies de Schottky hors des plages de température d'étude (plage de l'^{3}He entre 300mK et 2K et de l'^{4}He entre 1.5K et 20K). Expérimentalement, les contributions de Schottky sont soustraites des courbes brutes par interpolation ou en utilisant des échantillons de références afin d'accéder à la chaleur spécifique des électrons et phonons. Cependant, il faut que cette contribution reste négligeable ou du même ordre de grandeur que les parties électroniques et phononiques car l'erreur sur la valeur quantitative de la chaleur spécifique brute $\Delta C/C$ est de quelques pourcents pour notre technique (cf figure 4.25). Ainsi, si la contribution de Schottky est dominante et est 100 fois plus grande que C_{el}/T à T = 2K et H = 0T pour Nd-LSCO, après soustraction de cette anomalie on fera une erreur relative sur C_{el}/T de 100% avec notre technique. Pour les mêmes raisons, lorsque la partie phononique domine la chaleur spécifique totale, l'extraction de C_{el}/T se fait avec une erreur qui devient de plus en plus grande. Typiquement, nous nous arrêtons d'extraire C_{el}/T à partir de 10K car l'erreur relative $\Delta C_{el}/C_{el}$ devient supérieure à 10%.

Afin de s'assurer que la supraconductivité est détruite, on peut réaliser des mesures de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique et vérifier qu'au delà du champ critique la chaleur spécifique ne varie plus dans la phase normale. Des mesures de chaleur spécifique à $T = 2K$ sur les Eu-LSCO p = 0.21 (en jaune) et p = 0.24 (en rouge) en fonction du champ magnétique sont montrées à la figure 7.3 a). Les lignes pointillées sont des extrapolations de la chaleur spécifique dans une zone en champ magnétique où on n'a pas de données (problème technique avec la bobine de champ magnétique). La chaleur spécifique est une fonction croissante du champ magnétique. En effet, quand on augmente le champ dans un supraconducteur de type II, le nombre de vortex (fraction d'état normal) augmente en fonction du champ. Au dessus d'un certain champ, noté H_{c2}, C/T sature vers une valeur constante correspondant à C_{el}/T de l'état normal plus C_{ph}/T. H_{c2} est de 14/15T pour Eu-LSCO p = 0.21 et de 9-10T pour Eu-LSCO p = 0.24.

Dans le cas du composé Nd-LSCO, nous avons observé la présence d'une anomalie de Schottky à haute température due au magnétisme de l'élément Néodyme. Afin de s'assurer que cette contribution ne vienne pas dominer la chaleur spécifique dans la zone d'étude, on peut réaliser une mesure en fonction du champ magnétique. Une telle mesure à T = 2K sur un échantillon de Nd-LSCO p = 0.23 est montrée à la figure 7.3 b). Dans cette courbe, la contribution de Schottky passe par un maximum dont l'intensité est 100 fois plus grande que $C_{el}/T + C_{ph}/T$. Après ce maximum, cette contribution tend vers zéro et la chaleur spécifique totale sature vers $C_{el}/T + C_{ph}/T$. L'interpolation en ligne pointillée noire suit la loi énoncée en partie théorique pour un système à deux niveaux en fixant la température à 2K et en utilisant $\Delta(H) = A + BH$ pour la dépendance sous champ magnétique de l'écart entre niveaux Δ. Le terme A provient de la levée de dégénérescence engendrée par le champ cristallin à H = 0T et B du *splitting* Zeeman.

Dans la gamme de température du cryostat ^{4}He, il faut donc mesurer au champ magnétique le plus fort (ici à 18T) afin de supprimer toute contribution de la supraconductivité et décaler au maximum l'anomalie de Schottky vers les hautes températures.

Cependant, aux plus basses températures d'un cryostat ^{3}He, une autre anomalie de Schottky

d'origine hyperfine est présente et se déplace aussi sous champ (figure 7.2 a)). En comparant l'évolution de son amplitude entre 0 et 8T, il n'y aucun intérêt de mesurer avec un champ magnétique de 18T car l'anomalie de Schottky dominerait la chaleur spécifique totale dans les gammes de températures de l'^{3}He. Néanmoins, pour certains composés comme Eu-LSCO p = 0.21, 8T ne suffisent pas pour supprimer complètement la supraconductivité : perte de 33% de chaleur spécifique électronique entre la mesure à 8T et à 18T (voir figure 7.3 a)). Pour Eu-LSCO p = 0.24, cette perte vaut 1% et est ainsi négligeable.

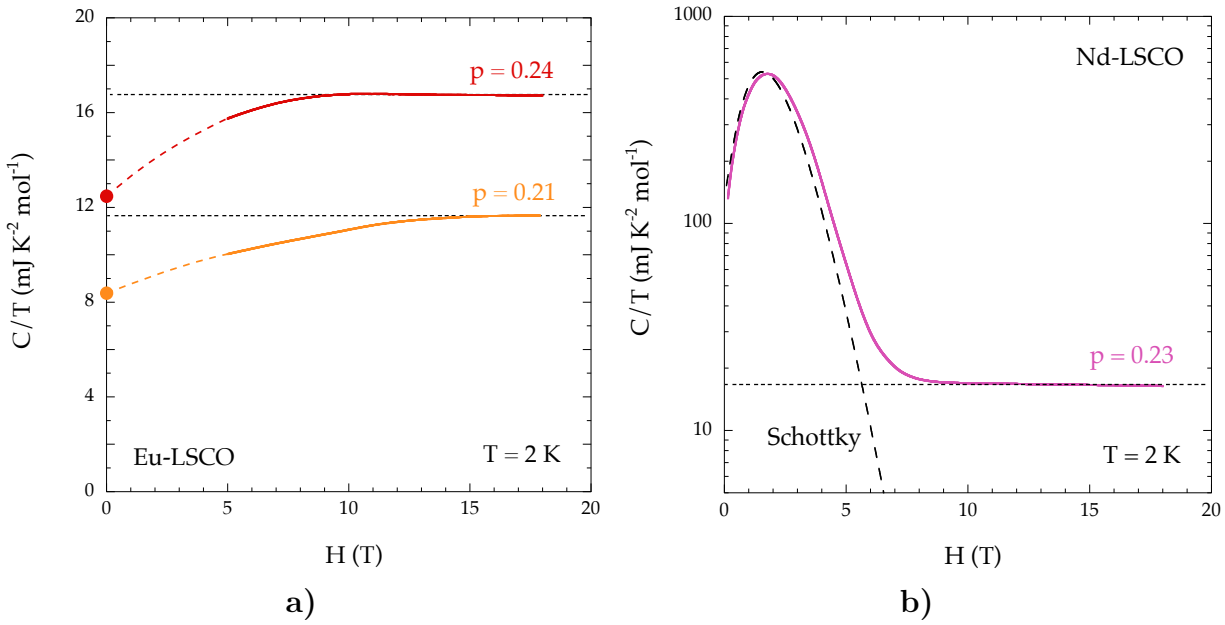


FIGURE 7.3 – **a) Variation en fonction du champ magnétique de la chaleur spécifique C/T dans la phase supraconductrice pour Eu-LSCO p = 0.21 et p = 0.24 à T = 2K - b) Variation de C/T pour Nd-LSCO p = 0.23 présentant une anomalie de Schottky.** Une rampe en champ magnétique permet de s'assurer que la supraconductivité est détruite et que la contribution des anomalies de Schottky est négligeable. Le but est de pouvoir extraire la chaleur spécifique électronique de l'état normal.

Pour résumer, afin d'accéder à la chaleur spécifique de l'état normal dans la gamme de température de l'^{3}He et ^{4}He, les champs magnétiques utilisés sont adaptés en prenant en compte les effets de la supraconductivité et des anomalies de Schottky. Les échantillons d'Eu-LSCO sont mesurés à la fois à 8T et 18T à haute température (8T ne suffisent pas pour Eu-LSCO p = 0.21), et seulement à 8T pour les basses températures du fait de l'anomalie de Schottky hyperfine. En ce qui concerne les échantillons de Nd-LSCO, 18T sont nécessaires pour extraire C_{el}/T en ^{4}He en poussant la Schottky Zeeman au dessus de 5-6K. En ^{3}He, un champ de 8T est suffisant pour la pousser au dessus de 2K tout en évitant que la Schottky hyperfine ne vienne dominer C/T.

7.2 Extraction de la chaleur spécifique électronique

7.2.1 Données brutes

Les données brutes de chaleur spécifique des composés Eu-LSCO (a et b) et Nd-LSCO (c et d) à différents dopages sont montrées à la figure 7.4.

Les figures en 7.4 a) et c) de la chaleur spécifique en fonction de T^2 sont respectivement des mesures en ^{4}He pour les composés Eu-LSCO et Nd-LSCO à un champ magnétique de 18T. Les lignes bleues en pointillés sont des interpolations affines des courbes bleues pour Eu-LSCO p = 0.11 et Nd-LSCO p = 0.12 sous la forme

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2,$$

avec γ le coefficient de Sommerfeld des électrons et β le coefficient de la contribution phononique. Cette interpolation donne pour Eu-LSCO p = 0.11 un γ de 2.8 mJ.K^{-2}.mol^{-1}, et pour Nd-LSCO p = 0.12, γ = 3.6 mJ.K^{-2}.mol^{-1}. Pour tous les composés Nd-LSCO et Eu-LSCO, la valeur de β ne semble pas dépendre du dopage (entre p = 0.08 et p = 0.40) dans nos barres d'erreur et vaut $\beta = 0.24 \pm 0.02$ mJ.K^{-4}.mol^{-1} (voir figure A.12 en annexe). La température de Debye T_D associée vaut $T_D \sim 200K$ (cf section 4.1.2). À haute température, l'écart avec cette interpolation provient d'un terme supplémentaire en T^5 dans C_{ph} pour Eu-LSCO. Pour Nd-LSCO, l'anomalie de Schottky devient en plus non négligeable au dessus de 5-6K.

Autant pour Eu-LSCO que pour Nd-LSCO, il y a une augmentation de C/T lorsque l'on s'approche du dopage p = 0.24, indiquant une modification de C_{el}/T. D'après les mesures de transport et d'ARPES, ce dopage correspond au point critique du pseudogap ($p* = 0.235 \pm 0.005$) [5] [38]. Néanmoins, toutes les courbes ne sont pas parallèles à celle de Eu-LSCO p = 0.11 et Nd-LSCO p = 0.12. Pour Eu-LSCO, seule la courbe avec un dopage de p = 0.16 est parallèle à celle de p = 0.11. Les autres et surtout celle de Eu-LSCO 0.24 présentent une remontée supplémentaire à basse température. De la même manière pour les Nd-LSCO, seule la courbe à p = 0.20 semble être parallèle à celle à 0.12, et les autres montrent une remontée à basse température plus importante à p = 0.24.

Afin de trouver l'origine exacte de cette remontée supplémentaire à basse température, j'ai réalisé des mesures de chaleur spécifique en cryostat ^{3}He (jusqu'à 300/400mK), complémentaires à celles en ^{4}He. Ces mesures ont été réalisées avec un champ magnétique de 8T pour répondre aux contraintes de la supraconductivité et des anomalies de Schottky. Les courbes de chaleur spécifique entre 300/400mK et 10K combinant à la fois les mesures en ^{3}He et ^{4}He sont montrées aux figures 7.4 b) et d). Pour Eu-LSCO à la figure 7.4 b), un champ magnétique de H = 8T est utilisé sur toute la gamme de température car aucune anomalie de Schottky Zeeman n'est présente. Cependant, pour Eu-LSCO p = 0.21, 8T ne suffisent pas pour supprimer complètement l'effet de la supraconductivité (voir figure 7.3 a)). Pour Nd-LSCO à la figure 7.4 d), la plage de température totale est scindée en deux parties délimitées par la ligne verticale pointillée en noir : partie ^{3}He mesurée avec un champ magnétique de 8T et partie ^{4}He avec un champ de 18T. Pour les Nd-LSCO, cette subdivision en deux parties est une conséquence de l'anomalie de Schottky Zeeman de l'élément Nd dans Nd-LSCO. Le problème de recouvrement à la frontière de ces deux plages vers T = 2K provient de la dépendance en champ magnétique de la Schottky Zeeman (voir figure 7.2 b)). Pour Nd-LSCO p = 0.20 (en vert), la mesure n'a pas été réalisé en ^{3}He.

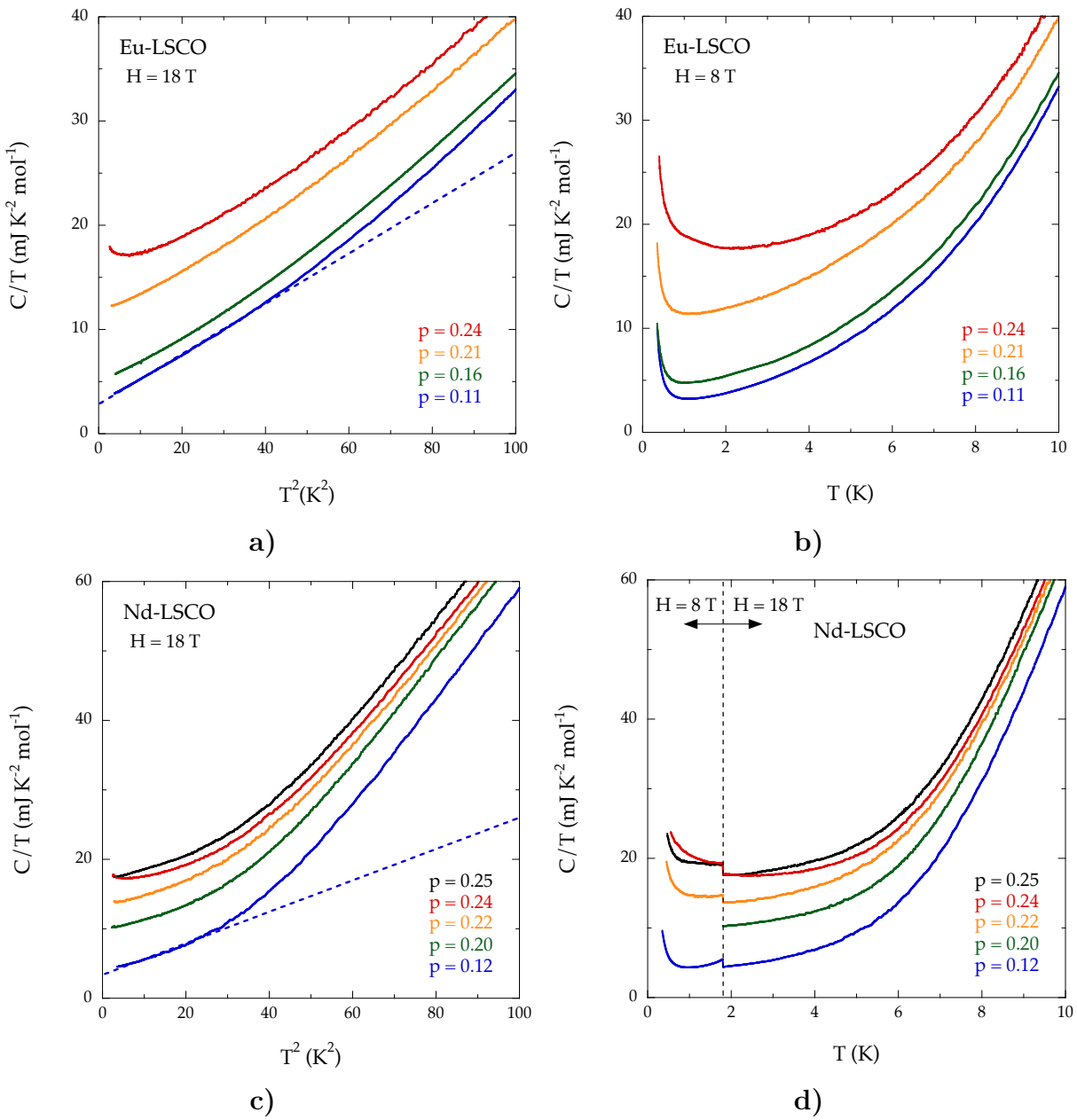


FIGURE 7.4 – **Mesures brutes de chaleur spécifique pour les composés Eu-LSCO et Nd-LSCO.** Un champ magnétique est appliqué et adapté selon la gamme de température d'étude : 8T pour les températures ^{3}He et 18T pour les températures ^{4}He. Une augmentation de C/T est visible à mesure que le dopage augmente. De plus, il semble y avoir une remontée supplémentaire à basse température dans les courbes aux dopages proches de p = p*.

Pour les dopages proches de p = p*, une remontée supplémentaire est visible aux basses températures. Cette remontée pourrait s'expliquer a priori par une contribution de Schottky supplémentaire ainsi que par une dépendance de la contribution des phonons en fonction du dopage. En ce qui concerne les phonons, β ne semble pas varier en dopage (cf figure A.12 en annexe), ne pouvant donc pas expliquer la remontée.

Par la suite, nous allons voir comment expliquer la provenance de la dépendance supplémentaire en température dans les courbes aux dopages proches de p*.

7.2.2 Dépendance logarithmique de la chaleur spécifique électronique

Nous allons voir comment extraire C_{el}/T pour étudier son évolution en fonction du dopage. Nous expliquerons l'origine de la remontée en température dans les courbes de C/T localisée aux dopages proches de p*.

Pour Eu-LSCO p = 0.11 et Nd-LSCO p = 0.12, les courbes C/T en fonction de T^2 obéissent à une fonction affine typique d'un métal (hors contribution de Schottky et terme supplémentaire en T^5 pour les phonons). Une autre manière de vérifier ceci est de tracer ces courbes en enlevant γ, et voir si on a seulement $C/T = C_{ph}/T + C_{Schottky}/T$. Ces courbes pour Eu-LSCO p = 0.11 et Nd-LSCO p = 0.12 sont montrées en bleu dans les figures 7.5 a) et b). Pour Eu-LSCO p = 0.11 et au dessus de 1-2K, la courbe suit une loi en T^2 typique de C_{ph}/T. À plus haute température, un terme supplémentaire en T^4 intervient pour C_{ph}/T. À basse température, la chaleur spécifique est dominée par la remontée de Schottky hyperfine en T^{-3}. Pour ce qui est de Nd-LSCO p = 0.12, le même comportement est observé. La différence avec Eu-LSCO provient de la présence de la Schottky Zeeman. Il y a une dépendance en T^2 entre 2 et 5K typique des phonons qui est ensuite dominée par le terme de Schottky Zeeman. À basse température, comme pour Eu-LSCO, le terme de la Schottky hyperfine en T^{-3} domine jusqu'à 1K.

Pour les autres dopages, on peut utiliser une procédure similaire. Comme il est impossible d'interpoler les courbes C/T en $\gamma + \beta T^2$ du fait de la remontée supplémentaire à basse température, on enlève une constante à C/T de sorte que toutes les courbes soient superposées entres elles à T = 10K. Le fait de faire cette superposition en enlevant une constante implique que C_{ph}/T et $C_{Schottky}/T$ ne varient pas en fonction du dopage (β semble constant, cf figure A.12 en annexe) et que l'on enlève la valeur de C_{el}/T à T = 10K. L'anomalie de Schottky Zeeman présente dans Nd-LSCO est uniquement due à la présence de l'élément Nd (qui reste fixe selon le dopage en Strontium). Cette contribution est ainsi indépendante du dopage. Pour Eu-LSCO p = 0.16, la courbe se superpose parfaitement à celle de Eu-LSCO p = 0.11 sur toute la plage de température. Elles ont ainsi exactement les mêmes dépendances pour C_{ph}/T et $C_{Schottky}/T$, et aucune autre contribution supplémentaire n'est présente dans Eu-LSCO p = 0.16 (voir courbes brutes en vert à la figure 7.4 a) et b)). Cependant, pour les autres dopages des composés Nd-LSCO et Eu-LSCO et surtout ceux proches de p = p* (les courbes à p = 0.24), une dépendance supplémentaire en température est présente sous la forme d'une remontée. Cette dépendance supplémentaire visible dans les courbes brutes (voir figure 7.4) ne correspond ni à celle d'une anomalie de Schottky, ni à une contribution différente des phonons (en accord avec les mesures à la figure A.12 en annexe). Elle provient ainsi d'une dépendance anormale de C_{el}/T (normalement constante et égale à γ dans le cas d'un métal).

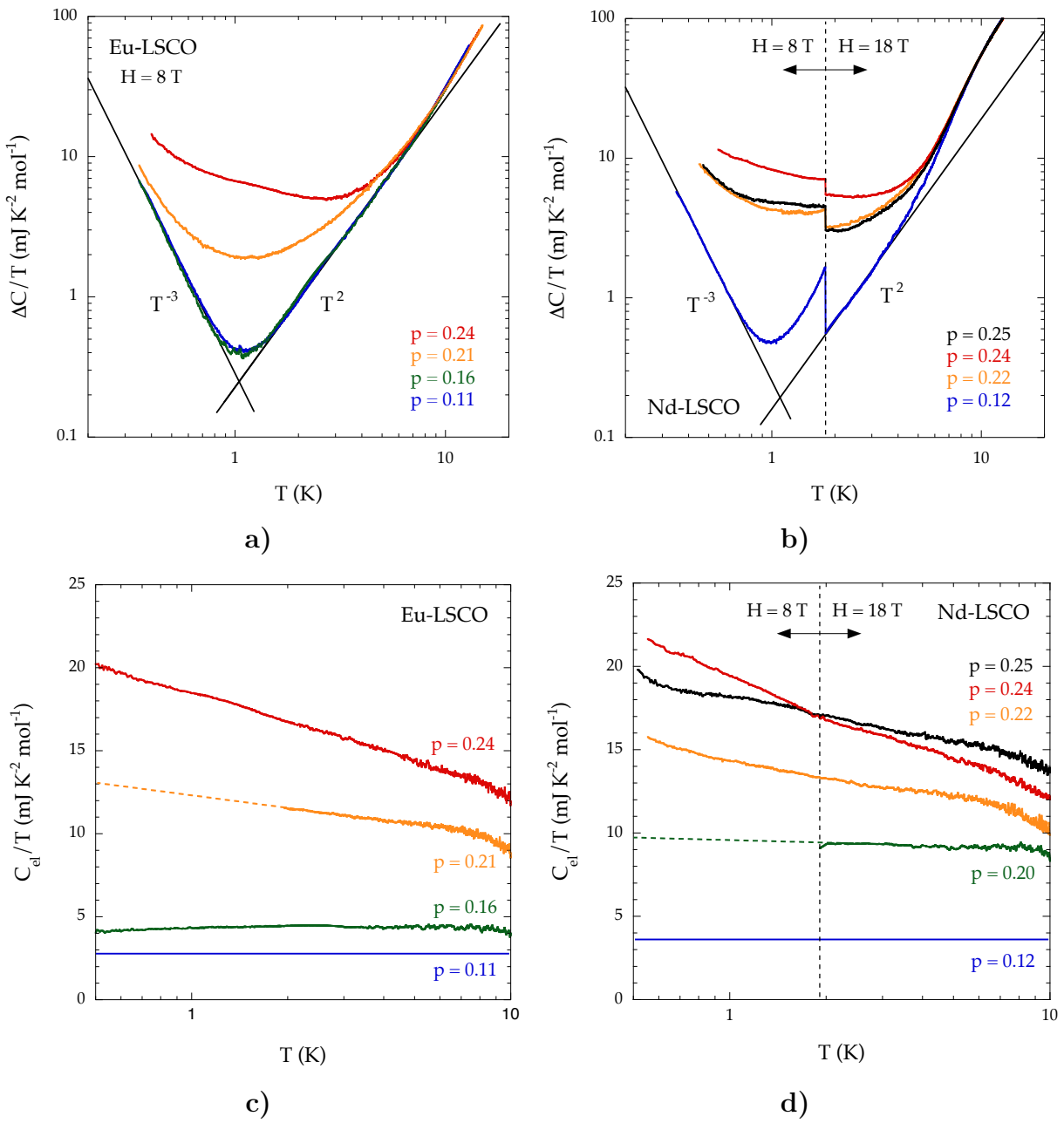


FIGURE 7.5 – **Méthode d'extraction de la chaleur spécifique électronique C_{el}/T pour les composés Eu-LSCO et Nd-LSCO.** On utilise les échantillons à bas dopage (p = 0.11 pour Eu-LSCO et p = 0.12 pour Nd-LSCO) comme références et lignes de base de la contribution phononique et de Schottky de la chaleur spécifique. Grâce aux figures a et b, on remarque que ces échantillons de référence possèdent une dépendance simple en température de la chaleur spécifique électronique ($C_{el}/T = \gamma$ est une constante). Ce n'est plus le cas pour les dopages proches de p = p* (remontée supplémentaire à basse température). On obtient la courbe C_{el}/T pour les autres dopages en soustrayant celles de référence. Les dopages autour de p* montrent une dépendance de C_{el}/T en log(T).

Afin d'extraire la dépendance en température de C_{el}/T pour les autres dopages, les résultats sur les échantillons Eu-LSCO p = 0.11 et Nd-LSCO p = 0.12 sont utilisés comme références de la contribution des phonons et des anomalies de Schottky. En effet, étant donné que ces échantillons de référence possèdent une contribution électronique indépendante de la température et que les contributions des phonons et de Schottky sont indépendantes du dopage, une simple

soustraction permet d'obtenir :

$$\frac{C_{el}}{T}(p,T) = \frac{C}{T}(p,T) - \Big(\frac{C}{T}(p = p_{réf}, T) - \gamma(p = p_{réf})\Big),$$

avec $p_{réf} = 0.11$ pour Eu-LSCO et 0.12 pour Nd-LSCO, et :

$$\frac{C}{T}(p = p_{réf}, T) - \gamma(p = p_{réf}) = \frac{C_{ph}}{T}(T) + \frac{C_{Schottky}}{T}(T).$$

Pour les différents dopages, C_{el}/T obtenue par la soustraction des références est montrée à la figure 7.5 c) pour Eu-LSCO et d) pour Nd-LSCO. Pour les bas dopages, on remarque que C_{el}/T est indépendante de la température comme Eu-LSCO p = 0.11 et Nd-LSCO p = 0.12. Lorsque le dopage en trous augmente et s'approche du dopage p = 0.24, C_{el}/T montrent une dépendance logarithmique de la forme

$$C_{el}/T = A \ln(T_0/T).$$

La pente de cette dépendance en log(T), A, est plus prononcée pour les dopages proches de p*. La courbe pour Eu-LSCO p = 0.21 (en jaune) est la seule courbe à 18T en ^{4}He car 8T ne sont pas suffisant pour détruire entièrement la supraconductivité. La ligne en jaune pointillée est une extrapolation de la courbe jusqu'à basse température. De le même manière, pour Nd-LSCO p = 0.20 en vert à la figure 7.5 d), il est intéressant de constater que la pente A du composé Nd-LSCO p = 0.25 est la même que celle à p = 0.22, mettant en valeur le fait que ce coefficient A est plus élevé à p = p* (p* = 0.235 ± 0.005). Ceci suggère donc une dépendance anormale localisée à p = p*. La chaleur spécifique électronique C_{el}/T des autres dopages non présentés ici se situent en annexe à la figure A.10.

Cette dépendance en température de C_{el}/T observée pour des dopages proches de p* ne peut être expliqué par la théorie des liquides de Fermi. Par la suite, nous détaillerons les interprétations pouvant expliquer une dépendance en log(T) de C_{el}/T.

7.2.3 Transition à p* dans la densité d'états électroniques

La dépendance de la chaleur spécifique brute C/T en fonction du dopage est montrée à la figure 7.6 a) pour les différents échantillons Eu-LSCO (en carré) et Nd-LSCO (en cercles pleins pour les monocristaux et vides pour les poudres) mesurés pendant ma thèse. C/T est tracée pour deux températures : T = 1K en orange et T = 2K en rouge. Les lignes horizontales rouge et orange représentent la contribution des phonons C_{ph}/T respectivement à T = 2K et T = 1K avec $\beta = 0.24 \pm 0.02$ mJ.K^{-4}.mol^{-1} (cf figure A.12 en annexe). L'épaisseur des lignes horizontales correspond à l'erreur faite sur C_{ph}/T en prenant une erreur $\Delta\beta = 0.02$ mJ.K^{-4}.mol^{-1}. Aux deux températures, un maximum dans C/T est présent aux dopages proches de p = p*, ne pouvant pas être expliqué par la faible contribution et variation en dopage des phonons. Ce maximum en forme de pic provient donc de la variation de C_{el}/T en fonction du dopage.

La chaleur spécifique électronique C_{el}/T en fonction du dopage est montrée à la figure 7.6 b) pour les échantillons Eu-LSCO (en carré) et Nd-LSCO (en rond) et des points de LSCO (en diamants noirs) provenant de publications [76] [74]. Les trois températures utilisées sur cette figure sont 0.5K en rouge, 2K en bleu et 10K en vert. Les barres d'erreur verticales proviennent de l'erreur quantitative faite lors du calcul de la différence de chaleur spécifique pour extraire C_{el}/T. Pour rappel, expérimentalement, nous faisons une erreur quantitative

$\Delta C/C$ de quelques pourcents pour chaque courbe brute (cf figure 4.25). De plus, les phonons ne sont pas parfaitement soustraits du fait que β peut varier de 0.22 à 0.26 mJ.K^{-4}.mol^{-1} sur la plage de dopage étudié (cf figure A.12 en annexe), créant à T = 10K une erreur sur C_{el}/T de 2 mJ.K^{-2}.mol^{-1}. Ainsi, plus la contribution des phonons et des anomalies de Schottky dominent C/T, plus l'erreur faite sur C_{el}/T, $\Delta C_{el}/C_{el}$, sera importante. Ici ces barres d'erreur sont les plus grandes à T = 10K car les phonons et/ou anomalie de Schottky Zeeman dominent C/T, donnant $\Delta C_{el}/C_{el}$ de l'ordre de 10%. Cette erreur sera de plus en plus importante au fur et à mesure que la température augmente, c'est la raison pour laquelle nous avons limité l'extraction de C_{el}/T à T = 10K. Les symboles vides à p = 0.20 pour Nd-LSCO et p = 0.21 pour Eu-LSCO proviennent des extrapolations faites dans les figures 7.5 c et d. Les trois ronds violets à très haut dopage proviennent de mesures sur des poudres Nd-LSCO à p = 0.27, 0.36 et p = 0.40 au delà du dôme supraconducteur. Une mesure de poudre à p = 0.12 en rond violet, confirme la valeur de C_{el}/T du mono-cristal à p = 0.12. Ces mesures sur les poudres sont en annexe à la figure A.11. La ligne en rouge est une interpolation en $\log|p - p^\star|$ autour de p* attendue pour un certain type de criticalité quantique que l'on discutera par la suite.

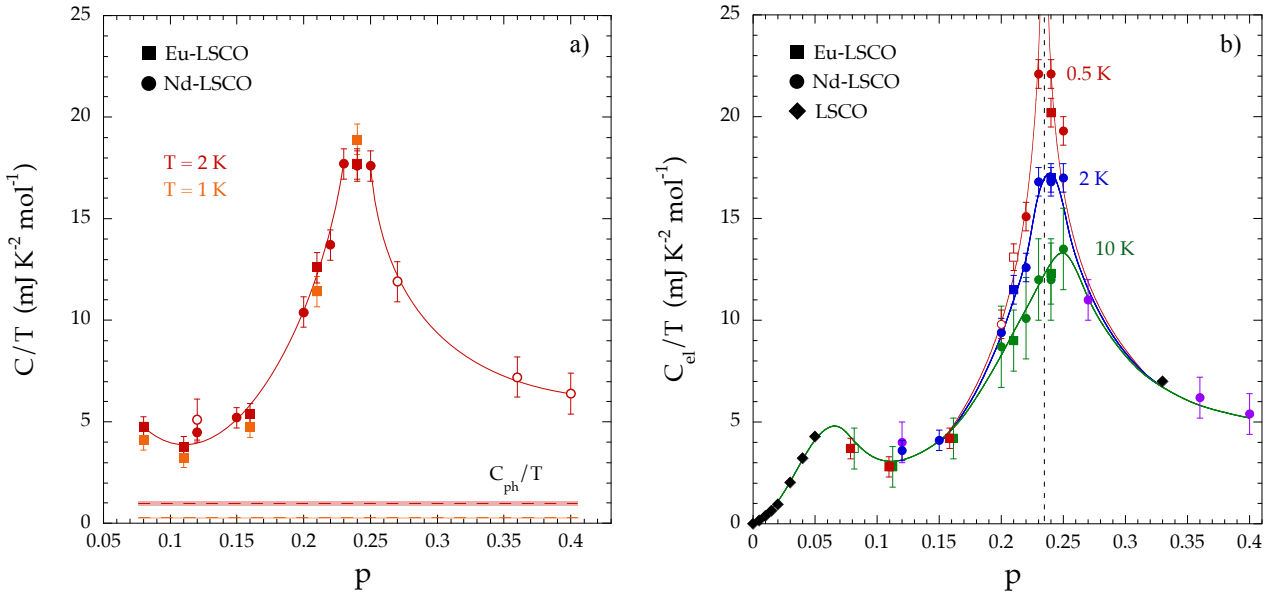


FIGURE 7.6 – **Chaleur spécifique brute et électronique en fonction du dopage à différentes températures.** Les points proviennent de nos mesures sur Eu-LSCO (en carrés) et de Nd-LSCO (en cercles) et de références sur LSCO (en diamants noirs) [76] [74]. Les quatre points vides en a) et violets en b) proviennent de mesures sur les poudres Nd-LSCO (p = 0.12, 0.27, 0.36 et 0.40) situées en annexe figure A.11. Un pic centré autour du point critique du pseudogap p* est présent à la fois dans la chaleur spécifique brute C/T et électronique C_{el}/T et se prononce à basse température. À basse température, la faible valeur et variation en dopage de C_{ph}/T ne peut pas expliquer ce pic. Sachant que C_{el}/T est directement reliée à la densité d'états électroniques $\mathcal{D}(E_F)$, il y a donc une transition en dopage à p* dans la limite T $\to$ 0.

Nous observons un pic dans C_{el}/T en fonction du dopage qui est de plus en plus marqué à basse température. Ceci est relié à la dépendance en log(T) de C_{el}/T. Ce pic est centré autour du point critique du pseudogap p* $\sim$ 0.23/0.24. C_{el}/T est directement reliée à la densité d'états électroniques $\mathcal{D}(E_F)$ et donc à la masse effective m*, dans le cas d'une dispersion électronique 2D comme les cuprates. Ainsi, il y a une transition pour T $\to$ 0 à p = p* lorsque l'on entre dans la phase pseudogap où C_{el}/T ($\mathcal{D}(E_F)$ ou m*) semble diverger. Toute la question est de savoir quelle est exactement la nature de cette transition sachant qu'il existe aussi une transition de Lifshitz proche de p* dans ces composés pouvant engendrer une singularité de Van Hove (voir

figure 3.4) [38]. Nous discuterons plus tard des différentes possibilités pour cette transition observée en chaleur spécifique à p*. En plus de ce pic localisé à p*, certaines phases influences la dépendance de C_{el}/T en fonction de p. L'affaiblissement de C_{el}/T entre p = 0.08 et 0.16 correspond à la présence de l'ordre de charge, et l'annulation progressive en dessous de p = 0.06 est associée à la phase isolant de Mott antiferromagnétique (cf figure 3.1).

Chapitre 8

Bilan de l'étude sur le point critique du pseudogap

Nous allons dans cette section rappeler toutes les nouvelles observations faites durant cette thèse à propos du point critique du pseudogap dans les composés Nd-LSCO et Eu-LSCO. Nous analyserons et comparerons ces résultats avec les données de la littérature afin d'émettre des hypothèses quant à l'origine du point critique p* et de la nature de la phase pseudogap.

8.1 Caractère métallique du pseudogap : transition métal-métal à p*

Dans certains cuprates comme LSCO, figure 8.1 a), Nd-LSCO et Eu-LSCO (dans notre étude), les mesures de résistivité montrent une remontée en dessous de T* pour les échantillons avec un dopage p < p*. À p*, la résistivité est parfaitement linéaire jusqu'à $T \to 0$ (métal étrange). Cette remontée remet en cause la nature métallique de la phase pseudogap. En effet, de précédentes études considèrent la phase pseudogap comme une phase isolante [58] [31]. D'après ces études, le passage entre cette phase pseudogap isolante et la phase métallique serait un *crossover*. Ainsi, dans la phase pseudogap, on aurait $\rho(T) \to +\infty$ quand $T \to 0$. Néanmoins, à la figure 8.1 b), deux mesures de résistivité sur LSCO p = 0.136 et Nd-LSCO p = 0.20 en fonction de log(T) montrent une saturation claire de $\rho(T)$ vers une valeur finie, appelée $\rho(0)$. Cela suggère que la phase pseudogap reste métallique. Cependant, c'est une phase métallique avec moins de porteur que la phase métallique située à p > p* (perte d'un porteur en dessous de p*, voir figure 3.12).

L'étude du transport thermique sur les composés Eu-LSCO et Nd-LSCO confirme la nature métallique de la phase pseudogap. En effet, la conductivité thermique électronique κ_0/T est non nulle au sein de la phase pseudogap dans la limite $T \to 0$. Pour un isolant électrique, cette quantité est parfaitement nulle. Néanmoins, il y a une chute dans κ_0/T en dessous de p* associée à la chute de la densité de porteurs observée en mesures de transport électrique (effet Hall et résistivité à la figure 3.12). Le pseudogap est ainsi un moins bon métal (moins de porteurs) que la phase métallique au dessus de p*. De plus, en utilisant la valeur de $\rho(0)$ des courbes de résistivité, il y a un accord parfait avec κ_0/T en utilisant la loi de Wiedemann-Franz (WF) même au sein de la phase pseudogap. La vérification de la loi de WF confirme trois choses :

— Dans la phase pseudogap, la valeur extrapolée de la résistivité $\rho(0)$ non infinie est en accord avec κ_0/T non nulle, ce qui confirme la nature métallique du pseudogap.
— La remontée en résistivité observée en dessous de T* et p* reflétant la chute de la densité de porteurs à p* est directement reliée à la chute de κ_0/T.
— La phase pseudogap et la phase métallique pour p > p* sont des métaux sans diffusion inélastique à $T \to 0$. En effet, les diffusions inélastiques font en sorte de rendre les libres parcours moyens thermique et électrique des électrons non égaux, violant ainsi la loi de Wiedemann-Franz (cf section 5.3.3).

La phase pseudogap est un métal et la transition à p* est donc une transition entre un "bon" métal pour p > p* à un "mauvais" métal pour p < p*.

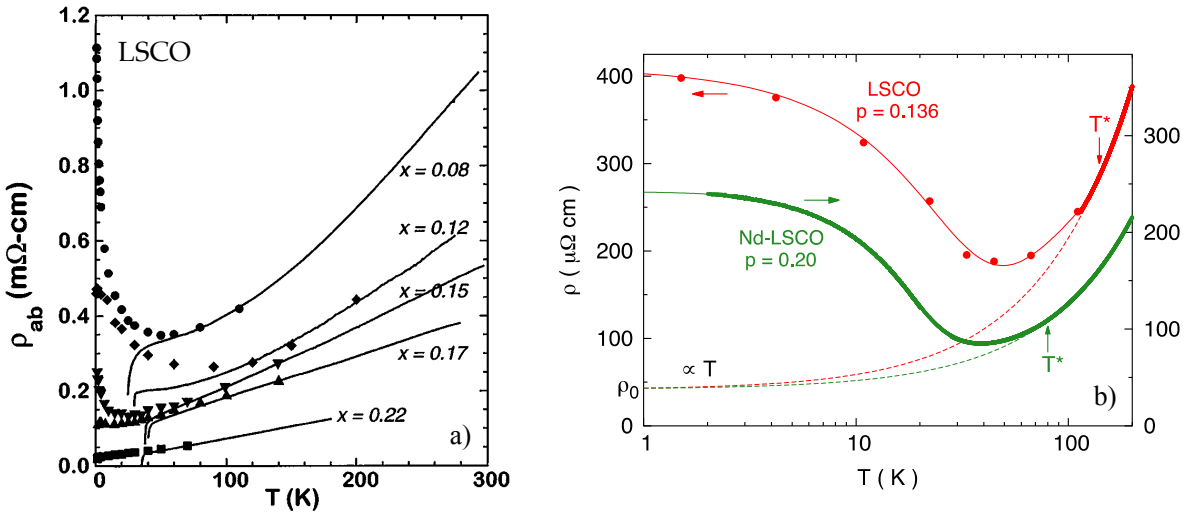


FIGURE 8.1 – **Mesures de résistivité sous champ magnétique intense des cuprates LSCO et Nd-LSCO [58] [6].** En dessous de p* et T*, une remontée de la résistivité est présente, mettant ainsi en doute la nature du pseudogap (isolant ou métal) et suggérant la présence d'une transition métal/isolant en dessous de p* [58] [31]. Néanmoins, la résistivité sature vers une valeur finie notée $\rho(0)$ pour $T \to 0$. Le fait que κ_0/T est non nulle en dessous de p* confirme la nature métallique de la phase pseudogap.

8.2 p* inchangé au sein de la phase supraconductrice

Les mesures de résistivité et d'effet Hall montrant une chute de la densité de porteurs à p* sont réalisées sous champs magnétiques intenses afin de détruire la supraconductivité. Le champ magnétique peut avoir un effet dramatique sur la surface de Fermi de certains matériaux comme les fermions lourds ou le graphite : transitions de Lifshitz sous champ magnétique dans UCoGe [87] et le graphite [85] [86]. En effet, le champ magnétique peut modifier la structure de bandes par effet Zeeman et transformer la topologie de la surface de Fermi. Dans les cuprates, l'origine et l'interprétation de la chute de la densité de porteurs à p* sont ainsi remises en question.

De plus, le point critique du pseudogap p* pourrait ne pas être localisé au même dopage du fait de la présence de la phase supraconductrice à champ nul. Pour illustrer ce point, le diagramme de phase température en fonction du dopage en Cobalt du pnicture $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ à champ nul est montré à la figure 8.2 [110]. Le point critique de la phase ordonnée, ici l'ordre antiferromagnétique en bleu, ne correspond pas à l'extrapolation de la ligne de cette phase

pour $T \to 0$. Du fait de la présence de la phase supraconductrice, il y a une cassure dans cette ligne qui apparaît dès T_c. Dans ce composé, par interaction avec l'ordre antiferromagnétique, la présence de la supraconductivité décale donc à plus bas dopage le point critique. À l'instar de cet exemple sur le pnicture $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, il est donc possible pour les cuprates que p* ne soit pas localisé au même dopage en présence de la phase supraconductrice.

Pour répondre à ces deux questions, j'ai mesuré la conductivité thermique à la fois dans l'état supraconducteur à champ nul et dans l'état normal sous champ magnétique. Une chute de κ_0/T est visible tant dans l'état supraconducteur que normal (voir figures 6.2 et 6.1). Cette chute de κ_0/T est associée à la densité de porteurs n_κ (voir figures 6.7 a) et b)). Le fait que la densité de porteurs chute en dessous de p* à la fois à champ nul et sous champ ne résulte donc pas d'une reconstruction sous champ magnétique intense de la surface de Fermi. De plus la localisation de cette chute en dopage ne dépend pas du champ magnétique. Ainsi, ceci indique que p* n'est pas affecté par la présence de la supraconductivité dans les composés Nd-LSCO et Eu-LSCO.

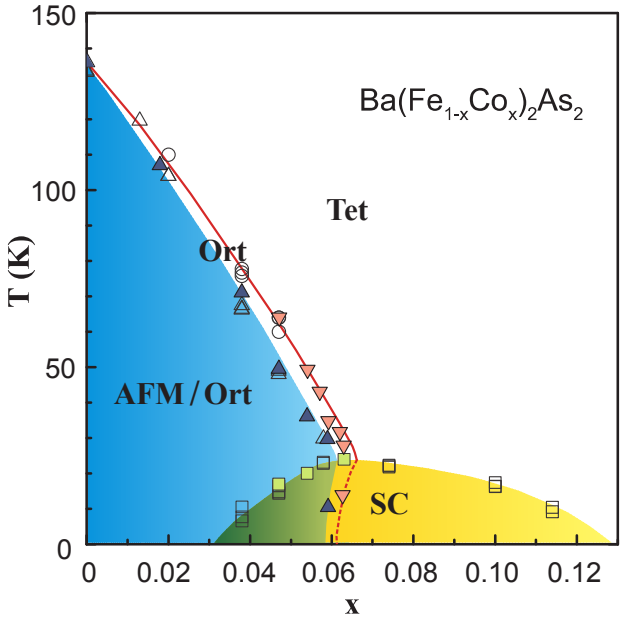


FIGURE 8.2 – **Diagramme de phase T-x du pnicture $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ [110].** Dans ce diagramme de phase, la ligne de la phase ordonnée (ici l'ordre antiferromagnétique) ne finit pas en extrapolant la courbe à $T \to 0$. La cassure de cette ligne apparaissant dès T_c est due à l'interaction de la phase supraconductrice sur l'ordre antiferromagnétique. La présence de la supraconductivité décale le point critique de la phase ordonnée à plus bas dopage. On pourrait imaginer la même situation pour les cuprates entre la phase pseudogap et la supraconductivité.

Le fait que la chute de la densité de porteurs n'est pas un effet du champ magnétique peut facilement être généralisé aux autres cuprates comme YBCO et LSCO où l'on voit cette chute de densité de porteurs sous l'application d'un champ intense. En effet, il n'y a aucune raison pour que cette chute ne soit pas un effet du champ magnétique pour Eu-LSCO et Nd-LSCO et le soit pour les autres cuprates. Cependant, pour les autres cuprates, le fait que p* soit localisé au même dopage au sein de la phase supraconductrice n'est pas évident. Comme la supraconductivité est plus faible dans les composés Eu-LSCO et Nd-LSCO que dans les autres cuprates, il se pourrait que son effet sur le pseudogap soit très faible et indétectable contrairement à des cuprates comme YBCO où la T_c est grande ($T_{c\,max} \sim 90K$). Néanmoins, de telles mesures sur YBCO réalisées dans l'équipe de Sherbrooke n'ont pu détecter aucune

signature de cette chute de n au sein de la phase supraconductrice. La dépendance de κ_0/T en fonction du dopage est constante au travers de p* dans YBCO. En effet, YBCO est en limite propre $\hbar\Gamma \ll |\Delta|$ et dans cette limite κ_0/T à champ nul est faible et n'est pas simplement reliée à la densité de porteurs. En limite propre, κ_0/T est directement reliée à la vitesse de Fermi v_F et à la vitesse au niveau des nœuds du *gap* v_Δ (cf section 5.3.4).

8.3 Aspect thermodynamique de la transition à p*

Les mesures de chaleur spécifique électronique C_{el}/T montrent deux comportements intrigants (voir figures 7.5 et 7.6). Il y a une dépendance non triviale de C_{el}/T en fonction de la température pour les dopages proches de p*. De plus en fonction du dopage, il y a la présence d'un pic à T = 0.5K centré autour de p*.

Deux interprétations plausibles sont envisageables. Les cuprates sont des systèmes à dispersion électronique quasi-bidimensionnelle avec une transition de Lifshitz en fonction du dopage apparaissant à un dopage très proches de p* (voir figure 3.4) [36] [37] [38] [39]. Cette transition qui change la topologie de la surface de Fermi engendre pour une dispersion 2D une divergence dans la densité d'état $\mathcal{D}(E_F)$ (et C_{el}/T) à p_{VHS} appelée singularité de Van Hove (cf section 4.1.5). Cette singularité de Van Hove est aussi marquée par une dépendance non triviale de C_{el}/T en log(T).

Une dernière interprétation envisageable serait de dire que le pseudogap finit par un point critique quantique à p*. Dans le cas d'une criticalité quantique, les paramètres physiques comme la résistivité et la chaleur spécifique sont renormalisés par les fluctuations quantiques présentes au point critique (ici p*). ρ et C_{el}/T peuvent notamment dépendre en $\rho \propto T$ et $C_{el}/T \propto log(T)$ selon la classe d'universalité de la criticalité quantique. La linéarité de ρ signature d'une criticalité quantique est en accord avec la zone de métal étrange des cuprates. Par ailleurs, les mesures de transport montrent une chute de la densité de porteurs à p* compatible avec un mécanisme de reconstruction antiferromagnétique (AF) de la surface de Fermi pour la phase pseudogap [72]. Le pseudogap pourrait ainsi être une phase AF. Un point critique quantique AF appartient à un certain type de classe d'universalité (voir la section 4.1.4) qui dépend de la dimension du problème d et la puissance dynamique z reliée au temps de corrélation.

Dans la prochaine section, nous verrons comment l'hypothèse de la singularité de Van Hove peut être écartée en soulignant notamment l'aspect non parfaitement 2D de la dispersion électronique des cuprates. En effet, nous montrerons qu'une dispersion non parfaitement 2D tronque la divergence à p_{VHS} et la dépendance en log(T) de C_{el}/T. Après avoir justifié l'impossibilité de la signature de la transition de Lifshitz dans nos données via une singularité de Van Hove, nous nous focaliserons sur l'hypothèse de la criticalité quantique en détaillant les classes d'universalité possibles et en comparant avec les autres cuprates et composés comme les pnictures et fermions lourds. Enfin, nous verrons pourquoi cette criticalité quantique n'est pas triviale, et qu'elle ne semble pas associée à un ordre AF.

8.3.1 Comment invalider l'hypothèse de la singularité de Van Hove ?

Une transition de Lifshitz se produit dans les cuprates à un certain dopage p_{VHS} [36] [37] [38] [39]. L'existence d'un point selle dans la structure de bande des cuprates (voir figure 3.4) engendre une singularité de Van Hove associée à cette transition de Lifshitz dans le cas parfai-

tement 2D et sans défaut (Γ nul). Comme les cuprates sont des composés quasi-bidimensionnel présentant des défauts, cette singularité de Van Hove est tronquée. En effet, la surface de Fermi des cuprates n'est pas un cylindre droit orienté selon k_z. Il y a une ondulation de ce dernier appelée *warping* résultant d'une dispersion non nulle selon k_z (voir figure 8.4). Dans le cas parfaitement 2D, la structure de bandes du matériau est la même quelque soit la valeur de k_z, et le point selle est présent pour toute valeur de k_z, ce qui n'est plus le cas en présence d'une dispersion non nulle selon k_z. La densité d'états au niveau de Fermi $\mathcal{D}(E_F)$ est reliée à l'intégrale de la fonction spectrale $A(\vec{k}, E_F)$ sur les vecteurs d'onde $\vec{k}$ de la surface de Fermi par :

$$\mathcal{D}(E_F) = \int_{SF} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} A(\vec{k}, E_F).$$

La fonction spectrale $A(\vec{k}, E_F)$ représente une densité d'états électroniques résolue en vecteur d'onde. Si l'on s'intéresse à une fonction spectrale résolue seulement en k_z $A(k_z, E_F)$ et que l'on intègre selon k_x et k_y, on a pour une dispersion 2D ou quasi-2D (k_z variant de $-\pi/c$ à $+\pi/c$) :

$$\mathcal{D}(E_F) = \int_{-\pi/c}^{+\pi/c} \frac{dk_z}{2\pi} A(k_z, E_F).$$

À p_{VHS} et $T \to 0$, lorsque le matériau est parfaitement 2D, $A(k_z, E_F)$ diverge quelque soit la valeur de k_z, par intégration, $\mathcal{D}(E_F)$ va diverger. Pour une dispersion quasi-2D, le point selle n'est pas présent pour toutes les valeurs de k_z. À p_{VHS} et $T \to 0$, $A(k_z, E_F)$ va diverger seulement pour des valeurs discrètes de k_z. En intégrant pour trouver $\mathcal{D}(E_F)$, la densité d'états va ainsi ne pas diverger pour le cas quasi-2D : la singularité de Van Hove va être tronquée.

La manière dont cette singularité sera tronquée va dépendre du terme de saut électronique inter-plan CuO_2 noté t_z selon la direction cristallographique c. Dans le cas parfaitement 2D, ce terme serait nul. Il est relié au rapport d'anisotropie de la conductivité (ou résistivité) électrique selon la direction perpendiculaire aux plans CuO_2 (orientée selon c) σ_c (ou ρ_c) et dans les plans σ_{ab} (ou ρ_{ab}) :

$$1/t_z \propto \sigma_{ab}/\sigma_c = \rho_c/\rho_{ab}.$$

Ainsi, le matériau sera 3D si le rapport $\rho_c/\rho_{ab} \sim 1$, 2D si $\rho_c/\rho_{ab} = +\infty$ ($\rho_c \to +\infty$) et quasi-bidimensionnel quand $\rho_c/\rho_{ab} \gg 1$.

De la même manière, en diffusant sur des défauts via un vecteur d'onde $\vec{q}$, les électrons peuvent acquérir une dispersion non nul selon k_z. À mesure que le nombre de défauts augmente, il y a ainsi une fraction d'électrons de plus en plus importante pouvant sauter entre plans CuO_2.

Dans le cas des cuprates de la famille LSCO, le rapport ρ_c/ρ_{ab} vaut typiquement 250 pour Nd-LSCO p = 0.24 [29], ce qui est relativement faible par rapport aux autres cuprates et composés quasi-bidimensionnels pour lesquels ρ_c/ρ_{ab} varie entre 1000 et 10 000 dans Bi-2201, YBCO et NCCO [31] [32] [111] et 4300 pour le ruthénate de strontium Sr_2RuO_4 [112]. Ce rapport 250 est cohérent avec un terme de saut calculé inter-plan de t_z = 20 meV [113]. Connaissant les termes de saut dans le plan t et hors plan t_z obtenus grâce à l'analyse de différentes sondes (ARPES, résistivité, ...), on peut calculer la structure de bande du matériau. Avec la structure de bande et la fonction de Fermi-Dirac, on peut extraire la densité d'états $\mathcal{D}(E_F)$ au niveau de Fermi, et ainsi la chaleur spécifique électronique C_{el}/T en fonction du dopage et de la température.

Les figures 8.3 montrent une comparaison de nos points C_{el}/T pour T = 0.5K (en rouge) avec des calculs de $\mathcal{D}(E_F)$ obtenus en fonction du dopage et de la température pour Nd-LSCO (en bleu) avec $p_{VHS} \simeq 0.23$ (transition de Lifshitz entre 0.20 et 0.24 dans Nd-LSCO [38]).

Ces calculs ont été réalisés par Simon Verret de l'Université de Sherbrooke en s'inspirant des papiers [113] [114]. Pour les courbes théoriques en bleu, il y a trois cas et pour chacun l'effet du dopage et de la température sur la contribution de Van Hove. Le terme de saut dans le plan entre premiers sites voisins t est égale à $t = 0.186$ eV dans ces calculs.

Le premier cas correspond à une dispersion électronique 2D sans aucun défaut ($t_z = 0$ et $\Gamma = 0$). Dans cette limite, en fonction du dopage, la singularité de Van Hove est présente sous la forme d'une divergence de C_{el}/T localisée à $p \sim p_{VHS} \sim p^\star$. La courbe théorique en bleu est ajustée pour qu'elle recouvre la courbe mesurée en rouge à $p \sim 0.40$. Sans ajustement, dans cette région, il y a un facteur 3 entre ces deux courbes résultant de la renormalisation de la masse effective par les interactions électroniques négligées par les calculs de structure de bande. Dans la région sur-dopée des cuprates, ce facteur 3 est notamment observé en oscillations quantiques et calculs de structure de bandes pour Tl-2201 [34] [35] [115]. La divergence à $p \sim p_{VHS}$ de la singularité de Van Hove ne semble pas expliquer ce qu'il se passe dans nos mesures, car le pic s'étale sur une plus petite gamme de dopage autour de p_{VHS} que celle de nos mesures. En fonction de la température à $p \sim p_{VHS} \sim p^\star$, on ne peut a priori pas exclure la contribution de la Van Hove sous la forme d'une dépendance en log(T) dans nos données C_{el}/T.

Le deuxième cas prend en considération la présence de défauts avec un taux de diffusion Γ non nul. Pour une dispersion 2D, Γ est déterminé grâce à la relation avec la résistivité résiduelle ρ_0 :

$$\rho_0 = \frac{2\pi c m^\star}{e^2 k_F^2}\Gamma,$$

avec c le paramètre de maille, m* la masse effective et k_F le vecteur d'onde de Fermi. Grâce aux données de résistivité, en prenant une valeur typique $\rho_0 \sim 25\mu\Omega\, cm$ et $k_F \sim 0.7$ Å^{-1} (valeur typique en ARPES dans la région sur-dopée), c = 7 Å (demi axe c pour avoir par plan CuO_2) et $m^\star \sim 7 - 10\, m_e$, on obtient :

$$\hbar\Gamma \sim 4 - 8\, meV.$$

Dans les calculs, on utilise $\hbar\Gamma = t/25 = 7\, meV$ (où t est le terme de saut entre premiers voisins dans le plan) qui rend ainsi compte du nombre de défauts dans l'échantillon. En fonction du dopage et pour $T \to 0$, la présence de défauts supprime la divergence à p_{VHS} de la singularité de Van Hove. De plus, à $p = p_{VHS}$, la dépendance en log(T) (représentée en ligne pointillée bleue) s'arrête en dessous de 80 - 90 K. En dessous de T = 10K, l'effet de la singularité de Van Hove ne dépend plus de la température et ne peut ainsi expliquer notre dépendance en log(T) jusqu'à T = 0.5K dans nos données de C_{el}/T. La température pour laquelle la contribution de la Van Hove dévie d'une dépendance en log(T), notée T_Γ, est égale à :

$$T_\Gamma = \frac{\hbar\Gamma}{k_B} \sim 80K.$$

La présence de défauts dans les calculs invalide ainsi l'hypothèse de la singularité de Van Hove dans nos données.

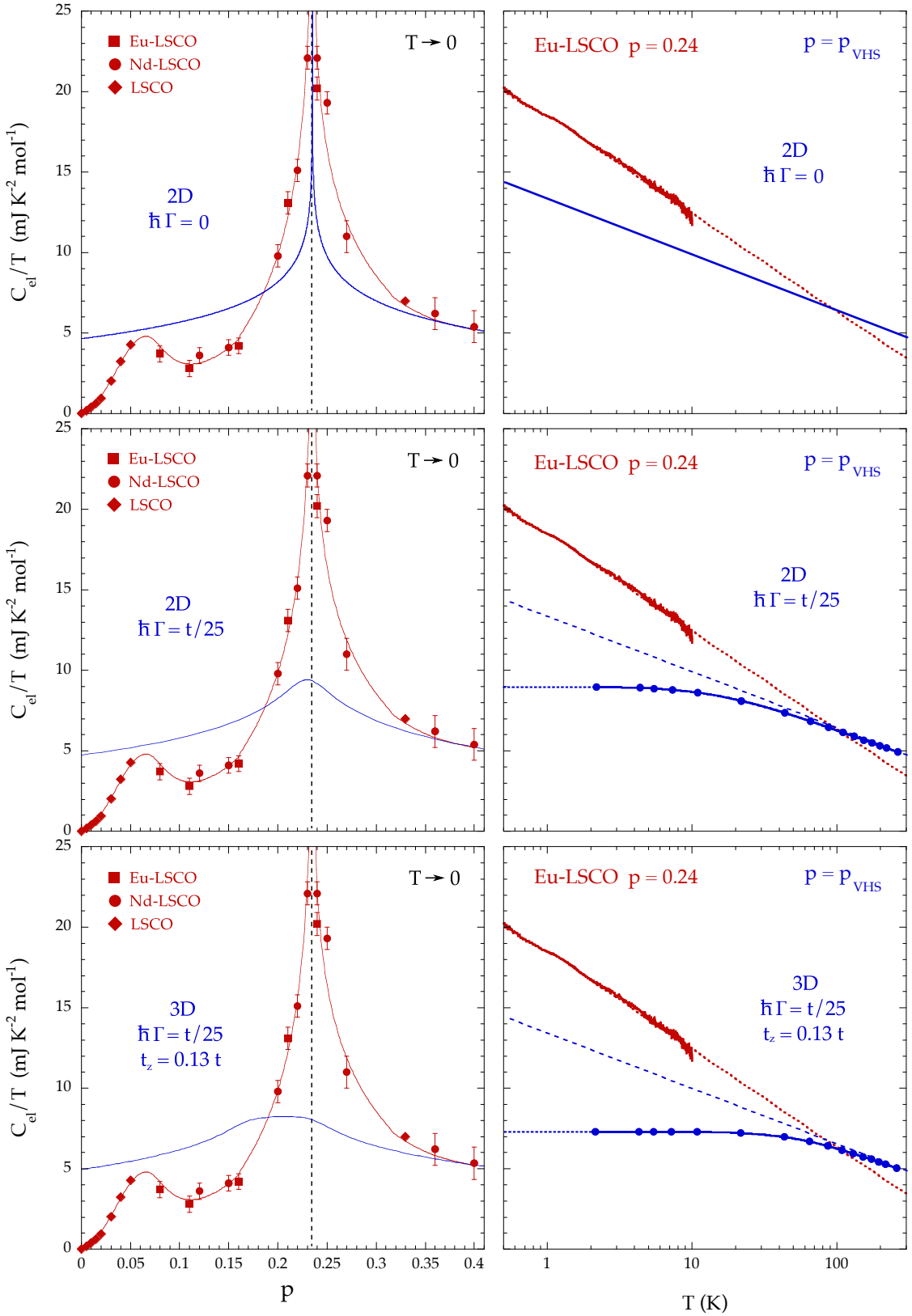


FIGURE 8.3 – **Comparaison entre les données expérimentales C_{el}/T et de calculs de structure de bande pour Nd-LSCO [113] [114].** Les calculs de structures de bande sont réalisés à partir de mesures de différentes sondes (ARPES, résistivité, ...) pour Nd-LSCO. Trois cas de modèles (en bleu) sont comparés avec nos données (en rouge) en fonction du dopage dans la limite $T \to 0$ et en fonction de la température à $p \sim p_{VHS} \sim p^{\star}$. Ces modèles sont énoncés en prenant en compte les différentes caractéristiques de nos échantillons et permettent d'invalider l'hypothèse de la singularité de Van Hove dans les courbes expérimentales.

Le troisième cas prend en compte la présence de défauts ($\hbar\Gamma = t/25$) ainsi qu'un terme de saut inter-plan t_z non nul : $t_z = 0.13\,t$ (nature quasi-2D des cuprates). Dans les calculs, ce terme $t_z = 0.13\,t \sim 20\,meV$ permet notamment d'expliquer le rapport d'anisotropie $\rho_c/\rho_{ab} \sim 250$ pour Nd-LSCO p = 0.24. En fonction du dopage, en plus des défauts, la présence de cette dispersion selon k_z accentue l'aplatissement de la singularité de Van Hove. Par rapport au cas 2D, le maximum est décalé vers les plus bas dopages car la structure de bande et ainsi la position en dopages du point selle changent par l'ajout du terme de saut t_z. En fonction de la température à $p \sim p_{VHS}$, la dépendance en log(T) s'arrête plus tôt vers 200 - 230K correspondant à la température, notée $T_{2D\to 3D}$:

$$T_{2D\to 3D} = \frac{t_z}{k_B} \sim 230K.$$

Pour une dispersion électronique quasi-2D, la température $T_{2D\to 3D}$ à l'instar de T_Γ représente une transition dimensionnelle qui sépare en température un comportement 2D pour $T > T_{2D\to 3D}$ à 3D pour $T < T_{2D\to 3D}$. Pour ce troisième cas, la présence d'une dispersion selon k_z confirme que la singularité de Van Hove n'explique pas les signatures dans nos données C_{el}/T : pic à p* en fonction de p à $T \to 0$ et dépendance en log(T) à $p \sim p_{VHS} \sim p^\star$. La courbe bleue calculée pour ce dernier cas représente ainsi le cas le plus réaliste de la densité d'états électroniques de la phase métallique, c'est à dire sans la présence d'ordre électronique (ordre antiferromagnétique, ordre de charge ou pseudogap). Cette courbe bleue peut donc servir de ligne de base pour mettre à jour toutes les contributions non-métalliques en faisant une différence entre C_{el}/T mesurée et cette ligne bleue (voir figure 8.11 en conclusion).

Pour comprendre comment la température peut changer le caractère dimensionnel d'une surface de Fermi quasi-bidimensionnelle, un dessin explicatif est représenté dans la figure 8.4. Dans le cas d'une dispersion parfaitement 2D, la surface de Fermi est un cylindre droit de rayon k_F et de hauteur $2\pi/c$ avec c le paramètre de maille selon z. Lorsqu'une dispersion selon k_z existe (ou un taux de diffusion non nul $\hbar\Gamma$), il y a l'apparition d'une ondulation Δk_F par rapport au cylindre originel 2D (en gris pointillé) reliée à t_z (ou $\hbar\Gamma$) par :

$$\Delta k_F = \frac{m^\star}{\hbar^2 \overline{k}_F} t_z,$$

avec $\overline{k}_F$ le vecteur d'onde de Fermi moyen selon k_z. La température a pour effet d'étaler la limite de la surface de Fermi avec une certaine épaisseur reliée à $k_B T$ (en orange). Lorsque $k_B T < t_z$, l'ondulation et la dispersion selon k_z sont conservées et le composé a un caractère 3D. Lorsque $k_B T > t_z$, l'ondulation est lissée par les effets de la température et la surface de Fermi est équivalent à un cylindre droit. Dans cette limite le composé a ainsi un caractère 2D. La température délocalise complètement en k_z les électrons, ce qui les localise en z et rend ainsi la matériau 2D. Il y a donc une transition dimensionnelle à la température $T_{2D\to 3D} = t_z/k_B$ ou ($T_\Gamma = \hbar\Gamma/k_B$ due à Γ non nul) pour une surface de Fermi quasi-2D entre un comportement 2D au dessus de cette température à 3D en dessous.

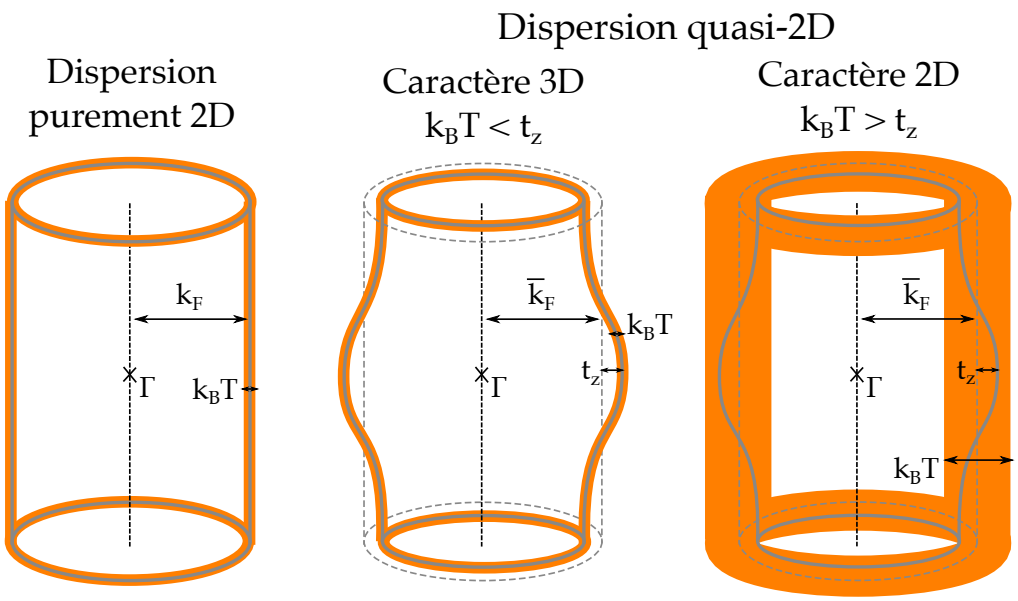


FIGURE 8.4 – **Effet de la température sur une dispersion électronique quasi-bidimensionnelle.** Pour une dispersion parfaitement 2D, la surface de Fermi est un cylindre droit de hauteur $2\pi/c$. Dans le cas des cuprates, la dispersion électronique selon k_z est non nulle du fait d'un terme de saut inter-plan t_z (cylindre ondulé d'ondulation t_z). La présence de défauts simule aussi une dispersion 3D. L'effet de la température est d'étaler la limite de la surface de Fermi sur une épaisseur k_BT. Quand $k_BT < t_z$ (ou $\hbar\Gamma$), la surface de Fermi effective conserve une dispersion selon k_z et un caractère 3D. Quand $k_BT > t_z$, on délocalise complètement les électrons en k_z et on obtient un comportement 2D (on localise les électrons en z par incertitude de Heisenberg).

La singularité de Van Hove ne peut expliquer nos résultats de chaleur spécifique où une divergence est observée en fonction du dopage à p_{VHS} et dépendance en log(T). En effet, la dispersion non nulle selon k_z (aspect 3D) et la présence de défauts dans les échantillons invalident l'hypothèse de la singularité de Van Hove. Par la suite, nous allons énoncer quels sont les arguments en faveur de l'existence d'un point critique quantique dans nos données de chaleur spécifique. De ce fait, nous comparerons avec d'autres composés pour tenter de trouver la classe d'universalité adéquate. Enfin nous expliquerons pourquoi la nature exacte du pseudogap demeure toujours inconnue.

8.3.2 Nature de la criticalité quantique à p*

Nous allons énoncer par la suite les arguments en faveur de l'existence à p* d'un point critique quantique (PCQ) associé à la fin de la phase pseudogap (voir rappels à la section 4.1.4). Tout d'abord nous allons vérifier à quelle classe d'universalité pourrait appartenir un tel PCQ pour le pseudogap en utilisant celles d'un ordre magnétique. En effet, avec la chute de la densité de porteurs à p* observée en transport (voir figure 6.7) et en comparant avec d'autres familles de supraconducteur non conventionnels, l'hypothèse d'un ordre AF pour le pseudogap pourrait être envisageable.

Classes d'universalité possibles

La chaleur spécifique électronique est renormalisée sous la forme d'une loi de puissance à proximité du point critique quantique (PCQ) d'un ordre magnétique localisé au point ($X = X_c, T = 0K$) dans le diagramme de phase T-X (voir section 4.1.4) [82]. On peut s'approcher de deux manières différentes vers ce PCQ. Si l'on se place à X = X_c et que l'on s'approche du PCQ en fonction de la température vers T = 0K :

$$C_{el}\left(X_c, T\right) \propto T^{-\alpha}.$$

L'exposant α dépend à la fois de la dimension de l'espace d et de l'exposant critique dynamique z comme $\alpha = -d/z$. Pour X = X_c, la chaleur spécifique C_{el}/T est donc renormalisée comme :

$$C_{el}/T\left(X_c, T\right) \propto T^{\frac{d-z}{z}}.$$

Si l'on se place à T = 0K et que l'on s'approche du PCQ en fonction du paramètre extérieur X (le dopage dans notre cas) :

$$C_{el}/T\left(X, 0\right) \propto \left|X - X_c\right|^{\nu(d-z)},$$

avec ν l'exposant critique de la longueur de corrélation ξ.

Dans la liste de cas non exhaustive que nous allons traiter, nous allons étudier les dimensions spatiales d de 2 et 3, et le coefficient critique dynamique z de 2 (ordre AF) et 3 (ordre ferromagnétique). En ajustant ces deux coefficients entre 2 et 3, nous avons ainsi 4 possibilités pour les lois de puissance de C_{el}/T en fonction de T à X = X_c et C_{el}/T en fonction de X à T = 0K. Dans le cas particulier où $d = z = 2$ ou 3, C_{el}/T suit une loi logarithmique pour les deux façons de s'approcher du PCQ (en température ou en dopage). Pour $d \neq z$, en fonction du dopage, C_{el}/T suit une loi de puissance qui dépend de ν ($\nu = 1/2$) [82]. Le tableau 8.1 recense les possibilités de variation pour C_{el}/T pour les deux manières de s'approcher du PCQ [82].

	d = z (2 ou 3)	d = 2 z = 3	d = 3 z = 2
$C_{el}/T\left(X_c, T\right) \propto$	$-\log T$	$T^{-1/3}$	$-T^{1/2}$
$C_{el}/T\left(X, 0\right) \propto$	$-\log\left\|X - X_c\right\|$	$\left\|X - X_c\right\|^{-1/2}$	$-\left\|X - X_c\right\|^{1/2}$

TABLE 8.1 – **Lois de puissance des classes d'universalité d'un PCQ magnétique pour la chaleur spécifique [82].**

Nous utilisons les lois de chacune des classes d'universalité pour interpoler nos données de chaleur spécifique et déceler la classe qui est le plus en accord. Pour réaliser ces interpolations, on utilise nos courbes $C_{el}/T\left(p \sim p*, T\right)$ de Eu-LSCO et Nd-LSCO p = 0.24 au plus proche de p* (p* $\sim$ 0.23/0.24) et la courbe $C_{el}/T\left(p, T \to 0\right)$ à T = 0.5K qui est la plus basse température que nous ayons. Les différentes interpolations de nos courbes de chaleur spécifique sont résumées dans la figure 8.5 en lignes pointillées. Sur le côté gauche de cette figure, on utilise la méthode d'approche du QCP par la température T, et sur le côté droit, par le dopage p. Ces deux méthodes d'approche du PCQ ont besoin d'être vérifiées simultanément pour confirmer l'appartenance à telle ou telle classe d'universalité.

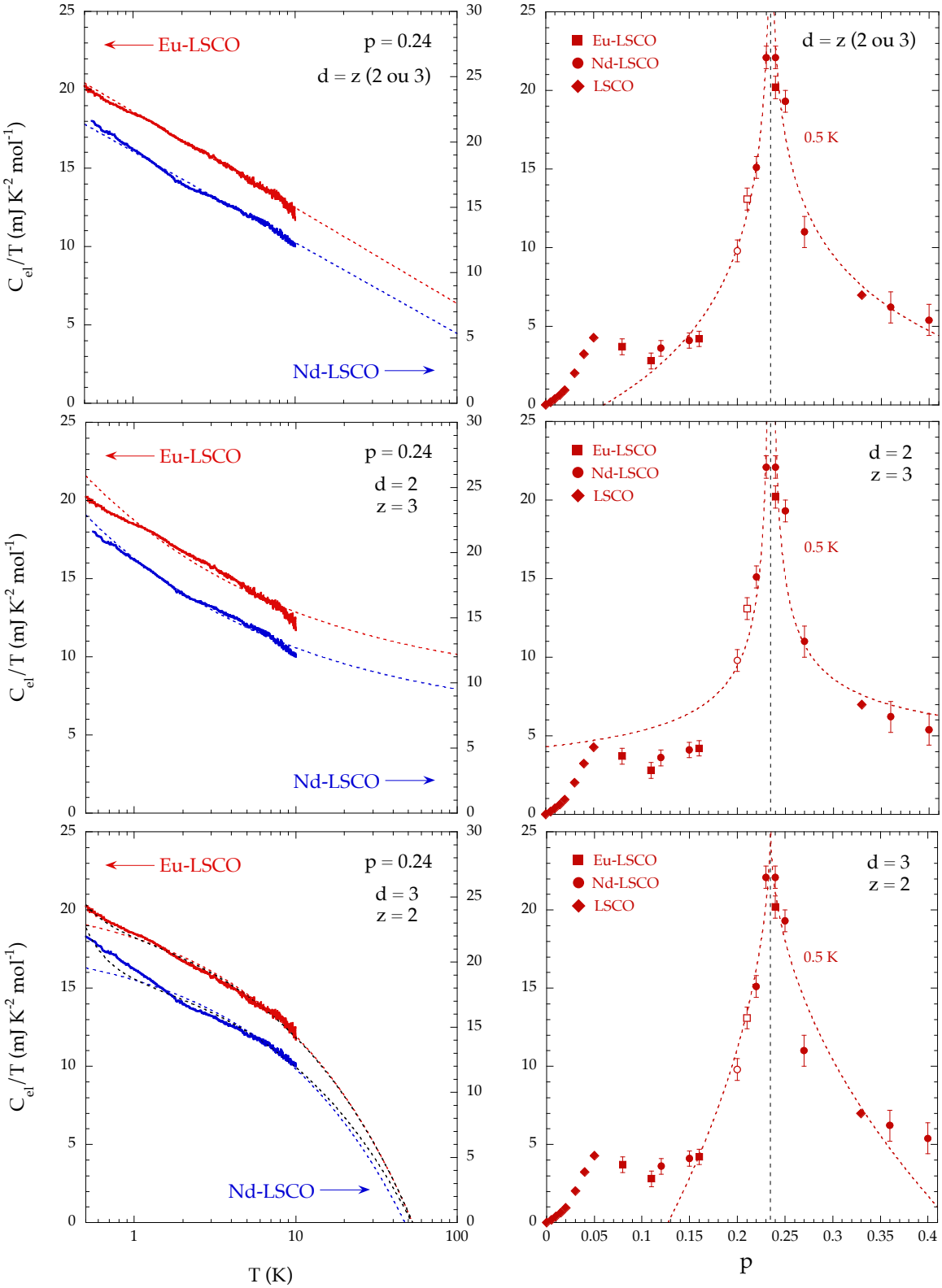


FIGURE 8.5 – **Interpolation des données de chaleur spécifique avec les différentes lois de puissance attendues pour un PCQ magnétique.** Les interpolations en ligne pointillée proviennent des lois de puissance résumées dans le tableau 8.1 attendues pour un PCQ magnétique. Le meilleur accord semble être pour d = z. Cependant, si l'on prend en considération une mauvaise soustraction de la Schottky hyperfine (en ligne noire pointillée), la classe d = 3 et z = 2 fonctionnerait aussi. En fonction du dopage, il manque des points pour conclure clairement sur la classe d'universalité.

La loi en log(T) est celle qui semble interpoler au mieux nos données de C_{el}/T pour Eu-LSCO et Nd-LSCO p = 0.24. Elle correspond à d = z = 2 ou 3 (ordre AF 2D ou ordre ferromagnétique 3D). La classe d = 2 et z = 3 (dépendance en $T^{-1/3}$) permet également de décrire la courbe pour Nd-LSCO p = 0.24 mais seulement localement. Elle surestime notamment les données pour $T < 1K$. De plus, nous ne pouvons pas exclure que l'anomalie de Schottky hyperfine à basse température ne dépende pas légèrement du dopage. En faisant la soustraction qui permet d'extraire C_{el}/T :

$$\frac{C_{el}}{T}(p,T) = \frac{C}{T}(p,T) - \frac{C}{T}(p = p_{réf}, T) + \gamma(p = p_{réf}),$$

il pourrait rester un terme en $1/T^3$ provenant de la Schottky hyperfine résiduelle. En ligne pointillée noire est représentée une interpolation incorporant un terme $1/T^3$ pour la classe d'universalité d = 3 et z = 2 (dépendance en $-\sqrt{T}$). Ainsi, cette classe attendue pour un ordre AF 3D pourrait décrire la courbe de Eu-LSCO p = 0.24. L'écart de cette interpolation avec Nd-LSCO p = 0.24 proviendrait d'un problème de raccordement entre les mesures en cryostat ^{3}He et ^{4}He. En effet, à H = 8T, pour les mesures en ^{3}He sur les Nd-LSCO, la contribution de Schottky Zeeman commence à dominer le signal vers T = 1-2K, augmentant ainsi les incertitudes sur C_{el}/T. De plus, comme pour la Schottky hyperfine, nous ne pouvons pas garantir que la Schottky Zeeman ne dépend pas légèrement du dopage. Pour résumer, la loi en log(T) (d = z) est celle qui permet d'interpoler au mieux les courbes Eu-LSCO et Nd-LSCO p = 0.24 sans paramètre supplémentaire. Cependant, comme nous ne sommes pas sûrs de l'indépendance en dopage de la Schottky hyperfine (et Zeeman), la classe d = 3 et z = 2 (ordre AF 3D) pourrait aussi convenir. Celle d = 2 et z = 3, permet de décrire localement ce qu'il se passe dans Nd-LSCO p = 0.24 mais surestime en dessous de 1K les courbes.

En ce qui concerne l'accord avec l'évolution en fonction du dopage, la classe d = z semble interpoler au mieux les points autour de p* (dépendance en $\log|p - p^\star|$). Cependant, il manque beaucoup de points près de p* (surtout pour p > p*). De plus, n'importe quelle loi de puissance semble décrire ce pic à p* avec les barres d'erreur que nous avons. Enfin, nous ne connaissons pas la ligne de base de la densité d'état $\mathcal{D}(E_F)$ sans criticalité quantique.

Pour nos mesures de chaleur spécifique, la classe d'universalité qui interpole au mieux nos courbes en fonction de T semble être celle pour d = z = 2 ou 3. Néanmoins, les autres classes ne sont pas à exclure et d'autres classes non citées jusqu'à présent pourraient aussi convenir. De plus, nos mesures de chaleur spécifique terminent à T = 10K en température car C_{el}/T devient difficile à extraire. Nous n'avons ainsi qu'une décade et demi (entre 0.5K et 10K) pour interpoler nos courbes avec les lois de puissance. On peut étudier l'évolution en température de l'effet Seebeck S/T à $p \sim p^\star = 0.24$ afin de compléter la recherche de la classe d'universalité. En effet, l'effet Seebeck est relié à la chaleur spécifique électronique C_{el}/T. Comme étudié en partie théorique sur le transport (cf section 5.4.1), l'effet Seebeck peut être égal à :

$$S/T = \frac{C_{el}/T}{ne},$$

avec n la densité de porteurs électroniques. Si la densité de porteurs n ne varie pas trop en température (le cas ici pour Nd-LSCO p = 0.24 grâce aux données d'effet Hall), S/T obéit aux mêmes lois de puissance que C_{el}/T. La dépendance en température de S/T pour Nd-LSCO et Eu-LSCO p = 0.24 [116] [117] est tracée à la figure 8.6 avec l'interpolation en loi de puissance associée à chacune des classes d'universalité valables pour un ordre magnétique. Ces mesures sont complémentaires à celles de chaleur spécifique car elles parcourent une gamme de température de 10 à 200K. Elles ont été obtenues lors d'anciennes mesures d'effet Seebeck dans le groupe de Sherbrooke sur Eu-LSCO et Nd-LSCO, et montrent au premier abord un

comportement en log(T). De la même manière que C_{el}/T, la loi en log(T) pour d = z convient. Néanmoins, les courbes montrent une courbure à haute température qui ne peut être interpolée par du log(T). Pour cette raison, la loi en $T^{-1/3}$ attendue pour d = 2 et z = 3 semble mieux convenir pour interpoler la courbe sur une plus grande gamme de température. Néanmoins, ces lois de puissance ne sont valables qu'à basse température, proche du PCQ. La courbure à haute température dans les courbes de S/T pourrait être une limite de validité pour les lois de puissance. Pour d = 3 et z = 2, celle en $-T^{1/2}$ est la moins adaptée pour décrire les courbes de S/T.

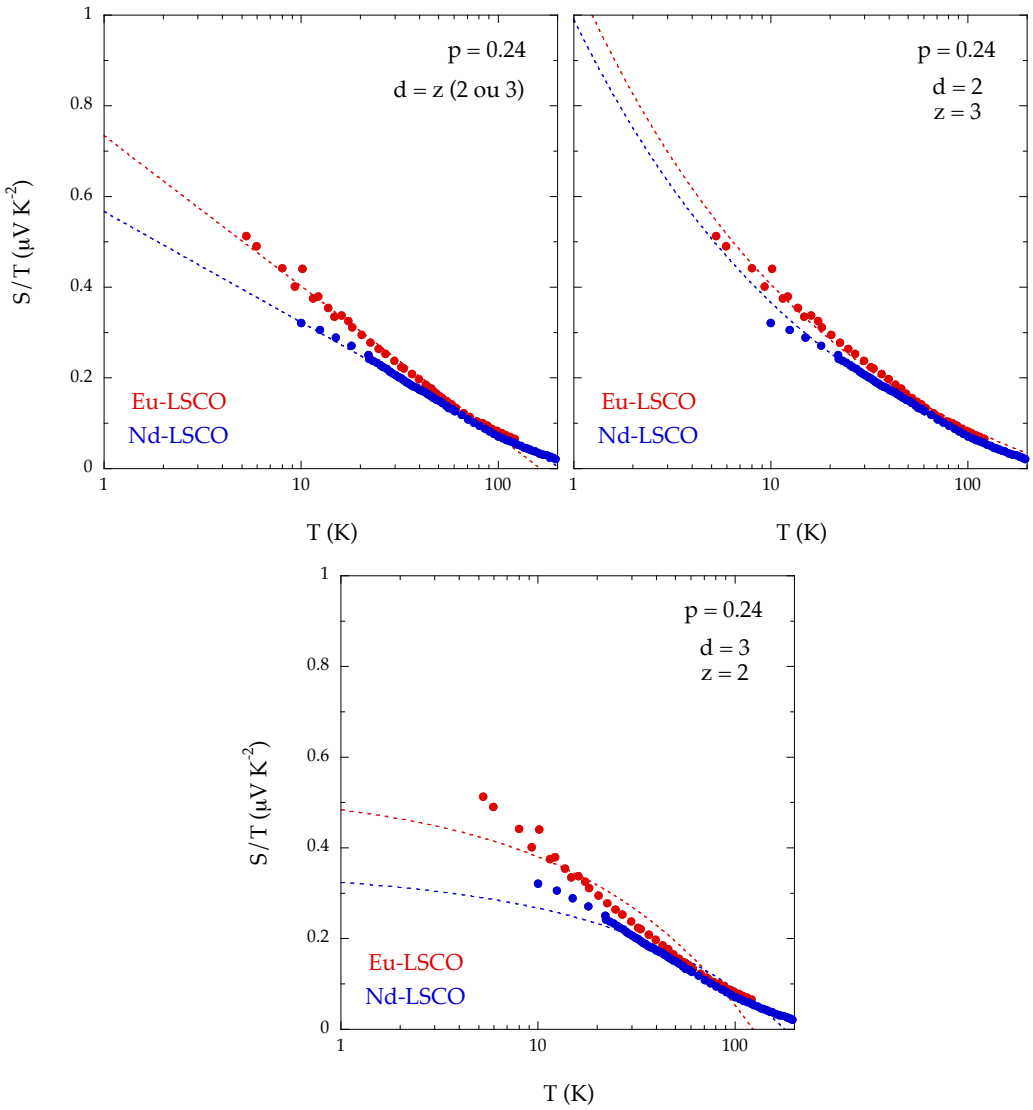


FIGURE 8.6 – **Interpolation des données d'effet Seebeck S/T avec les mêmes lois de puissance que la chaleur spécifique électronique C_{el}/T [116] [117].** L'effet Seebeck S/T est une quantité de transport thermoélectrique qui est reliée à C_{el}/T. Dans une certaine limite, S/T mesure la chaleur spécifique électronique par porteurs. À proximité d'un PCQ, S/T obéit donc aux mêmes lois de puissance que C_{el}/T.

En complément de C_{el}/T, S/T semble confirmer que les classes d'universalité magnétiques qui décriraient au mieux les mesures sont celles pour d = z. Ces classes d'universalité correspondent pour d = z = 2 à un ordre AF 2D et pour d = z = 3 à un ordre ferromagnétique 3D. Cependant, aucun ordre ferromagnétique n'est présent dans le diagramme de phase T-p des cuprates. La nature AF du pseudogap est plus plausible, car le composé parent à dopage nul

est un ordre AF isolant de Mott (cf section 3.1). De plus, la chute de la densité de porteurs à p* est compatible avec une reconstruction de type AF [72]. Néanmoins, aucune sonde actuelle ne semble montrer des signatures magnétiques (ferromagnétique ou AF) au sein de la phase pseudogap par la divergence d'une longueur de corrélation à p* en $\xi \propto |p - p^\star|^{-\nu}$ [118]. De plus, dans les cuprates, la résistivité $\rho(T)$ est parfaitement linéaire à p* pour $T \to 0$. Au PCQ d'un ordre AF $\rho(T) \propto T^{3/2}$ et pour un ordre ferromagnétique $\rho(T) \propto T^{5/3}$, ce qui n'est pas compatible avec ce qui est observé dans les cuprates. En l'absence de signature claire de la nature de la phase pseudogap, la classe d'universalité pourrait être d'une autre nature que magnétique. Malgré le fait que l'on ne connaisse pas la classe exacte, nous allons par la suite faire une comparaison entre nos données et les données obtenues dans d'autres cuprates (notamment LSCO et YBCO) et avec des composés connus non cuprates qui montrent de la criticalité quantique.

Comparaison avec d'autres composés

En chaleur spécifique, l'amplitude du saut à T_c, $\Delta\gamma(T_c)$, est reliée à la chaleur spécifique électronique C_{el}/T par conservation d'entropie (cf section 4.1.4). En absence de champ magnétique, la mesure de l'amplitude de $\Delta\gamma(T_c)$ est donc une méthode non directe pour mesurer C_{el}/T. En effet, $\Delta\gamma(T_c)$ est affecté à la fois par la symétrie du paramètre d'ordre (*d-wave* dans le cas des cuprates), par la présence de fluctuations thermiques à T_c (le cas pour les cuprates) et par la quantité de défauts présents dans l'échantillon. Cependant, si le taux de diffusion ne dépend pas trop du dopage ($\hbar\Gamma/k_B T_c \simeq cste$), l'étude systématique de $\Delta\gamma(T_c)$ en fonction du dopage permet de sonder de manière relative l'évolution en dopage de C_{el}/T. Des mesures de chaleur spécifique à champ nul ont été réalisées sur le cuprate YBCO dopé en Calcium (Ca) (données brutes à la figure 3.10) [60]. Le Ca qui substitue l'élément Y permet de doper en trous en plus du dopage en oxygène (voir section 2.2). On peut extraire de ces données publiées $\Delta\gamma(T_c)$ à différents dopages en trous. Vers p*, l'accès direct à la valeur de C_{el}/T de l'état normal dans YBCO est impossible du fait d'une valeur de H_{c2} trop grande (de l'ordre de 100/200 T).

La masse effective de l'état normal a été extraite des mesures d'oscillations quantiques dans YBCO dans la partie sous-dopée du diagramme de phase [49] [50]. Cette étude est possible à ces dopages car la supraconductivité semble s'affaiblir dramatiquement du fait de la présence de l'ordre de charge (creux dans H_{c2}). Dans une dispersion 2D à une bande, la masse effective peut directement être convertie en unité de chaleur spécifique C_{el}/T pour YBCO en faisant

$$C_{el}/T = 1.462\, m^\star,$$

avec C_{el}/T en mJ.K^{-2}.mol^{-1} et m* en unité de m$_e$ (voir formule section 4.1.2). Pour trois dopages, p = 0.10, 0.11 et 0.12, les valeurs de m* converties en C_{el}/T sont en parfait accord avec nos mesures de chaleur spécifique dans l'état normal de YBCO (cf deuxième projet de thèse en section B.2).

Tl2201, un autre cuprate qui se trouve dans la région sur-dopée avec p = 0.3, a aussi été mesuré à la fois en chaleur spécifique et en oscillations quantiques [119] [35]. Ce composé donne un C_{el}/T de 7 mJ.K^{-2}.mol^{-1} associée à une masse effective de 5 m$_e$.

La compilation de ces données sur YBCO et Tl2201 est tracée (en bleu) à la figure 8.7 a) en comparaison avec notre étude sur Eu/Nd-LSCO à T = 0.5K (en rouge). Les triangles vides représentent les données d'oscillations quantiques converties en unité de C_{el}/T et les triangles pleins les données de chaleur spécifique. Il y a un pic dans les données de YBCO centré autour de p = 0.17/0.18 correspondant au point critique du pseudogap de YBCO p* = 0.19 ± 0.01 obtenu en transport [4]. À bas dopage, le minimum probablement engendré par

la présence de l'ordre de charge dans C_{el}/T et $\Delta\gamma(T_c)$ semble localisé au même dopage pour la famille Eu/Nd-LSCO et YBCO et donne des valeurs similaires. Le pic dans $\Delta\gamma(T_c)$ pour YBCO localisé à p* ressemble à nos données sur la famille Eu/Nd-LSCO. Ceci soulève donc la question d'une universalité pour les cuprates concernant la présence d'un PCQ pour la phase pseudogap localisé à $(p = p^\star, T = 0K)$.

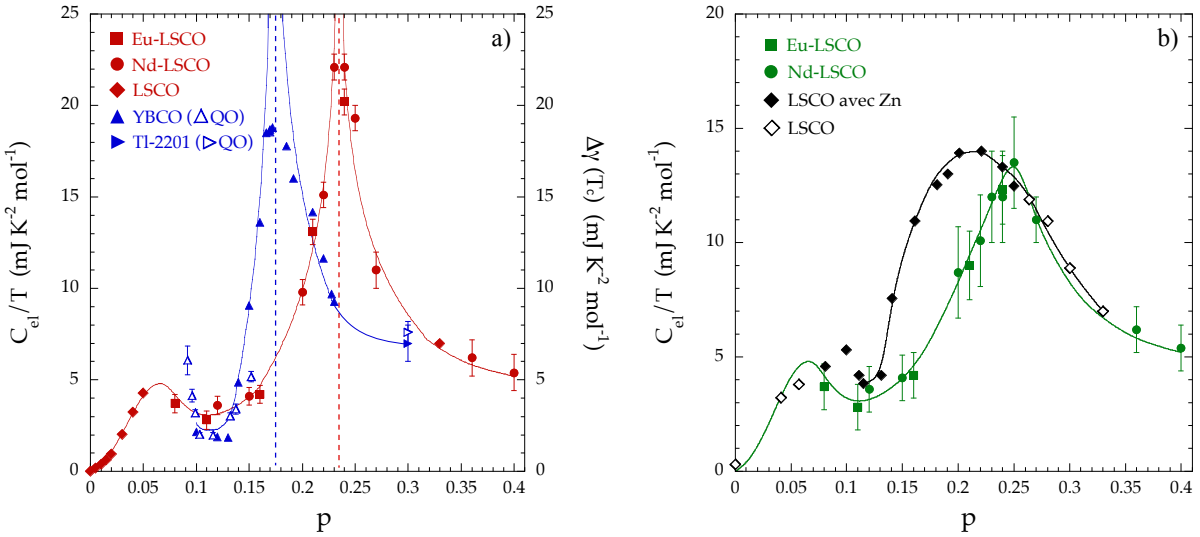


FIGURE 8.7 – **Comparaison de nos données de C_{el}/T en fonction de p avec des données publiées sur YBCO a) et LSCO b).** Les points de YBCO sont à la fois obtenus en prenant l'amplitude du saut de chaleur spécifique à T_c, $\Delta\gamma(T_c)$, (relié à C_{el}/T) [60] et en convertissant les masses effectives obtenues en oscillations quantiques en unité de C_{el}/T (triangles bleus vides) [49] [50]. Deux points de Tl2201 à plus fort dopage viennent compléter la courbe et proviennent aussi de mesures de chaleur spécifique et d'oscillations quantiques [119] [35]. Les mesures de LSCO sont obtenues en détruisant la supraconductivité avec substitution du Cuivre par du Zinc [73]. Dans toutes les courbes, on observe un pic localisé autour des p* respectifs.

Des mesures de chaleur spécifique publiées ont été réalisées sur des poudres du cuprate LSCO pur et en substituant le Cuivre par du Zinc de formule chimique $La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Zn_yO_4$ (Zn-LSCO) [73]. Le fait de substituer Cu des plans CuO_2 par du Zn ajoute des défauts ponctuels directement là où la supraconductivité s'établit. Comme la supraconductivité est *d-wave* dans les cuprates, l'ajout de défauts détruit petit à petit la supraconductivité à l'instar d'un champ magnétique (diminution de T_c et augmentation de C_{el}/T). Au dessus, d'une certaine valeur de substitution en Zn, y (entre 2 et 4% dans LSCO), la chaleur spécifique électronique C_{el}/T ne dépend plus de y car l'état supraconducteur est détruit. On peut tracer ces points de C_{el}/T pour l'état normal dans la figure 8.7 b) (en losanges noirs pleins et vides) en comparaison avec nos données sur le famille Eu/Nd-LSCO à T = 10K (en vert). Le fait de tracer nos données à T = 10K et non à 0.5K permet d'avoir un pic de même amplitude entre les deux composés. On voit un maximum pour LSCO et Zn-LSCO localisé à p $\sim$ 0.20. Pour LSCO, le point critique du pseudogap est localisé à p* $\sim$ 0.18 d'après les mesures de transport [6], ce qui est proche. Le point LSCO en losange noir vide provient de mesures de Nakamae et al sur LSCO sur-dopé [74]. Dans le papier de Zn-LSCO, C_{el}/T est extrait en utilisant une interpolation des courbes brutes C/T avec un terme phononique et électronique C_{el}/T supposé indépendant de la température quelque soit le dopage. Nous avons vu dans notre étude qu'à proximité de p*, C_{el}/T montrent un comportement non classique associé à la proximité du PCQ. Le fait d'extraire C_{el}/T en le supposant constant sous-estimerait ainsi sa vraie valeur à basse température et expliquerait la présence d'une bosse autour de p* au lieu d'un pic dans leur données.

Cette comparaison de nos données en fonction du dopage avec YBCO et LSCO semble indiquer un caractère universel de la transition à p* pour l'ensemble des cuprates avec l'existence d'un PCQ. Cependant, nos mesures sont uniques car ce sont les premières qui démontrent la dépendance anormale de C_{el}/T en fonction de T dans les cuprates proche de p*. Auparavant, la diminution de C_{el}/T en dessous de T* et p* n'était associée qu'à la perte de densité d'états $\mathcal{D}(E_F)$ lors de l'entrée dans la phase pseudogap [60]. Néanmoins, autant dans nos données que les données publiées, C_{el}/T diminue aussi au dessus de p* et admet un maximum à p*. En ce qui concerne la singularité de Van Hove, elle ne pourrait expliquer les courbes de LSCO comme pour Eu-LSCO et Nd-LSCO (facteur d'anisotropie ρ_c/ρ_{ab} similaire). Pour YBCO, la transition de Lifshitz a lieu à des dopages bien au dessus de p* ~ 0.19 et ne peut ainsi expliquer ce pic dans $\Delta\gamma(T_c)$.

Des mesures similaires ont été effectuées sur d'autres composés comme les pnictures et fermions lourds. Ces deux familles ont des diagrammes de phases analogues à ceux des cuprates, notamment par la présence d'un dôme supraconducteur localisé autour du PCQ d'un ordre magnétique. Nous exposons ici un exemple pour chacune de ces familles : $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ [56] et $CeCu_{6-x}Au_x$ [57].

Le diagramme de phase T-x du pnicture $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ est représenté à la figure 8.8 [56]. Ici le dopage s'effectue en substituant l'Arsenic (As) par du Phosphore (P). À bas dopage, une onde de densité de *spin* (en anglais : *spin density wave* SDW) est présente et disparaît au dopage critique $x_c = 0.3$ correspondant à un PCQ. Autour de ce PCQ émerge un dôme supraconducteur. Plusieurs grandeurs physiques sont représentées en parallèle du diagramme de phase confortant la présence d'un PCQ dans ce composé. Le fond en nuance de bleu et rouge représente la valeur de l'exposant de la dépendance en température de la résistivité ρ :

$$\rho(T) = \rho(0) + AT^{\alpha}.$$

Pour un liquide de Fermi cette exposant α vaut 2 et correspond aux zones bleus loin du PCQ. Dans la zone de criticalité quantique délimitée par un cône autour du PCQ (ici à $(x_c = 0.30, T = 0K)$), l'exposant α est égal à 1 et correspond à la zone en rouge. Entre ces deux zones, il y a un *crossover*. Cette zone de criticalité quantique en forme de cône est standard pour la criticalité quantique d'un ordre magnétique (voir section 4.1.4). Le saut de la chaleur spécifique à T_c a été mesuré dans ce composé (en diamants verts foncés). Comme nous venons de le voir, ce saut est relié à la valeur de C_{el}/T. Pour la même raison que YBCO, H_{c2} est trop grand pour mesurer directement l'état normal de $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$. Des mesures complémentaires d'oscillations quantiques permettent d'extraire la masse effective (en carrés verts clairs). La masse effective m* (en unité de masse effective de bande m_b) est tracé en vert en fonction du dopage x. Loin du PCQ, m* ne varie pas en fonction de x. Vers $x = x_c$, il y a un pic centré à 0.30 dans m* correspondant à la renormalisation de m* par la présence de fortes fluctuations antiferromagnétiques autour du PCQ. Dans le pnicture $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$, l'apparition d'un pic dans m* au PCQ est un analogue fort de ce que l'on obtient pour la famille de cuprate Eu-LSCO et Nd-LSCO et les autres cuprates YBCO et LSCO publiés. Des fluctuations AF sont détectées dans le composé $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ grâce à des mesures de RMN (en rose). La RMN sonde la susceptibilité magnétique χ_m. Pour un ordre AF, χ_m obéit à la loi de Curie-Weiss en fonction de la température :

$$\chi_m \propto \frac{1}{T+\theta},$$

avec θ la température de Curie-Weiss qui dépend ici du dopage x. χ_m est directement reliée à la longueur de corrélation AF ξ. χ_m et ξ diverge quand $T + \theta = 0$, avec θ positif (divergence lorsque $\theta = 0$ et $T \to 0$). Avec les mesures de RMN et une interpolation en loi de Curie-Weiss, on obtient une dépendance de θ en fonction du dopage x (en rose). θ s'extrapole à 0 au PCQ

de l'ordre SDW. Si l'on implémente $\theta = 0$ dans la loi de Curie-Weiss, χ_m et ainsi la longueur de corrélation AF ξ divergent pour x = x_c comme $1/T$ lorsque T $\rightarrow$ 0. La divergence en loi de puissance de ξ au point (0, x_c) dans le diagramme de phase est la preuve de la présence d'un PCQ en ce point (ici de nature AF) qui renormalise à la fois la résistivité et la chaleur spécifique électronique.

Les trois observations : zone de résistivité non quadratique en forme de cône, divergence de la masse effective m* (ou C_{el}/T) et divergence de ξ AF autour du point (x = x_c, 0) dans le diagramme de phase T-x du pnicture $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ sont les preuves de la présence d'un PCQ de nature AF en ce point.

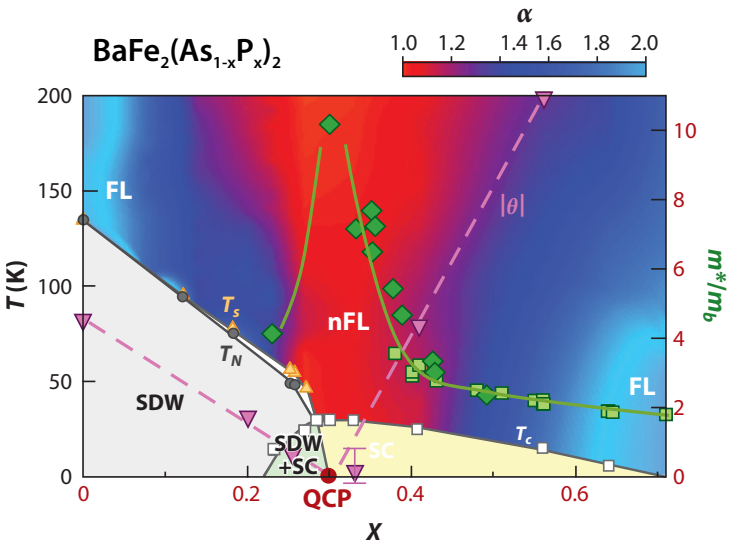


FIGURE 8.8 – **Signatures d'un PCQ dans le pnicture $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ [56].** Pour $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$, il y a trois signatures confirmant la présence d'un PCQ dans le diagramme de phase : existence d'une zone de résistivité linéaire en forme d'un cône (cône de criticalité) dont le sommet est au point $(x_c, 0)$, pic dans la masse effective ou C_{el}/T à x = x_c et divergence de la longueur de corrélation ξ à proximité du point $(x_c = 0.3, T = 0K)$ de nature antiferromagnétique.

Le fermion lourd $CeCu_{6-x}Au_x$ présente également un ordre AF qui apparaît au dessus d'un certain dopage $x_c = 0.1$ en Or (Au), voir figure 8.9 a) [57]. Ce fermion lourd ne montre aucune trace de supraconductivité à proximité de ce point critique de l'ordre AF, ce qui permet de faire des mesures directes de chaleur spécifique à champ nul. Ces mesures de chaleur spécifique C/T en fonction de T ont été réalisées autour du point critique $x = x_c$ (voir figure 8.9 b)) [57]. À x_c en rouge, C/T présente une dépendance anormale en log(T). Lorsque l'on s'éloigne de x_c, la dépendance en log(T) disparaît. Dans le cas des fermions lourds, la contribution électronique C_{el}/T est 100 à 1000 plus grande que celle d'un métal standard (de l'ordre de quelques $mJ.K^{-2}.mol^{-1}$), d'où l'appellation fermion lourd. La partie électronique C_{el}/T domine donc la chaleur spécifique totale C/T dans ces composés. La dépendance en log(T) provient ainsi d'un comportement non classique de C_{el}/T au voisinage du PCQ de l'ordre AF (localisé en rouge à la figure 8.9 a)). Cette observation est un analogue fort de ce que l'on obtient dans nos courbes de chaleur spécifique pour Eu-LSCO et Nd-LSCO. De plus, à $x = x_c$ et à H = 0T, la résistivité de $CeCu_{6-x}Au_x$ est parfaitement linéaire jusqu'à $T \rightarrow 0$ (voir figure 8.9 c)) [57].

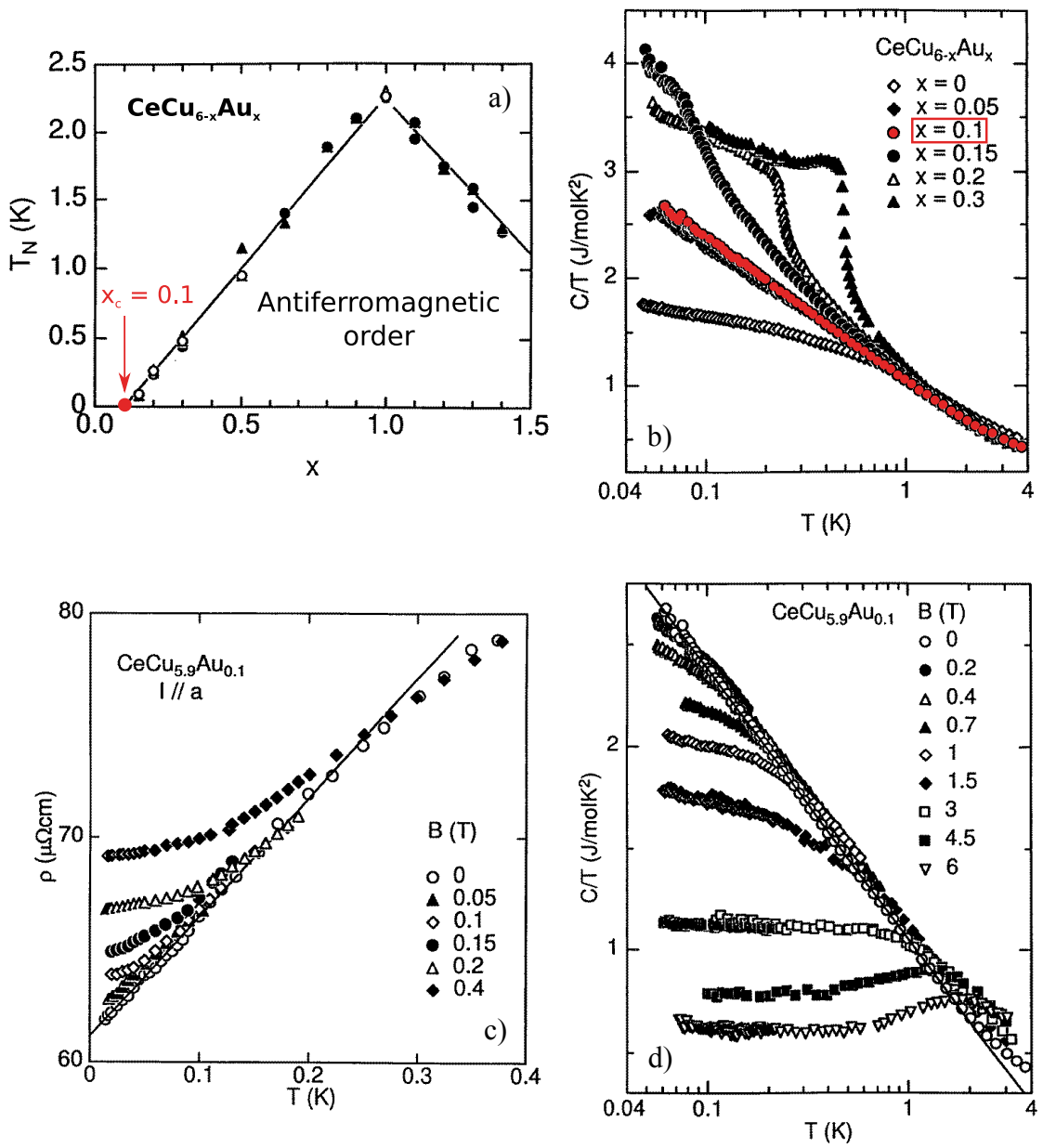


FIGURE 8.9 – **Signatures d'un PCQ antiferromagnétique dans le fermion lourd $\mathbf{CeCu_{6-x}Au_x}$ [57].** Dans ce fermion lourd, il y a une dépendance en log(T) de C_{el}/T et linéaire pour $\rho(T)$ à x = x_c = 0.1 résultant de la proximité du PCQ antiferromagnétique. Cette dépendance disparaît lorsque l'on s'éloigne de x_c comme ce que l'on voit dans notre étude sur Eu-LSCO et Nd-LSCO. À x_c, des mesures de C_{el}/T et de $\rho(T)$ sous champ magnétique confirment la présence de fluctuations AF au PCQ par la disparition du log(T) pour C_{el}/T et de la linéarité pour $\rho(T)$ (disparition des fluctuations AF). Cet effet du champ magnétique n'est ni observé dans notre étude de chaleur spécifique sur Eu-LSCO et Nd-LSCO ni dans des mesures de résistivité sous forts champs magnétique (jusqu'à 80T) sur YBCO [4].

Pour confirmer la nature AF des fluctuations à $x = x_c$, un champ magnétique est appliqué sur ce fermion lourd. Le fait d'appliquer un champ magnétique détruit les fluctuations AF en forçant les *spins* à se polariser selon le champ magnétique. Petit à petit la dépendance en log(T) dans C_{el}/T et la linéarité de $\rho(T)$ sont détruites sous champ (figures 8.9 c) et d)). À un champ de 6T, $C_{el}/T = \gamma$ est constante car les fluctuations AF au PCQ sont complètement détruites [57]. Une telle atténuation sous champ magnétique de C_{el}/T à p* n'a pas été observée dans nos échantillons Nd-LSCO et Eu-LSCO. En effet, à la figure 7.3, au dessus de H_{c2}

pour Eu-LSCO et de l'anomalie de Schottky pour Nd-LSCO, C_{el}/T est constante en fonction du champ magnétique dans nos barres d'erreur. De même en résistivité pour $CeCu_{6-x_c}Au_{x_c}$, $\rho(T)$ tend vers une dépendance quadratique typique d'un liquide de Fermi lors de l'application d'un champ magnétique (figure 8.9 c)). Dans les cuprates comme YBCO, certaines mesures de résistivité sous très forts champs magnétiques (jusqu'à 80T) ne montrent aucun changement de dépendance en température de $\rho(T)$ [4]. Ces deux observations suggèrent que les fluctuations quantiques de la phase pseudogap localisées à p* ne sont pas d'origine AF. Cependant, dans les cuprates, il pourrait être envisageable que les fluctuations AF soient très robustes et nécessitent des champs magnétiques encore plus forts pour les détruire.

Dans un diagramme de phase T-X, l'allure de la ligne de transition d'un ordre quelconque se terminant par un PCQ donne également une information concernant la classe d'universalité. En effet, dans le cas d'un PCQ, cette ligne obéit à une loi de puissance de la forme :

$$T^{\star}(X) \propto |X - X_c|^{\psi},$$

avec

$$\psi = \frac{z}{d + z - 2},$$

z l'exposant critique dynamique et d la dimension de l'espace [82]. Avec z = 2 ou 3 et d = 2 ou 3, il a quatre possibilités pour l'exposant ψ (résumées dans le tableau 8.2).

	d = 2 z = 2	d = 3 z = 2	d = 2 z = 3	d = 3 z = 3
$T^{\star}(X) \propto$	$\lvert X - X_c\rvert$	$\lvert X - X_c\rvert^{2/3}$	$\lvert X - X_c\rvert$	$\lvert X - X_c\rvert^{3/4}$

TABLE 8.2 – **Lois de puissance des classes d'universalité d'un PCQ magnétique pour la ligne de transition T_N (température de Néel) ou T_C (température de Curie) [82].**

Le fermion lourd $CeCu_{6-x}Au_x$ est un matériau avec une dispersion électronique 3D [57]. Cependant, la ligne T_N dans son diagramme de phase (figure 8.9 a)) dépend comme :

$$T_N(x) \propto |x - x_c|,$$

typique d'un ordre AF 2D (tableau 8.2). Historiquement avec C_{el}/T en log(T), cela a permis de conclure dans ce matériau que les fluctuations AF étaient 2D (d = 2 et z = 2) malgré la dispersion électronique 3D [57]. Dans les cuprates Nd-LSCO et Eu-LSCO, la ligne T* ne semble pas être linéaire autour de p*, voir figure 8.10 a). Si l'on interpole la ligne T* avec une loi de puissance (obtenue dans Nd-LSCO par les mesures de résistivité [5]), on obtient :

$$T^{\star}(p) \propto (p^{\star} - p)^{\frac{1}{2}}.$$

Cet exposant $\psi = 1/2$ suggère que d = 3, et ainsi z = 1 (la phase pseudogap n'est pas un ordre AF : z $\neq$ 2). Si l'on implémente d = 3 et z = 1, on obtient la dépendance en température de C_{el}/T :

$$C_{el}/T(p^{\star}, T) \propto -T^2.$$

Une interpolation de nos données de chaleur spécifique avec une loi en $-T^2$ est réalisée à la fois sur Nd-LSCO et Eu-LSCO p = 0.24, et montre clairement que cette classe d'universalité ne convient pas, voir figure 8.10 b). Pour lever le désaccord entre la dépendance de T* et de C_{el}/T, il faut savoir que la dépendance en loi de puissance de T* est valable seulement proche

de p*. De plus, il manque des points T* entre p = 0.23 et 0.24 pour conclure sur la pente et la loi de puissance de T* pour p → p*. Il y a aussi l'erreur de ±10K sur le pointage de T* qui rend la détermination de la loi de puissance difficile.

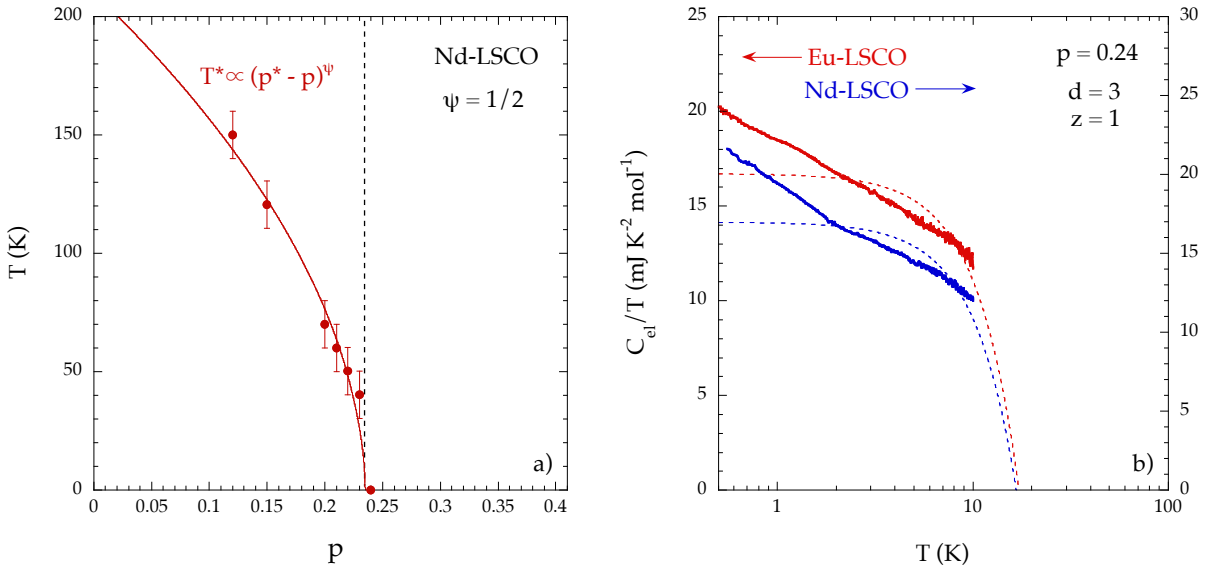


FIGURE 8.10 – **a) Interpolation de T* pour le composé Nd-LSCO par une loi de puissance [5] - b) Accord de la classe d'universalité d = 3 et z = 1 avec nos données de C_{el}/T sur Nd-LSCO et Eu-LSCO p = 0.24.** Au PCQ d'un ordre électronique ou magnétique, la ligne de transition (ici T*) doit obéir à une loi de puissance avec un exposant critique ψ qui dépend de z et d. Cet exposant ψ doit donc être consistant avec ce qui est trouvé pour C_{el}/T, ce qui n'est pas le cas ici pour Nd-LSCO et Eu-LSCO p = 0.24. Le manque de points pour T* autour de p* et les erreurs de pointage de ±10K peuvent être la source de ce désaccord.

À travers ces différentes comparaisons, nous avons premièrement fait émerger la question d'une universalité dans les cuprates concernant la signature à p* d'un PCQ dans la limite $T \to 0$. La résistivité linéaire en T et la présence d'un pic dans C_{el}/T pour p = p* suggèrent que ces deux grandeurs physiques sont renormalisées à proximité d'un PCQ (divergence d'une longueur de corrélation ξ). De plus, d'après notre étude, à p = p*, il y a une dépendance anormale de C_{el}/T typique d'un PCQ qui serait en log(T). L'hypothèse de la transition de Lifshitz à p_{VHS} ∼ p* pouvant créer de telles signatures en C_{el}/T via une singularité de Van Hove ;a été écartée. En effet, la dispersion non parfaitement 2D (quasi-bidimensionnelle) et la présence de défauts tronquent les signatures de la singularité de Van Hove pour Eu-LSCO et Nd-LSCO. Enfin, nous avons énoncé deux archétypes de criticalité quantique dans des composés autres que les cuprates comme le pnicture $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ [56] et le fermion lourd $CeCu_{6-x}Au_x$ [57]. Ces deux composés montrent des signatures claires de la présence d'un PCQ dans leur diagramme de phase et confortent par comparaison la présence d'un tel PCQ dans les cuprates localisé au point critique du pseudogap à $(p = p^\star, T = 0K)$.

Aucune mesure sur les cuprates dopés en trous ne semble montrer l'existence de la divergence d'une longueur de corrélation AF ξ à p* [118] même si les mesures de neutrons semblent suggérer la présence d'un ordre magnétique sous T* [67] [68]. Cependant, les cuprates dopés en électrons montrent la divergence de ξ AF à la fin de l'ordre AF isolant de Mott, noté x_c dans leur diagramme de phase T-x [120]. De plus, à x_c, il y a dans les dopés électrons une dépendance parfaitement linéaire de $\rho(T)$ jusqu'à $T \to 0$, confirmant la nature PCQ du point $(x_c, 0)$ [121].

Dans le diagramme de phase de Nd-LSCO, un ordre SDW (ordre AF non statique) observé aux neutrons et muons semble se terminer pour un dopage entre 0.20 et 0.24 [54] [55]. Serait-il possible que cet ordre soit responsable de la criticalité quantique à p* ? Si oui, quel serait son lien avec la phase pseudogap ? Néanmoins, dans les autres cuprates abordés, YBCO et LSCO, cet ordre SDW semble finir bien en dessous de p* alors qu'il y a une signature visible de PCQ à p = p* [53] [52].

La question qui demeure dans les cuprates dopés en trous est ainsi de trouver la vrai nature de l'ordre pseudogap. Pour aider à cette compréhension, il faudrait arriver à sonder la divergence d'un ξ associé à un ordre électronique ou magnétique quelconque au point $(p = p*, T = 0K)$. Dans l'hypothèse de la nature AF du pseudogap, nous avons vu qu'un ordre AF 2D (d = z = 2) permet d'expliquer nos données de chaleur spécifique, mais les autres classes d'universalités pour un ordre magnétique semblent aussi plausibles. En effet, en dopage nous n'avons pas beaucoup de points (interpolation possible pour différentes lois de puissance). En température, on ne peut pas garantir que l'anomalie de Schottky hyperfine soit parfaitement soustraite de nos courbes C_{el}/T (cf figure 8.5). De plus, nous n'avons une plage en température que d'une décade et demi. Ainsi, ceci n'est pas suffisant pour trancher sur la classe d'universalité magnétique. De plus, pour un ordre AF, la résistivité dépend en $\rho(T) \propto T^{3/2}$ et non en T comme ce qui est observé dans les cuprates. D'autres classes d'universalité associées à certaines théories pourraient être envisageables : phase nématique [122], phase de *current loop* [123] ou ordre topologique [124]. Pour la théorie de la phase *current loop*, il est notamment prévu d'avoir une dépendance en log(T) pour C_{el}/T et une réistivité linéaire, ce qui conviendrait au cas des cuprates dopés en trous. Pour compléter l'étude et l'appartenance à une classe particulière, il faudrait utiliser une d'autres sondes que la résistivité, la chaleur spécifique et l'effet Seebeck. Par exemple, la dilatation thermique α (grandeur thermodynamique) :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

obéit aussi à certaines lois de puissance à proximité d'un PCQ [82].

8.4 Comment concilier le transport thermique avec la chaleur spécifique ?

La dépendance anormale de la chaleur spécifique électronique C_{el}/T proche de p* soulève la question de l'influence d'un PCQ sur la conductivité thermique électronique κ_{el}/T. En effet, κ_{el}/T est relié à C_{el}/T par :

$$\kappa_{el}/T = \frac{1}{3} C_{el}/T \, v_F \, l_{el}.$$

À priori, si C_{el}/T présente par exemple une dépendance en log(T), κ_{el}/T devrait être aussi en log(T). Si c'est le cas, cela veut dire que la manière de trouver κ_{el}/T en extrapolant et en isolant κ_0/T est fausse. En effet, le terme résiduel κ_0/T ne serait donc pas κ_{el}/T. Néanmoins, dans la limite $T \to 0$, la loi de Wiedemann-Franz est vérifiée en utilisant κ_0/T. Ceci semble donc suggérer que $\kappa_0/T = \kappa_{el}/T$.

Une autre question qui demeure est comment peut-on vérifier la loi de Wiedemann-Franz (WF) en présence de fluctuations quantiques ? En effet, les fluctuations quantiques vont affecter à la fois C_{el}/T et l_{el}. Nous avons vu que la loi de WF peut être violée par la présence de diffusion inélastique. Est-ce que les fluctuations quantiques au PCQ provoquent de la diffusion élastique

ou inélastique ? Si l'on suppose que la vérification de loi de WF dans notre étude de transport thermique sur Nd-LSCO et Eu-LSCO n'est pas une coïncidence, alors $\kappa_{el}/T = \kappa_0/T$ est une constante de la température. En 2D, on peut réécrire κ_{el}/T comme :

$$\kappa_{el}/T \propto k_F\, l_{el},$$

en utilisant $C_{el}/T \propto m^*$ et $v_F = \hbar k_F/m^*$. De cette manière, la variation en log(T) de C_{el}/T semble disparaître, et la criticalité quantique dans κ_{el}/T ne viendrait que de l_{el} quand les collisions sont dominées par les collisions électron/électron (en 1/T au lieu de $1/T^2$ pour un liquide de Fermi). Dans la limite où $T \to 0$, les collisions sont dominées par les collisions électron/défaut. Ainsi l_{el} à $T \to 0$ serait purement élastique et $\kappa_{el}/T \propto k_F\, l_{el}$ ne montrerait au final aucun signe de criticalité quantique dans cette limite.

Pour $T \to 0$, si la loi de WF est vérifiée, alors :

$$\frac{\kappa_{el}}{T} = \frac{L_0}{\rho}.$$

Dans la limite $T \to 0$, comme $\rho(T) = \rho(0) + AT$ à p = p*, on peut développer κ_{el}/T comme :

$$\frac{\kappa_{el}}{T}(T) = \frac{L_0}{\rho(0)}\left(1 - \frac{A}{\rho(0)}T\right).$$

Ainsi, dans cette limite, il y a une dépendance linéaire de κ_{el}/T qui ne peut pas être a priori négligeable devant la dépendance en T de κ_{ph}/T. Pour Nd-LSCO p = 0.24, la pente de κ/T en fonction de T vaut 0.74 mW.K^{-3}.cm^{-1}. Avec la courbe de résistivité, on obtient :

$$\rho(0) = 21\,\mu\Omega.cm,$$

et

$$A = 0.5\,\mu\Omega.cm.K^{-1}.$$

En utilisant la formule précédente qui admet la vérification de la loi de WF en présence de collisions électron/électron (terme linéaire), on obtient :

$$\frac{L_0 A}{\rho^2(0)} = 0.027\,mW.K^{-3}.cm^{-1}.$$

Il y a ainsi un rapport 27 entre la pente de κ/T et la pente calculée de κ_{el}/T. La loi de WF est ainsi violée pour ce terme linéaire et L/L_0 est 27 fois trop grand. Il y a deux phénomènes qui peuvent violer la loi de WF dans ce cas : la présence de collisions inélastiques et/ou la présence de phonons. Les collisions inélastiques font en sorte que $L/L_0 < 1$, elles ne peuvent donc pas expliquer ce facteur 27. Quand $L/L_0 > 1$, cela signifie que la contribution des phonons est non négligeable. Ainsi, la pente de κ/T est dominée par la contribution de κ_{ph}/T. Il est donc impossible de vérifier si la loi de WF est satisfaite pour la pente de κ_{el}/T. Cette pente renferme une information sur le libre parcours moyen l_{el} dominé par les collisions électron/électron renormalisées par les fluctuations quantiques.

Conclusion

Au cours de cette thèse, avec les mesures de transport thermique, nous avons premièrement confirmé l'existence d'une chute de la densité de porteurs localisée au point critique du pseudogap p*, à la fois dans la phase normale et supraconductrice (cf figure 6.7). Le point critique p* n'est ainsi pas affecté par la présence de la phase supraconductrice. De plus, la chute de la densité de porteurs à p* observée en transport électrique n'est pas un effet des champs magnétiques intenses. En effet, en transport électrique, on a besoin de champs magnétiques intenses pour supprimer la phase supraconductrice et accéder à l'état normal des cuprates autour de p*, 80T pour YBCO et 33T pour Nd-LSCO, ce qui pourrait reconstruire sous champ la surface de Fermi.

Avec la vérification de la loi de Wiedemann-Franz, nous avons justifié que la phase pseudogap est une phase métallique et que la transition à $T \to 0$ et p* est une transition entre un "bon métal" au dessus de p* vers un "mauvais métal" (pseudogap) en dessous (cf figure 6.6). La remontée en résistivité observée dans les courbes aux dopages p < p* en dessous de T* sature donc à une valeur finie à $T \to 0$.

En passant de la phase métallique et en entrant dans la phase pseudogap, une reconstruction de la surface de Fermi fait perdre un porteur (chute de 1 + p à p porteurs). Cette chute de densité de porteurs est compatible avec un mécanisme antiferromagnétique (AF) pour la phase pseudogap, mais d'autres mécanismes sont aussi possibles [72].

Avec les mesures de chaleur spécifique, nous avons mis en évidence la présence d'un point critique quantique (PCQ) localisé au point critique du pseudogap p*. Ce PCQ est caractérisé dans nos mesures par une dépendance en $\log(1/T)$ de C_{el}/T à p* et un pic à p* en fonction du dopage dans la limite $T \to 0$ (cf figures 7.5 et 7.6). Ces deux signatures ne peuvent pas être expliquées par la présence de la singularité de Van Hove pour $p_{VHS} \sim p^{\star}$ si l'on tient compte la dispersion non parfaitement 2D des cuprates et la présence de défauts (voir figure 8.3). Nous avons discuté la classe d'universalité possible pour la phase pseudogap et la nature de cet ordre (figure 8.5). Les signatures en chaleur spécifique sont directement en accord avec un ordre AF 2D ($C_{el}/T \propto -\log(T)$). Cependant, en supposant que l'anomalie de Schottky hyperfine est mal soustraite dans nos courbes, nos mesures sont aussi en accord avec un ordre AF 3D ($C_{el}/T \propto -\sqrt{T}$). Lorsque l'on compare avec l'effet Seebeck, c'est la dépendance en $-\log(T)$ qui semble décrire au mieux l'ensemble des courbes (figure 8.6). Néanmoins, au PCQ d'un ordre AF, la résistivité devrait être en $\rho(T) \propto T^{3/2}$, ce qui n'est pas le cas dans les cuprates où $\rho(T) \propto T$. De plus, dans l'état normal, aucune atténuation de C_{el}/T sous champ n'est observée, signe de la supression des flucutaions AF sous champ magnétique. D'autres interprétations de la phase pseudogap peuvent être possibles et certaines théories comme la théorie de phase de *current loop* [123] explique à la fois la dépendance $C_{el}/T \propto -\log(T)$ et $\rho(T) \propto T$.

Pour résumer les découvertes importantes de ma thèse, le diagramme de phase de Nd-LSCO est montré dans la figure 8.11 en parallèle de la chute de la densité de porteurs n observée en

résistivité n_ρ et transport thermique n_κ, et des mesures de chaleur spécifique électronique. Les points de T_c en jaune délimitant la phase supraconductrice proviennent des mesures d'aimantation sur Nd-LSCO (en ronds jaunes) et Eu-LSCO (en diamants jaunes) réalisées pendant ma thèse (voir annexe courbes A.2 et A.3). Les points T* en ronds rouges proviennent des mesures de résistivité (figures A.7 et A.8) [5]. Les points en ronds violets de T_{OC} délimitant l'ordre de charge sont obtenus à partir de mesures de RMN [125]. Les données de chaleur spécifique $\Delta C/T$ sont obtenues en faisant la soustraction :

$$\frac{\Delta C}{T} = \frac{C_{el}}{T} - \frac{C_{band}}{T},$$

avec C_{el}/T les valeurs expérimentales de la chaleur spécifique électronique et C_{band}/T la chaleur spécifique électronique calculée à partir des structures de bande du modèle 3D avec défauts à la figure 8.3. Cette différence permet de mettre en relief les contributions non-métalliques dans notre courbe de C_{el}/T en fonction de p (phase AF (en vert), ordre de charge (en violet) et fluctuations quantiques de la phase pseudogap (en rouge)).

Pour compléter cette étude, il pourrait être utile d'avoir d'autres dopages pour Nd-LSCO et Eu-LSCO autour de p*, surtout pour les dopages p > p*. De plus, il serait intéressant de généraliser ces études aux autres cuprates dopés en trous. Cependant, cela nécessite des cuprates avec un $H_{c2} < 30 - 35T$ pour pouvoir détruire la phase supraconductrice sous champ intense et accéder à l'état normal. Certains cuprates comme Bi-2201 semble avoir un $H_{c2\,max} \sim 20 - 30T$ et serait un candidat. De plus, cette famille de cuprate a une phase pseudogap très bien caractérisée par les mesures d'ARPES. Il pourrait être aussi intéressant d'utiliser d'autres sondes complémentaires sensibles à la présence de fluctuations quantiques comme la dilatation thermique pour rechercher à quelle classe d'universalité appartient la phase pseudogap, et préciser ainsi sa nature. Les cuprates dopés en électrons présentent un dôme supraconducteur localisé au PCQ d'un ordre AF. Il serait ainsi utile de comparer les cuprates dopés en trous avec ceux dopés en électrons pour voir quelles signatures les dopés en électrons montrent au PCQ de la phase AF. Enfin, notre technique de chaleur spécifique pourrait être étendue à des mesures en cryostat à dilution en utilisant d'autres thermomètres résistifs qui ont une conductivité thermique interne k_i plus importante que celle des Cernox. De plus, il serait utile de localiser la source de la dérive de notre électronique qui est responsable de l'erreur sur la valeur absolue de la chaleur spécifique mesurée (actuellement de quelques pourcents).

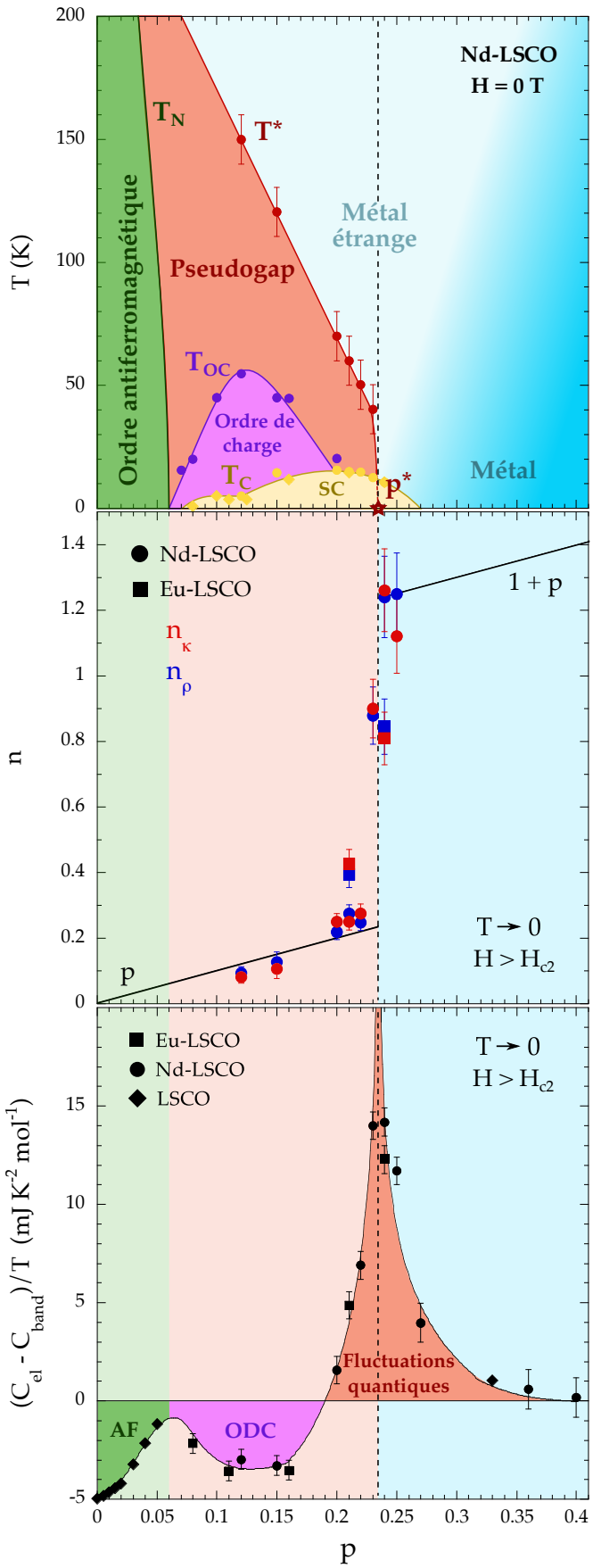


FIGURE 8.11 – **Bilan de la thèse : chute de la densité de porteur n_κ en transport thermique et pic dans la chaleur spécifique électronique à p*.**

Bibliographie

[1] G. Ghiringhelli, M. Le Tacon, M. Minola, S. Blanco-Canosa, C. Mazzoli, N. B. Brookes, G. M. De Luca, A. Frano, D. G. Hawthorn, F. He, T. Loew, M. M. Sala, D. C. Peets, M. Salluzzo, E. Schierle, R. Sutarto, G. A. Sawatzky, E. Weschke, B. Keimer, and L. Braicovich, "Long-range incommensurate charge fluctuations in (Y,Nd)$Ba_2Cu_3O_{6+x}$," *Science*, vol. 337, no. 6096, pp. 821–825, 2012.

[2] J. Chang, E. Blackburn, A. T. Holmes, N. B. Christensen, J. Larsen, J. Mesot, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, A. Watenphul, M. v. Zimmermann, E. M. Forgan, and S. M. Hayden, "Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in $YBa_2Cu_3O_{6.67}$," *Nat Phys*, vol. 8, no. 12, pp. 871–876, 2012.

[3] T. Wu, H. Mayaffre, S. Kramer, M. Horvatic, C. Berthier, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, and M.-H. Julien, "Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_y$," *Nature*, vol. 477, no. 7363, pp. 191–194, 2011.

[4] S. Badoux, W. Tabis, F. Laliberté, G. Grissonnanche, B. Vignolle, D. Vignolles, J. Béard, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, N. Doiron-Leyraud, L. Taillefer, and C. Proust, "Change of carrier density at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor," *Nature*, vol. 531, no. 7593, pp. 210–214, 2016.

[5] C. Collignon, S. Badoux, S. A. A. Afshar, B. Michon, F. Laliberté, O. Cyr-Choiniere, J.-S. Zhou, S. Licciardello, S. Wiedmann, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, "Fermi-surface transformation across the pseudogap critical point of the cuprate superconductor $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$," *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 224517, 2017.

[6] F. Laliberté, W. Tabis, S. Badoux, B. Vignolle, D. Destraz, N. Momono, T. Kurosawa, K. Yamada, N. Takagi, H.and Doiron-Leyraud, C. Proust, and L. Taillefer, "Origin of the metal-to-insulator crossover in cuprate superconductors," *ArXiv*, no. 1606.04491, 2016.

[7] O. H. Kamerlingh *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl.*, vol. 29, 1911.

[8] D. van Delft and P. Kes, "The discovery of superconductivity," *Physics Today*, vol. 63, no. 9, pp. 38–43, 2010.

[9] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity," *Phys. Rev.*, vol. 108, pp. 1175–1204, 1957.

[10] E. Maxwell, "The isotope effect in superconductivity," *Physics Today*, vol. 5, no. 12, p. 14, 1952.

[11] B. T. Matthias, T. H. Geballe, and V. B. Compton, "Superconductivity," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 35, pp. 1–22, 1963.

[12] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, "Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism : $CeCu_2Si_2$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, no. 25, pp. 1892–1896, 1979.

[13] D. Jérome, M. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, "Superconductivity in a synthetic organic conductor $(TMTSF)_2PF_6$," *Phys. Lett.*, vol. 41, no. 4, pp. 95–98, 1980.

[14] J. Bednorz and K. Müller, "Possible High Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O," *Z.Phys. B Cond. Matter*, vol. 64, pp. 189–193, 1986.

[15] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, "Iron Based Layered Superconductor : LaOFeP," *JACS*, vol. 128, no. 31, pp. 10012–10013, 2006.

[16] S.-I. Lee, S. Lee, M.-O. Mun, and M.-K. Bae, "Synthesis and Superconductivity of the $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$ superconductors," *Physica C : Superconductivity*, vol. 235, no. 2, pp. 895 – 896, 1994.

[17] B. D. Fahlman, *Solid-State Chemistry*. Springer Netherlands, 2011.

[18] H. Takahashi, H. Shaked, B. A. Hunter, P. G. Radaelli, R. L. Hitterman, D. G. Hinks, and J. D. Jorgensen, "Structural effects of hydrostatic pressure in orthorhombic $La_{2-x}Sr_xCuO_4$," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 5, pp. 3221–3229, 1994.

[19] Wikipedia, "Ionic radius." https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius.

[20] 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 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 4, pp. 1863–1877, 1990.

[21] R. Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, "Evaluation of CuO_2 plane hole doping in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ single crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 180505, 2006.

[22] M. v. Zimmermann, J. R. Schneider, T. Frello, N. H. Andersen, J. Madsen, M. Käll, H. F. Poulsen, R. Liang, P. Dosanjh, and W. N. Hardy, "Oxygen-ordering superstructures in underdoped $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ studied by hard X-ray diffraction," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 104515, 2003.

[23] M. Sutherland, *Heat transport by low-energy quasiparticles in YBaCuO : a field and doping dependent study*. PhD thesis, University of Toronto, 2004.

[24] G. Grissonnanche, *Une fable de phases en interaction dans les cuprates supraconducteurs contée par le transport thermique*. PhD thesis, Université de Sherbrooke, 2016.

[25] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, "Metal-insulator transitions," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 70, pp. 1039–1263, 1998.

[26] C. Slezak, "The Hubbard Model." http://cyrill.slezak.co.at/thesis/node11.html.

[27] N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002.

[28] R. A. Cooper, Y. Wang, B. Vignolle, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, Y. Tanabe, T. Adachi, Y. Koike, M. Nohara, H. Takagi, C. Proust, and N. E. Hussey, "Anomalous criticality in the electrical resistivity of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$," *Science*, vol. 323, no. 5914, pp. 603–607, 2009.

[29] R. Daou, N. Doiron-Leyraud, D. LeBoeuf, S. Y. Li, F. Laliberté, O. Cyr-Choiniere, Y. J. Jo, L. Balicas, J. Q. Yan, J. S. Zhou, J. B. Goodenough, and L. Taillefer, "Linear temperature dependence of resistivity and change in the Fermi surface at the pseudogap critical point of a high-Tc superconductor," *Nat Phys*, vol. 5, no. 1, pp. 31–34, 2009.

[30] O. Cyr-Choinière, R. Daou, J. Chang, F. Laliberté, N. Doiron-Leyraud, D. LeBoeuf, Y. Jo, L. Balicas, J.-Q. Yan, J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J. Goodenough, and L. Taillefer, "Zooming on the quantum critical point in Nd-LSCO," *Physica C : Superconductivity and its Applications*, vol. 470, pp. S12 – S13, 2010.

[31] S. Ono, Y. Ando, T. Murayama, F. F. Balakirev, J. B. Betts, and G. S. Boebinger, "Metal-to-Insulator Crossover in the Low-Temperature Normal State of $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 3, pp. 638–641, 2000.

[32] A. N. Lavrov, Y. Ando, and S. Ono, "Two mechanisms of pseudogap formation in Bi-2201 : Evidence from the c-axis magnetoresistance," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 57, no. 2, pp. 267–273, 2002.

[33] D. C. Peets, J. D. F. Mottershead, B. Wu, I. S. Elfimov, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, M. Raudsepp, N. J. C. Ingle, and A. Damascelli, "$Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ brings spectroscopic probes deep into the overdoped regime of the high-T_c cuprates," *New Journal of Physics*, vol. 9, no. 2, p. 28, 2007.

[34] B. Vignolle, A. Carrington, R. A. Cooper, M. M. J. French, A. P. Mackenzie, C. Jaudet, D. Vignolles, C. Proust, and N. E. Hussey, "Quantum oscillations in an overdoped high-Tc superconductor," *Nature*, vol. 455, no. 7215, pp. 952–955, 2008.

[35] A. F. Bangura, P. M. C. Rourke, T. M. Benseman, M. Matusiak, J. R. Cooper, N. E. Hussey, and A. Carrington, "Fermi surface and electronic homogeneity of the overdoped cuprate superconductor $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ as revealed by quantum oscillations," *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 140501, 2010.

[36] E. Razzoli, Y. Sassa, G. Drachuck, M. Mansson, A. Keren, M. Shay, M. H. Berntsen, O. Tjernberg, M. Radovic, J. Chang, S. Pailhes, N. Momono, M. Oda, M. Ido, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, L. Patthey, J. Mesot, and M. Shi, "The Fermi surface and band folding in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, probed by angle-resolved photoemission," *New Journal of Physics*, vol. 12, p. 125003, 2010.

[37] T. Yoshida, X. J. Zhou, D. H. Lu, S. Komiya, Y. Ando, H. Eisaki, T. Kakeshita, S. Uchida, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and A. Fujimori, "Low-energy electronic structure of the high-Tc cuprates $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ studied by angle-resolved photoemission spectroscopy," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 19, no. 12, p. 125209, 2007.

[38] C. E. Matt, C. G. Fatuzzo, Y. Sassa, M. Månsson, S. Fatale, V. Bitetta, X. Shi, S. Pailhès, M. H. Berntsen, T. Kurosawa, M. Oda, N. Momono, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, L. Patthey, A. Bendounan, E. Razzoli, M. Shi, N. C. Plumb, M. Radovic, M. Grioni, J. Mesot, O. Tjernberg, and J. Chang, "Electron scattering, charge order, and pseudogap physics in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$: An angle-resolved photoemission spectroscopy study," *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 134524, 2015.

[39] P. V. Bogdanov, A. Lanzara, X. J. Zhou, W. L. Yang, H. Eisaki, Z. Hussain, and Z. X. Shen, "Anomalous Momentum Dependence of the Quasiparticle Scattering Rate in Overdoped $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 16, p. 167002, 2002.

[40] G. Grissonnanche, O. Cyr-Choiniere, F. Laliberté, S. René de Cotret, A. Juneau-Fecteau, S. Dufour-Beauséjour, M. E. Delage, D. LeBoeuf, J. Chang, B. J. Ramshaw, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, S. Adachi, N. E. Hussey, B. Vignolle, C. Proust, M. Sutherland, S. Krämer, J. H. Park, D. Graf, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, "Direct measurement of the upper critical field in cuprate superconductors," *Nature Communications*, vol. 5, p. 3280, 2014.

[41] J. R. Kirtley, C. C. Tsuei, J. Z. Sun, C. C. Chi, L. S. Yu-Jahnes, A. Gupta, M. Rupp, and M. B. Ketchen, "Symmetry of the order parameter in the high-Tc superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Nature*, vol. 373, no. 6511, pp. 225–228, 1995.

[42] J. R. Kirtley, C. C. Tsuei, K. A. Moler, J. Z. Sun, A. Gupta, Z. F. Ren, J. H. Wang, Z. Z. Li, H. Raffy, J. Mannhart, H. Hilgenkamp, B. Mayer, and C. Gerber, "Scanning SQUID microscope tests of the symmetry of the high-Tc gap," *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 46, no. 6, pp. 3169–3176, 1996.

[43] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, Z. F. Ren, J. H. Wang, H. Raffy, and Z. Z. Li, "Pure dx2 - y2 order-parameter symmetry in the tetragonal superconductor $Ti_2Ba_2CuO_{6+\delta}$," *Nature*, vol. 387, no. 6632, pp. 481–483, 1997.

[44] J. R. Kirtley, C. C. Tsuei, Ariando, C. J. M. Verwijs, S. Harkema, and H. Hilgenkamp, "Angle-resolved phase-sensitive determination of the in-plane gap symmetry in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Nat Phys*, vol. 2, no. 3, pp. 190–194, 2006.

[45] M. Hashimoto, I. M. Vishik, R.-H. He, T. P. Devereaux, and Z.-X. Shen, "Energy gaps in high-transition-temperature cuprate superconductors," *Nature Physics*, vol. 10, no. 7, pp. 483–495, 2014.

[46] P. Monceau, "Electronic crystals : an experimental overview," *ArXiv*, no. 1307.0929, 2013.

[47] 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*, vol. 375, no. 6532, pp. 561–563, 1995.

[48] N. Doiron-Leyraud, C. Proust, D. LeBoeuf, J. Levallois, J.-B. Bonnemaison, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and L. Taillefer, "Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high-Tc superconductor," *Nature*, vol. 447, no. 7144, pp. 565–568, 2007.

[49] S. E. Sebastian, N. Harrison, M. M. Altarawneh, C. H. Mielke, R. Liang, D. A. Bonn, and G. G. Lonzarich, "Metal-insulator quantum critical point beneath the high Tc superconducting dome," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, no. 14, pp. 6175–6179, 2010.

[50] B. J. Ramshaw, S. E. Sebastian, R. D. McDonald, J. Day, B. S. Tan, Z. Zhu, J. B. Betts, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and N. Harrison, "Quasiparticle mass enhancement approaching optimal doping in a high-Tc superconductor," *Science*, vol. 348, no. 6232, pp. 317–320, 2015.

[51] G. Grissonnanche, F. Laliberte, S. Dufour-Beausejour, A. Riopel, S. Badoux, M. Caouette-Mansour, M. Matusiak, A. Juneau-Fecteau, P. Bourgeois-Hope, O. Cyr-Choiniere, J. C. Baglo, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, S. Kramer, D. LeBoeuf, D. Graf, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, "Onset field for Fermi-surface reconstruction in the cuprate superconductor YBCO," *ArXiv*, no. 1508.05486, 2015.

[52] S. Badoux, S. A. A. Afshar, B. Michon, A. Ouellet, S. Fortier, D. LeBoeuf, T. P. Croft, C. Lester, S. M. Hayden, H. Takagi, K. Yamada, D. Graf, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, "Critical Doping for the Onset of Fermi-Surface Reconstruction by Charge-Density-Wave Order in the Cuprate Superconductor $La_{2-x}Sr_xCuO_4$," *Phys. Rev. X*, vol. 6, p. 021004, 2016.

[53] 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 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$," *New Journal of Physics*, vol. 12, no. 10, p. 105006, 2010.

[54] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A. R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, and S. Uchida, "Coexistence of, and competition between, superconductivity and charge-stripe order in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 338–341, 1997.

[55] B. Nachumi, Y. Fudamoto, A. Keren, K. M. Kojima, M. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, O. Tchernyshyov, Y. J. Uemura, N. Ichikawa, M. Goto, H. Takagi, S. Uchida, M. K. Crawford, E. M. McCarron, D. E. MacLaughlin, and R. H. Heffner, "Muon spin relaxation study of the stripe phase order in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ and related 214 cuprates," *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. 8760–8772, 1998.

[56] T. Shibauchi, A. Carrington, and Y. Matsuda, "A quantum critical point lying beneath the superconducting dome in iron pnictides," *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 5, no. 1, pp. 113–135, 2014.

[57] H. v. Löhneysen, "Non-Fermi-liquid behaviour in the heavy-fermion system $CeCu_{6-x}Au_x$," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 8, no. 48, pp. 9689–9706, 1996.

[58] G. S. Boebinger, Y. 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 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ near optimum doping," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 5417–5420, 1996.

[59] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, and W. Y. Liang, "Electronic specific heat of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ from 1.8 to 300 K," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, pp. 1740–1743, 1993.

[60] J. Loram, K. Mirza, J. Cooper, and J. Tallon, "Specific heat evidence on the normal state pseudogap," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 59, no. 10, pp. 2091 – 2094, 1998.

[61] J. Loram, J. Luo, J. Cooper, W. Liang, and J. Tallon, "The condensation energy and pseudogap energy scale of Bi :2212 from the electronic specific heat," *Physica C : Superconductivity*, vol. 341-348, no. Part 2, pp. 831 – 834, 2000.

[62] H. Alloul, P. Mendels, H. Casalta, J. F. Marucco, and J. Arabski, "Correlations between magnetic and superconducting properties of Zn-substituted $YBa_2Cu_3O_{6+x}$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, pp. 3140–3143, 1991.

[63] K. Ishida, Y. Tokunaga, Y. Kitaoka, G.-Q. Zheng, K. Magishi, H. Mukuda, H. Tou, T. Mito, and K. Asayama, "NMR study of high-Tc superconductors and related materials," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 259-261, no. Supplement C, pp. 511 – 516, 1999.

[64] S. Kawasaki, C. Lin, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, and G.-q. Zheng, "Carrier-Concentration Dependence of the Pseudogap Ground State of Superconducting $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ Revealed by ^{63,65}Cu-Nuclear Magnetic Resonance in Very High Magnetic Fields," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 137002, 2010.

[65] H. Alloul, "From Friedel Oscillations and Kondo Effect to the Pseudogap in Cuprates," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 25, no. 3, pp. 585–608, 2012.

[66] B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida, and J. Zaanen, "From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides," *Nature*, vol. 518, no. 7538, pp. 179–186, 2015.

[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-T_C superconductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 197001, 2006.

[68] H. A. Mook, Y. Sidis, B. Fauqué, V. Balédent, and P. Bourges, "Observation of magnetic order in a superconducting $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ single crystal using polarized neutron scattering," *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 020506, 2008.

[69] A. Shekhter, B. J. Ramshaw, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, F. F. Balakirev, R. D. McDonald, J. B. Betts, S. C. Riggs, and A. Migliori, "Bounding the pseudogap with a line of phase transitions in $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$," *Nature*, vol. 498, pp. 75–77, 2013.

[70] T. A. Mamedov and M. de Llano, "Preformed Cooper Pairs as Origin of Pseudogap in Cuprates," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 28, no. 2, pp. 291–296, 2015.

[71] B. Batlogg and C. M. Varma, "The underdoped phase of cuprate superconductors," *Physics World*, vol. 13, no. 2, p. 33, 2000.

[72] J. G. Storey, "Hall effect and Fermi surface reconstruction via electron pockets in the high-Tc cuprates," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 113, no. 2, p. 27003, 2016.

[73] N. Momono, M. Ido, T. Nakano, M. Oda, Y. Okajima, and K. Yamaya, "Low-temperature electronic specific heat of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ and $La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Zn_yO_4$. evidence for a d-wave superconductor," *Physica C : Superconductivity*, vol. 233, pp. 395–401, 1994.

[74] S. Nakamae, K. Behnia, N. Mangkorntong, M. Nohara, H. Takagi, S. J. C. Yates, and N. E. Hussey, "Electronic ground state of heavily overdoped nonsuperconducting $La_{2-x}Sr_xCuO_4$," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 100502, 2003.

[75] Y. Wang, J. Yan, L. Shan, H.-H. Wen, Y. Tanabe, T. Adachi, and Y. Koike, "Weak-coupling d-wave BCS superconductivity and unpaired electrons in overdoped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ single crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 064512, 2007.

[76] S. Komiya and I. Tsukada, "Doping evolution of the electronic specific heat coefficient in slightly-doped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ single crystals," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 150, no. 5, p. 052118, 2009.

[77] A. Clark, "Low temperature thermal expansion of some metallic alloys," *Cryogenics*, vol. 8, no. 5, pp. 282 – 289, 1968.

[78] HyperPhysics, "Solids phonon." http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/phonon.html.

[79] D. H. Parkinson, "The specific heats of metals at low temperatures," *Reports on Progress in Physics*, vol. 21, no. 1, p. 226, 1958.

[80] S. Ghamaty, B. Lee, J. Markert, E. Early, T. Bjørnholm, C. Seaman, and M. Maple, "Low temperature specific heat of Ln_2CuO_4 (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) and $Nd_{1.85}M_{0.15}CuO_{4-y}$ (M=Ce and Th)," *Physica C : Superconductivity*, vol. 160, no. 2, pp. 217 – 222, 1989.

[81] J. Lyubina, "Magnetocaloric materials for energy efficient cooling," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 50, no. 5, p. 053002, 2017.

[82] H. v. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, and P. Wölfle, "Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, pp. 1015–1075, 2007.

[83] T. M. Mishonov, S. I. Klenov, and E. S. Penev, "Temperature dependence of specific heat and penetration depth of anisotropic-gap Bardeen-Cooper-Schrieffer superconductors for a factorizable pairing potential," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 024520, 2005.

[84] Y. Sun and K. Maki, "Transport properties of d-wave superconductors with impurities," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 32, no. 4, p. 355, 1995.

[85] B. Fauqué, D. LeBoeuf, B. Vignolle, M. Nardone, C. Proust, and K. Behnia, "Two Phase Transitions Induced by a Magnetic Field in Graphite," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 266601, 2013.

[86] D. LeBoeuf, C. W. Rischau, G. Seyfarth, R. Kuchler, M. Berben, S. Wiedmann, W. Tabis, M. Frachet, K. Behnia, and B. Fauqué, "Thermodynamic signatures of the field-induced states of graphite," *ArXiv*, no. 1705.07056, 2017.

[87] G. Bastien, A. Gourgout, D. Aoki, A. Pourret, I. Sheikin, G. Seyfarth, J. Flouquet, and G. Knebel, "Lifshitz transitions in the ferromagnetic superconductor UCoGe," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 117, p. 206401, 2016.

[88] H. Yamase and A. A. Katanin, "Van hove singularity and spontaneous fermi surface symmetry breaking in $Sr_3Ru_2O_7$," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 76, no. 7, p. 073706, 2007.

[89] G. K. White and S. J. Collocott, "Heat capacity of reference materials : Cu and W," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 13, no. 4, pp. 1251–1257, 1984.

[90] H. Fritzsche, "Electrical Properties of Germanium Semiconductors at Low Temperatures," *Phys. Rev.*, vol. 99, pp. 406–419, 1955.

[91] N. J. Simon, E. Drexler, and R. P. Reed, "Properties of Copper and Copper Alloys at Cryogenic Temperatures," *National Institute of Standards and Technology Monograph*, 1992.

[92] J.-P. Brison, "Thermal conductivity," in *Cryocourse*, 2013.

[93] J. Bardeen, G. Rickayzen, and L. Tewordt, "Theory of the Thermal Conductivity of Superconductors," *Phys. Rev.*, vol. 113, pp. 982–994, 1959.

[94] C. B. Satterthwaite, "Thermal Conductivity of Normal and Superconducting Aluminum," *Phys. Rev.*, vol. 125, pp. 873–876, 1962.

[95] J. Lowell and J. B. Sousa, "Mixed-state thermal conductivity of type II superconductors," *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 3, no. 1, pp. 65–87, 1970.

[96] G. Volovik, "Superconductivity with lines of GAP nodes : density of states in the vortex," *JETP Letters*, vol. 58, no. 6, pp. 469–473, 1993.

[97] I. Vekhter and A. Houghton, "Quasiparticle Thermal Conductivity in the Vortex State of High-T_c Cuprates," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, pp. 4626–4629, 1999.

[98] J.-P. Reid, M. A. Tanatar, A. Juneau-Fecteau, R. T. Gordon, S. R. de Cotret, N. Doiron-Leyraud, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, R. Prozorov, and L. Taillefer, "Universal Heat Conduction in the Iron Arsenide Superconductor KFe_2As_2 : Evidence of a d-Wave state," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 087001, 2012.

[99] A. C. Durst and P. A. Lee, "Impurity-induced quasiparticle transport and universal-limit Wiedemann-Franz violation in d-wave superconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 1270–1290, 2000.

[100] L. Taillefer, B. Lussier, R. Gagnon, K. Behnia, and H. Aubin, "Universal Heat Conduction in $YBa_2Cu_3O_{6.9}$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 483–486, 1997.

[101] J. K. Dong, S. Y. Zhou, T. Y. Guan, H. Zhang, Y. F. Dai, X. Qiu, X. F. Wang, Y. He, X. H. Chen, and S. Y. Li, "Quantum Criticality and Nodal Superconductivity in the FeAs-Based Superconductor KFe_2As_2," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 087005, 2010.

[102] Y. Sun and K. Maki, "Impurity effects in d-wave superconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 51, pp. 6059–6063, 1995.

[103] H. Suderow, J. P. Brison, A. Huxley, and J. Flouquet, "Thermal conductivity and gap structure of the superconducting phases of UPt_3," *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 108, no. 1, pp. 11–30, 1997.

[104] J. P. Brison, N. Keller, P. Lejay, J. L. Tholence, A. Huxley, N. Bernhoeft, A. I. Buzdin, B. Fak, J. Flouquet, L. Schmidt, A. Stepanov, R. A. Fisher, N. Phillips, and C. Vettier, "Magnetism and superconductivity in heavy fermion systems," *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 95, no. 1, pp. 145–152, 1994.

[105] Wikipedia, "Dilution refrigerator." https://en.wikipedia.org/wiki/Dilution_refrigerator.

[106] K. Behnia, D. Jaccard, and J. Flouquet, "On the thermoelectricity of correlated electrons in the zero-temperature limit," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 16, no. 28, p. 5187, 2004.

[107] K. Behnia, "The Nernst effect and the boundaries of the Fermi liquid picture," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, no. 11, p. 113101, 2009.

[108] F. F. Tafti, F. Laliberté, M. Dion, J. Gaudet, P. Fournier, and L. Taillefer, "Nernst effect in the electron-doped cuprate superconductor $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$: Superconducting fluctuations, upper critical field H_{c2}, and the origin of the T_c dome," *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 024519, 2014.

[109] J.-P. Reid, A. Juneau-Fecteau, R. T. Gordon, S. R. de Cotret, N. Doiron-Leyraud, X. G. Luo, H. Shakeripour, J. Chang, M. A. Tanatar, H. Kim, R. Prozorov, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, B. Shen, H.-H. Wen, and L. Taillefer, "From d-wave to s-wave pairing in the iron-pnictide superconductor (Ba,K)Fe_2As_2," *Superconductor Science and Technology*, vol. 25, no. 8, p. 084013, 2012.

[110] S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions of Antiferromagnets and the Cuprate Superconductors*, pp. 1–51. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2012.

[111] C. H. Wang, L. Huang, L. Wang, Y. Peng, X. G. Luo, Y. M. Xiong, and X. H. Chen, "Single crystal growth and anisotropic resistivity of electron-type $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$," *Superconductor Science and Technology*, vol. 17, no. 3, p. 469, 2004.

[112] E. Ohmichi, S. Nagai, Y. Maeno, Z. Mao, and T. Ishiguro, "Magnetoresistance and susceptibility study of Sr_2RuO_4 under high magnetic fields," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 294, pp. 375 – 378, 2001.

[113] R. S. Markiewicz, S. Sahrakorpi, M. Lindroos, H. Lin, and A. Bansil, "One-band tight-binding model parametrization of the high-T_c cuprates including the effect of k_z dispersion," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 054519, 2005.

[114] S. Verret, O. Simard, M. Charlebois, D. Sénéchal, and A.-M. S. Tremblay, "Phenomenological theories of the low-temperature pseudogap : Hall number, specific heat, and Seebeck coefficient," *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 125139, 2017.

[115] D. J. Singh and W. E. Pickett, "Electronic characteristics of $Tl_2Ba_2CuO_6$," *Physica C : Superconductivity*, vol. 203, pp. 193–199, 1992.

[116] R. Daou, O. Cyr-Choinière, F. Laliberté, D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, and L. Taillefer, "Thermopower across the stripe critical point of $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$: Evidence for a quantum critical point in a hole-doped high-T_c superconductor," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 180505, 2009.

[117] F. Laliberté, J. Chang, N. Doiron-Leyraud, E. Hassinger, R. Daou, M. Rondeau, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, I. Sheikin, L. Malone, C. Proust, K. Behnia, and L. Taillefer, "Fermi-surface reconstruction by stripe order in cuprate superconductors," *Nature Communications*, vol. 2, no. 432, 2011.

[118] J. G. Storey, J. L. Tallon, and G. V. M. Williams, "Pseudogap ground state in high-temperature superconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 140506, 2008.

[119] J. M. Wade, J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, and J. L. Tallon, "Electronic specific heat of $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ from 2 k to 300 k for $0 \leq \delta \leq 0.1$," *Journal of Superconductivity*, vol. 7, no. 1, pp. 261–264, 1994.

[120] E. M. Motoyama, G. Yu, I. M. Vishik, O. P. Vajk, P. K. Mang, and M. Greven, "Spin correlations in the electron-doped high-transition-temperature superconductor $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$," *Nature*, vol. 445, no. 7124, pp. 186–189, 2007.

[121] P. Fournier, P. Mohanty, E. Maiser, S. Darzens, T. Venkatesan, C. J. Lobb, G. Czjzek, R. A. Webb, and R. L. Greene, "Insulator-metal crossover near optimal doping in $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$: Anomalous Normal-State Low Temperature Resistivity," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 4720–4723, 1998.

[122] L. Nie, G. Tarjus, and S. A. Kivelson, "Quenched disorder and vestigial nematicity in the pseudogap regime of the cuprates," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 111, no. 22, pp. 7980–7985, 2014.

[123] C. M. Varma, "Quantum-critical fluctuations in 2d metals : strange metals and superconductivity in antiferromagnets and in cuprates," *Reports on Progress in Physics*, vol. 79, no. 8, p. 082501, 2016.

[124] S. Chatterjee and S. Sachdev, "Insulators and metals with topological order and discrete symmetry breaking," *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 205133, 2017.

[125] A. W. Hunt, P. M. Singer, A. F. Cederström, and T. Imai, "Glassy slowing of stripe modulation in $(La,Eu,Nd)_{2-x}(Sr,Ba)_xCuO_4$: $A^{63}Cu$ and ^{139}La NQR study down to 350 mK," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 134525, 2001.

[126] S. Y. Li, L. Taillefer, N. Doiron-Leyraud, J. Q. Yan, J. S. Zhou, and J. Goodenough, "Metal-insulator crossover in $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ and Wiedemann-Franz law of the stripe phase." Unpublished, 2007.

[127] C. Marcenat, A. Demuer, K. Beauvois, B. Michon, A. Grockowiak, R. Liang, W. Hardy, D. A. Bonn, and T. Klein, "Calorimetric determination of the magnetic phase diagram of underdoped ortho II $YBa_2Cu_3O_{6.54}$ single crystals," *Nature Communications*, vol. 6, no. 7927, 2015.

[128] V. Karasik and I. Y. Shebalin, "Superconducting Properties of Pure Niobium," *Soviet Physics JETP*, vol. 30, no. 6, pp. 1068–1075, 1970.

[129] A. Schilling, R. A. Fisher, N. E. Phillips, U. Welp, W. K. Kwok, and G. W. Crabtree, "Anisotropic Latent Heat of Vortex-Lattice Melting in Untwinned $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 4833–4836, 1997.

[130] E.-W. Scheidt, M. Herzinger, A. Fischer, D. Schmitz, J. Reiners, F. Mayr, F. Loder, M. Baenitz, and W. Scherer, "On the nature of superconductivity in the anisotropic dichalcogenide $NbSe_2(CoCp_2)_x$," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 27, no. 15, p. 155701, 2015.

[131] S. NishiZaki, Y. Maeno, and Z. Mao, "Changes in the superconducting state of Sr_2RuO_4 under magnetic fields probed by specific heat," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 69, no. 2, pp. 572–578, 2000.

[132] C. Marcenat, "De l'oxyde supraconducteur $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$." Diplôme d'habilitation à diriger des recherches, 2000.

[133] S. C. Riggs, O. Vafek, J. B. Kemper, J. B. Betts, A. Migliori, F. F. Balakirev, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, and G. S. Boebinger, "Heat capacity through the magnetic-field-induced resistive transition in an underdoped high-temperature superconductor," *Nature Physics*, vol. 7, pp. 332–335, 2011.

[134] H. Jang, W.-S. Lee, H. Nojiri, S. Matsuzawa, H. Yasumura, L. Nie, A. V. Maharaj, S. Gerber, Y.-J. Liu, A. Mehta, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, C. A. Burns, Z. Islam, S. Song, J. Hastings, T. P. Devereaux, Z.-X. Shen, S. A. Kivelson, C.-C. Kao, D. Zhu, and J.-S. Lee, "Ideal charge-density-wave order in the high-field state of superconducting YBCO," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 113, no. 51, pp. 14645–14650, 2016.

[135] J. Chang, E. Blackburn, O. Ivashko, A. T. Holmes, N. B. Christensen, M. Hücker, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, U. Rütt, M. v. Zimmermann, E. M. Forgan, and S. M. Hayden, "Magnetic field controlled charge density wave coupling in underdoped $YBa_2Cu_3O_{6+x}$," *Nature Communications*, vol. 7, no. 11494, 2016.

[136] D. LeBoeuf, S. Kramer, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, and C. Proust, "Thermodynamic phase diagram of static charge order in underdoped $YBa_2Cu_3O_y$," *Nat Phys*, vol. 9, no. 2, pp. 79–83, 2013.

[137] J. E. Hoffman, E. W. Hudson, K. M. Lang, V. Madhavan, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, "A Four Unit Cell Periodic Pattern of Quasi-Particle States Surrounding Vortex Cores in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$," *Science*, vol. 295, no. 5554, pp. 466–469, 2002.

[138] D. F. Agterberg and J. Garaud, "Checkerboard order in vortex cores from pair-density-wave superconductivity," *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 104512, 2015.

[139] M. H. Hamidian, S. D. Edkins, S. H. Joo, A. Kostin, H. Eisaki, S. Uchida, M. J. Lawler, E. A. Kim, A. P. Mackenzie, K. Fujita, J. Lee, and J. C. S. Davis, "Detection of a Cooper-pair density wave in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$," *Nature*, vol. 532, pp. 343–347, 2016.

[140] T. Wu, H. Mayaffre, S. Kramer, M. Horvatic, C. Berthier, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, and M.-H. Julien, "Emergence of charge order from the vortex state of a high-temperature superconductor," *Nature Communications*, vol. 4, no. 2113, 2013.

[141] T. Wu, H. Mayaffre, S. Kramer, M. Horvatic, C. Berthier, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, and M.-H. Julien, "Incipient charge order observed by NMR in the normal state of $YBa_2Cu_3O_y$," *Nature Communications*, vol. 6, no. 6438, 2015.

Appendices

Annexe A

Données supplémentaires

A.1 Caractérisation des échantillons Eu-LSCO et Nd-LSCO

A.1.1 Température critique supraconductrice T_c en fonction du dopage p

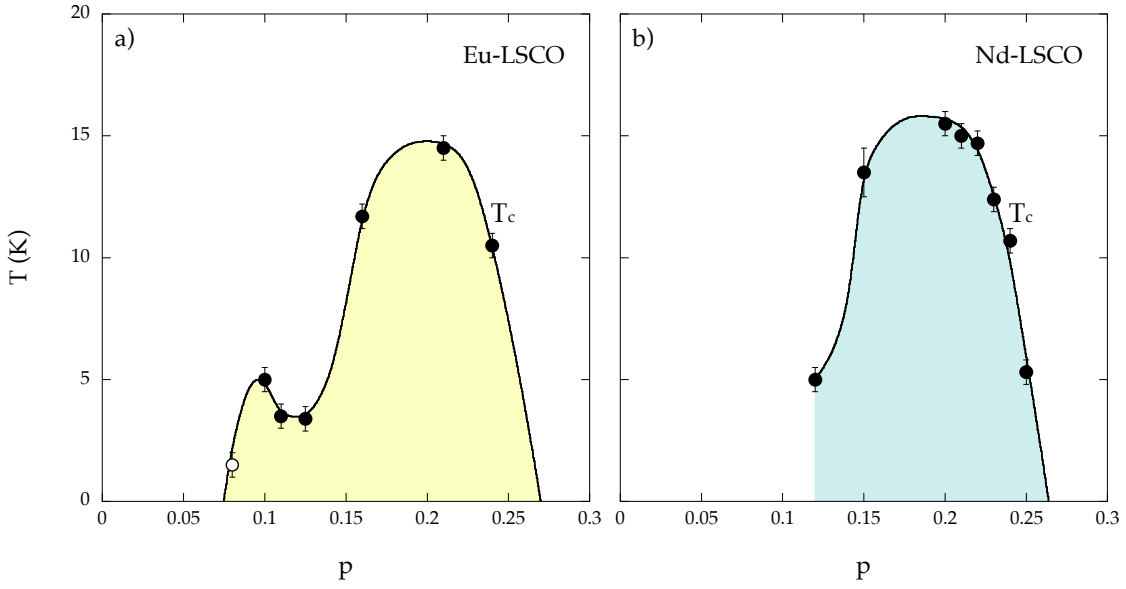


FIGURE A.1 – **T_c obtenue à partir des mesures de VSM en cercles pleins (cf figures A.2 et A.3) et d'estimation en cercle vide.** Pour Eu-LSCO p = 0.08, l'estimation provient à la fois de mesures de chaleur spécifique et de résistivité (T_c entre 1 et 2K).

A.1.2 Tableau récapitulatif des valeurs de T_c et mono-cristaux mesurés

Dopage p	Composé	T_c (K)	Mesuré en	
			transport thermique	chaleur spécifique
p = 0.08	Eu-LSCO	1.5 ± 0.5	Non	Oui
p = 0.10	Eu-LSCO	5 ± 0.5	Non	Non
p = 0.11	Eu-LSCO	3.5 ± 0.5	Non	Oui
p = 0.12	Nd-LSCO	5 ± 0.5	Oui	Oui
p = 0.125	Eu-LSCO	3.4 ± 0.5	Non	Non
p = 0.15	Nd-LSCO	13.5 ± 1	Oui	Oui
p = 0.16	Eu-LSCO	11.7 ± 0.5	Non	Oui
p = 0.20	Nd-LSCO	15.5 ± 0.5	Oui	Oui
p = 0.21	Eu-LSCO	14.5 ± 0.5	Oui	Oui
	Nd-LSCO	15 ± 0.5	Oui	Oui, mais sort du lot
p = 0.22	Nd-LSCO	14.7 ± 0.5	Oui	Oui
p = 0.23	Nd-LSCO	12.4 ± 0.5	Oui	Oui
p = 0.24	Eu-LSCO	10.5 ± 0.5	Oui	Oui
	Nd-LSCO	10.7 ± 0.5	Oui	Oui
p = 0.25	Nd-LSCO	5.3 ± 0.5	Oui	Oui

TABLE A.1 – **Tableau résumé des valeurs de T_c et des mono-cristaux mesurés.**

A.1.3 Mesures d'aimantation VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) au PPMS

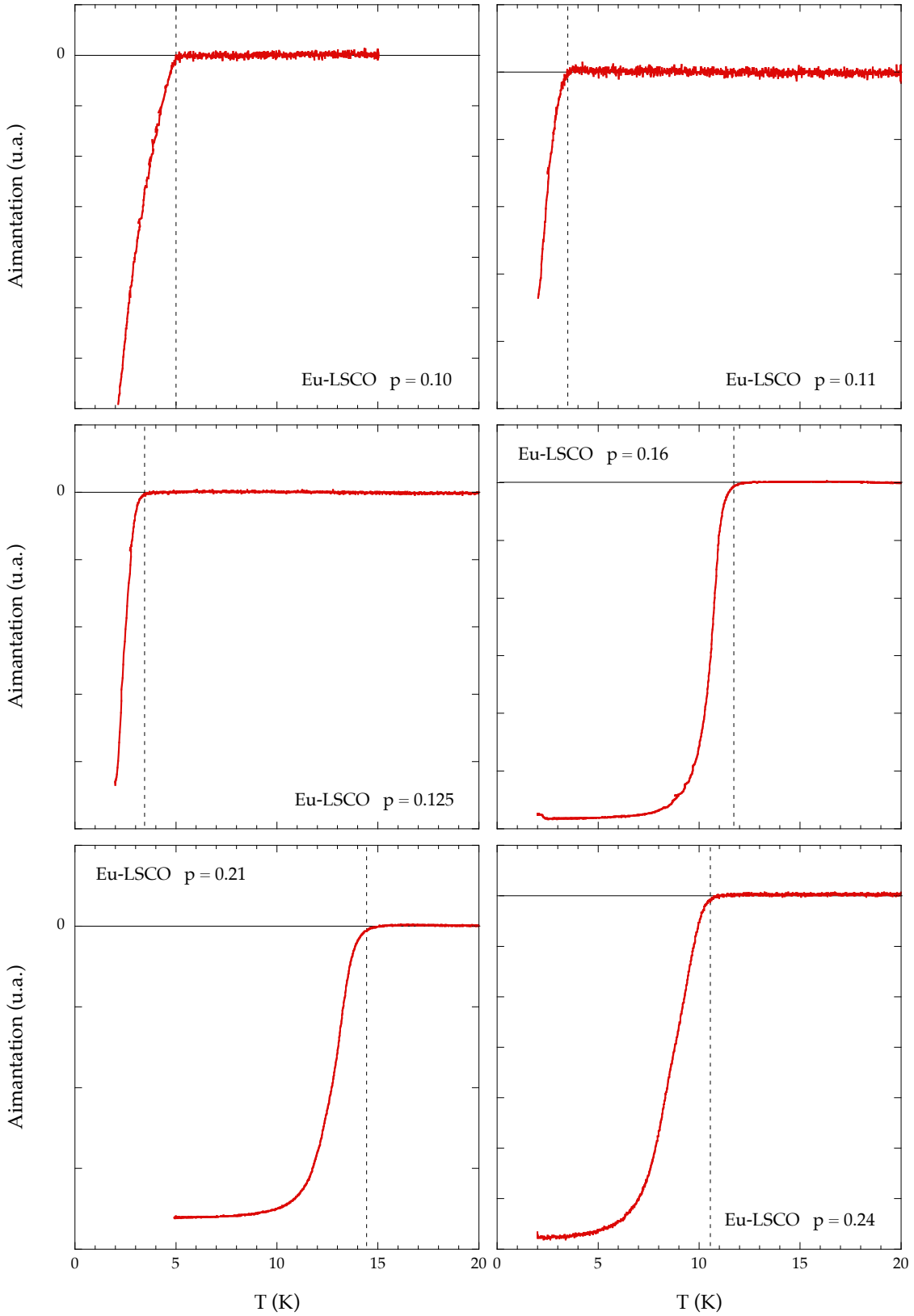


FIGURE A.2 – **Mesures d'aimantation à H → 0T pour les composés Eu-LSCO.**

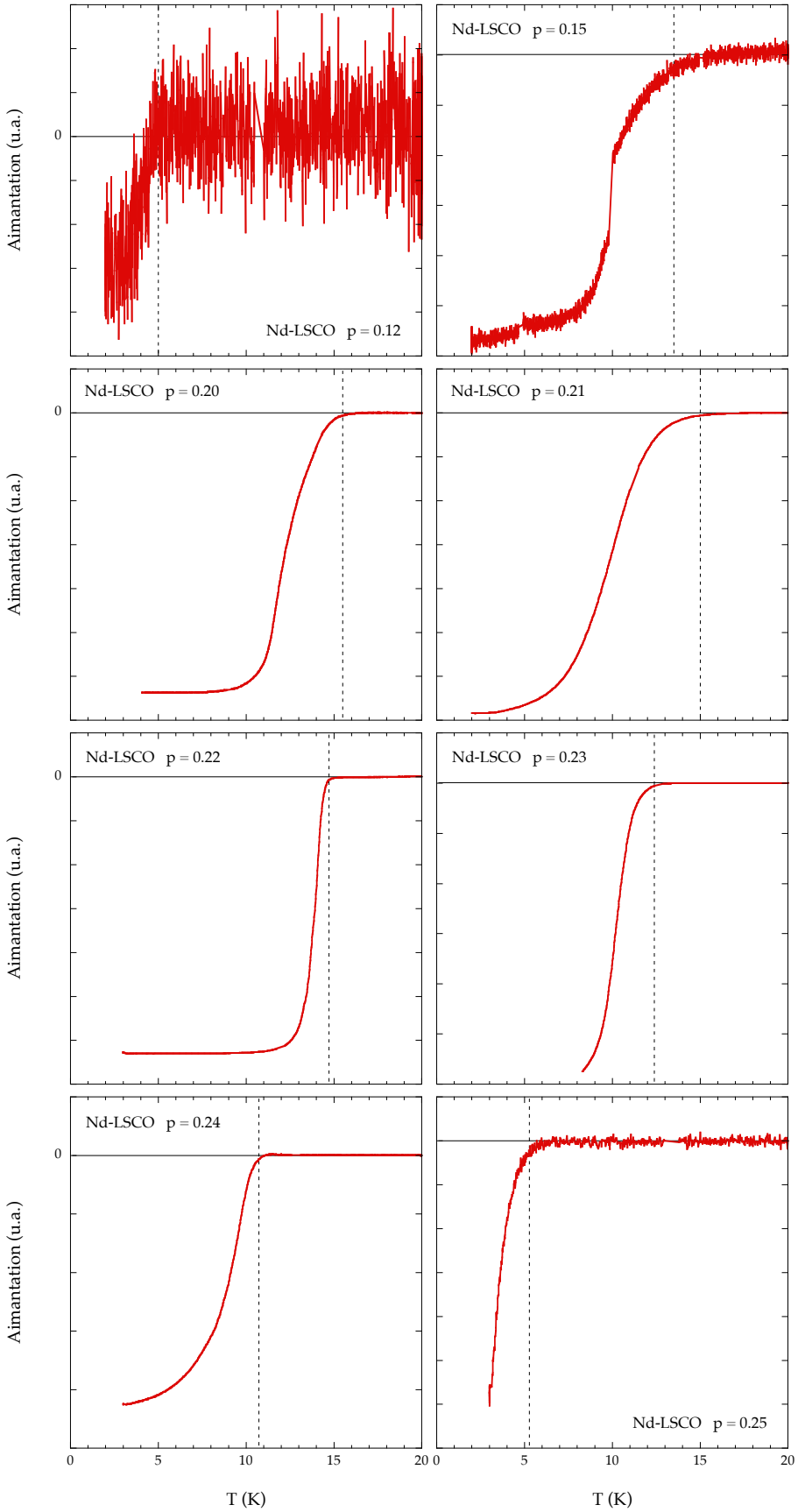


FIGURE A.3 – **Mesures d'aimantation à H → 0T pour les composés Nd-LSCO.**

A.2 Transport thermique sur Nd-LSCO et Eu-LSCO

A.2.1 Mesures de transport thermique sur Nd-LSCO 0.12 et 0.15

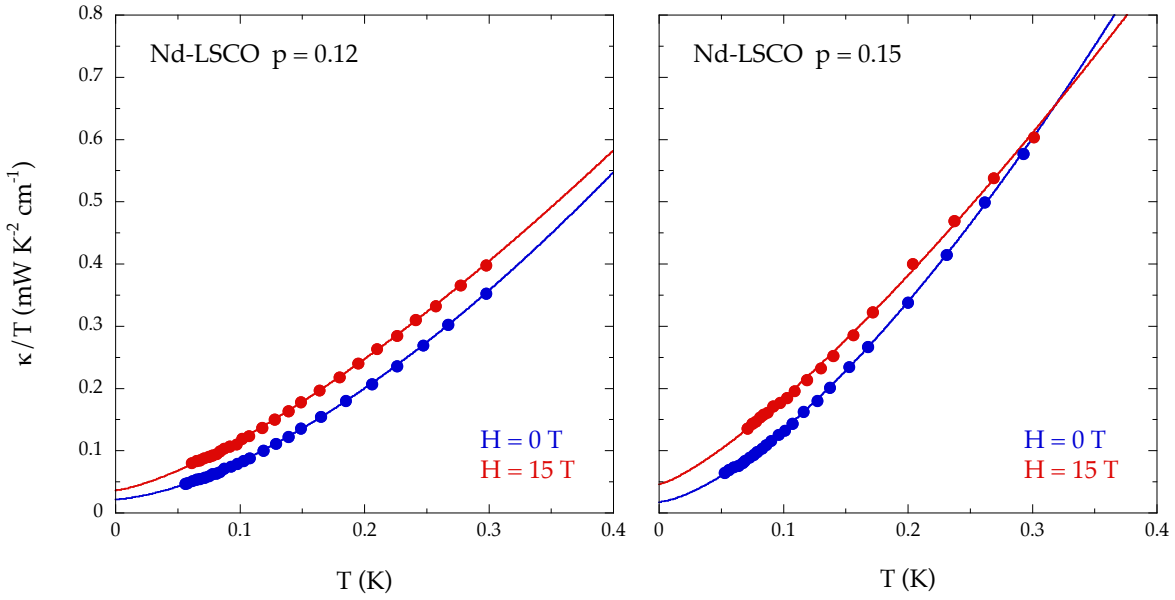


FIGURE A.4 – **Mesures de transport thermique sur Nd-LSCO p = 0.12 et 0.15 en fonction de T [126].** Contrairement aux dopages proches de p*, la dépendance de κ/T en fonction de T n'est pas linéaire mais varie en loi de puissance. Ceci provient d'un libre parcours moyen phononique l_{ph} qui ne dépend pas en 1/T (voir section 5.3.2). κ_0/T s'obtient toujours en prenant la valeur par extrapolation pour $T \to 0$.

A.2.2 κ_0/T en fonction de H

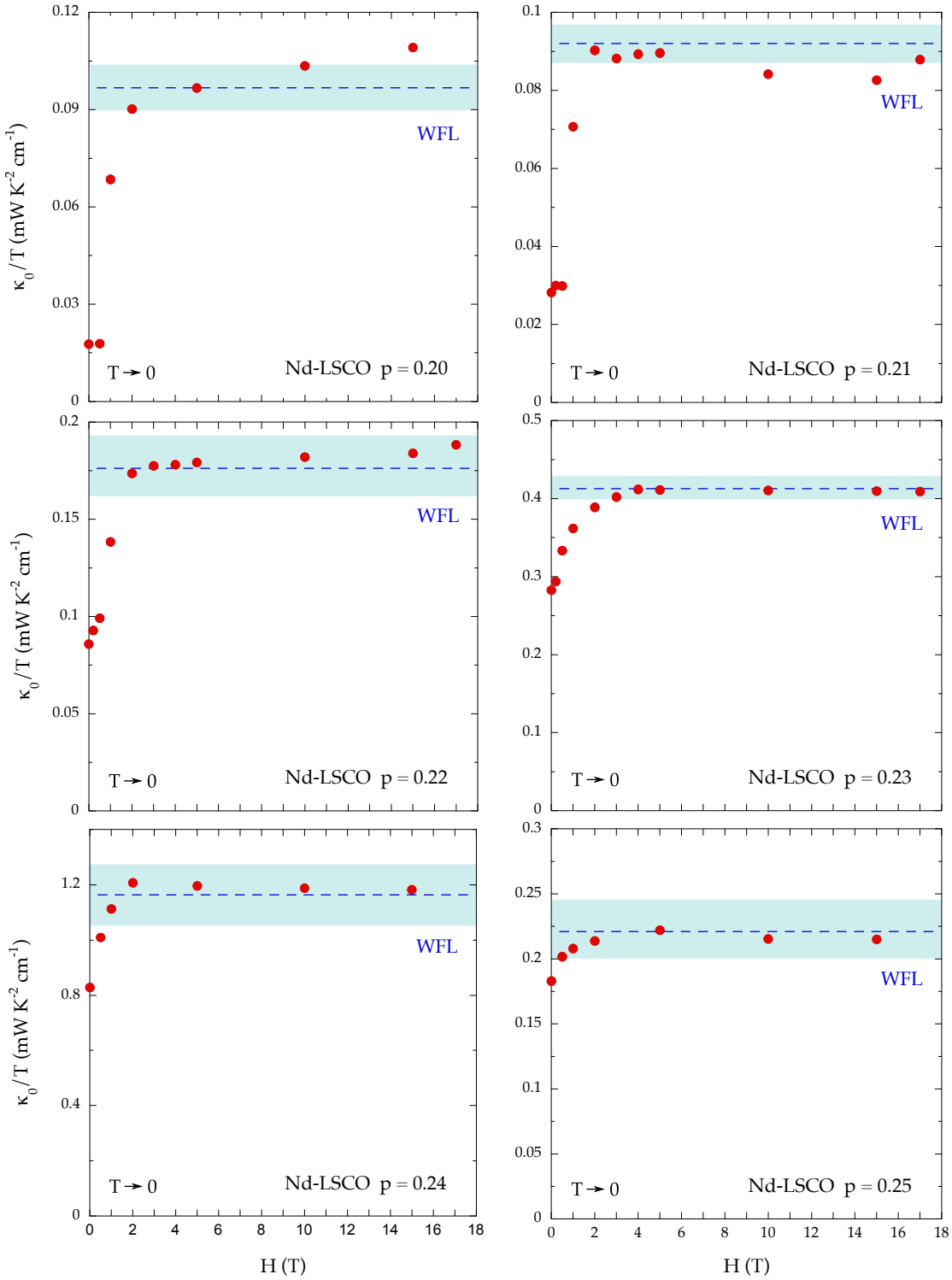


FIGURE A.5 – **Mesures de κ_0/T en fonction champ magnétique pour les composés Nd-LSCO.**

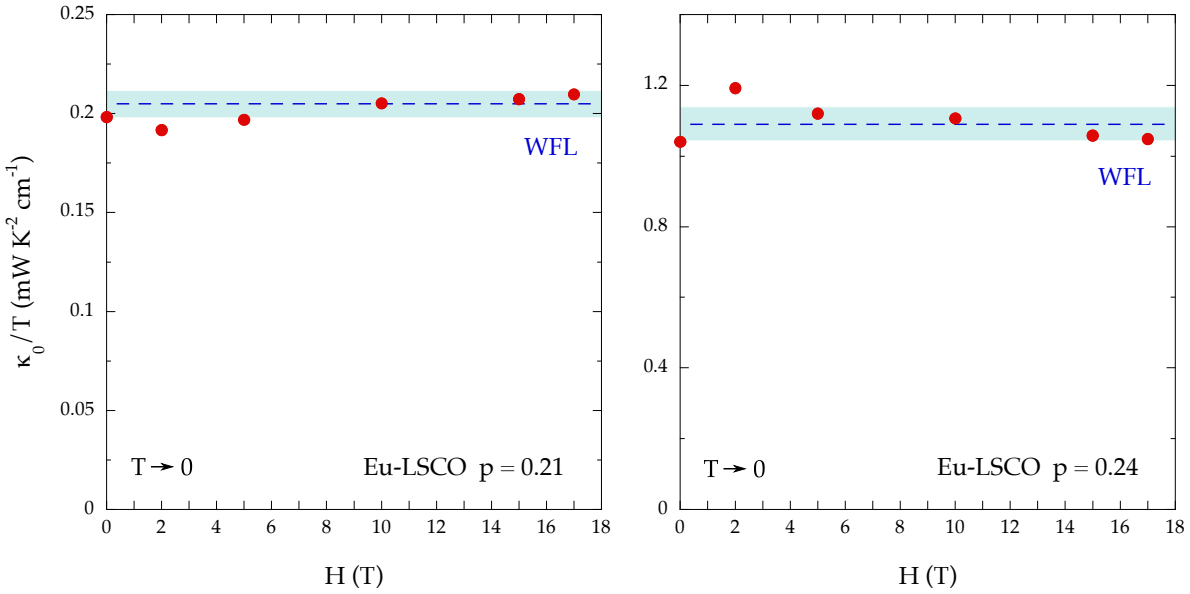


FIGURE A.6 – **Mesures de κ_0/T en fonction champ magnétique pour les composés Eu-LSCO.**

A.2.3 $\rho(T)$ versus T

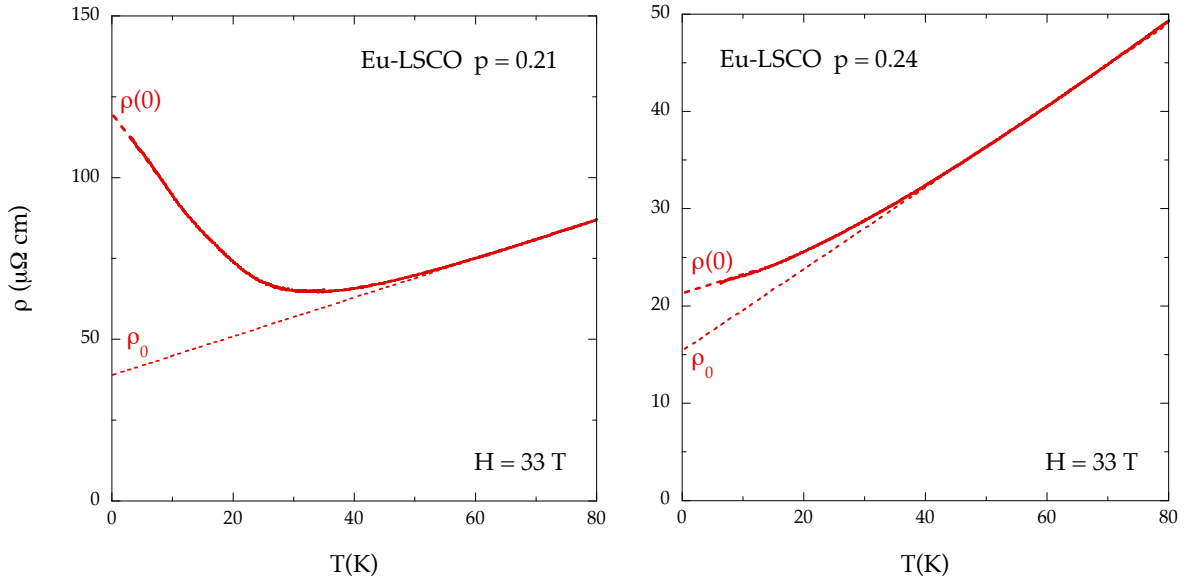


FIGURE A.7 – **Données de résistivité sous champ magnétique intense en fonction de la température pour les composés Eu-LSCO mesurés en transport thermique.**

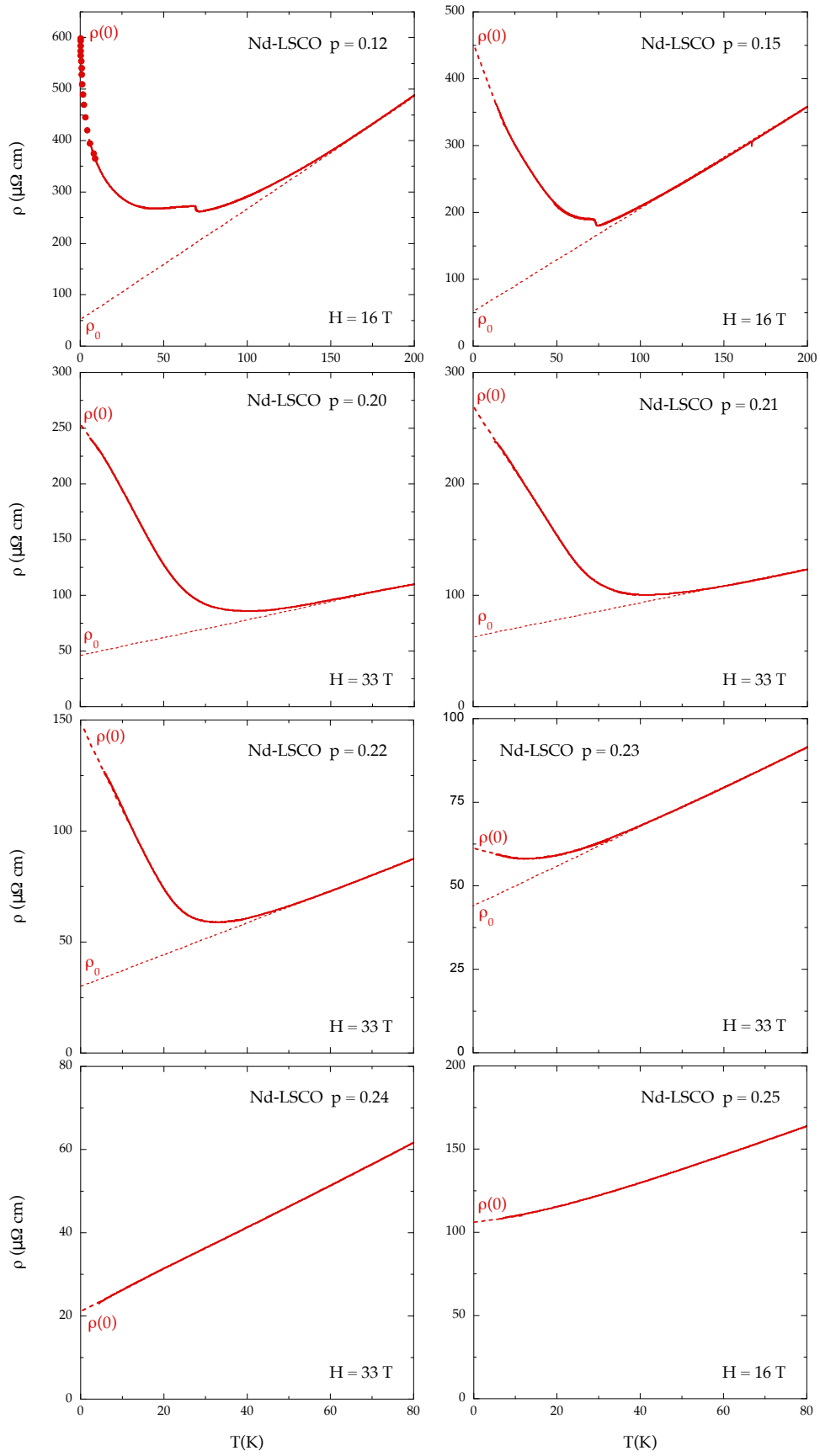


FIGURE A.8 – **Données de résistivité sous champ magnétique intense en fonction de la température pour les composés Nd-LSCO mesurés en transport thermique [126] [29] [5].**

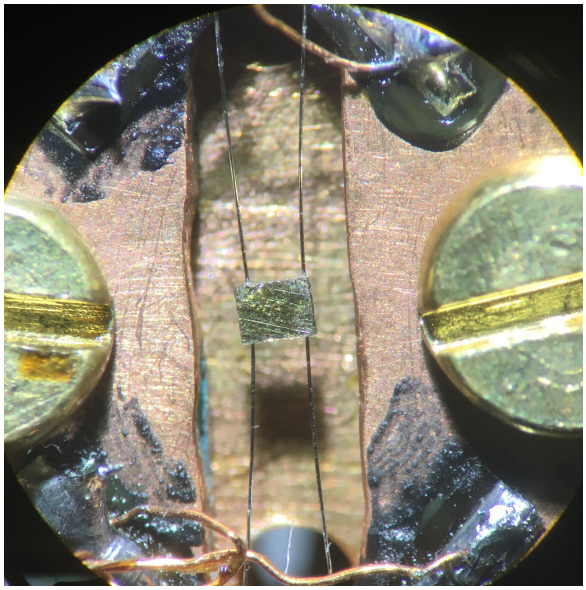
A.2.4 Tableau récapitulatif pour le transport thermique

Dopage p	Composé	κ_0/T (mW K^{-2} cm^{-1}) H = 0T	H = 15K	$\rho(0)$ ($\mu\Omega$ cm)	ρ_0 ($\mu\Omega$ cm)
p = 0.12	Nd-LSCO	0.0215 ± 0.002	0.0360 ± 0.004	600 ± 25	50 ± 10
p = 0.15	Nd-LSCO	0.0169 ± 0.002	0.0454 ± 0.004	450 ± 25	50 ± 10
p = 0.20	Nd-LSCO	0.0177 ± 0.002	0.111 ± 0.01	253 ± 15	46 ± 2
p = 0.21	Nd-LSCO	0.0282 ± 0.003	0.0827 ± 0.008	268 ± 12	61 ± 5
	Eu-LSCO	0.198 ± 0.02	0.221 ± 0.02	120 ± 5	39 ± 4
p = 0.22	Nd-LSCO	0.0859 ± 0.009	0.184 ± 0.02	147 ± 11	30 ± 1
p = 0.23	Nd-LSCO	0.283 ± 0.03	0.410 ± 0.04	61 ± 3	44 ± 2
p = 0.24	Nd-LSCO	0.829 ± 0.08	1.18 ± 0.1	21 ± 2	21 ± 1
	Eu-LSCO	1.036 ± 0.1	1.062 ± 0.1	22 ± 1	15 ± 2
p = 0.25	Nd-LSCO	0.183 ± 0.02	0.206 ± 0.02	106 ± 10	106 ± 10

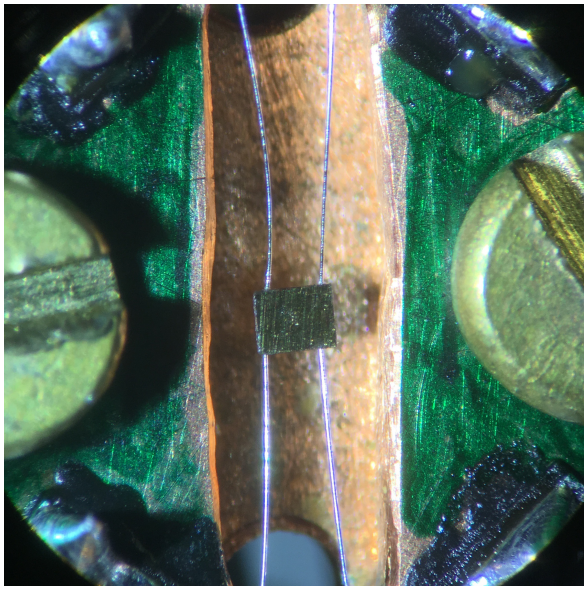
TABLE A.2 – **Tableau résumé des valeurs de κ_0/T mesurées, et de $\rho(0)$ et ρ_0 extraites de la résistivité.**

A.3 Chaleur spécifique

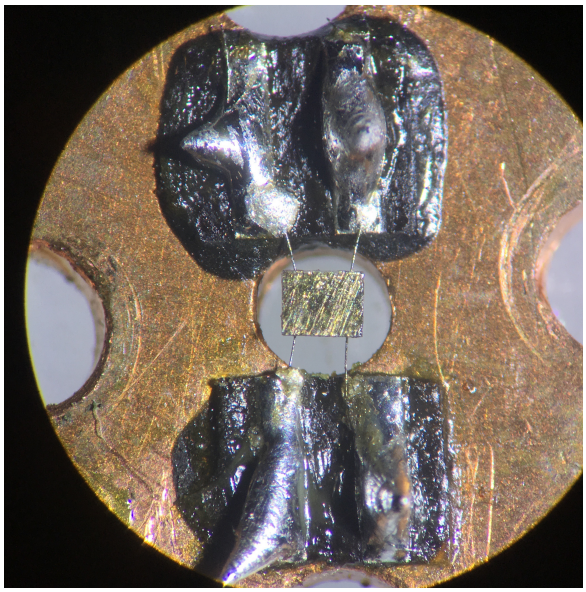
A.3.1 Photos des *chips* opérationnels



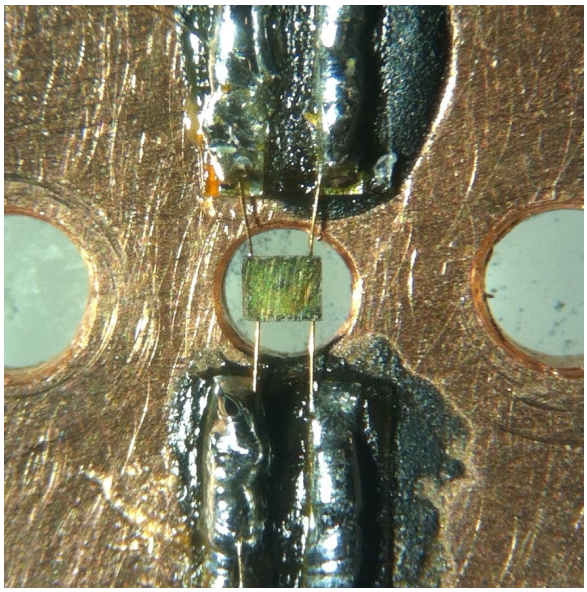
Shaun-1010



Albin-1010



Shaun-1030



Shaun-1050

FIGURE A.9 – **Photos des différents *chips* opérationnels réalisés pendant la thèse à base de résistances Cernox.** Selon la gamme de température visée, on adapte le type de la Cernox, la longueur et le matériau des fils de la fuite thermique k_e (voir tableau 4.1).

A.3.2 Chaleur spécifique sur les mono-cristaux

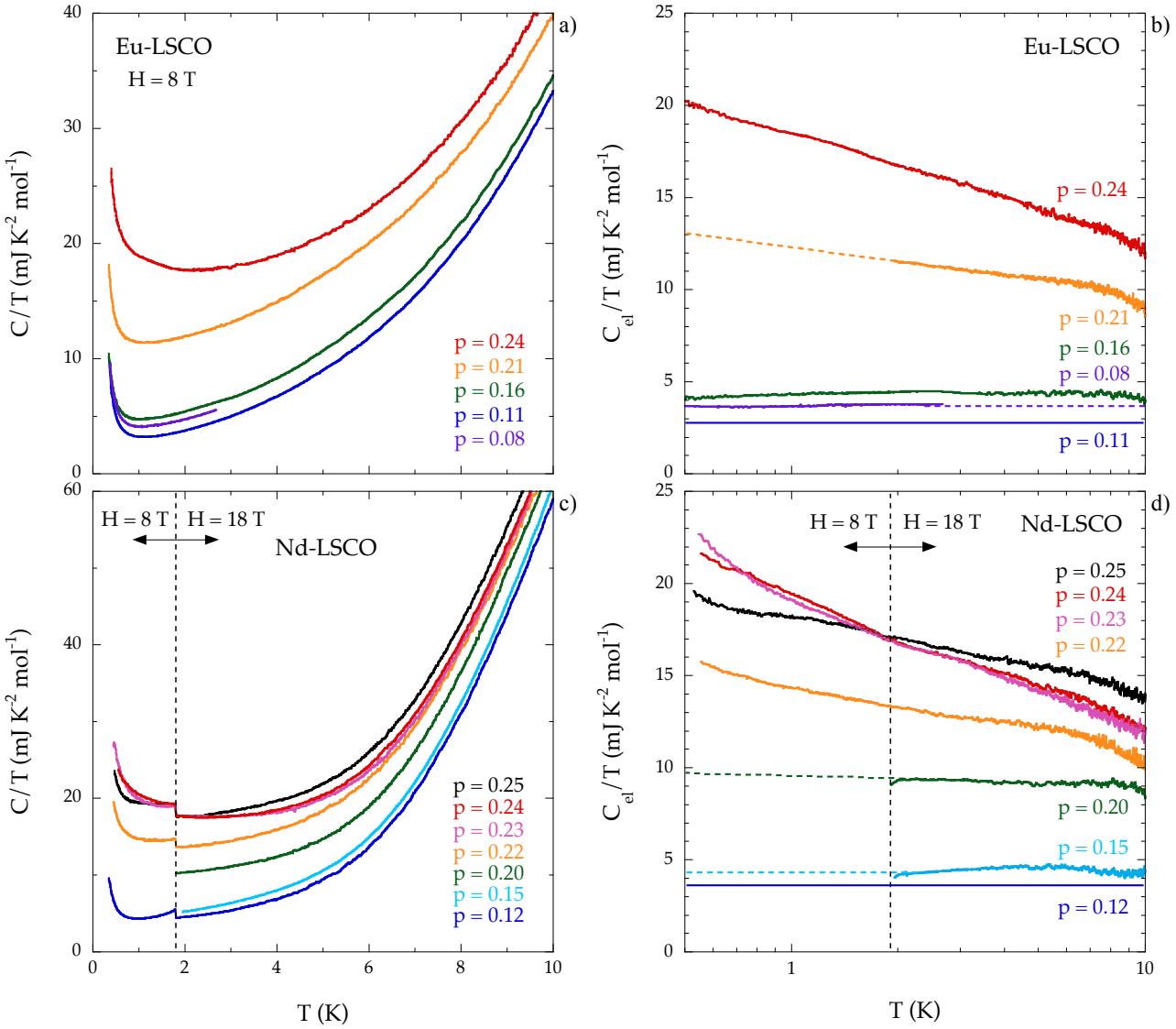


FIGURE A.10 – **Données de chaleur spécifique sur tous les mono-cristaux mesurés.** Pour des raisons de lisibilité dans le corps de la thèse, les données de Eu-LSCO p = 0.08 et Nd-LSCO p = 0.15 et 0.23 n'étaient pas présentées. Comme pour le reste, la chaleur spécifique électronique C_{el}/T est obtenue en prenant Eu-LSCO p = 0.11 et Nd-LSCO p = 0.12 comme courbes de base.

A.3.3 Chaleur spécifique sur les poudres Nd-LSCO

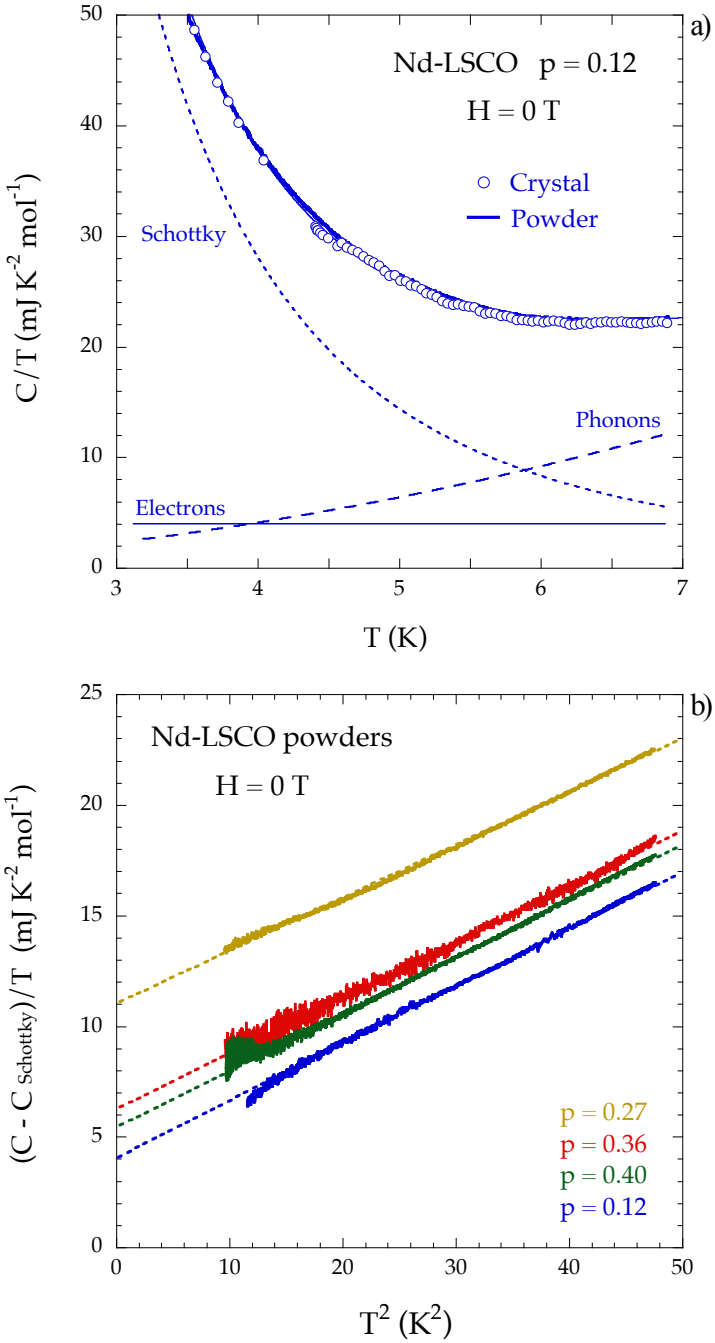


FIGURE A.11 – **Mesures de chaleur spécifique sur les poudres Nd-LSCO à H = 0T.** La comparaison à la figure a) pour Nd-LSCO p = 0.12 permet de mettre en évidence l'accord entre les mesures sur les mono-cristaux et les poudres. Loin de p*, les mesures C/T de poudres sont caractérisées par : $C/T = \gamma + \beta T^2 + \alpha T^{-3}$. L'application d'un champ magnétique pour pouvoir déplacer l'anomalie de Schottky et négliger sa contribution à basse température n'est pas possible dans le cas des poudres, car l'anomalie de Schottky Zeeman possède une forte anisotropie selon la direction du champ magnétique par rapport aux axes cristallographiques. En soustrayant l'anomalie de Schottky, on obtient γ via une extrapolation linéaire (à la figure b)).

A.3.4 Contribution des phonons en chaleur spécifique

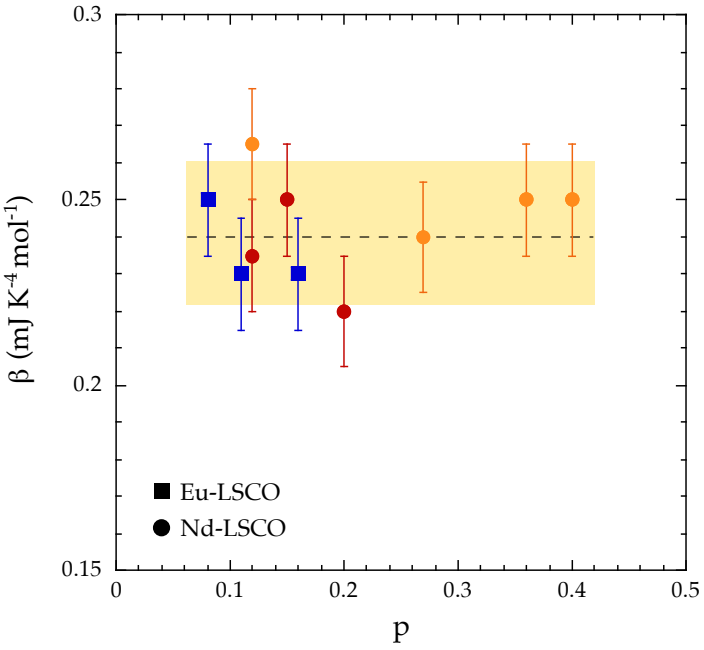


FIGURE A.12 – **Évolution de β en fonction du dopage pour les échantillons Nd-LSCO et Eu-LSCO.** Les mesures de β sur différents échantillons de Nd-LSCO (cercles rouges pour les monocristaux et cercles oranges pour les poudres) et de Eu-LSCO (carrés bleus) montrent que ce coefficient ne semble pas varier en fonction du dopage avec nos barres d'erreur. β varie entre 0.22 et 0.26 mJ.K^{-4}.mol^{-1} avec comme valeur moyenne $\beta = 0.24$ mJ.K^{-4}.mol^{-1}.

A.3.5 Tableau récapitulatif pour la chaleur spécifique

Dopage p	Composé	C_{el}/T (mJ K^{-2} mol^{-1})		
		T = 0.5K	T = 2K	T = 10K
p = 0.08	Eu-LSCO	3.7 ± 0.5	3.7 ± 0.5	X
p = 0.11	Eu-LSCO	2.8 ± 0.5	2.8 ± 0.5	2.8 ± 1
p = 0.12	Nd-LSCO	3.6 ± 0.5	3.6 ± 0.5	3.6 ± 1
	Nd-LSCO poudre	X	4 ± 1	X
p = 0.15	Nd-LSCO	X	4.1 ± 0.5	4.1 ± 1
p = 0.16	Eu-LSCO	4.2 ± 0.5	4.2 ± 0.5	4.2 ± 1
p = 0.20	Nd-LSCO	X	9.4 ± 0.7	8.7 ± 2
p = 0.21	Eu-LSCO	X	11.5 ± 0.7	9.0 ± 1.5
p = 0.22	Nd-LSCO	15.1 ± 0.7	12.6 ± 0.7	10.1 ± 2
p = 0.23	Nd-LSCO	22.1 ± 0.7	16.8 ± 0.7	12.0 ± 2
p = 0.24	Eu-LSCO	20.2 ± 0.7	17.0 ± 0.7	12.3 ± 1.5
	Nd-LSCO	22.1 ± 0.7	16.8 ± 0.7	12.0 ± 2
p = 0.25	Nd-LSCO	19.3 ± 0.7	17.0 ± 0.7	13.5 ± 2
p = 0.27	Nd-LSCO poudre	X	11.0 ± 1	X
p = 0.36	Nd-LSCO poudre	X	6.2 ± 1	X
p = 0.40	Nd-LSCO poudre	X	5.4 ± 1	X

TABLE A.3 – **Tableau résumé des valeurs de C_{el}/T mesurées**

Annexe B

Projet de chaleur spécifique sur YBCO : interaction entre l'ordre de charge et la supraconductivité

Au début de ma thèse, j'ai participé à un projet de chaleur spécifique sur le cuprate YBCO afin d'étudier l'interaction entre l'ordre de charge et la supraconductivité aux dopages où l'ordre de charge est le plus robuste p $\sim$ 0.12 (cf diagramme de phase en figure 3.1). C'est sur ce projet que j'ai commencé à développer la sonde de chaleur spécifique pour les champs magnétiques intenses, et les premiers *chips*. Dans un premier temps, nous verrons une suite des rappels théoriques sur la chaleur spécifique de la phase supraconductrice en lien avec ce projet. Nous présenterons ensuite la problématique actuelle de ce projet. Enfin, nous détaillerons les différents résultats de chaleur spécifique obtenus pendant la thèse sur les cuprates YBCO p = 0.10, 0.11 et 0.12, et nous expliquerons les découvertes faites. Des résultats préliminaires obtenus avant ma thèse sur YBCO p = 0.11 sont publiés [127].

B.1 Suite des rappels théoriques sur la supraconductivité en chaleur spécifique

En plus de la température, la supraconductivité est également affectée par le champ magnétique. De cette manière, on peut tracer un diagramme de phase champ magnétique en fonction de la température, figure B.1. Selon le type du supraconducteur, il y a une transition simple sous champ magnétique entre l'état supraconducteur et l'état normal, supraconducteur de type I, ou entre un état mixte et l'état normal, supraconducteur de type II [27]. Le champ magnétique limite la supraconductivité pour différentes raisons.

Pour les supraconducteurs de type I, cette limite provient du coût en énergie cinétique associée au courant d'écrantage pour avoir $B = 0$ dans le supraconducteur et ainsi minimiser l'énergie magnétique. Dès que le coût en énergie cinétique dépasse le gain en énergie magnétique, l'état supraconducteur n'est plus favorable et le système transite vers l'état normal au champ magnétique critique H_c (ligne noire à la figure B.1). Ce champ magnétique critique H_c vaut dans les $10 - 100$ mT [27] pour des matériaux classiques comme les métaux simples.

Pour un supraconducteur de type II, au dessus d'un certain champ appelé H_{c1} (ligne bleue

dans la figure B.1), le champ magnétique peut entrer sous forme de tubes d'état normal dans l'échantillon, appelés vortex, dont le flux magnétique à l'intérieur du vortex est quantifié. Cet état est appelé état mixte car les vortex sont des fractions d'état normal au sein même de la phase supraconductrice. À mesure que le champ magnétique augmente, le nombre de vortex augmente et se répartissent en un réseau solide afin de minimiser l'interaction entre vortex. À un certain champ magnétique, les vortex remplissent entièrement le volume de l'échantillon et l'état supraconducteur est complètement détruit à un champ appelé H_{c2} (ligne rouge à la figure B.1). H_{c1} et H_{c2} valent respectivement quelques $10 - 100$ mT et $0.1 - 1$ T dans des matériaux classiques comme les alliages métalliques ou le Niobium [128]. La ligne rouge correspondant à H_{c2} est une transition du deuxième ordre.

Les cuprates sont des supraconducteurs de type II. Ils présentent une ligne de transition au sein de l'état mixte (phase supraconductrice avec vortex). La ligne verte à la figure B.1 appelée H_m correspond à la fusion du réseau de vortex en un liquide de vortex sous l'effet du champ magnétique et de la température. Ce réseau de vortex, plus mou que celui des autres matériaux, devient un liquide de vortex à H_m via une transition de phase du premier ordre rappelant celle solide/liquide d'un corps pur [129]. Les valeurs typiques pour H_{c1} sont de quelques $10 - 100$ mT comme pour des matériaux classiques, mais H_{c2} est beaucoup plus grand, valant quelques $10 - 100$ T dans les cuprates [40].

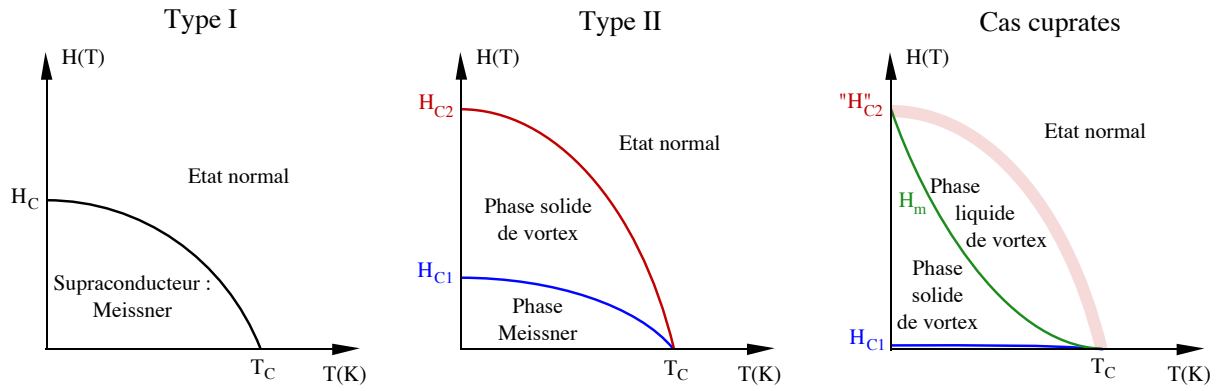


FIGURE B.1 – **Diagramme de phase champ magnétique en fonction de la température pour les deux types de supraconducteur [27] et le cas particulier des cuprates.** Comme la température, le champ magnétique est un paramètre qui est défavorable à la supraconductivité. Selon le type de supraconducteur, il y a une ou plusieurs transitions de phase possibles entre la supraconductivité seule (type I) et la phase normale (type II). Les cuprates présentent en plus une transition de phase entre un solide et un liquide de vortex délimitée par H_m.

Contrairement aux autres supraconducteurs de type II, il n'y a pas de transition de phase à proprement parlé à H_{c2} dans le diagramme de phase H-T des cuprates (représenté à la figure B.1 par "H_{c2}" en rouge). Pour illustrer ce point, la chaleur spécifique électronique de différents matériaux ($NbSe_2$ [130] et Sr_2RuO_4 [131] : supraconducteurs de type II classiques et YBCO : cuprate [129] [132]) est montrée à la figure B.2 en fonction de la température pour différents champs magnétiques. Pour tous les composés à H = 0T, il y a un saut de chaleur spécifique à $T = T_c$ typique d'une transition de phase du deuxième ordre (cf diagrammes de phase H-T à la figure B.1).

$NbSe_2$ et Sr_2RuO_4 sont des supraconducteurs de type II sans liquide de vortex. Le fait de mettre du champ magnétique déplace la position du saut de chaleur spécifique à plus basse

température (cf figures B.2 a) [130] et c) [131]). Ce saut à $T_{c2} < T_c$ correspond au croisement de la ligne H_{c2} avec la température dans le diagramme de phase H-T des supraconducteurs de type II (cf figure B.1). La présence d'un saut, même quand $T_{c2} \to 0$, démontre que la ligne H_{c2} est une ligne de transition de phase du deuxième ordre.

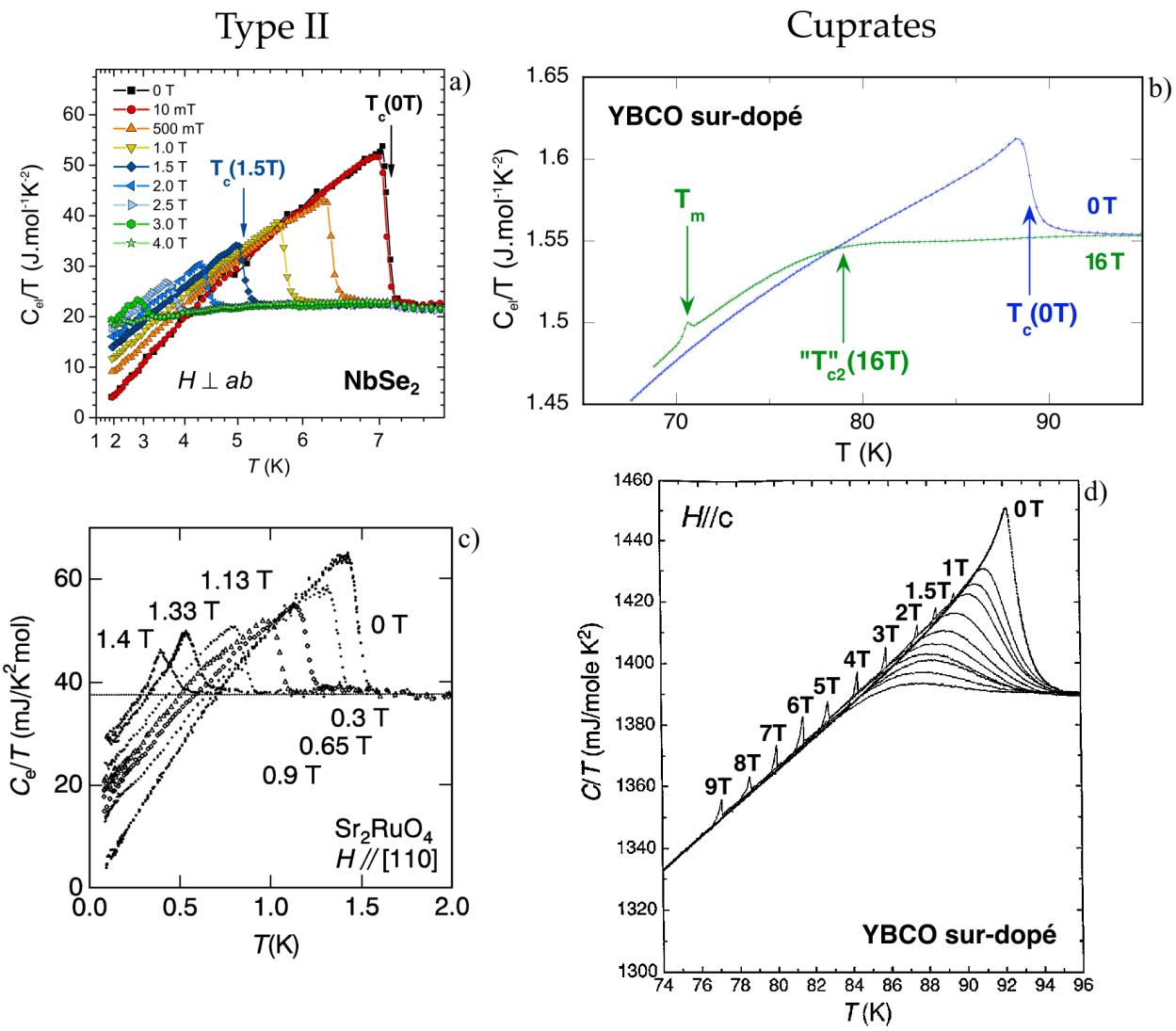


FIGURE B.2 – **Courbes de chaleur spécifique électronique dans a) $NbSe_2$ [130], c) Sr_2RuO_4 [131], et b) et d) YBCO [129] [132] en fonction de la température à différents champs magnétiques.** Pour $NbSe_2$ et Sr_2RuO_4, l'effet du champ magnétique déplace la température de transition $T_{c2} < T_c$ associée à la ligne H_{c2}, en gardant les caractéristiques d'une transition de phase du deuxième ordre. Dans YBCO, à champ nul, il y a une transition de phase du deuxième ordre à T_c. Sous champ magnétique, une transition de phase du premier ordre apparaît à T_m correspondant à la ligne H_m de la fusion du solide de vortex. Cependant, il y a un *crossover* à T_{c2} (associée à la ligne H_{c2}) entre le liquide de vortex et la phase normale caractérisé par la disparition du saut à T_{c2}.

Pour YBCO (aux figures B.2 b) et d)), le fait d'appliquer un champ magnétique montre deux choses :

— Il y a apparition d'un pic à une température $T_m < T_c$ correspondant au croisement de la ligne H_m avec la température. Ce pic à T_m de type pic de Dirac (en réalité étalé par la présence de défauts) et la présence d'une irréversibilité à T_m (surfusion du liquide de

vortex) prouvent que la fusion du réseau de vortex est une transition du premier ordre [129]. Au dessus de la ligne H_m, les quantités de transport électrique et thermoélectrique (comme la résistivité) ne sont plus nulles même si le système demeure supraconducteur (dissipation engendrée par le liquide de vortex).

— À mesure que le champ magnétique augmente, le saut de chaleur spécifique à "T_{c2}" s'étale et disparaît en se déplaçant vers les basses températures. Pour les cuprates, la ligne "H_{c2}" n'est pas associée à une transition de phase mais à un *crossover*. En effet, il est conceptuellement impossible de différencier vers "H_{c2}" un liquide de vortex (= phase normale fluctuante dans la phase supraconductrice) d'un état normal avec de fortes fluctuations supraconductrices. Cependant, à l'instar des fluides hypercritiques, il subsiste un reliquat de ce que serait H_{c2} (nommé ici "H_{c2}") sous la forme d'une ligne de Widom (cf figure B.1). En chaleur spécifique, la ligne "H_{c2}" est caractérisée par le début de la saturation ou le maximum (critères utilisés pendant la thèse) de C_{el}/T en fonction de la température (ou du champ magnétique), et possède une certain largeur due à l'erreur de pointage (correspondant à la nature *crossover* de la transition). Dans le diagramme de phase H-T, cette ligne de Widom garde une structure de dôme.

Le diagramme de phase H-T peut être parcouru en fonction du champ magnétique à température fixe. L'allure de la courbe de chaleur spécifique C_{el}/T en fonction du champ magnétique à T = 0K va dépendre à la fois du type de supraconducteur et de la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur.

Pour un supraconducteur de type I et à T = 0K, aucune excitation électronique n'existe en dessous de H_c car il n'y a pas de vortex dans ce type de supraconducteur. Le supercourant résultant de l'application d'un champ magnétique ne contribue pas à la chaleur spécifique. Ainsi, tant que $H < H_c$, C_{el}/T est parfaitement nulle dans ce type de supraconducteur. Au dessus de H_c, le système est dans l'état normal et la chaleur spécifique électronique ne varie plus sous champ et vaut γ_N. Il va ainsi y avoir une discontinuité dans la chaleur spécifique à H_c pour connecter les deux parties. Cette discontinuité à H_c est également marquée par une transition du premier ordre sous la forme d'un pic de Dirac (figure B.3).

Pour un supraconducteur de type II, il existe des vortex au dessus de H_{c1}. En dessous de H_{c1}, l'allure de la chaleur spécifique est similaire à ce qu'il se passe à H_c pour un supraconducteur de type I. Les vortex sont une fraction d'état normal dans l'état supraconducteur et leur nombre croît proportionnellement en fonction du champ magnétique. Si le supraconducteur de type II est de symétrie *s-wave* (ou en tout cas ne présente pas de nœud), la seule contribution dans C_{el}/T sera celle des vortex à T = 0K. Si en plus il ne possède qu'un seul paramètre d'ordre, la chaleur spécifique croît linéairement sous champ jusqu'à H_{c2}. Au dessus de H_{c2}, le système est dans l'état normal (C_{el}/T ne varie plus en champ), voir figure B.3. Pour un supraconducteur de type II, la transition à H_{c2} est une transition du deuxième ordre. Néanmoins à T = 0K et pour une ligne H_{c2} en forme de dôme, il n'y a pas de saut de chaleur spécifique à H_{c2}. En effet, la relation de Clausius-Clapeyron montre qu'à la ligne de transition H_{c2}, on a :

$$\Delta S = M \frac{dH_{c2}}{dT},$$

avec ΔS la différence d'entropie entre l'état supraconducteur et normal, et M l'aimantation. Cette expression peut se réécrire en terme de saut de chaleur spécifique comme :

$$\frac{\Delta C}{T} = \frac{d\Delta S}{dT} = \frac{d}{dT}\left(M \frac{dH_{c2}}{dT}\right) = \frac{dM}{dT}\frac{dH_{c2}}{dT} + M \frac{d^2 H_{c2}}{dT^2}.$$

À $H = H_{c2}$, $M = 0$. De plus, si le ligne H_{c2} est un dôme, alors $dH_{c2}/dT = 0$ à T = 0K. Avec la

relation de Clausius-Clapeyron précédente, on remarque ainsi que $\Delta C/T = 0$ à H_{c2}, expliquant l'absence de saut en chaleur spécifique.

Dans le cas d'un supraconducteur de type II *d-wave* (ou un autre paramètre d'ordre présentant des nœuds), une contribution à la chaleur spécifique est présente en plus des vortex. En effet, les quasi-particules nodales proches du supercourant des vortex vont subir un décalage en énergie par effet Doppler (pour $H_{c1} < H < H_{c2}$). À mesure que le nombre de vortex augmente, cet effet sur les quasiparticules s'intensifie en se traduisant par une dépendance en racine carré du champ magnétique de la densité d'états électroniques. Cet effet, appelé effet Volovik, vient s'ajouter à la contribution des vortex, et domine notamment à très basse température et bas champ, figure B.3 [96].

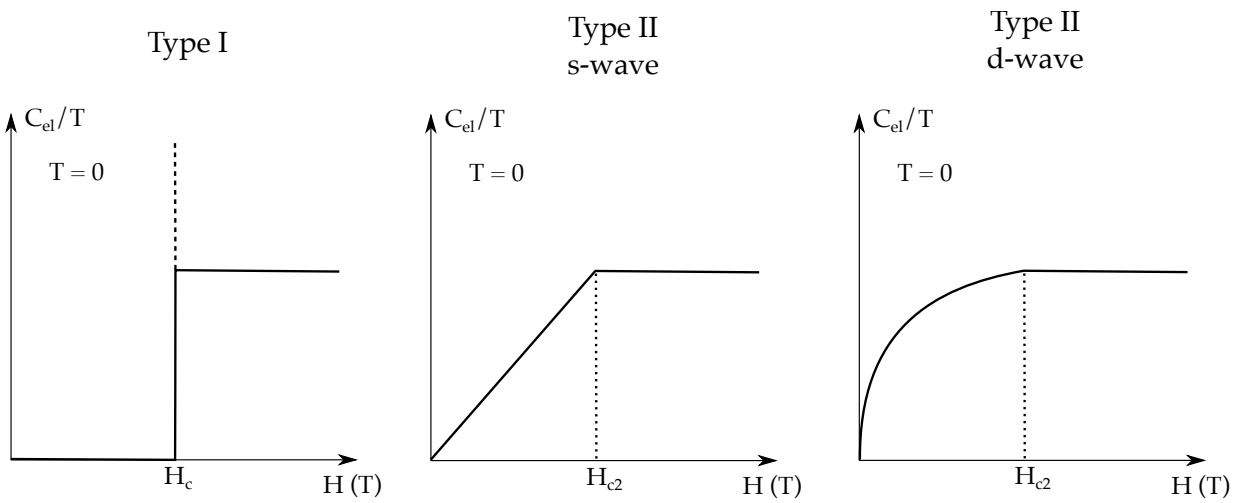


FIGURE B.3 – **Courbes de chaleur spécifique typiques en fonction du champ magnétique à T = 0 pour les deux types de supraconducteurs et de *gaps*.** Pour T = 0K et un supraconducteur de type I, aucune excitation sous champ magnétique n'est possible en dessous de H_c. La chaleur spécifique présente donc une discontinuité à H_c et un pic de Dirac car la transition est du premier ordre. Pour un supraconducteur de type II, au dessus de Hc1, les vortex (fraction d'état normal dans la supraconductivité) donnent un signal en chaleur spécifique. Si le *gap* est simple et sans nœud, la chaleur spécifique possède une dépendance linéaire en fonction du champ magnétique, illustrant la proportionnalité entre le nombre de vortex et la valeur du champ magnétique. Dans le cas où il y a des nœuds, l'effet Volovik s'ajoute en donnant une contribution en racine carré du champ magnétique [96].

B.2 Compétition de phase entre la supraconductivité et l'ordre de charge dans le cuprate YBCO

Un ordre de charge a été découvert par des mesures de rayons X dans le cuprate $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO) au dopage p = 0.12 [1] [2]. Cet ordre de charge est caractérisé dans la figure B.4 a) par l'apparition d'une raie de diffraction en dessous de T_{CDW} = 140-150K [2]. L'amplitude de la raie de diffraction, tracée à la figure B.4 b), représente le paramètre d'ordre de l'ordre de charge [2]. Pour $T_c < T < T_{CDW}$, ce paramètre d'ordre augmente à mesure que la température diminue, et ne dépend pas du champ magnétique. Pour $T < T_c$, le paramètre d'ordre diminue et dépend du champ magnétique. En effet, la coexistence avec la phase supraconductrice à $T = T_c$ affaiblit l'ordre de charge. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la supraconductivité s'affaiblit (T_c plus faible) au profit de l'ordre de charge qui se renforce (le paramètre d'ordre augmente). Cette observation met en évidence une compétition de phase entre l'ordre de charge et la supraconductivité.

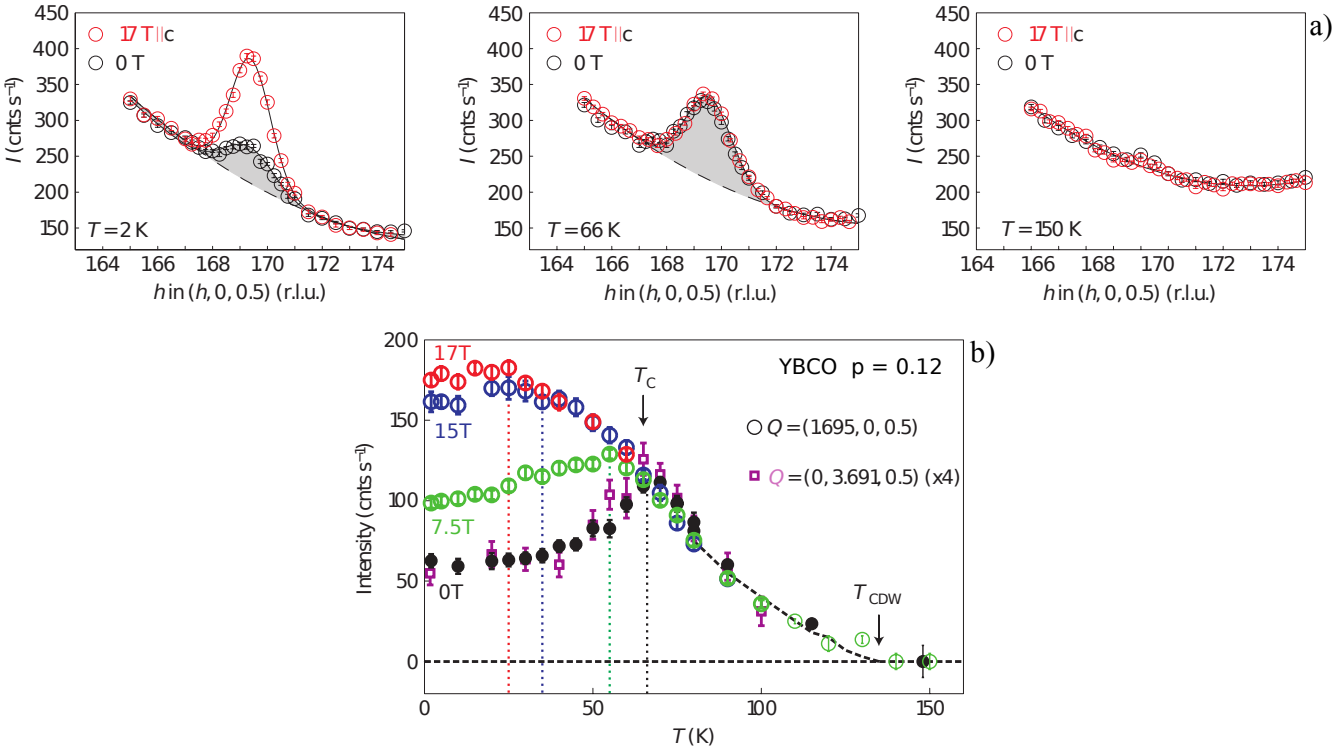


FIGURE B.4 – **Raie de diffraction et paramètre d'ordre de l'ordre de charge dans YBCO p = 0.12 [2].** L'ordre de charge est caractérisé par l'apparition d'une raie de diffraction en dessous de T = T_{CDW}. L'amplitude de cette raie est reliée au paramètre d'ordre de l'ordre de charge. Ce paramètre d'ordre se renforce à basse température jusqu'à T_c. À T_c, la présence de la phase supraconductrice affaiblit l'ordre de charge. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la supraconductivité s'affaiblit et l'ordre de charge se renforce (augmentation du paramètre d'ordre). Cela met en évidence une compétition de phase entre l'ordre de charge et la supraconductivité.

La phase métallique des cuprates est caractérisée par une grosse poche de trous centrée en (π, π) contenant 1 + p porteurs (cf section 3.2). La présence de l'ordre de charge dans le diagramme de phase des cuprates reconstruit la surface de Fermi. L'aire totale des poches résultantes est plus faible que l'aire de la poche de trous initiale, en lien avec une perte de

porteurs dans la phase ordre de charge. Des mesures d'oscillations quantiques ont été réalisées sur YBCO p = 0.10 [48] dans la région sous-dopée où l'ordre de charge est présent, et sur Tl-2201 [34] dans la région sur-dopée, figure B.5 a) et b). Les oscillations quantiques proviennent de la discrétisation en niveau de Landau de la surface de Fermi lorsqu'un champ magnétique est appliqué, créant des oscillations dans la densité d'états lorsqu'un niveau de Landau croise le niveau de Fermi. Différentes grandeurs physiques sont affectées par ces oscillations comme la chaleur spécifique [133] (voir figure B.7 a)), les grandeurs de transport [48] [40] [117] (voir figures B.5 et B.7 c)) et l'aimantation [34]. La fréquence de ces oscillations (courbes tracées en fonction de 1/H) est directement reliée à l'aire de la section de la surface de Fermi perpendiculaire à la direction du champ magnétique. Pour YBCO p = 0.10, la fréquence de ces oscillations vaut 530 T, et pour Tl-2201, elle vaut 18100 T. L'aire totale de la surface de Fermi reconstruite est ainsi 34 fois plus petite que l'aire de la poche de trous initiale. Avec une comparaison de nos données, nous verrons que la masse effective extraite de ces oscillations est en accord avec la chaleur spécifique électronique mesurée. De plus, l'apparition de l'ordre de charge fait apparaître des poches d'électrons visibles par un changement de signe dans l'effet Hall électrique et thermique (κ_{xy}) [4] [51] et l'effet Seebeck [117] [52].

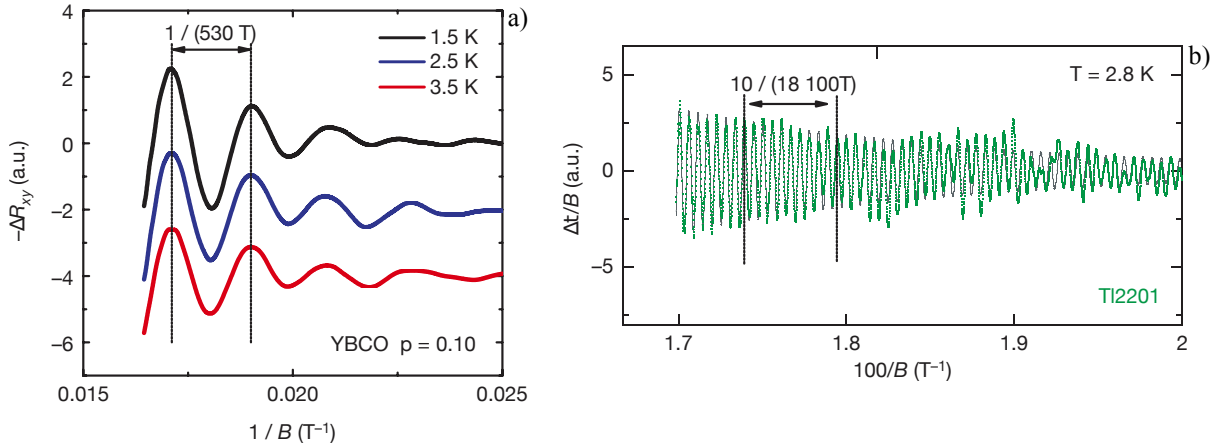


FIGURE B.5 – **Mesures d'oscillations quantiques sur YBCO p = 0.10 [48] et Tl-2201 [34].** Des oscillations quantiques sont visibles dans certaines grandeurs physiques comme ici l'effet Hall [48] et l'aimantation [34]. Pour des courbes tracées en fonction de 1/H, la fréquence de ces oscillations est directement reliée à l'aire de la surface de Fermi. La présence de l'ordre de charge rend la surface de Fermi 34 fois plus petite que la surface de Fermi initiale.

Grâce aux mesures de transport sur YBCO, T_c et "H_{c2}" peuvent être tracés en fonction du dopage à la figure B.6 [40]. T_c est extraite de la résistivité lorsque $\rho = 0$. Le dôme supraconducteur présente un affaiblissement dans la zone de coexistence avec l'ordre de charge (en rose). Cet affaiblissement est plus prononcé au dopage p = 0.12 où T_{CDW} est la plus élevée. La présence de l'ordre de charge affaiblit ainsi la supraconductivité, renforçant l'hypothèse de la compétition entre ces deux ordres. "H_{c2}" est extrait pour plusieurs dopages (voir figure B.6 b)) grâce à des mesures de transport thermique et de résistivité, en localisant respectivement une signature à "H_{c2}" (voir figure B.7 c)) et en prolongeant la ligne H_m à $T \to 0$. Dans la zone de coexistence, un affaiblissement encore plus prononcé sous forme d'un creux est visible pour "H_{c2}". Ce champ est relié à la densité d'états au niveau de Fermi, suggérant que l'ordre de charge fait disparaître des porteurs pour la phase supraconductrice.

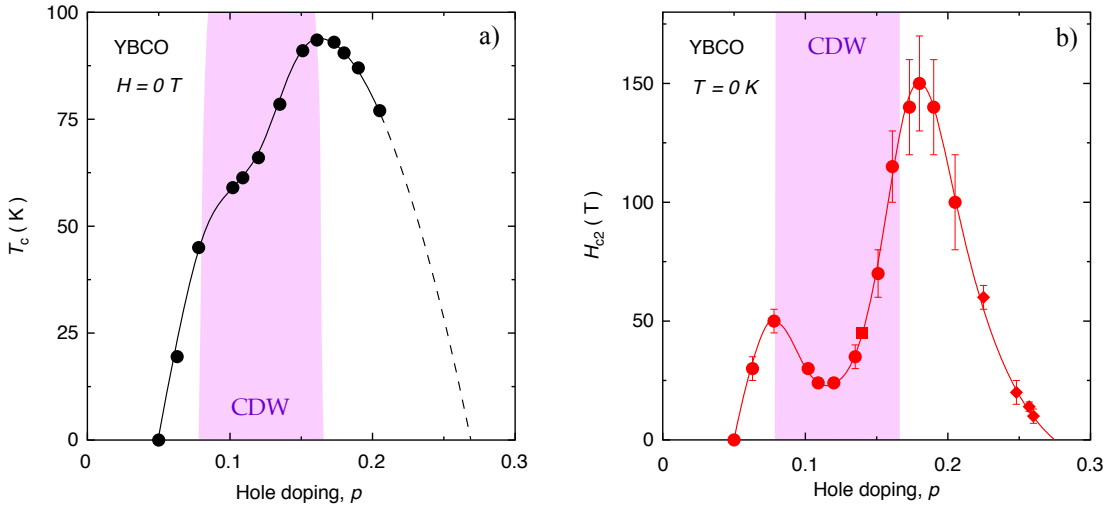


FIGURE B.6 – **Température critique supraconductrice T_c et champ magnétique critique supérieur "H_{c2}" extraits des mesures de transport pour le cuprate YBCO [40].** À champ nul, T_c est extraite de la résistivité quand $\rho = 0$. "H_{c2}" est à la fois extrait des mesures de transport thermique et de résistivité. Dans la zone de coexistence avec l'ordre de charge (en rose), des affaiblissements sont présents dans T_c et "H_{c2}" avec un maximum au dopage p = 0.12 où l'ordre de charge est le plus robuste (T_{CDW} maximale). L'ordre de charge semble plus affecter "H_{c2}" que T_c.

Aux dopages où l'ordre de charge et la supraconductivité sont présents, la température et le champ magnétique sont des paramètres de contrôle pour moduler la compétition entre ces deux phases. Le champ magnétique défavorise la supraconductivité. Pour le dopage p = 0.11, la supraconductivité est la fois détectée par la chaleur spécifique [133] et le transport thermique [40], voir figures B.7 a) et c). La chaleur spécifique électronique mesurée dépend en $\sqrt{H}$ jusqu'à un champ magnétique maximal de 45T (aucune saturation n'est observée). Ces mesures suggèrent qu'un champ magnétique de 45T n'est pas suffisant pour détruire l'état supraconducteur. Des oscillations quantiques sont également visibles à partir d'un champ de 30T. En transport thermique, une transition est observée à un champ magnétique de H = 22-25T. Cette transition est associée à "H_{c2}" car l'allure de la courbe ressemble à celle d'un supraconducteur *d-wave* en limite propre (cf figure 6.3 b) à la section 6.1.2). Dans un diagramme de phase H-T pour YBCO p = 0.11, ces points de transport thermique, notés H_κ, sont tracés (en triangles verts) à la figure B.8. La ligne pointillée verte est une extrapolation de ces points H_κ jusqu'à T_c = 62K si l'on suppose que ces points correspondent à "H_{c2}" et que l'on peut tracer "H_{c2}" sous la forme d'un dôme (cf figure B.1). Dans la figure B.8, la ligne H_m correspond à la ligne de fusion du réseau de vortex obtenue grâce à des mesures de susceptibilité magnétique (carrés noirs) [127] et confirmée par la résistivité. Pour T $\rightarrow$ 0, cette ligne semble finir à H_κ, renforçant l'hypothèse que H_κ = "H_{c2}".

Sous champ magnétique, une transition entre un ordre de charge 2D et 3D est observée en rayons X [134] [135], voir figure B.7 b). Au dessus d'un certain champ magnétique (ici autour de 15-18T pour p = 0.11), une modulation de la charge et des corrélations apparaissent entre les plans CuO_2, indiquant que l'ordre de charge se renforce sous champ. D'autres sondes semblent être sensibles à cette transition entre ordre de charge 2D et 3D comme la RMN [3], les ultrasons [136] et le transport thermique transverse (κ_{xy}) [51]. Des mesures de transport thermique transverse sont tracées à la figure B.7 d) pour YBCO p = 0.11 et p = 0.12. L'apparition de l'ordre de charge 3D est associée au début de changement de signe de κ_{xy} (initialement positif et faible). Ce changement de signe suggérerait que la surface de Fermi (initialement une poche

de trous) se fait reconstruire sous champ magnétique seulement en présence de l'ordre de charge 3D et non pas par l'ordre de charge 2D. Dans le diagramme de phase H-T de YBCO p = 0.11 (à la figure B.8), l'ordre de charge 3D est délimité en bleu par les points de κ_{xy} (en diamants bleus pleins), d'ultrasons (en cercles bleus pleins) et de RMN (en cercle bleu vide).

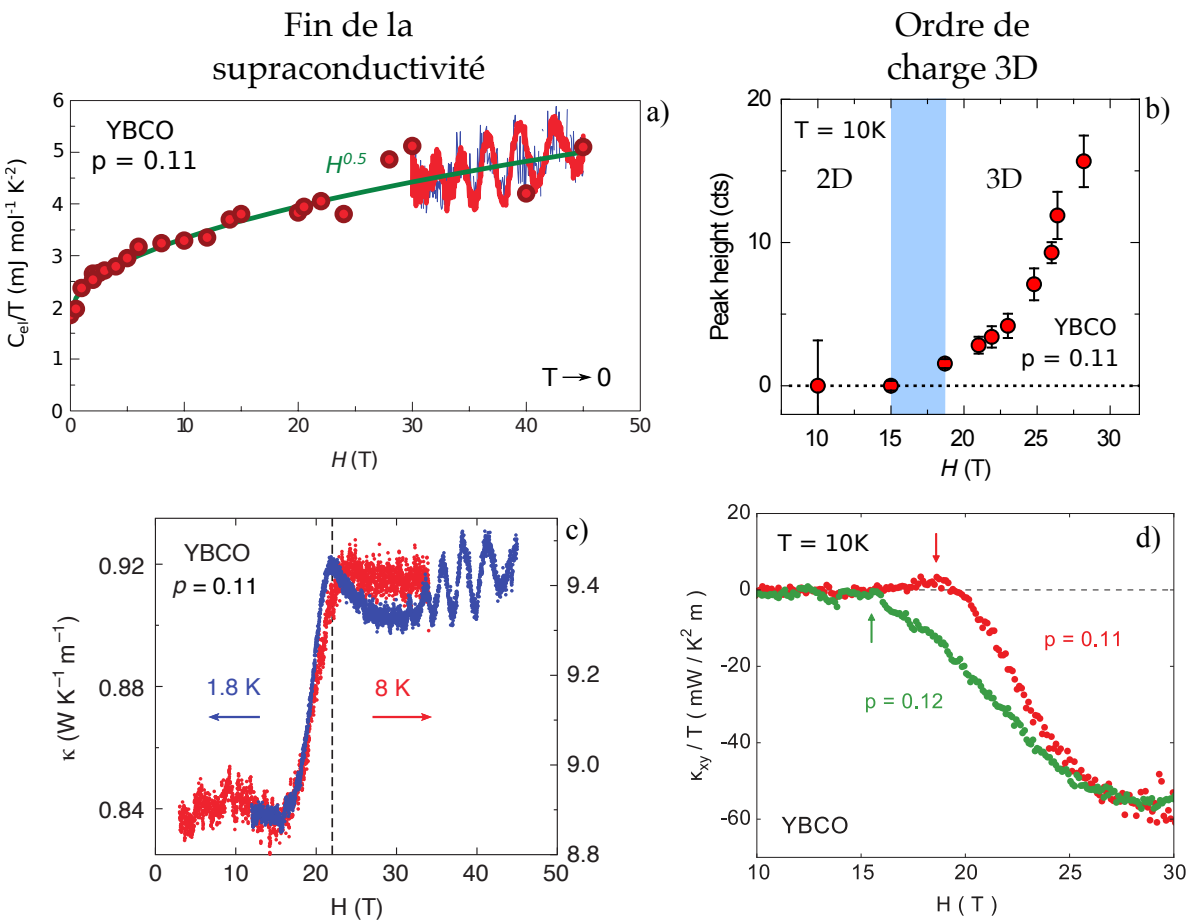


FIGURE B.7 – **Mesures confirmant la présence de la supraconductivité et d'une transition entre un ordre de charge 2D et 3D [133] [40] [134] [51].** Des mesures de chaleur spécifique et de transport thermique ont été réalisées sur YBCO p = 0.11. La chaleur spécifique électronique semble ne montrer aucune transition supraconductrice jusqu'à H = 45T (dépendance en $\sqrt{H}$ et aucune saturation) [133]. Le transport thermique montre une transition à H_κ = 22-25T en accord avec le prolongement de la ligne H_m pour T → 0 (cf figure B.8) [40]. Une transition entre un ordre de charge 2D et 3D est visible en mesures de rayons X [134] [135]. Cette transition est caractérisée par un début de changement de signe en transport thermique transverse [51], suggérant une reconstruction de la surface de Fermi seulement dans l'ordre de charge 3D.

Dans le diagramme de phase H-T (cf figure B.8), il existe une zone de coexistence entre la supraconductivité et deux ordres de charge (ordre de charge 2D et 3D). L'ordre de charge 2D coexiste avec la supraconductivité en étant localisé dans les vortex sous la forme de modulations de charge visibles en mesures de STM [137]. La supraconductivité impose ainsi à l'ordre de charge des zones d'existence limitées aux vortex. Pour cette raison, on parle d'ordre de charge 2D courte portée. Lorsque l'ordre de charge devient 3D sous champ magnétique, cet ordre devient longue portée et impose une modulation électronique spatiale à la supraconductivité. Pour que la coexistence soit possible, il faut que la phase supraconductrice suive la modulation de charge spatiale avec un paramètre d'ordre supraconducteur dépendant de l'espace. Une telle

phase supraconductrice est appelée PDW (en anglais *Pair Density Wave*) [138] et est visible en mesures de STM [139]. La transition entre la phase supraconductrice classique et PDW (correspondant avec celle entre l'ordre de charge 2D et 3D) devrait se répercuter sur l'allure de la ligne "H_{c2}" qui ne devrait pas être un dôme [138]. Nous verrons que nos mesures de chaleur spécifique semblent montrer une ligne "H_{c2}" différente d'un dôme (en accord avec une transition entre phases supraconductrices classique et PDW).

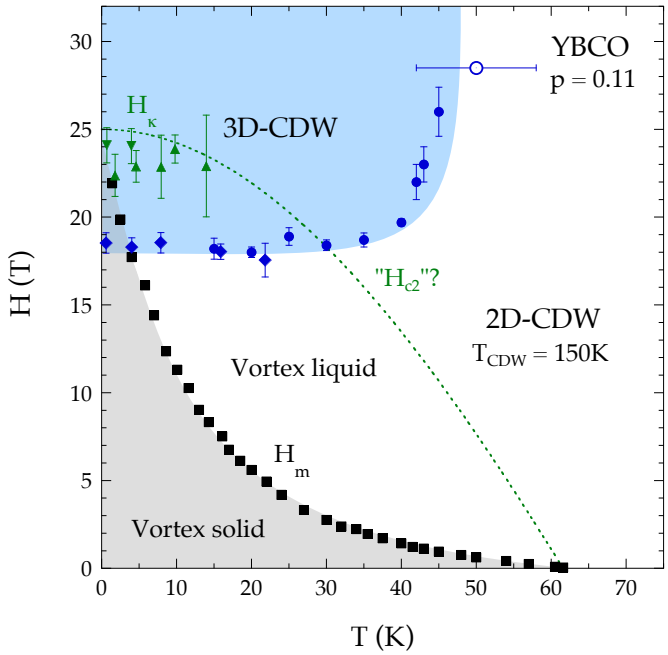


FIGURE B.8 – **Diagramme de phase H-T de YBCO p = 0.11 [40] [127] [51] [3] [136].** Dans la limite T → 0, la fin de la supraconductivité est à la fois confirmée par le prolongement de la ligne H_m (en carrés noirs) [127] et par des mesures de transport thermique (en triangles verts) [40]. Connaissant $T_c = 62$K, la courbe "H_{c2}" pourrait être extrapolée sous la forme d'un dôme en ligne pointillée verte. Les mesures de rayons X [134] [135], de RMN [3] (cercle bleu vide), d'ultrasons [136] (cercles bleus pleins) et de transport thermique transverse (diamants bleus pleins) [51] mettent en évidence une phase ordre de charge 3D (délimitée en bleu).

Au cours de cette mise en contexte sur YBCO, nous avons mis en évidence l'existence d'une compétition de phase entre la supraconductivité et l'ordre de charge. Cette compétition est caractérisée par :

— une diminution du paramètre d'ordre de l'ordre de charge pour T ¡ T_c et de l'effet du champ magnétique sur ce dernier (cf figure B.4).
— un affaiblissement dans T_c et "H_{c2}" aux dopages où l'ordre de charge est présent (voir figure B.6).
— une transition entre l'ordre de charge 2D et 3D associée à celle de la supraconductivité classique et PDW (voir figures B.7 et B.8). Il manque des points H_κ pour conclure sur l'allure de la ligne "H_{c2}" (est-ce un dôme ou non ?).

La présence de l'ordre de charge reconstruit également la surface de Fermi en poches d'électrons plus petites visibles par une fréquence plus faible en oscillations quantiques [48], et par un changement de signe dans l'effet Hall [4], l'effet Seebeck [52] et le transport thermique transverse κ_{xy} [51]. Les mesures de κ_{xy} semblent suggérer que la reconstruction de cette surface de Fermi n'a lieu que sous champ dans la phase ordre de charge 3D (cf figure B.7 d)).

B.3 Etude de la chaleur spécifique sur YBCO sous-dopé

Afin de comprendre la compétition de phase entre l'ordre de charge et la supraconductivité, nous avons mesuré la chaleur spécifique sur YBCO à trois dopages en trous p = 0.10, 0.11 et 0.12. Ces trois dopages se situent là où l'ordre de charge est le plus robuste (T_{CDW} la plus grande, cf figure 3.1), et ainsi là où la compétition avec la supraconductivité est la plus forte. Dans cette région de dopage, l'atténuation importante de "H_{c2}" (égal à 25-30T au lieu de 100T, voir figure B.6 b)) permet d'accéder à la chaleur spécifique de l'état normal avec une bobine de champ magnétique intense de 35T. Pour ces trois dopages, nous avons suivi la position de l'anomalie en chaleur spécifique associée à la transition entre l'état normal et supraconducteur à T_c en utilisant différentes valeurs de champs magnétique. À très basse température, des champs magnétiques intenses (jusqu'à 35T) ont été utilisés afin d'atteindre l'état normal. Nous avons également tenté d'extraire une anomalie liée à la transition de l'ordre de charge 2D et 3D (notamment observée en rayons X [134] [135], ultrasons [136] et transport thermique transverse [51]) mais nous n'avons rien trouvé avec notre sensibilité relative de $\Delta C/C \sim 10^{-4}$. Nous allons voir comment nos mesures de chaleur spécifique confirment les résultats de certaines sondes, et en quoi elles ajoutent de nouveaux éléments dans la compréhension de la compétition entre l'ordre de charge et la supraconductivité dans YBCO.

B.3.1 Mesures en fonction de la température

Nous avons premièrement mesuré les trois échantillons en fonction de la température à proximité de la transition supraconductrice à T_c. Nous avons ensuite ajouté un champ magnétique jusqu'à 14T afin de voir comment cette anomalie se déplace sous champ. La température critique pour les trois dopages p = 0.10, 0.11 et 0.12 vaut respectivement de 57, 62 et 65K. À ces températures, la contribution électronique ne vaut qu'un pourcent de la chaleur spécifique totale car celle-ci est dominée par la contribution des phonons. Les données brutes ne présentent d'ailleurs aucune anomalie supraconductrice apparente.

Si l'on veut détecter une anomalie supraconductrice à ces températures, notre sonde de chaleur spécifique donc être plus sensible que le pourcent. C'est le cas car la sensibilité relative de notre montage est de 10^{-4}. Cependant, l'ensemble de notre montage électronique dérive pendant la mesure jusqu'à atteindre quelques pour-milles. On ajuste donc la durée de notre mesure pour limiter cette dérive en fonction du temps.

De la même manière que pour le projet sur Eu-LSCO et Nd-LSCO, on utilise une courbe sous champ comme ligne de base des phonons et de la partie normale électronique. Dans le cas présent, c'est la courbe à 14T qui est utilisé car ce champ est suffisant pour décaler la T_c en dessous de 40K. Les sauts de chaleur spécifique sont obtenus en faisant :

$$\Delta\frac{C}{T}(T,H) = \frac{C}{T}(T,H) - \frac{C}{T}(T,H = 14T).$$

Des anomalies de chaleur spécifique sont présentées aux figures B.9 a) et b) pour les dopages p = 0.10 (en vert), p = 0.11 (en rouge) et p = 0.12 (en bleu) à champ nul (figure B.9 a)) et pour le dopage p = 0.11 à différents champs magnétiques (figure B.9 b)). À champ nul, un pic localisé à T_c est visible pour les trois dopages. Pour un supraconducteur en limite champ moyen, un saut à T_c est attendu, et non un pic. Le pic provient de fluctuations thermiques importantes dans les cuprates à T_c (ici le pic s'étale sur 10/20K autour de T_c, cf section 4.1.4). Les points

carrés en dessous de 40K proviennent de mesures sous champs magnétiques intenses que nous verrons par la suite. Ces anomalies respectent la conservation d'entropie avec la méthode de conservation des aires. Pour les deux dopages p = 0.11 et p = 0.12, on remarque la formation d'un pallier entre 20 et 40K pour p = 0.11 et entre 5 et 30K pour p = 0.12. La présence de ces palliers est étonnant car à très basse température $\Delta C/T$ est linéaire pour un supraconducteur *d-wave*.

L'effet du champ magnétique sur l'anomalie supraconductrice est visible dans la figure B.9 b). L'application du champ magnétique à deux effets principaux : décaler l'anomalie supraconductrice à plus basse température et étaler le pic à T_c. Le fait que l'anomalie se déplace vers les basses températures à mesure que H augmente est normal, car on affaiblit la phase supraconductrice. L'étalement du pic est non commun et provient de la présence de la ligne H_m (transition solide/liquide de vortex, voir section B.1). En effet, la transition entre un supraconducteur avec liquide de vortex et l'état normal devient un *crossover* sous champ magnétique. On peut néanmoins localiser un "T_c" en utilisant un critère de pointage (ici le maximum, représenté par la ligne verticale pointillée) et une barre d'erreur correspondant à la largeur de transition (exemple en rouge pour H = 8T). Avec les données de "T_c" pointée à différentes valeurs de champ magnétique, nos points peuvent être ajoutés au diagramme de phase H-T pour chacun des dopages.

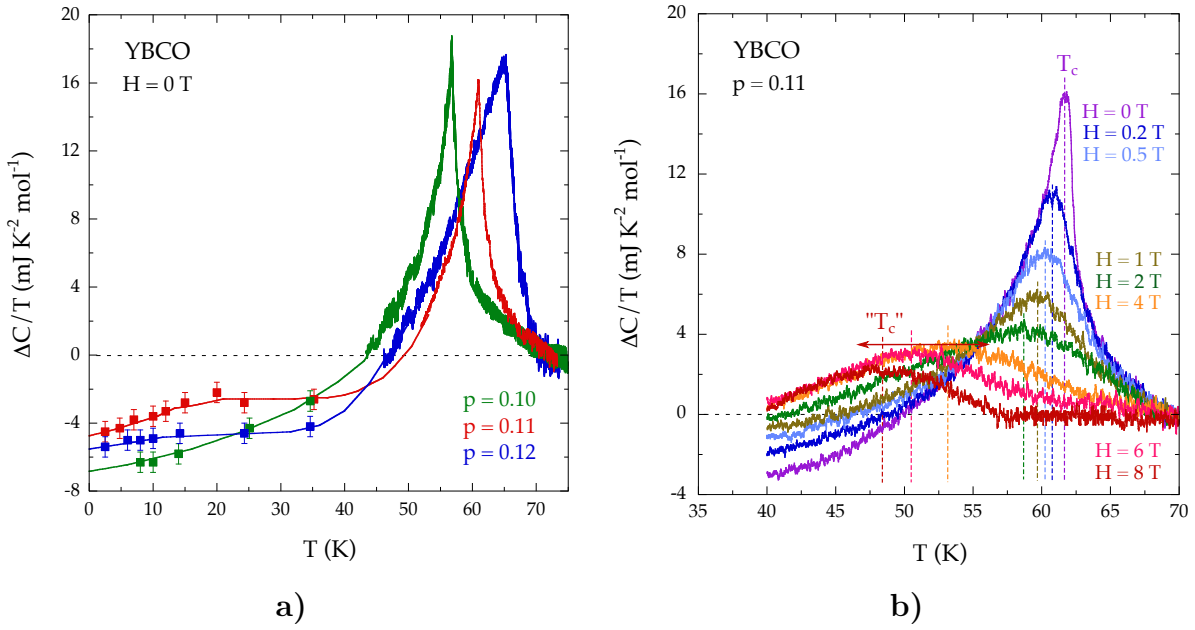


FIGURE B.9 – **Anomalies supraconductrices à T_c : a) pour les trois dopages p = 0.10, 0.11 et 0.12 à champ nul - b) pour p = 0.11 à différents champs magnétiques.** Ces courbes sont obtenues en faisant une différence entre les courbes brutes à bas champs et une à champ suffisamment fort pour décaler l'anomalie supraconductrice en dessous de 40K. À champ nul, un pic à T_c est visible à la place d'un saut (fortes fluctuations thermiques). Lorsque l'on applique un champ magnétique, on déplace l'anomalie à plus basse température et le pic s'étale. Pour chacune des courbes, on pointe T_c comme étant le maximum. On peut ensuite ajouter ces points dans un diagramme de phase H-T.

À mesure que le champ magnétique augmente, on remarque que l'anomalie à "T_c" devient de plus en plus étalée et faible. Il est donc de plus en plus difficile de l'extraire des données brutes. Pour pallier à ce problème, on se met à très basse température là où la contribution des phonons devient négligeable. Les champs magnétiques nécessaires pour détruire la supraconductivité et

atteindre l'état normal demandent de mesurer aux laboratoires de champs magnétiques intenses.

B.3.2 Mesures en fonction du champ magnétique

La chaleur spécifique a ensuite été mesurée à basse température en faisant varier le champ magnétique. Comme les champs magnétiques suffisants pour détruire la supraconductivité dans ces matériaux valent entre 20 et 30T, nous avons eu recours à des bobines de champs magnétiques intenses. À basse température (cryostat ^{4}He), on réalise des rampes en champ magnétique pour couper la ligne "H_{c2}" dans le diagramme H-T (ligne en forme de dôme dans le cas d'un supraconducteur classique). Comme nous allons le voir, ces rampes en champ magnétique permettent de sonder plusieurs choses : la valeur du champ magnétique de fin de l'état supraconducteur, noté H_{C_p}, et son évolution en température, le coefficient de Sommerfeld de l'état normal, l'existence d'un saut de chaleur spécifique à H_{C_p} et la présence d'oscillations quantiques.

Des courbes de chaleur spécifique à forts champs sur l'échantillon YBCO p = 0.11 sont présentées aux figures B.10 a) et b). Au dessus de H_{C_p}, la chaleur spécifique sature à la valeur de l'état normal $\gamma_N = 4.8 \pm 0.5$ mJ K^{-2} mol^{-1}. À haute température et $H < H_{C_p}$, la chaleur spécifique électronique de l'état supraconducteur est linéaire (supraconducteur de type II, cf section B.1). À basse température (T = 2.5K en noir) et bas champ, C_{el}/T est en $\sqrt{H}$ due à l'effet Volovik (cf section B.1). À T = 2.5K et 4.8K, un saut de chaleur spécifique est présent à H_{C_p}. Pour une ligne H_{c2} en forme de dôme, aucun saut de chaleur spécifique n'est présent à la transition ($dH_{c2}/dT = 0$ pour T = 0K, cf section B.1). La ligne H_{C_p} serait ainsi différente d'un dôme à basse température. Avec les points de T_c à différents champs magnétiques (provenant des figures B.9 a) et b)), les points H_{C_p} permettent de délimiter la supraconductivité dans un diagramme de phase H-T. H_{C_p} et son erreur de pointage sont représentés sous la forme d'un rectangle dans les courbes B.10 a) et b).

Plus la température augmente et plus la contribution électronique est bruitée. En effet, la chaleur spécifique totale est dominée par la contribution phononique. La partie électronique est ainsi de plus en plus difficile à extraire. De plus, la variation sous champ de la partie électronique est de plus en plus faible à mesure que l'on s'approche de T_c. Les courbes brutes totales renormalisées à champ nul et obtenues sur YBCO p = 0.11 et un échantillon de cuivre sont tracées à la figure B.10 b) pour T = 25 et 35K. Pour ces températures, la moindre erreur de calibration ou problème de régulation peut empêcher de voir la variation de la chaleur spécifique sous champ. Le cuivre a été mesuré dans les mêmes conditions afin de confirmer que la variation observée sur YBCO p = 0.11 est réelle. En effet, la chaleur spécifique du cuivre, comme pour les métaux classiques, ne dépend pas du champ magnétique à haute température. La variation entre H = 0T et H = 25T pour YBCO p = 0.11 n'est que de 0.8% pour T = 25K et 0.4% pour T = 35K. Le cuivre est relativement constant en fonction du champ magnétique, et ne varie que de 0.1%. Cette faible variation sous champ provient probablement d'une erreur de calibration et/ou de régulation de la température au pour-mille. De ce fait, les deux points H_{C_p} à T = 25K et 35K ont été les plus durs à extraire.

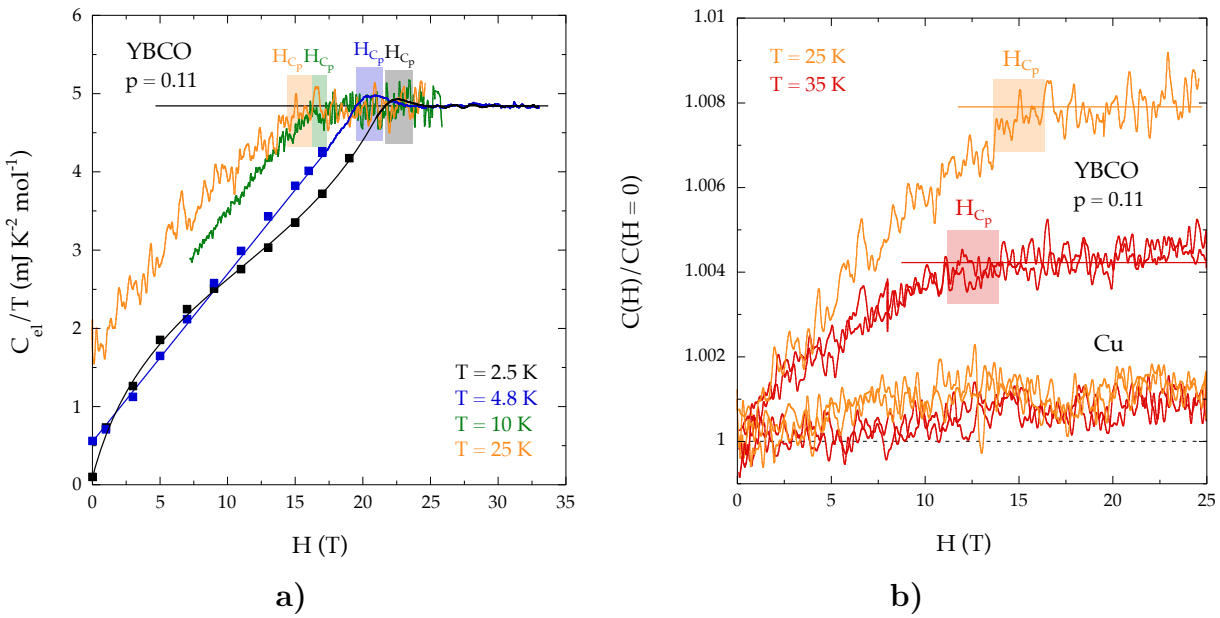


FIGURE B.10 – **Mesures de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique : a) pour le composé YBCO p = 0.11 - b) comparaison des mesures à haute température avec le cuivre.** La chaleur spécifique électronique est linéaire en fonction du champ magnétique jusqu'à un certain champ, noté H_{C_p}, où elle sature à la valeur de l'état normal. Cette variation linéaire de la chaleur spécifique électronique est typique d'un supraconducteur de type II. À T = 2.5K, une dépendance en $\sqrt{H}$ est présente (effet Volovik). À très haute température, les points H_{C_p} sont difficiles à extraire et nécessitent notamment une calibration et une régulation de la température mieux que le pour-mille. La courbe du cuivre en fonction du champ permet de confirmer la qualité de la calibration et de la régulation.

Nous allons voir comment interpréter les résultats obtenus sur les trois dopages en fonction du champ magnétique et de la température. Notamment, pour YBCO p = 0.11, des oscillations sont présentes au dessus du champ de saturation H_{C_p} à la figure B.10 a) (nécessité de faire un zoom). Nous verrons que ces oscillations correspondent aux oscillations quantiques déjà observées dans d'autres sondes (e.g : en chaleur spécifique [133], en transport thermique [40] et en effet Hall [48].). Nous comparerons aussi la valeur de l'état normal γ_N pour chaque échantillon avec des données publiées de masse effective provenant d'oscillations quantiques [49] [50]. Finalement, nous étudierons en détail la nouvelle ligne dans le diagramme de phase H-T obtenue grâce à nos mesures de chaleur spécifique pour chacun des trois dopages, et nous étaierons la relation avec l'ordre de charge.

B.4 Bilan de l'étude sur la compétition entre l'ordre de charge et la supraconductivité

Nous allons énoncer les différents points importants obtenus grâce à nos mesures de chaleur spécifique sur les trois dopages YBCO p = 0.10, 0.11 et 0.12.

B.4.1 Confirmation des oscillations quantiques et de la masse effective : reconstruction de la surface de Fermi

Nos mesures confirment deux propriétés (taille de la surface de Fermi et masse effective) déjà démontrées par les oscillations quantiques [49] [50]. La taille de la surface de Fermi est directement reliée à la fréquence d'oscillation des oscillations quantiques. L'atténuation de l'amplitude de ces oscillations en fonction de la température donne accès à la masse effective des électrons. En chaleur spécifique, pour une dispersion 2D, la masse est donnée par le coefficient de Sommerfeld de l'état normal.

Oscillations quantiques

Un zoom sur la courbe brute de C_{el}/T pour YBCO p = 0.11 à T = 2.5K est tracé à la figure B.11 a). Les oscillations sont clairement visibles au dessus de H_{C_p}. La valeur moyenne de la chaleur spécifique au dessus de ce champ H_{C_p} est égale à γ_N. Un saut de chaleur spécifique à H_{C_p} est présent dans nos données et remet en question l'allure de la ligne H_{C_p} (nous reviendrons sur ce point plus tard). En soustrayant une ligne de base, on ne conserve que la partie oscillante de C_{el}/T à la figure B.11 b) (tracé en fonction de $1/H$). On obtient une fréquence d'oscillations de 550T en accord avec les autres sondes [48] [40] [133] [49] [50] (cf section B.2). Dans nos mesures, aucune oscillation quantique n'a été observée pour les deux autres dopages (p = 0.10 et 0.12). En effet, les échantillons p = 0.10 et 0.12 ne sont pas stœchiométriques en oxygène (désordonnés en oxygène, cf section 2.2), et possède un taux de diffusion Γ plus élevé que YBCO p = 0.11. L'amplitude des oscillations quantiques serait ainsi plus faible pour ces deux dopages et nécessiteraient de plus forts champs magnétiques pour être visualisées.

Masse effective

Pour les trois dopages p = 0.10, 0.11 et 0.12, la masse effective a été obtenue par d'autres sondes en étudiant la variation de l'amplitude des oscillations quantiques en fonction de la température [49] [50].

Pour une dispersion électronique 2D, le coefficient de Sommerfeld γ est directement proportionnel à la masse effective m* (cf section 4.1.2). Ainsi une mesure de γ dans l'état normal est une mesure de la masse effective complémentaire aux oscillations quantiques.

La chaleur spécifique électronique en fonction du champ magnétique est montrée à la figure B.12 a) pour les trois dopages à T = 10K. La chaleur spécifique est linaire en fonction du champ magnétique jusqu'à H_{C_p}, où elle sature à γ_N pour les trois dopages. Dans ces courbes, on relève à la fois la valeur de H_{C_p} pour construire le diagramme de phase H-T, et γ_N. γ_N vaut 7.0 ± 0.5 mJ K^{-2} mol^{-1} pour p = 0.10, 4.8 ± 0.5 mJ K^{-2} mol^{-1} pour p = 0.11 et 5.3 ± 0.5 mJ K^{-2} mol^{-1} pour p = 0.12. Toutes les courbes précédentes (en fonction du champ magnétique) sont obtenues en soustrayant une valeur de γ qui est présente au sein même de la phase supraconductrice à champ nul. Cette valeur de γ résiduel, noté γ_R, vaut 2.5 ± 0.5 mJ K^{-2} mol^{-1} pour les trois dopages.

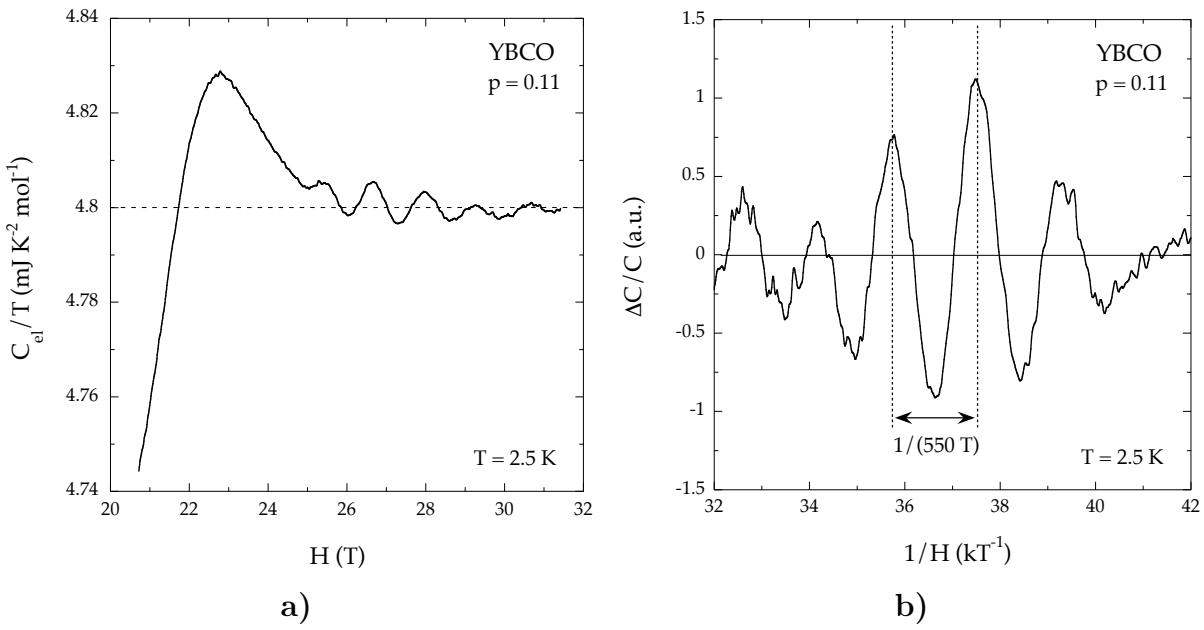


FIGURE B.11 – **Zoom sur la courbe de chaleur spécifique à T = 2.5K pour YBCO p = 0.11 et extraction des oscillations quantiques.** Des oscillations quantiques sont visibles dans nos courbes à basse température pour l'échantillon de dopage p = 0.11 à $H > H_{C_p}$. Nous n'avons pas réussi à extraire des oscillations quantiques pour les dopages p = 0.10 et 0.12. La fréquence de ces oscillations de 550T est en accord avec les autres sondes [48] [40] [133] [49] [50].

Nos valeurs de γ_N sont comparées aux masses effectives des oscillations quantiques [49] [50] à la figure B.12 a). On convertit les masses effectives en unité de γ par :

$$\gamma = \frac{\pi}{3}\frac{V_m}{c}\left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^2 m^\star,$$

avec V_m le volume molaire du matériau par plan CuO_2 (ici $V_m = 5.23\ 10^{-5}$ m^3 mol^{-1} pour YBCO) et c le paramètre de maille (11.7 Å pour YBCO). Cette formule n'est valable que pour une dispersion électronique 2D à une bande. Pour convertir m* (en unité de m_e) en unité de γ (en mJ K^{-2} mol^{-1}), on utilise pour YBCO :

$$\gamma = 1.462\, m^\star,$$

qui est proche du facteur de conversion pour la famille LSCO (facteur 1.404). Dans la figure B.12 a), les points d'oscillation quantique sont en accord parfait avec nos points de γ_N. Si l'on avait prît pour $\gamma = \gamma_N + \gamma_R$, l'accord avec les oscillations quantiques ne serait plus valable. La contribution électronique résiduelle γ_R présente pour ces trois dopages ne dépend pas du dopage et n'intervient ni dans la supraconductivité ni dans les oscillations quantiques. Est-ce la contribution d'une autre bande non affectée par la supraconductivité ? La surface de Fermi correspondant à γ_R est-elle une surface ouverte, de la même manière que les arcs de Fermi (aucune contribution en oscillations quantiques) ? Est-ce la contribution d'impuretés au sein de l'échantillon ou des chaînes CuO conductrices typiques au composé YBCO ?

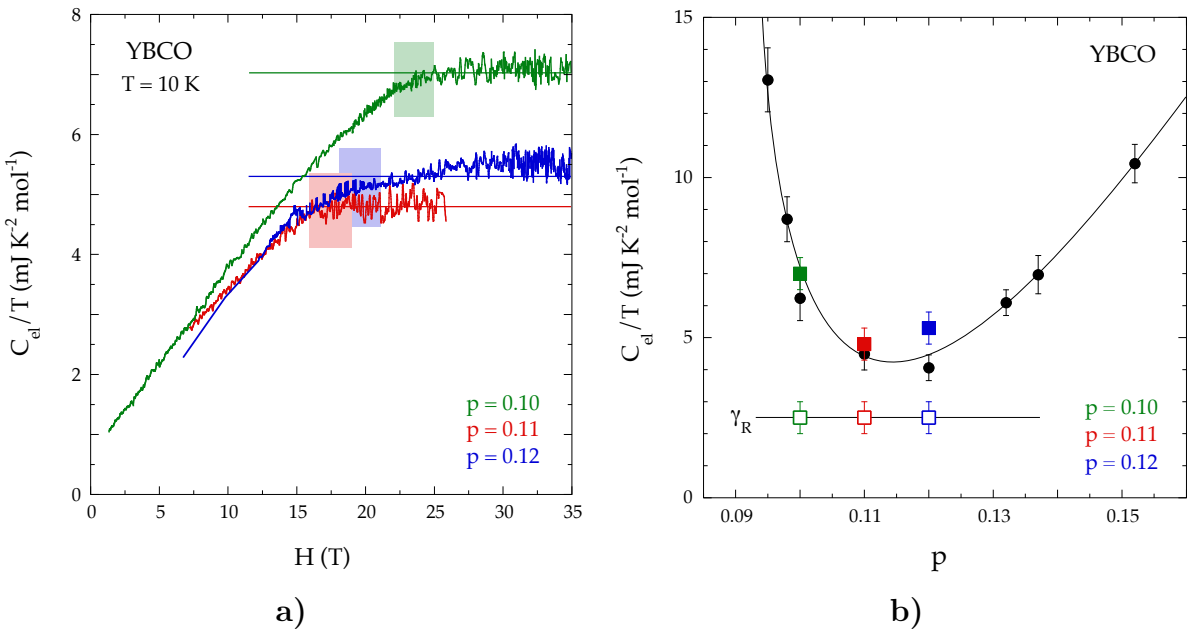


FIGURE B.12 – **a) Extraction de γ_N pour YBCO p = 0.10, 0.11 et 0.12 avec les mesures en fonction du champ magnétique à T = 10K - b) Comparaison de γ_N avec les masses effectives obtenues grâce aux mesures d'oscillation quantique [49] [50].** Au dessus du champ H_{C_p}, la chaleur spécifique électronique des trois échantillons sature à γ_N, la chaleur spécifique électronique de l'état normal. Les masses effectives tirées des mesures d'oscillation quantique [49] [50] sont converties en unité de γ pour comparer avec les γ_N. Il y a un accord parfait entre les oscillations quantiques et les mesures de chaleur spécifique. Un γ_R résiduel est présent dans tous les échantillons au sein même de l'état supraconducteur, et n'intervient pas en oscillation quantique.

Comme pour la famille LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO, le minimum dans C_{el}/T aux dopages p = 0.11 et 0.12 correspond au maximum de T_{CDW}. L'ordre de charge crée ainsi une perte de la densité d'états électroniques. Dans l'étude sur Eu-LSCO et Nd-LSCO, C_{el}/T augmente et pic à p* (ici p* = 0.18 pour YBCO). Néanmoins, la même étude n'est pas possible dans YBCO car "H_{c2}" est trop élevé (estimé à 150T pour p $\sim$ p*) [40], voir figure B.6 b).

B.4.2 Nouvelle ligne dans le diagramme de phase H-T

Avec le jeu de données T_c et H_{C_p} provenant de nos mesures de chaleur spécifique sur YBCO p = 0.10, 0.11 et 0.12, on peut tracer une ligne H_{C_p} dans les diagrammes de phase H-T aux figures B.13 a) et b). Le diagramme de phase H-T complet de YBCO p = 0.11 est présenté à la figure B.13 a). Les mesures d'ultrasons [136] (ronds bleus pleins), de RMN [3] (rond bleu vide) et de transport thermique transverse κ_{xy} [51] (en diamants bleus) délimitent l'ordre de charge 3D (observé aux rayons X [134] [135]). Au dessus d'un certain champ magnétique, noté H_{3D-CDW} (ici de 18T), l'ordre de charge initialement 2D de courte portée (longueur de corrélation ξ_{CDW} faible) se renforce et devient 3D longue portée (ξ_{CDW} grand). κ_{xx} [40] (triangles verts à l'endroit) et κ_{xy} [51] (triangles verts à l'envers) marquent également la fin de la supraconductivité à très basse température avec un champ magnétique H_κ. Ces mesures de transport thermique semblent suggérer une ligne "H_{c2}" sous forme d'un dôme jusqu'à T_c (ligne en pointillés vert), attendue pour un supraconducteur classique. À basse température, l'ordre de charge 3D et la supraconductivité sont en coexistence entre H_{3D-CDW} = 18T et H_κ

= 24-25T. La ligne thermodynamique H_m correspondant à la fusion du solide de vortex est obtenue avec des mesures de susceptibilité magnétique (en carrés noirs) [127] et est confirmée par la résistivité [40].

Notre ligne H_{C_p} est tracée en rouge à la figure B.13 a) avec en carrés pleins pour les rampes en champ magnétique, et en carrés vides pour les rampes en température. À basse température, une rampe en température à été faite à H = 18T pour confirmer le critère de pointage entre T_c et H_{C_p}. À haute température (proche de T_c à H = 0T), la ligne H_{C_p} ressemble à un dôme, ce qui est attendue pour la ligne H_{c2} d'un supraconducteur classique. Cependant, à très basse température, la ligne s'écarte d'un dôme en présentant notamment un pallier entre 20 et 40K. Pour T ¡ 20K, la courbe est convexe au lieu d'être concave, ce qui fait penser à la ligne H_m. Néanmoins, les lignes H_m et H_{C_p} sont clairement disjointes sous 20K. Dans la limite $T \to 0$, les trois lignes H_κ, H_m et H_{Cp} convergent vers la même valeur de 24/25T, correspondant à "H_{c2}". Pour toutes les températures, C_{el}/T sature à γ_N à partir de H_{C_p} (voir figures B.10 a) et b)). La ligne H_{C_p} correspond ainsi à "H_{c2}". De plus, la présence d'un saut de chaleur spécifique à H_{C_p} pour les courbes à basse température (T = 2.5K et 4.8K, cf figures B.10 a) et B.11 a)) confirme par relation de Clausius-Clapeyron que la ligne H_{C_p} n'est pas un dôme ($dH_{C_p}/dT \neq 0$ pour $T \to 0$, cf section B.1). L'endroit où la ligne H_{Cp} dévie d'un dôme semble correspondre au champ magnétique pour lequel l'ordre de charge devient 3D (H_{3D-CDW}), ce qui soulève la question de la compétition entre la supraconductivité et l'ordre de charge. En effet, la supraconductivité semble s'affaiblir dès H_{3D-CDW} (la ligne H_{C_p} passe en dessous du dôme en pointillés vert). De plus, en regardant le diagramme de phase comme T en fonction de H, on s'aperçoit que T_c chute brutalement vers H_{3D-CDW}. On peut relier T_c à l'amplitude du *gap* supraconducteur, et donc à la robustesse de cette phase qui chute à H_{3D-CDW}.

Une comparaison des lignes H_{C_p} est présentée à la figure B.13 b) pour les trois dopages (p = 0.10 en vert, p = 0.11 en rouge et p = 0.12 en bleu). Pour chaque dopage, la zone délimitant l'ordre de charge 3D est tracée dans les mêmes couleurs. Ces zones proviennent des mesures de rayons X [134] [135], d'ultrasons [136], de transport thermique transverse [51] et de RMN [3] [140] [141]. La ligne H_{C_p} pour p = 0.12 (en bleu) ressemble beaucoup à celle de p = 0.11 (en rouge) (présence d'une cassure entre 20 et 40K et changement de courbure en dessous de 20K). Les croix bleus vides sont les points T_c provenant des mesures de rayons X lorsque la supraconductivité commence à affaiblir le paramètre d'ordre de l'ordre de charge (voir figure B.4 b)) [2]. Ces points de rayons X sont en parfait accord avec notre courbe H_{C_p} pour p = 0.12. Pour p = 0.10, la cassure dans H_{C_p} a l'air d'apparaître vers 10K à plus basse température. Elle ressemble donc plus à une courbe H-T typique d'un supraconducteur classique. Il manque des points de chaleur spécifique en dessous de 10K pour confirmer. Néanmoins, d'après les mesures de transport, cette ligne H_{C_p} doit converger à H = 30T pour T → 0. Pour les trois échantillons, l'apparition du pallier dans la ligne H_{C_p} correspond à la transition entre l'ordre de charge 2D et 3D à H_{3D-CDW}. Avec le même raisonnement que p = 0.11, la robustesse de la phase supraconductrice chute brutalement à H_{3D-CDW} lorsque l'ordre de charge se renforce et devient 3D. Pour le dopage p = 0.10, H_{3D-CDW} est plus grand que pour p = 0.11 et 0.12, ce qui fait que la cassure est plus faible et se déroule à plus basse température. Dans la limite où $H_{3D-CDW} > H_{c2}$, on aurait ainsi un dôme supraconducteur classique.

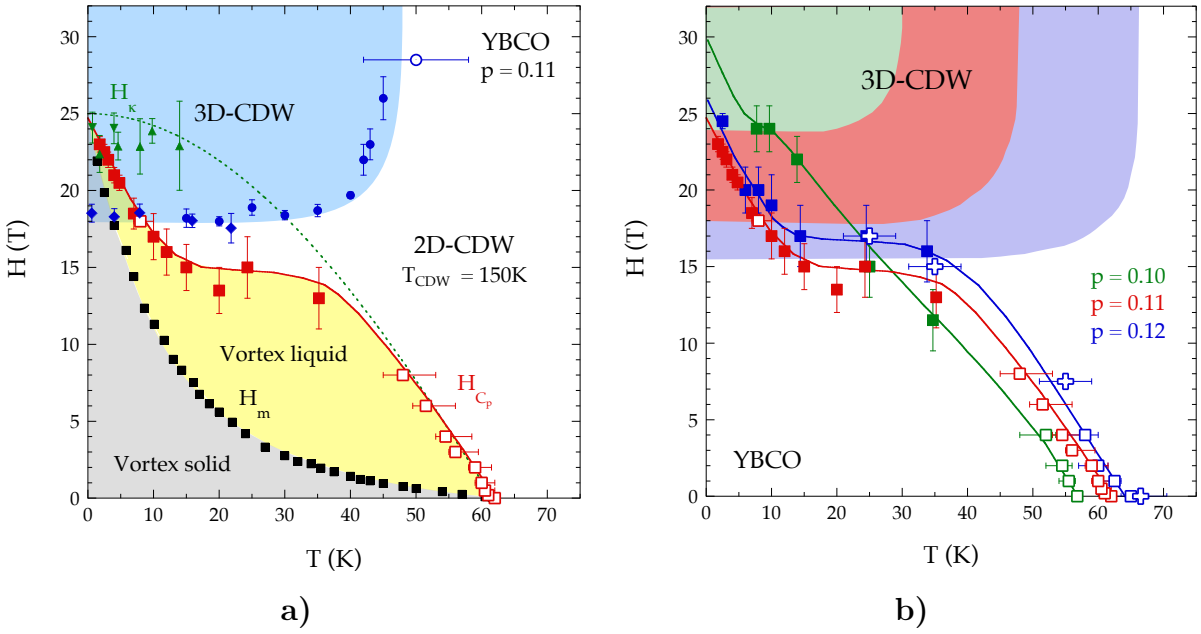


FIGURE B.13 – **a) Diagramme de phase H-T complet pour YBCO p = 0.11 - b) Comparaison des diagrammes de phase H-T simplifiés pour les trois dopages YBCO p = 0.10, 0.11 et 0.12.** Dans les diagrammes de phase H-T, une phase ordre de charge 3D se stabilise au dessus d'un certain champ H_{3D-CDW} observé en mesures de rayons X [134] [135], de RMN [3] [140] [141], d'ultrasons [136] et de transport thermique transverse [51]. Notre ligne H_{C_p} dans le diagramme de phase H-T délimitant "H_{c2}" n'est pas un dôme et présente un affaiblissement lors de l'apparition de l'ordre de charge 3D à H_{3D-CDW}. L'ensemble de ces mesures suggère ainsi une forte interaction entre les phases ordre de charge et supraconductrice.

Afin de comprendre plus en profondeur nos mesures de chaleur spécifique, une comparaison à T = 15K est faite à la figure B.14 entre nos mesures de chaleur spécifique sur YBCO p = 0.11 (sur deux échantillons différents) et les autres sondes (transport thermique longitudinal [40] et transverse [51], ultrasons [136] et rayons X [134]). Toutes ces mesures ont été réalisées à des températures proches de T = 15K et au dopage p = 0.11. Les mesures de chaleur spécifique à 15K sont présentées à la figure B.14 a) pour deux échantillons différents de YBCO p = 0.11. Pour ces deux échantillons, on pointe H_{C_p} (contenu dans l'intervalle gris) comme étant le début de la saturation de C_{el}/T et ainsi la fin de la phase supraconductrice. Deux lignes verticales en pointillés sont présentes. La première à bas champ correspond à la ligne de fusion du solide de vortex à H_m observée à la fois en mesures de susceptibilité magnétique [127] et de résistivité [40]. La ligne H_{C_p} n'est ainsi pas associée à la ligne H_m. Aucune anomalie n'est observée dans nos données de chaleur spécifique au champ H_m.

Le champ H_κ est associé au champ au dessus duquel le transport thermique totale κ_{xx} (électrons + phonons) est indépendante du champ magnétique, figure B.14 b). Cette courbe de κ_{xx} à T = 15K ne correspond pas à celle électronique et théorique dans la limite T → 0 (voir section 5.3.4). Normalement, dans la limite T → 0, κ_{xx} électronique (κ_0) augmente en fonction du champ magnétique dans la phase supraconductrice jusqu'à H_{c2}, où il sature ensuite. Ici, κ_{xx} diminue jusqu'à H_{C_p}, et augmente ensuite jusqu'à H_κ avant de saturer. Cette diminution de κ_{xx} sous champ magnétique dans la phase supraconductrice provient probablement de la contribution phononique qui n'a pas été soustraite. En effet, lorsque le champ augmente, le nombre d'électrons dans la phase normale augmente. À mesure qu'ils sont de plus en plus nombreux, les électrons diffusent de plus en plus les phonons, ce qui fait que le libre parcours

moyen l_{ph} et la contribution phononique κ_{ph} diminuent. À T = 15K, les phonons dominent le transport thermique et sont difficiles à soustraire (cf section 5.3.2). Le fait que κ_{xx} ne diminue plus au dessus de H_{C_p} indiquerait que l'on se trouve dans la phase normale. Néanmoins, κ_{xx} continue de varier en augmentant jusqu'à H_κ, suggérant que le système demeure dans l'état supraconducteur pour $H_{Cp} < H < H_\kappa$. En chaleur spécifique, aucune signature n'a lieu à H_κ. De plus, C_{el}/T est égale à γ_N à partir de H_{C_p}, et cette valeur est en accord avec les mesures d'oscillation quantique. La chaleur spécifique indique donc une fin de la phase supraconductrice à H_{C_p}. Pour tenter de lever cette contradiction, de fortes fluctuations supraconductrices sont présentes autour de "H_{c2}". Ainsi, dans κ_{xx} ces fluctuations pourraient continuer à diffuser les phonons même au dessus de H_{C_p} = "H_{c2}".

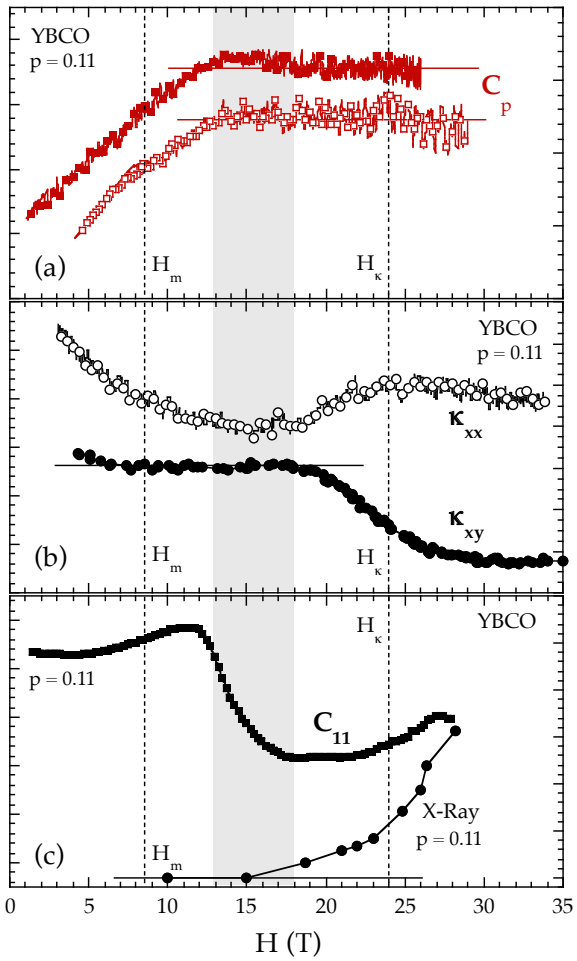


FIGURE B.14 – **Comparaison de différentes sondes en fonction du champ magnétique à T ∼ 15K pour YBCO p = 0.11.** Les courbes de chaleur spécifique C_p (en rouge) sont comparées à celles des autres sondes effectuées sur le cuprate YBCO p = 0.11 et 0.12 à T ∼ 15K : κ_{xx} et κ_{xy} pour le transport thermique longitudinal et transverse [40] [51], c_{11} pour le coefficient d'élasticité des ultrasons [136] et X-Ray pour la mesure de la raie de diffraction associé à l'ordre de charge 3D [134]. À cette température, le champ magnétique $H = H_{C_p} = H_{3D-CDW}$ correspond à la fois au début de saturation de la chaleur spécifique, au minimum de κ_{xx}, au début de changement de signe dans κ_{xy}, à la diminution du coefficient c_{11} des ultrasons et à l'apparition du pic de diffraction de rayons X associé à l'ordre de charge 3D longue portée.

Des mesures de κ_{xy} ont été réalisées à la même température [51]. L'avantage de cette grandeur par rapport à κ_{xx} est quelle est purement électronique. κ_{xy} est très faible et positive en

dessous de H_{C_p}. Au dessus de ce champ, elle devient négative. Associé à ce changement de signe et à la saturation de la chaleur spécifique électronique à $H = H_{C_p}$, l'intensité de la raie de diffraction de rayons X correspondant à l'ordre de charge 3D devient non nulle [134]. Le changement de signe de κ_{xy} à $H = H_{C_p} = H_{3D-CDW}$ est attribué à la reconstruction de la surface de Fermi par l'ordre de charge 3D. La reconstruction n'aurait donc lieu sous champ qu'au dessus de $H = H_{3D-CDW}$. Cependant, toutes les courbes de chaleur spécifique aux figures B.10 a) et b) présentent une dépendance linéaire en dessous de H_{C_p} (sauf à T = 2.5K pour les bas champs) sans aucune indication d'une reconstruction. En effet, à $H = H_{3D-CDW}$, la reconstruction changerait à la fois dramatiquement la surface de Fermi mais aussi la densité d'états $\mathcal{D}_{E_F}$ de l'état normal reliée à γ_N (chute de $\mathcal{D}_{E_F}$). La chaleur spécifique semble montrer aucune trace de reconstruction sous champ magnétique. Cette reconstruction de la surface de Fermi se déroulerait donc dès H = 0T au sein même de la phase ordre de charge 2D courte portée. De plus, des mesures d'effet Hall R_H confirment cette observation en montrant un changement de signe à un champ magnétique inférieur à H_{3D-CDW} [51]. Au champ H_{3D-CDW}, la courbe d'ultrasons montre une diminution du coefficient d'élasticité c_{11} associée à la phase ordre de charge 3D longue portée.

B.4.3 Conclusion

Nos mesures de chaleur spécifique sur YBCO sous-dopé ont montré plusieurs choses.

Tout d'abord, pour YBCO p = 0.11, les oscillations quantiques sont en accord avec celles observées dans la littérature [48] [40] [133] [49] [50], et prouvent la présence d'une reconstruction de la surface de Fermi (cf figure B.11). L'extraction de γ_N au dessus de H_{C_p} confirme les valeurs de masse effective obtenues en oscillations quantiques [49] [50] (cf figure B.12). L'affaiblissement local de γ_N en fonction du dopage est donc relié à l'endroit où l'ordre de charge s'établit. Cette observation est en accord avec l'étude sur les composés Eu-LSCO et Nd-LSCO (voir figure 7.6). Cependant, une contribution électronique supplémentaire γ_R non observée en oscillation quantique intervient dans nos mesures de chaleur spécifique au sein de la phase supraconductrice. Proviendrait-elle d'une autre poche qui ne serait pas affectée par la supraconductivité et ne donnerait pas d'oscillation quantique (surface de Fermi ouverte) ? Ce terme résiduel γ_R est constant en fonction du dopage et demeure même dans la région sur-dopé du diagramme de phase, invalidant l'hypothèse d'une autre poche. Cette contribution pourrait-elle venir d'impuretés métalliques dans les échantillons ou des chaînes CuO conductrices présentes dans les composés YBCO (cf section 2.2) ?

Nous avons également mis en évidence une nouvelle ligne H_{C_p} dans le diagramme de phase H-T pour les trois dopages YBCO p = 0.10, 0.11 et 0.12 (cf figure B.13). Dans la limite T $\rightarrow$ 0, cette ligne converge vers celle de fusion du solide de vortex H_m [127] et du transport thermique H_κ [40]. La chaleur spécifique est constante au dessus de H_{C_p}, confirmant que le champ $H_{C_p} = H_\kappa = H_m$ correspond à "H_{c2}". À haute température, proche de T_c, la ligne H_{C_p} est un dôme. Cependant, une cassure dans la ligne H_{C_p} est présente pour les trois dopages et est très marquée pour les deux dopages p = 0.11 et 0.12. Cette cassure coïncide avec l'apparition de l'ordre de charge 3D sous champ à $H = H_{3D-CDW}$. À toutes les températures, au dessus de H_{C_p}, C_{el}/T tend vers γ_N (confirmée par les masses effectives d'oscillation quantique). La ligne H_{C_p} est donc la ligne d'existence de la phase supraconductrice. Le fait que cette cassure apparaisse en même temps que H_{3D-CDW} suggère une forte interaction entre l'ordre de charge et la supraconductivité. En prenant, le diagramme de phase en T-H, on s'aperçoit qu'à partir de H_{3D-CDW}, T_c chute de manière abrupte. On peut relier T_c à l'amplitude du *gap* supraconducteur

$|\Delta|$ et donc à la robustesse de cette phase. En fonction du dopage, le creux dans "H_{c2} (cf figure B.6 b)) serait donc la conséquence du fort affaiblissement de la phase supraconductrice lorsque l'ordre de charge 3D apparaît sous champ. À champ nul, avec T_c, l'ordre de charge 2D courte portée semble avoir moins d'impact sur la supraconductivité (cf figure B.6 a)). Avec nos courbes de chaleur spécifique, nous avons également montré qu'il n'y a pas de reconstruction sous champ magnétique à $H = H_{3D-CDW}$ comme le suggèrent les mesures de transport thermique transverse κ_{xy} [51]. En effet, aucune anomalie ou rupture de pente n'est présent dans les rampes en champ magnétique (voir figures B.10 a) et b)) et la valeur γ_N est égale à celle de la surface reconstruite au dessus de H_{C_p}. La chaleur spécifique suggère donc que cette reconstruction a lieu dès H = 0T dans la phase ordre de charge 2D courte portée.

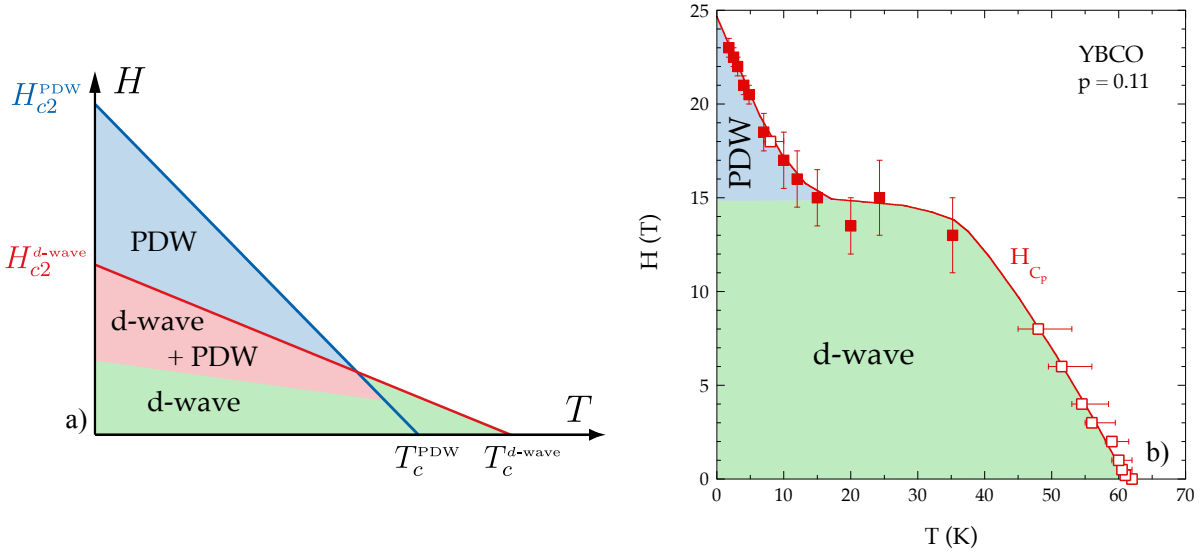


FIGURE B.15 – **Comparaison entre le diagramme de phase H-T pour le modèle PDW [138] et celui de nos données de chaleur spécifique.** L'apparition sous champ magnétique de la phase PDW crée une remontée au dessus du dôme de la phase supraconductrice classique. On peut expliquer notre ligne H_{C_p} (existence d'une remontée et d'un pallier) par la présence de cette phase PDW (en bleu) au dessus de $H = H_{3D-CDW}$ lorsque l'ordre de charge devient 3D.

Une manière d'expliquer cette ligne H_{C_p} non triviale est de prendre en considération l'existence d'une modulation de charge imposée par l'ordre de charge lorsqu'il devient 3D longue portée. Pour les champs $H < H_{3D-CDW}$, l'ordre de charge 2D courte portée est confiné et localisé dans le cœur des vortex de la phase supraconductrice (observé en STM [137]). Dans un supraconducteur classique, le paramètre d'ordre supraconducteur Δ est uniforme. Dans la zone de coexistence entre l'ordre de charge 3D et la phase supraconductrice, la modulation de charge longue portée contraint le paramètre d'ordre supraconducteur à dépendre de l'espace $\Delta(\vec{r})$. Cet état supraconducteur avec un paramètre d'ordre $\Delta(\vec{r})$ a été observé en mesure de STM [139] et est appelé *Pair Density Wave* (PDW) [138]. Ainsi, une transition entre une phase supraconductrice classique et PDW se produit au dessus de H_{3D-CDW}. Cette transition va affecter la ligne H_{c2} dans le diagramme de phase H-T. Une comparaison entre le diagramme H-T théorique [138] et le notre pour YBCO p = 0.11 est faite à la figure B.15. En théorie, la phase supraconductrice classique (en vert et rouge) se présente sous forme d'un dôme. Dès que la phase PDW apparaît sous champ magnétique, il est prévu d'avoir une remontée supplémentaire (en bleu). Dans le diagramme de phase H-T obtenu grâce à nos mesures de chaleur spécifique, on peut ainsi délimiter la ligne H_{C_p} en deux parties. En dessous de $H = H_{3D-CDW}$, la phase supra-

conductrice classique est sous la forme d'un dôme (en vert). Au dessus de $H = H_{3D-CDW}$ et à basse température, la phase PDW (en bleu) crée une remontée et un pallier dans la courbe H_{c2} totale. Pour YBCO p = 0.10, la zone d'existence de cette phase PDW est plus restreinte car l'écart entre H_{3D-CDW} et H_{c2} est plus faible (cf figure B.13 b)). La phase PDW disparaîtrait lorsque $H_{3D-CDW} > H_{c2}$. Dans ce cas, l'ordre de charge ne pourra plus devenir 3D sous champ magnétique car la supraconductivité sera trop robuste. Il pourrait être intéressant d'étendre ces mesures à d'autres dopages pour YBCO, et à d'autres cuprates présentant un rapport T_{CDW}/T_c à p = 0.12 différent comme Eu-LSCO, Bi-2201 et Bi-2212. En effet, ce rapport T_{CDW}/T_c à p = 0.12 devrait contrôler la compétition de phase entre l'ordre de charge et la supraconductivité.

Résumé

Cette thèse expérimentale explore les propriétés du point critique de la phase pseudogap dans le diagramme de phase des cuprates supraconducteurs. Dans une première partie, j'expose un état de l'art sur les connaissances du diagramme de phases température-dopage (T-p) de ces systèmes. De récentes études montrent une chute importante de la densité de porteurs électroniques au voisinage du point critique, suggérant une reconstruction de la surface Fermi. Pour comprendre la nature exacte de la transition de phases liée à cette reconstruction, j'ai réalisé des mesures complémentaires de transport thermique et de chaleur spécifique sous champ magnétique intense sur les familles $La_{1.8-x}Sr_xEu_{0.2}CuO_4$ et $La_{1.6-x}Sr_xNd_{0.4}CuO_4$.

Dans une deuxième partie, après une introduction théorique sur la chaleur spécifique et le transport thermique, je détaille comment ces deux grandeurs ont été mesurées. En particulier, une technique originale de mesure de la chaleur spécifique a été mise au point pour combiner haute résolution et précision absolue en champ magnétique intense et basse température. Différents modèles thermiques et électroniques ont été développés pour comprendre et analyser les mesures, et ont permis d'optimiser les différents montages de chaleur spécifique selon les gammes de température.

Dans une troisième partie, je présente l'ensemble des résultats obtenus en transport thermique et chaleur spécifique. Le transport thermique confirme la chute de la densité de porteur dans l'état normal (sans supraconductivité) des cuprates déjà observée en transport électrique sous champ intense. Par ailleurs, j'ai montré que cette chute existe également au sein de la phase supraconductrice (à champ magnétique nul), soulevant le fait qu'elle n'est influencée ni par la présence de la supraconductivité ni par le champ magnétique. Dans l'état normal, la loi de Wiedemann-Franz est respectée prouvant le caractère métallique de la phase pseudogap.

La chaleur spécifique électronique montre un comportement non classique à proximité du point critique. Ce comportement anormal est caractérisé par une dépendance logarithmique en fonction de la température au dopage critique p* correspondant à la chute du nombre de porteurs. De plus, ces mesures suggèrent une divergence de la masse effective à p* en fonction du dopage. Ces deux observations sont la signature d'un point critique quantique localisé à T = 0K et p = p* dont l'origine est discutée dans la dernière partie. Les différentes classes d'universalités possibles sont discutées et une comparaison avec d'autres composés (fermions lourds, pnictures) possédant un point critique quantique est présentée.