



De la densité des fluides électroniques dans deux oxydes supraconducteurs

Clément Collignon

► To cite this version:

Clément Collignon. De la densité des fluides électroniques dans deux oxydes supraconducteurs. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066326 . tel-01773453v1

HAL Id: tel-01773453

<https://theses.hal.science/tel-01773453v1>

Submitted on 22 Apr 2018 (v1), last revised 24 Sep 2019 (v2)

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.



Cotutelle internationale de thèse entre l'Université de Sherbrooke
et l'Université Pierre et Marie Curie

Clément Collignon

De la densité des fluides électroniques dans deux
oxydes supraconducteurs

Dirigé par Kamran Behnia et Louis Taillefer

Soutenance le 20 octobre 2017

Jury de thèse :

M. Jean-Pascal BRISON	Rapporteur
M. Thierry KLEIN	Rapporteur
M. Claude BOURBONNAIS	Examineur
Mme Maria CHAMARRO	Examineur
M. Kamran BEHNIA	Directeur
M. Louis TAILLEFER	Directeur

Table des matières

Introduction	v
0 Brève introduction à la supraconductivité	1
0.1 Qu'est-ce que la supraconductivité ?	1
0.2 Bref historique	1
0.3 Description phénoménologique	2
0.4 Théorie BCS	4
0.5 Supraconductivité non conventionnelle	4
I Densité superfluide du titanate de strontium dopé au niobium	7
1 Portrait du titanate de strontium	9
1.1 Structure cristalline	10
1.2 Dopage	10
1.3 Fermiologie du titanate de strontium	11
1.3.1 Calculs ab initio de la structure de bandes	11
1.3.2 Oscillations quantiques	12
1.3.3 Résumé sur la fermiologie de SrTiO_3	16
1.4 Diagramme de phase	17
1.4.1 Phase isolante	18
1.4.2 Phase métallique	18
1.4.3 Transition structurale	21
1.4.4 Instabilité Ferroélectrique	23
1.4.5 Phase supraconductrice	25
1.4.6 Coexistence entre phases	28
1.5 D'où vient la supraconductivité dans STO ?	30
1.6 Résumé du chapitre	31
2 Objectifs et contexte	33
2.1 Qu'est ce que la densité superfluide ?	33
2.1.1 Approche naïve	33
2.1.2 Règle de somme et loi de Homes	35
2.2 Mesurer la densité superfluide	37
2.2.1 Par la longueur de pénétration	38
2.2.2 Par le premier champ critique	39
2.3 Mesure dans différents supraconducteurs	40
2.3.1 Niobium	41
2.3.2 Cuprates	41
2.4 Résumé du chapitre	42

3 Aspects expérimentaux	45
3.1 De la difficulté de mesurer le premier champ critique	45
3.1.1 Champ démagnétisant	45
3.1.2 Effet de barrière de surface	46
3.1.3 Pénétration des vortex par les coins et piégeage des vortex	46
3.1.4 Champ rémanent	46
3.2 Magnétométrie par sondes de Hall	47
3.3 Principe de la mesure	49
3.3.1 Mesure du premier champ critique	49
3.3.2 Mesure du second champ critique	50
3.4 Caractérisation des échantillons	51
3.5 Matériel	52
3.5.1 Champ magnétique	52
3.5.2 Réfrigérateur à dilution	53
3.5.3 Porte-échantillon	54
4 Evolution de la densité superfluide de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$	57
4.1 Résultats	57
4.1.1 Premier champ critique	57
4.1.2 Second champ critique	61
4.1.3 Constante de Ginzburg Landau	64
4.1.4 Longueur de pénétration	64
4.2 Approche une bande	66
4.2.1 Densité superfluide	66
4.2.2 Modèle de Homes	67
4.3 Approche multibande	69
4.3.1 Population des bandes	69
4.3.2 Densité superfluide	70
4.3.3 Modèle de Homes	71
4.3.4 Fit multibande	73
4.4 Résumé du chapitre	79
5 Conclusion de la première partie	81

II Densité de porteurs dans l'état normal du cuprate $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

85

6 Portrait des cuprates	87
6.1 Structure cristalline	87
6.2 Structure de bande et fermiologie	88
6.2.1 Calcul de la structure de bande	88
6.2.2 Singularité de van Hove	89
6.2.3 Physique de Mott-Hubbard	90
6.2.4 Comparaison avec les mesures expérimentales	91
6.3 Diagramme de phase	92
6.3.1 Phase pseudogap	92
6.3.2 Phase supraconductrice	99
6.3.3 Onde de densité de charge	100
6.3.4 Onde de densité de spin	103
6.3.5 Criticalité quantique	104

6.4	Origine de la supraconductivité	105
6.5	Résumé du chapitre	107
7	Objectifs et contexte	109
7.1	Une nouvelle signature de la phase pseudogap	109
7.1.1	Mesures d'effet Hall dans YBCO	109
7.1.2	Mesures de résistivité dans LSCO	111
7.1.3	Retour sur les scénarios du pseudogap	113
7.2	Nd-LSCO	114
7.2.1	Description du matériau	114
7.2.2	Mesures préliminaires	115
7.2.3	Pourquoi étudier Nd-LSCO ?	118
7.3	Résumé du chapitre	119
8	Aspects expérimentaux	121
8.1	Préparation des échantillons	121
8.2	Caractérisation des échantillons	121
8.3	Trois sondes de transport	123
8.3.1	Résistivité et effet Hall	123
8.3.2	Effet Seebeck	123
8.4	Les mesures	124
9	Evolution de la densité normale	127
9.1	Effet Hall	128
9.1.1	Dépendance en champ magnétique	128
9.1.2	Dépendance en température	128
9.1.3	Dépendance en dopage	129
9.2	Résistivité	130
9.2.1	Dépendance en champ magnétique	131
9.2.2	Dépendance en température	131
9.2.3	Dépendance en dopage	134
9.3	Comparaison entre effet Hall et résistivité : existence d'une poche d'élec- trons	136
9.4	Effet Seebeck	138
9.4.1	Dépendance en champ magnétique	139
9.4.2	Dépendance en température	141
9.4.3	Dépendance en dopage	143
9.5	Interprétation combinée des trois propriétés de transport	144
9.6	Résumé du chapitre	148
10	Conclusion de la seconde partie	151
11	Conclusion Générale	153
A	Anomalie dans la mesure de résistivité de Nd-LSCO $p = 0.20$	177
B	Dépendance en température de la résistivité	179
C	Dépendance en température de S/T à $H = 35$ T	183

D	Résistivité et effet Seebeck dans Eu-LSCO	185
D.1	Résistivité	185
D.2	Seebeck	187

Introduction

La supraconductivité bien que sujet centenaire garde encore aujourd'hui une place importante au sein de la communauté scientifique. Grâce à leurs propriétés uniques, les supraconducteurs peuvent en effet jouer un rôle important dans les révolutions technologiques à venir. Ils ont d'ailleurs déjà fait leur preuve en termes de transfert technologique. En particulier, l'impact de ces transferts technologiques a été très important pour la recherche fondamentale. Tout d'abord les bobines supraconductrices nous donnent accès en laboratoire à des champs magnétiques auparavant inatteignables. On peut également citer l'existence des SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) permettant de mesurer des champs magnétiques avec une précision inégalée. Dans le domaine de l'optique, les supraconducteurs jouent un rôle de plus en plus important, ils servent de miroirs quasi-parfaits utilisés dans l'élaboration de cavités battant des records de facteur de qualité, ou encore de détecteurs de photons uniques offrant aujourd'hui le meilleur taux de comptage. Pour mieux saisir l'impact que ce domaine a eu, sur les cinq dernières années, deux prix Nobel ont été décernés pour des travaux, hors du domaine de la matière condensée, où la supraconductivité a été un facteur déterminant (voir les 'Nobels lectures' de Serge Haroche et François Englert). Les supraconducteurs commencent également à faire leur apparition dans la vie publique, on peut citer par exemple l'IRM permettant des diagnostics médicaux, où le Maglev possédant actuellement le record de vitesse pour un train. Des développements sont également en train de voir le jour pour le stockage et le transport d'électricité.

L'obstacle majeur à la prolifération de la supraconductivité dans notre vie de tous les jours provient des températures à atteindre pour que les matériaux à notre disposition deviennent supraconducteurs, obligeant ainsi l'utilisation contraignante ou coûteuse d'azote voire d'hélium liquides. Quand, au détour d'une conversation on me demande donc "mais du coup, ce que tu fais, à quoi ça sert?", je réponds en général que le but ultime de notre domaine est de mieux comprendre les mécanismes de la supraconductivité afin d'espérer trouver le Graal : un supraconducteur à température ambiante. Cependant pour être honnête, mes motivations résident plus dans le jeu que représente la recherche : la résolution d'énigmes.

Lors de cette thèse, j'ai ainsi été soumis à deux énigmes. L'une concerne le titanate de strontium, $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$, un matériau dont le caractère supraconducteur a été mis en évidence dans les années 1960, ce matériau détient un palmarès intéressant : il détient le record du supraconducteur le plus dilué, c'est le premier semiconducteur supraconducteur, et le premier supraconducteur multibande, il s'agit également du premier cas observé de dôme supraconducteur. Dans ce matériau, la température critique atteint au maximum 0.5 kelvin. L'autre énigme concerne $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (Nd-LSCO) de la famille des cuprates, ces matériaux battant des records de température critique. Si une explication microscopique de la supraconductivité a été donnée par Bardeen, Cooper et Schrieffer en 1957, l'origine de la supraconductivité dans ces deux matériaux est toujours évasive, les questions suivantes sont notamment toujours

en suspens : pourquoi ces matériaux présentent-ils un dôme supraconducteur et quel est le mécanisme d'appariement des électrons ?

L'objectif originel de cette thèse était d'étudier l'évolution de la densité superfluide avec le dopage, dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, en mesurant à l'aide de microsondes de Hall le premier champ critique H_{c1} . Pour le titanate de strontium, nous nous intéressons à ce qu'il advient de la densité superfluide lorsque la supraconductivité meurt à la fin du dôme. Pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nous voulions sonder le comportement de la densité superfluide lorsque le matériau entre dans la phase pseudogap, cette phase propre aux cuprates dont l'origine reste sibylline.

La première partie de cette thèse, sur le titanate de strontium, a porté ses fruits, cependant la recherche serait bien trop simple, et certainement moins trépidante, si tout fonctionnait toujours comme prévu. Il s'est ainsi avéré quasiment impossible d'évaluer la densité superfluide de manière fiable dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ avec les microsondes de Hall. Malgré tout, nous ne nous sommes pas laissés abattre ; mieux comprendre la phase supraconductrice peut également passer par l'étude de la phase normale du matériau qui est loin d'être triviale. En particulier, l'évolution de la densité de porteurs dans l'état normal des cuprates est en elle-même assez énigmatique.

A défaut de pouvoir suivre l'évolution de la densité superfluide, nous nous penchons finalement sur la densité de porteurs de la phase normale à l'entrée dans la phase pseudogap ; nous l'évaluerons via trois sondes de transport électrique différentes : effet Hall, résistivité et effet Seebeck. La supraconductivité court-circuitant les propriétés électriques, nous devons appliquer d'intenses champs magnétiques pour supprimer la supraconductivité et accéder à la phase normale sous-jacente. La supraconductivité dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est extrêmement robuste, pour simplifier l'étude nous nous rabattons donc sur $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ qui avec les champs magnétiques statiques à notre disposition nous laisse accéder à sa phase normale jusqu'à basse température.

Cette thèse sera donc schizophrène malgré la proximité des sujets abordés. Nous mesurerons la densité superfluide dans le titanate de strontium dopé en niobium via la mesure de son premier champ critique par des microsondes de Hall puis la densité de porteurs dans l'état normal du cuprate Nd-LSCO via effet Hall, résistivité et effet Seebeck. Dans le cas du titanate de strontium nous devons travailler à très faible champ magnétique (nous devons même compenser le champ magnétique terrestre), tandis que Nd-LSCO nécessitera des champs magnétiques intenses (environ 400 000 fois plus élevés). Dans le premier cas nous devons travailler à très basse température, entre 0.5 et 0.05 kelvin tandis que dans le second nous travaillerons entre 2 et 300 kelvin.

Cette thèse sera partagée en deux parties, la première se focalisera sur le titanate de strontium et la seconde sur Nd-LSCO. Chaque partie sera décomposée en cinq chapitres : portrait du composé, mise en contexte et objectifs, méthodes expérimentales, résultats et interprétations, et enfin un récapitulatif de la partie. Le tout sera précédé d'un chapitre zéro donnant un bref survol de la supraconductivité.

Chapitre 0

Brève introduction à la supraconductivité

Dans ce premier chapitre, afin de nous échauffer et d'introduire le cadre général de cette thèse, nous commencerons par exposer succinctement les deux observations expérimentales permettant de déterminer si un matériau est supraconducteur, puis nous ferons un bref historique. Nous nous attarderons ensuite, le temps d'une page, sur une description phénoménologique de la supraconductivité avant de passer à l'explication intuitive de la théorie BCS. Nous définirons finalement ce que la communauté scientifique entend par supraconductivité non conventionnelle.

0.1 Qu'est-ce que la supraconductivité ?

Lorsqu'on refroidit sous une température critique certains matériaux tels que le plomb ou le mercure, ceux-ci deviennent supraconducteurs. Cette phase de la matière condensée est caractérisée par deux signatures phares. La première est une résistance électrique exactement nulle, autrement dit, le courant électrique ne subit aucune dissipation. Cela signifie qu'un courant électrique injecté dans un anneau supraconducteur circulera indéfiniment (expérimentalement, la borne inférieure est évaluée à 100 000 ans [1]).

La seconde signature est l'effet Meissner : un supraconducteur expulse les lignes de champ magnétique [schéma figure 0.1(a)] de sorte qu'à l'intérieur de celui-ci, le champ reste nul. Cette propriété est appelée diamagnétisme parfait.

0.2 Bref historique

En 1908, Heike Kamerlingh Onnes parvient à liquéfier l'hélium, ce qui lui permet d'abaisser le record de température de 20 à 1.5 kelvin. L'une des motivations de cette prouesse technologique était de vouloir mesurer la résistance électrique des métaux à basse température. Trois ans plus tard, il découvre la supraconductivité : à environ 4.2 kelvin, la résistivité dans le mercure devient nulle. L'ensemble de ces travaux (liquéfaction de l'hélium et étude des propriétés électriques des métaux à basse température) lui vaudront un prix Nobel en 1913.

En 1933, Walther Meissner et Robert Ochsenfeld découvrent en mesurant des échantillons d'étain et de plomb que la supraconductivité est également associée à une exclusion parfaite des lignes de champ magnétique : un supraconducteur est un diamagnétique parfait. Notons que cette propriété est liée au fait que la résistance

électrique d'un supraconducteur soit nulle : lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique, des supercourants émergent spontanément et créent un champ compensant exactement le champ magnétique externe. Cependant, une résistance électrique nulle ne suffit pas à expliquer l'exclusion du champ magnétique, un métal classique présentant une résistance nulle ne verra pas de supercourants se créer pour compenser un champ magnétique fixe.

En 1935, les frères Fritz et Heinz London proposent une première explication des propriétés des supraconducteurs grâce aux équations de l'électromagnétisme de Maxwell. Ils mettent ainsi en évidence l'existence de supercourants et d'une longueur de pénétration, λ , la longueur caractéristique sur laquelle le champ magnétique est écranté dans le matériau.

En 1953, Brian Pippard généralise les équations de London et propose une théorie non locale de la supraconductivité. Il introduit notamment l'existence d'une longueur de cohérence, ξ , la longueur caractéristique nécessaire pour que la supraconductivité s'établisse.

Dans les années cinquante, deux descriptions théoriques et complémentaires de la supraconductivité se développent et marquent un grand pas en avant dans la compréhension du phénomène. D'abord, Vitaly Ginzburg et Lev Landau mettent au point une théorie phénoménologique de la supraconductivité basée sur la théorie plus générale des transitions du second ordre de Landau. Cette théorie permet d'expliquer notamment l'existence de supraconducteurs de type I et II. Elle est basée sur l'existence d'une fonction d'onde macroscopique décrivant l'ensemble des électrons : la supraconductivité serait donc un cas extraordinaire de manifestation de la mécanique quantique à notre échelle. Ensuite, John Bardeen, Leon Neil Cooper et John Robert Schrieffer développent en 1957 la théorie BCS expliquant l'origine microscopique de la supraconductivité. Les électrons s'apparient, via les phonons, en paires de Cooper et ces paires forment une onde collective quantique (celle supposée par la théorie de Ginzburg Landau).

Finalement, à la fin des années cinquante, Arkadi Migdal et Gerasim Eliashberg étendent la théorie BCS au couplage fort entre électrons et phonons (ou la théorie BCS commence à échouer).

0.3 Description phénoménologique

Comme énoncé dans les deux sections précédentes, la supraconductivité se manifeste par une résistivité nulle et par un diamagnétisme parfait. Cette expulsion du champ magnétique a forcément un coût énergétique et au-dessus d'un champ critique, H_c , lié à la robustesse de la supraconductivité dans un matériau donné (l'énergie de condensation), la supraconductivité est détruite. Cette valeur de H_c varie en fonction de la température, puisque la supraconductivité se renforce lorsqu'on diminue la température [voir figure 0.1(a)].

La supraconductivité est également associée à un gap, noté Δ . Concrètement, cela signifie que pour briser la supraconductivité, il faut fournir une énergie au moins supérieure à ce gap. Par exemple, un photon ne pourra être absorbé que s'il possède une énergie supérieure à ce gap.

Un supraconducteur est également caractérisé par deux longueurs caractéristiques : la longueur de cohérence ξ qui peut être vue comme la distance nécessaire pour l'établissement de la supraconductivité et la longueur de pénétration λ qui est la distance sur laquelle pénètre le champ magnétique. La première est liée à la taille typique d'une paire de Cooper tandis que la seconde est liée à l'intensité des supercourants. Typi-

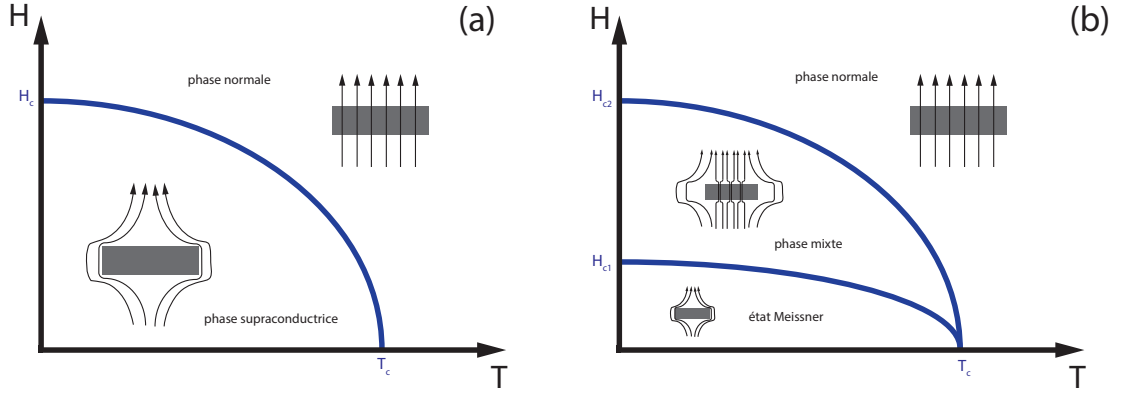


FIGURE 0.1 – **a** : supraconducteur de type I, pour un champ magnétique supérieur à H_c , la supraconductivité est détruite. **b** : supraconducteur de type II, à bas champ le supraconducteur est dans l'état Meissner et expulse complètement le champ magnétique. Au-dessus de H_{c1} , des vortex pénètrent l'échantillon, on est dans la phase mixte. Au-dessus de H_{c2} , la supraconductivité est détruite.

quement, pour un supraconducteur soumis à un champ magnétique, à l'interface avec le vide, la supraconductivité s'établit sur une longueur ξ tandis que le champ magnétique pénètre sur une longueur λ , le rapport de ces deux valeurs est appelé constante de Ginzburg-Landau : κ .

Faisons maintenant quelques considérations énergétiques pour un supraconducteur soumis à un champ magnétique. La phase supraconductrice est énergétiquement favorable comparée à la phase normale, détruire la supraconductivité sur une longueur ξ correspond donc à une perte d'énergie. Cependant, laisser pénétrer le champ magnétique sur une longueur λ correspond à un gain en énergie. Ainsi si λ est grand devant ξ (le calcul donne en fait $\kappa > 1/\sqrt{2}$), créer un mur entre phase supraconductrice et phase normale est énergétiquement favorable. Ainsi dès que le champ magnétique devient trop important, au lieu d'abandonner complètement la supraconductivité, le matériau va voir spontanément apparaître des zones normales, laissant passer le champ magnétique, afin d'abaisser son énergie [schéma dans la phase mixte de la figure 0.1(b)]. La forme des zones normales maximisant ce gain d'énergie est un cylindre de rayon le plus faible possible (donc ξ) appelé vortex. Chaque vortex laisse passer un quantum de flux magnétique : $\phi_0 = h/2e$. Le nombre de vortex augmente avec le champ magnétique jusqu'à ce que les cœurs des vortex se touchent, *i.e.* lorsque la distance entre vortex devient inférieure à 2ξ . La supraconductivité est alors complètement détruite.

On a donc deux catégories de supraconducteurs : les supraconducteurs de type I, tel que $\kappa < 1/\sqrt{2}$, où la supraconductivité meurt subitement à H_c et les supraconducteurs de type II, tel que $\kappa > 1/\sqrt{2}$, où l'ensemble du matériau est supraconducteur jusqu'à un premier champ critique H_{c1} , au-dessus de ce champ, des vortex commencent à apparaître, puis, au second champ critique H_{c2} , l'ensemble du matériau est dans l'état normal [figure 0.1(b)].

Dans cette thèse, nous mesurons deux supraconducteurs de type II. Pour le titanate de strontium nous nous intéressons justement au premier champ critique H_{c1} qui va nous permettre de remonter à la densité superfluide. Pour Nd-LSCO, nous devons appliquer un champ magnétique supérieur à H_{c2} afin d'accéder à la phase normale.

0.4 Théorie BCS

La théorie BCS consiste essentiellement en deux volets.

Premièrement, le problème de Cooper a permis de montrer qu'un potentiel attractif, même infiniment faible, entre deux électrons d'impulsions et de spins opposés entraîne leur appariement en paire de Cooper formant un boson. Ces bosons peuvent ensuite condenser en une fonction d'onde macroscopique.

Ensuite, Bardeen Cooper et Schrieffer ont mis en évidence un processus permettant d'expliquer l'existence d'un potentiel attractif malgré la répulsion coulombienne.

Supposons un premier électron se déplaçant dans le réseau cristallin formé d'ions positifs. L'électron, de charge négative va attirer les ions du réseau [figure 0.2(a)] et donc polariser localement le réseau [figure 0.2(b)]. Il va ensuite continuer son chemin. Avant que les ions retrouvent leur emplacement initial, la polarisation locale du réseau va attirer un autre électron [figure 0.2(c)]. Ce potentiel retardé engendre ainsi un appariement entre les deux électrons sans avoir à s'opposer à la répulsion coulombienne.

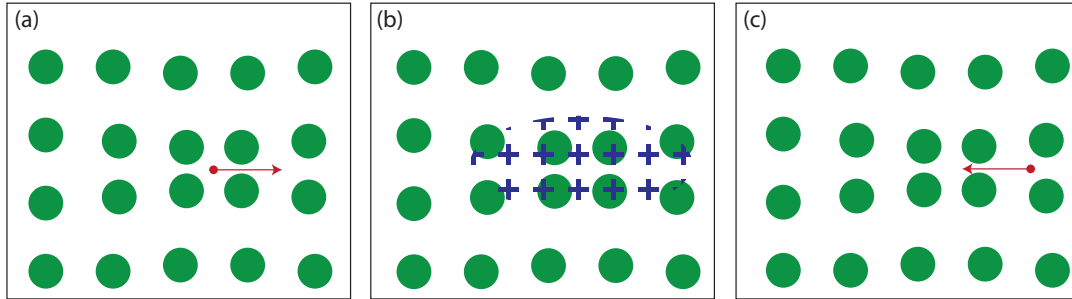


FIGURE 0.2 – **a** : un électron se déplace dans le cristal, il attire les ions du réseau. **b** : l'électron continue son chemin, le réseau reste temporairement déformé, créant une polarisation locale. **c** : cette polarisation locale attire un second électron.

La force de la théorie BCS tient dans son caractère prédictif. Elle permet, entre autres, de calculer la valeur de la température critique qui dépend notamment de la masse des ions du réseau. Ainsi si l'on remplace dans un supraconducteur les ions par un autre isotope, la théorie BCS prévoit que la température critique décroît avec l'augmentation de la masse des ions utilisés : $T_c \propto M^{-1/2}$, où M est la masse des ions. Cet effet a été préliminairement observé en 1951 dans le cas du mercure [2]. Elle donne également une relation entre le gap supraconducteur et la température critique : $\Delta = 1.76k_B T_c$ où k_B est la constante de Boltzmann. Enfin, elle explique la valeur du quantum de flux dans un supraconducteur soit $\phi_0 = h/q$ où $q = 2e$ la charge portée par une paire de Cooper.

0.5 Supraconductivité non conventionnelle

A partir des années soixante-dix, de nouveaux types de supraconducteurs, dont le mécanisme d'appariement n'est pas médié par les phonons sont découverts : les fermions lourds en 1975, les organiques en 1979, puis les cuprates en 1986 et enfin les supraconducteurs à base de fer en 2008. Les cuprates ont permis de repousser le record de température critique au-delà de la frontière psychologique des 100 K avec une T_c maximale de 135 K à pression ambiante. Les supraconducteurs conventionnels présentent en général une température critique relativement modérée, à l'exception de MgB_2 avec une T_c de 40 K et récemment H_2S , qui, soumis à une pression titanesque

de 200 kbar, montre une température critique de 150 K¹. Le mécanisme d'appariement exotique dans ces supraconducteurs non conventionnels offre donc la possibilité de températures critiques élevées. Dans ces trois familles de matériaux, l'instabilité supraconductrice est proche d'une phase antiferromagnétique. Celle-ci semble jouer un rôle dans le mécanisme d'appariement, cette hypothèse est en effet la piste privilégiée pour les fermions lourds, les organiques et les supraconducteurs à base de fer. Elle est également envisagée pour les cuprates (notamment ceux dopés en électrons) mais est le sujet d'intenses débats.

Lorsque la supraconductivité est médiée par les phonons, le gap supraconducteur doit être s-wave, *i.e.* il ne change pas de signe, sauf accident [figure 0.3(a)]. Dans le cas d'un supraconducteur non conventionnel, le gap peut être d-wave, *i.e.* un changement de signe du gap est imposé par symétrie en $\pi/4$ [$\pi/2$] [figure 0.3(b)]. L'hypothèse de l'existence de gap p-wave a également été faite, mais n'a jusque-là pas été vérifiée expérimentalement. Le titanate de strontium est un supraconducteur s-wave tandis que les cuprates, dont Nd-LSCO, sont des supraconducteurs d-wave.

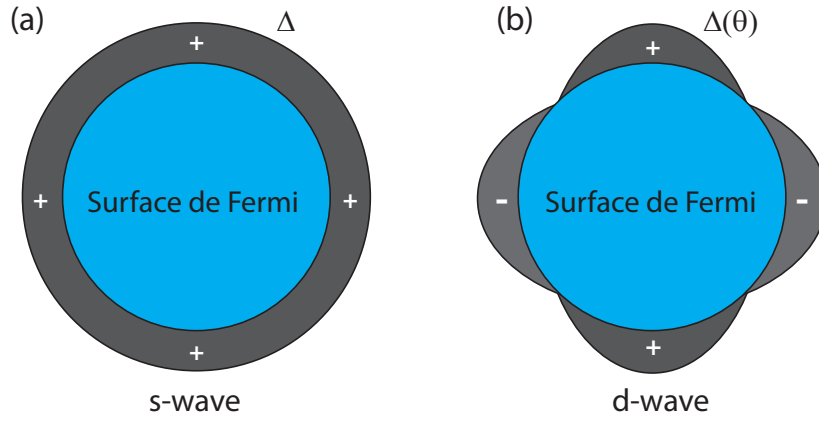


FIGURE 0.3 – **a** : gap supraconducteur s-wave. **b** : gap supraconducteur d-wave, le gap s'annule et change de signe en $\pi/4$ [$\pi/2$].

1. L'article annonce $T_c \simeq 200$ K, c'est en fait la température à laquelle la transition résistive débute. Les courbes d'aimantation indiquent plutôt $T_c \simeq 150$ K, ce qui coïncide avec le critère $\rho = 0$.

Première partie

Densité superfluide du titanate de strontium dopé au niobium

Chapitre 1

Portrait du titanate de strontium

Au cours des dix dernières années, l'attention de la communauté scientifique au regard du titanate de strontium a surtout concerné l'interface entre le composé parent, non dopé et isolant, avec d'autres isolants (LaAlO_3 par exemple). A cette interface émerge un métal bidimensionnel [3, 4] qui présente une phase supraconductrice à basse température [5] (ou une phase magnétique [6] suivant les conditions de croissance [7]). Il est aujourd'hui majoritairement utilisé, à l'instar d'un "légume conciliant"¹, comme substrat pour une pléthore de matériaux. Dans le cas du ruthenate de strontium, son plus faible paramètre de maille permet d'appliquer une contrainte biaxiale sur le composé [8]. Il est également le substrat privilégié des couches minces de divers cuprates [9, 10]. Plus étonnamment, il a récemment été découvert que, lorsqu'une croissance de FeSe est exécutée sur du titanate de strontium, la température critique de ce pnicture grimpe de 9 K à environ 50 K [11].

La physique qui nous intéresse dans cette thèse est celle des échantillons 'bulk', qui ont été plus largement étudiés pendant les années soixante-dix. La curiosité des différents groupes de l'époque a surtout concerné la transition structurale aux environs de 100 K ainsi que la proximité à la ferroélectricité. Exception faite, entre autres, de Schooley, Bednorz² et Appel qui se sont penchés sur la phase supraconductrice du titanate de strontium dopé. Leurs différents papiers placent ainsi le titanate de strontium comme le premier oxyde supraconducteur [14], le premier supraconducteur multi-band [15], le premier semi-conducteur supraconducteur [14] et le premier supraconducteur présentant un dôme en fonction du dopage [16].

Le titanate de strontium 'bulk' commence à revenir au premier plan de la scène, dans ce premier chapitre nous passerons en revue ce que cinquante années nous ont appris sur ce composé tout en essayant d'insister sur les découvertes récentes et excitantes. Nous détaillerons ainsi pédestrement sa structure cristalline, sa structure de bande et son diagramme de phase qui réserve quelques belles surprises. Nous listerons ensuite les scénarios expliquant possiblement l'émergence de la supraconductivité dans SrTiO_3 .

1. citation à attribuer à Kamran, *APS March meeting 2017*

2. petite remarque historique : d'après Bednorz, ses premiers travaux sur le titanate de strontium chez IBM ont eu un rôle clef dans la découverte de la supraconductivité dans les cuprates quelques années plus tard [12]. La conférence conjointe de Bednorz et Müller pour leur Nobel était d'ailleurs intitulée : "Des oxydes de type pérovskite : La nouvelle approche pour les supraconducteurs à haute température critique" [13].

1.1 Structure cristalline

Le titanate de strontium fait partie de la famille des ABO_3 . Il cristallise ainsi sous forme de pérovskite cubique avec un paramètre de maille de $3.905 \text{ \AA}$ à température ambiante [17] comme présenté figure 1.1(a). Les atomes de titane sont situés aux coins du cube et sont entourés d'octaèdre d'oxygènes. Un atome de strontium occupe le centre du cube.

A plus basse température, $SrTiO_3$ subit une transition structurale, à une température d'environ 105 K les octaèdres TiO_6 s'inclinent de manière alternée étendant ainsi la maille le long d'une des trois directions [figure 1.1.(b)] [17–20]. Nous appellerons par la suite c l'axe suivant lequel la maille s'est allongée. L'inclinaison des octaèdres sature à basse température à environ 1.4° [18, 20]. La maille du titanate de strontium devient alors tétragonale avec $a = b$ et un rapport c/a très légèrement supérieur à 1 : $c/a \simeq 1.00056$ [17]. Cette transition structurale sera discutée en détail section 1.4.3.

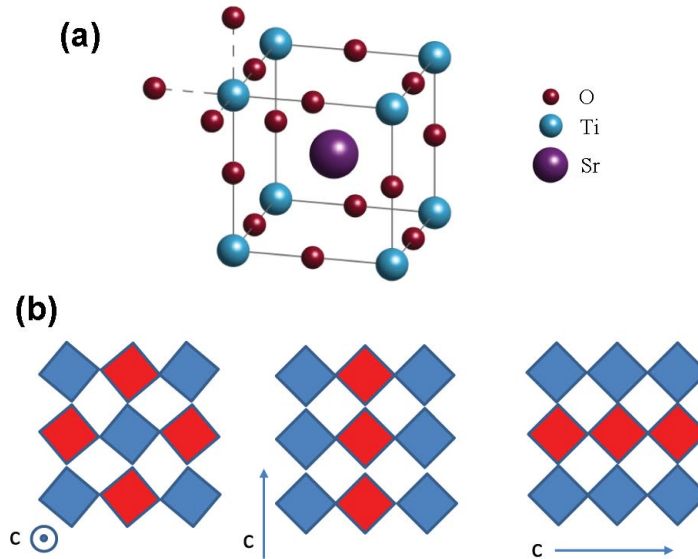


FIGURE 1.1 – **Panneau a** : Structure cristalline du titanate de strontium, la maille est cubique avec $a = b = c \simeq 3.905 \text{ \AA}$ à 300 K [17]. Un atome de strontium se situe au centre de la maille, aux huit coins du cube se trouve les atomes de titane entourés d'octaèdres d'oxygènes. Figure adaptée de [21]. **Panneau b** : A environ $T_{AFD} = 105 \text{ K}$ une transition structurale a lieu. Les octaèdres TiO_6 s'inclinent de manière alternée [17–20], chaque sens de rotation est représenté par les couleurs rouge et bleu. Cette transition étend la maille suivant une des trois directions tel que présenté sur la figure. La structure est alors tétragonale avec $a = b$ et $c/a \simeq 1.00056$ [17]. Figure tirée de [22].

1.2 Dopage

A dopage nul, le titanate de strontium $SrTiO_3$, est un isolant possédant un large gap de 3.2 eV séparant les bandes $2p$ pleines des oxygènes des bandes $3d$ vides provenant du titane [23–25]. Il peut être progressivement dopé en électrons et devient alors un semi-conducteur de type n puis très rapidement une transition isolant/métal a lieu.

Le titanate de strontium peut être dopé en électrons de trois différentes manières :

en substituant le titane par du niobium, le strontium par du lanthane ou enfin en créant des lacunes d'oxygène. Les deux premiers types d'échantillons peuvent s'acheter aisément dans le commerce avec diverses concentrations de niobium ou de lanthane. Le troisième type de dopage s'effectue en chauffant sous vide, à des températures s'étalant sur une plage d'environ 500 à 1000°C et pendant trente minutes à plusieurs heures des échantillons isolants de SrTiO_3 [26]. Ce processus libère ainsi des atomes d'oxygène et produit deux électrons par atome libéré ; plus la température de réduction est élevée plus le nombre de lacunes créées est important. La gamme de dopage accessible par réduction du composé parent s'étendant sur des dopages plus faibles que celle accessible par dopage au niobium, nous utiliserons lors de cette thèse, des échantillons dopés par substitution du titane avec du niobium afin d'atteindre des dopages plus élevés.

Notons que deux autres types de substitutions peuvent être trouvées dans la littérature : substitution du strontium par du calcium et substitution de l'oxygène 16 par de l'oxygène 18. Cependant, ces deux substitutions étant isovalentes, elles n'ont pas d'influence sur la densité de porteurs du composé. Elles ont cependant l'intérêt de rapprocher le titanate de strontium d'une instabilité ferroélectrique [27, 28] que nous discuterons section 1.4.4.

1.3 Fermiologie du titanate de strontium

La structure de bande du titanate de strontium est aujourd'hui bien appréhendée. Il y a plusieurs raisons à cela, la première est historique, ce matériau est étudié depuis les années soixante-dix avec une grande quantité de mesures, de calculs *ab initio* et de comparaisons entre les deux. La seconde raison vient de la grande constante diélectrique de ce matériau amenant une large mobilité des porteurs culminant jusqu'à $30000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [29]. Ainsi les oscillations quantiques, qui sont le nec plus ultra dans la détermination d'une surface de Fermi, s'observent 'facilement' dans SrTiO_3 dopé, même à de faibles densités de porteurs.

En unissant les fréquences des oscillations quantiques observées aux calculs *ab initio* il est alors possible d'avoir une vision claire de la surface de Fermi du titanate de strontium. Afin de faciliter la lecture et la compréhension, nous commencerons par détailler la structure de bande donnée par les calculs *ab initio*, puis nous nous attarderons sur l'expérience, même si cela ne reflète pas forcément l'ordre chronologique. La réalité montre plutôt un aller-retour entre théorie et expérience.

Nous insisterons particulièrement sur cette partie puisqu'elle justifie, à terme, le degré de contrôle que nous avons sur la caractérisation des échantillons, point important pour l'interprétation des résultats obtenus lors de cette thèse.

1.3.1 Calculs *ab initio* de la structure de bandes

A température ambiante, dans la phase cubique de SrTiO_3 , les calculs *ab initio* menés en premier lieu par Mattheiss [30] montrent d'abord une bande de conduction triplement dégénérée au point Γ de la première zone de Brillouin. Celle-ci provient des orbitales t_{2g} du titane. Tel que déjà annoncé section 1.2, ces bandes de conduction sont séparées des bandes pleines $2p$, provenant des oxygènes, par un gap de 3.2 eV.

Lorsque l'on décroît la température en deçà de la transition structurale dont nous avons parlé section 1.1 une première dégénérescence est levée laissant une bande dou-

blement dégénérée possédant une énergie plus basse d'environ 28 meV à une bande non dégénérée.

Finalement, l'interaction spin-orbite, lève la dernière dégénérescence. On se retrouve avec trois bandes non dégénérées, concentriques et centrées au point Γ [figure 1.2(a) et (b)]. Les trois surfaces de Fermi associées possèdent une légère anisotropie [figure 1.4(a)].

Une étude plus récente menée par van der Marel *et al* [25] montre une structure de bande en meilleur accord avec les résultats expérimentaux (notamment de Gregory *et al* [31]) avec pour différence fondamentale un paramètre de champ cristallin plus faible et de signe opposé. Le résultat de ces calculs *ab initio* est donné figure 1.2(a) et (b).

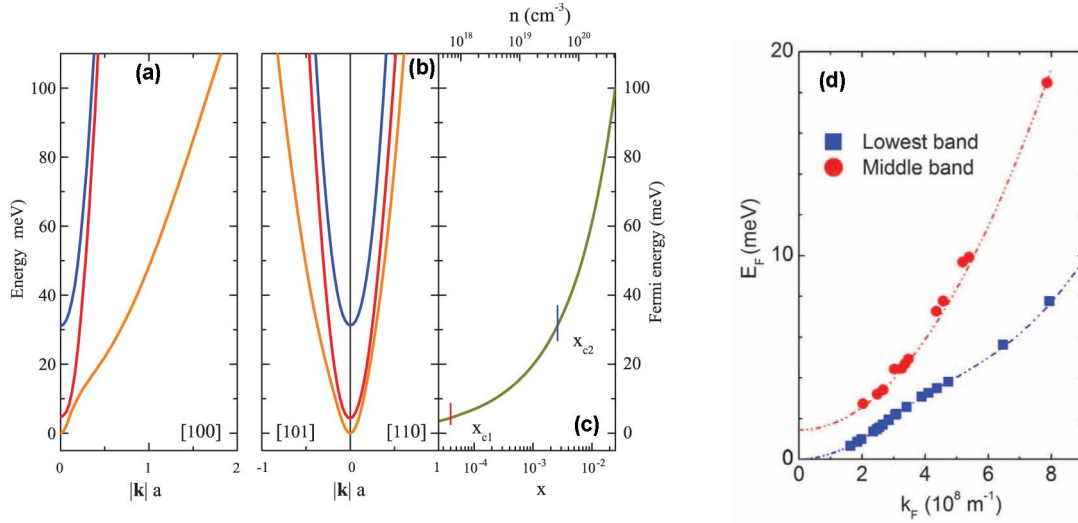


FIGURE 1.2 – **Panneau a** : relation de dispersion de SrTiO_3 suivant [100], sous la transition antiferrodistorsive. **Panneau b** : relation de dispersion de SrTiO_3 suivant [110], sous la transition antiferrodistorsive. **Panneau c** : énergie de Fermi en fonction du dopage. x_{c1} et x_{c2} indiquent les deux dopages critiques à partir desquels la seconde et troisième bande commencent à être peuplées. **Panneau d** : relation de dispersion obtenue à partir des oscillations quantiques. Les figures a à c sont tirées de [25], la figure d est tirée de [32].

A partir de cette image que l'on a de la structure de bandes on peut voir qu'en ajoutant des porteurs, on va progressivement remplir la bande d'énergie la plus basse. Puis à un dopage critique n_{c1} , la seconde bande commencera à se remplir et à n_{c2} les trois bandes de conduction seront peuplées [figure 1.2(c)]. On aura donc suivant le dopage une à trois surfaces de Fermi quasi sphériques et concentriques dans la première zone de Brillouin.

Nous pouvons maintenant comparer ces différentes prédictions à ce qui est observé par les oscillations quantiques.

1.3.2 Oscillations quantiques

Avant de se lancer dans l'interprétation des données, prenons quelques instants pour expliquer d'où viennent les oscillations quantiques et ce qu'elles apportent comme informations. Ces mesures joueront un rôle clef dans l'interprétation des résultats de cette thèse.

Bref rappel sur les oscillations quantiques

Partons d'une surface de Fermi sphérique, l'application d'un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{e}_z$ confine le mouvement des porteurs sur des orbites perpendiculaires au champ appliqué (donc dans le plan $(\vec{e}_x, \vec{e}_y)$); ils restent libres suivant $\vec{e}_z$. Dans l'espace réciproque, les états sont donc réorganisés suivant des tubes de Landau concentriques (figure 1.3), alignés suivant $\vec{e}_z$ et de rayon $k_{L,n} = \sqrt{2e/\hbar}(n + 1/2)B$ où n est l'indice du tube.

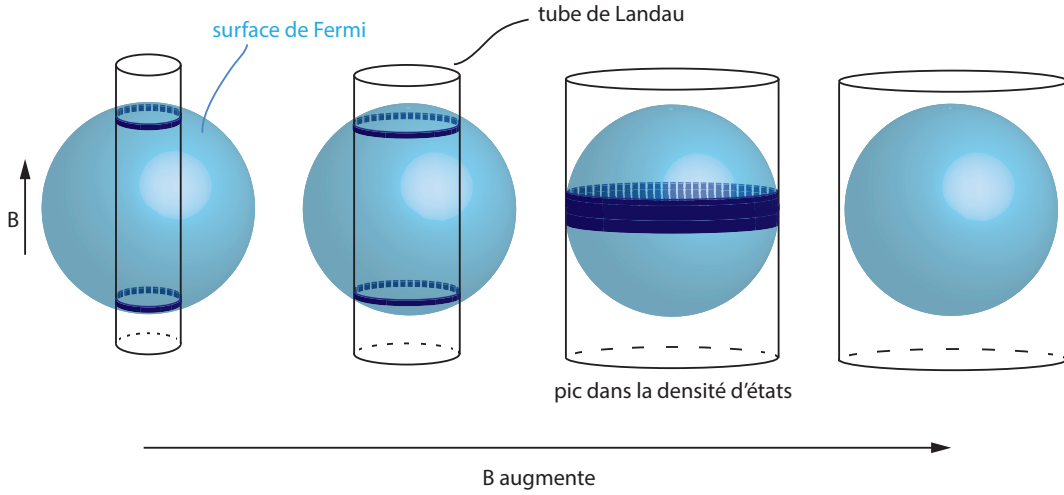


FIGURE 1.3 – La surface de Fermi est représentée en bleu pâle, un champ magnétique est appliqué dans la direction $\vec{z}$, comme indiqué sur le schéma. Le champ magnétique réorganise les états selon des tubes de Landau concentriques; à des fins de clarté, un seul tube est représenté en noir. L'intersection entre ce tube de Landau et la surface de Fermi est tracée en bleu foncé. De gauche à droite, le champ magnétique appliqué augmente, agrandissant le rayon du tube de Landau. Lorsqu'un tube de Landau intersecte l'aire extrême de la surface de Fermi projetée suivant $\vec{z}$ on obtient un maximum dans la densité d'état. La succession de tubes intersectant l'aire extrême de la surface de Fermi en fonction du champ magnétique entraîne donc des oscillations dans les propriétés électroniques du matériau.

Ainsi, le rayon d'un tube de Landau d'indice n quelconque augmente avec le champ magnétique. Lorsque ce tube croise la partie extrême de la surface de Fermi *i.e.* $k_{L,n} = k_F$ alors la densité d'états devient maximale (figure 1.3, troisième schéma). Cette condition peut se réexprimer de la façon suivante : $A_{ext} = \pi k_F^2 = 2e\pi/\hbar(n + 1/2)B$ où A_{ext} est l'aire extrême de la surface de Fermi. On a ainsi un maximum dans la densité d'état lorsque :

$$B^{-1} = 2e\pi/\hbar(n + 1/2)A_{ext}^{-1}$$

Ceci donne par conséquent des oscillations dans la densité d'état en $1/B$ de fréquence, en tesla, $F = \hbar A_{ext}/2\pi e$.

Ces oscillations se reflètent dans diverses propriétés physiques du matériau, telles que la résistivité (oscillations de Shubnikov - de Haas) ou l'aimantation (oscillations de de Haas - van Alphen). La fréquence des oscillations quantiques nous donne donc l'aire extrême de la surface de Fermi et par conséquent son volume (à condition de connaître la forme tridimensionnelle de celle-ci) et la densité de porteurs.

Notons aussi que les tubes de Landau ne sont bien définis que si les porteurs ont le temps de parcourir une orbite avant d'être diffusés, autrement dit il faut $\omega_c\tau = \mu B > 1$

où $\omega_c = eB/m^*$ est la pulsation cyclotron et $\mu = e\tau/m^*$ est la mobilité. Il convient donc d'avoir des matériaux avec une mobilité suffisamment grande pour espérer observer des oscillations quantiques. Dans le cas de SrTiO_3 nous sommes aidés par la grande mobilité des électrons.

De même, les électrons peuvent être diffusés thermiquement et plus la température des électrons est élevée moins l'amplitude des oscillations sera grande. La dépendance en température des oscillations suit la loi de Lifschitz–Kosevich qui définit une enveloppe pour l'amplitude des oscillations quantiques $R_T(B, T, m^{star})$:

$$R_T = \frac{X}{\sinh(X)} \text{ où } X = 14.694 \frac{m^*T}{B}$$

La loi de Lifschitz–Kosevich permet ainsi de déduire la masse effective des porteurs, à partir de la dépendance en température de l'amplitude des oscillations quantiques.

Mesures expérimentales

Plusieurs groupes ont mesuré les oscillations quantiques dans des échantillons dopés en niobium [31, 33], dopés par réduction des oxygènes [33–35] et dopés en lanthane [36]. Le premier papier remontant à 1979 [31].

Notons tout d'abord que la transition structurale de cubique à tétragonale va venir légèrement perturber les mesures puisque nous avons vu section 1.1, qu'à 100 K, la cellule unité s'allonge suivant une des trois directions x , y ou z . Or dans un échantillon non contraint, trois différents domaines vont coexister donnant deux projections possibles de l'aire extrême de la surface de Fermi tel que présenté figure 1.4(b), (c) et (d) [37]. Pour une surface de Fermi donnée, on observera donc deux fréquences quasiment semblables correspondant aux deux projections possibles de la surface de Fermi suivant que l'axe c d'un domaine donné soit aligné avec le champ magnétique ou perpendiculaire à celui-ci.

Malgré ce désagrément Allen *et al.* ont effectué des dépendances angulaires de mesures d'oscillations quantiques pour deux échantillons très faiblement dopés : $n_H = 3.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $n_H = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [36]. Ils ne semblent observer qu'une seule fréquence à ces faibles dopages malgré la présence de plusieurs domaines, une explication possible pourrait être que l'anisotropie de la surface de Fermi est faible à ces dopages et que, comme deux des trois types de domaines présentent la même projection et donc la même fréquence, ils submergent le signal associé au troisième type de domaine. Ils trouvent une légère anisotropie de la surface de Fermi lorsqu'ils passent de la direction [011] à la direction [001] cohérente avec les calculs *ab initio* prédisant une surface de Fermi aplatie suivant l'axe c [figure 1.4(a)].

Un an plus tard, Lin *et al.* se sont intéressés à la dépendance en dopages des oscillations de Schubnikov - de Haas, dans des échantillons dopés par réduction et par substitution du strontium par du niobium pour des dopages variant de 10^{17} à 10^{20} cm^{-3} [33]. Au dopage le plus faible, ils observent une seule fréquence avec deux différents pics à chaque oscillation toujours classés dans l'ordre suivant un pic d'amplitude plus faible suivi d'un pic d'amplitude plus élevée, ce qui est cohérent avec la présence de plusieurs domaines dont l'aire extrême de la surface de Fermi, projetée suivant la direction du champ est similaire pour deux domaines et légèrement différente pour le troisième [figure 1.4(b), (c) et (d)]. Statistiquement, on doit donc avoir un pic d'amplitude plus élevée (associé à deux domaines sur trois, donc 2/3 de l'échantillon) que l'autre (1/3

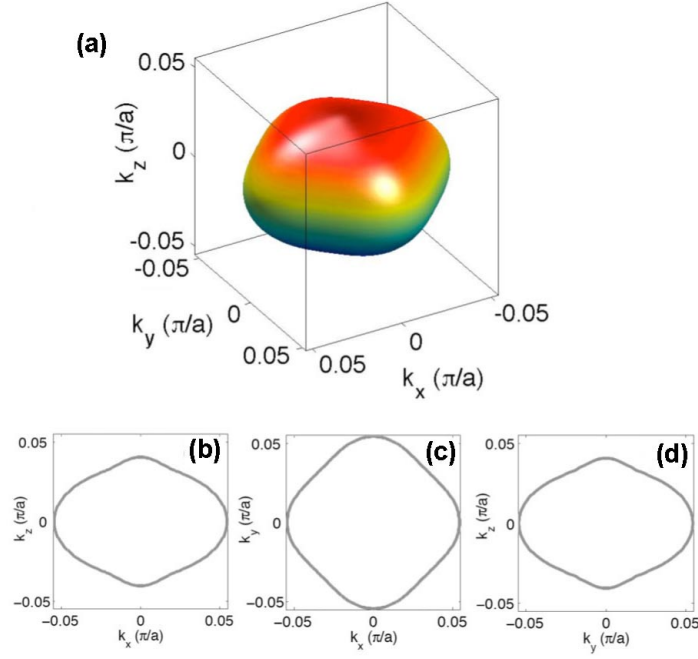


FIGURE 1.4 – **Panneau a** : surface de Fermi associée à la bande la plus basse d'après [36]. Celle-ci est très légèrement anisotrope. Les projections de cette surface de Fermi suivant $\vec{k}_x$, $\vec{k}_z$ et $\vec{k}_y$ sont montrés panneaux **b**, **c** et **d** respectivement. Les projections suivant $\vec{k}_x$ et $\vec{k}_y$ présentent la même aire. Figure tirée de [33].

de l'échantillon). C'est en accord avec la surface de Fermi donnée précédemment par [36] et représentée figure 1.4(a).

Lorsque le dopage est ensuite augmenté au-dessus d'un dopage critique $n_{c1} = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ une seconde fréquence apparaît dans les oscillations quantiques, signe que la deuxième bande commence à être peuplée. Cette valeur est relativement proche de celle prédite par calcul *ab initio* i.e $n_{c1} = 6.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [25] et tracé figure 1.2(c). Lorsque le dopage atteint $n_H = 3.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ trois oscillations sont observées, on a donc franchi n_{c2} . Ce résultat est là encore en bon accord avec la structure de bandes donnée Ref. [25] prédisant $n_{c2} = 4.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [figure 1.2(c)].

En supposant naïvement une surface de Fermi sphérique (ce qui est proche de la réalité), le volume compris sous la surface de Fermi, et donc la densité de porteurs, peut être déduit de la fréquence des oscillations quantiques. Lin *et al* obtiennent ainsi pour chaque bande la densité de porteurs associée n_{SdH} [figure 1.5(b)] [33]. Les auteurs vérifient ainsi que la somme des n_{SdH} pour chaque bande redonne la densité de porteurs n_H déterminée par effet Hall comme présenté en carrés noirs figure 1.5(b). Un léger écart est cependant visible entre n_{SdH} et n_H possiblement dû à l'anisotropie de la surface de Fermi qui n'est pas exactement sphérique.

Enfin, il est possible de déduire de la dépendance en température des oscillations quantiques la masse effective associée à chaque bande [33]. La dépendance en dopage des masses effectives des trois bandes est tracée figure 1.5(a). Jusqu'à n_{c1} l'unique bande peuplée, d'énergie la plus basse, possède une masse effective m^* constante et environ égale à 1.75. Une fois n_{c1} franchi, la masse effective associée à cette bande augmente et sature à $m^* \simeq 4$. Les autres bandes d'énergie plus élevée ont une masse

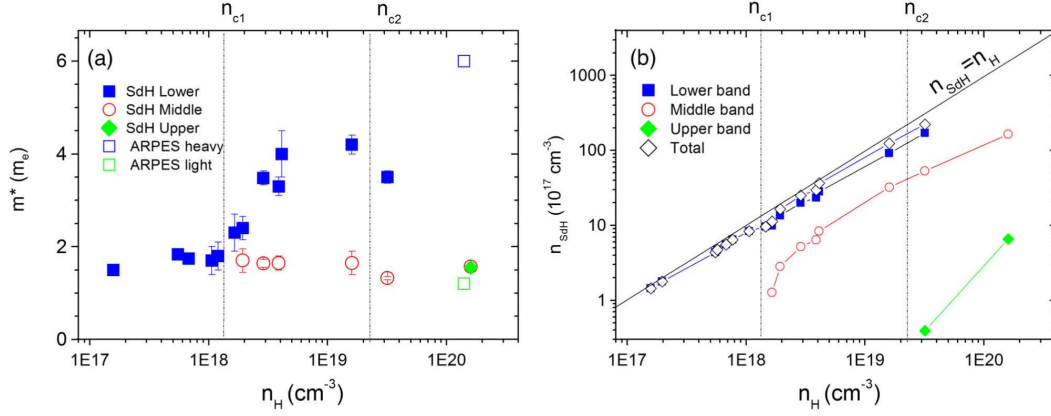


FIGURE 1.5 – **Panneau a** : masse effective déduite des oscillations de Shubnikov-de Haas (carrés) et ARPES (disques) pour les trois bandes du titanate de strontium, en bleu la bande la plus basse, en rouge la seconde bande et en vert la bande la plus haute. **Panneau b** : dépendance en dopage de la densité de porteurs déduite à partir de la fréquence des oscillations quantiques en supposant une surface de Fermi sphérique pour le titanate de strontium (le code couleur est le même que pour la figure a). Les carrés noirs sont la somme des densités de porteurs associées à chaque bande. La ligne continue noire représente les valeurs pour lesquelles la densité de porteurs déduite des oscillations quantiques est égale à celle déduite par effet Hall. Le nombre de Hall donne donc une bonne estimation de la densité de porteurs. Figure tirée de [33]

effective constante en fonction du dopage et de l'ordre de $m^* = 1.75$. Ce résultat est qualitativement confirmé par des mesures ARPES qui montrent à fort dopage ($n_H = 1.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) une masse effective d'environ 7 pour la bande d'énergie la plus basse et 1.2 pour les deux autres bandes [38]. De même, le coefficient de Sommerfeld extrait par mesure de chaleur spécifique à $n_H = 2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ donne une masse effective moyennée sur les trois bandes $m^* \simeq 4.2$, en accord avec le fait que la majorité des porteurs sont situés dans la bande d'énergie la plus faible et de masse effective proche de 4 [39].

1.3.3 Résumé sur la fermiologie de SrTiO₃

Avant d'attaquer de front le diagramme de phase du titanate de strontium, il convient d'insister sur certains points qui ont été faits lors de cette section sur la structure de bandes du composé.

La surface de Fermi du titanate de strontium est bien caractérisée, on obtient un bel accord entre expériences et calculs *ab initio*. Ajouté à cela, on connaît le nombre de porteurs sur toute la gamme de dopage accessible avec un bon contrôle puisqu'on vérifie que la valeur obtenue via effet Hall correspond à la valeur déduite des oscillations quantiques : $n_H \simeq n_{SdH}$. La masse effective associée aux trois bandes est connue. Ces trois observations, plus le fait que les surfaces de Fermi soient quasi sphériques et 'gonflent' simplement, à la manière de ballons de baudruches, à mesure que l'on augmente le dopage, font de SrTiO₃ un matériau facile à caractériser comparé notamment aux cuprates qui nous intéresseront dans le second volet de cette thèse.

1.4 Diagramme de phase

Le titanate de strontium possède une large variété de phases en fonction du dopage et de la température que nous passerons en revue dans les sous-sections suivantes. Ces différentes phases sont schématiquement représenté figure 1.6.

A dopage nul, SrTiO_3 est isolant, montre une transition structurale à 105 K et bien que proche d'une instabilité ferroélectrique devient para-électrique quantique à environ 37 K. A mesure que la densité de porteurs augmente, et peut importe le type de dopant utilisé, SrTiO_3 devient métallique avec une, deux puis trois surfaces de Fermi peu anisotropiques et concentriques (section 1.3) bien définies même pour les dopages les plus faibles. Cette phase métallique présente la même transition structurale vue dans la phase isolante. Au-dessus de 100 K environ, le titanate de strontium rentre dans la limite de Mott-Ioffe-Regel (MRI), les quasi-particules ne sont pas définies, leur libre parcours moyen se trouvant en deçà de la longueur d'onde de Fermi. Un dôme supraconducteur persiste sur une large gamme de dopage, s'étalant sur quatre ordres de grandeur et atteignant à dopage optimal une température critique d'environ 400 mK.

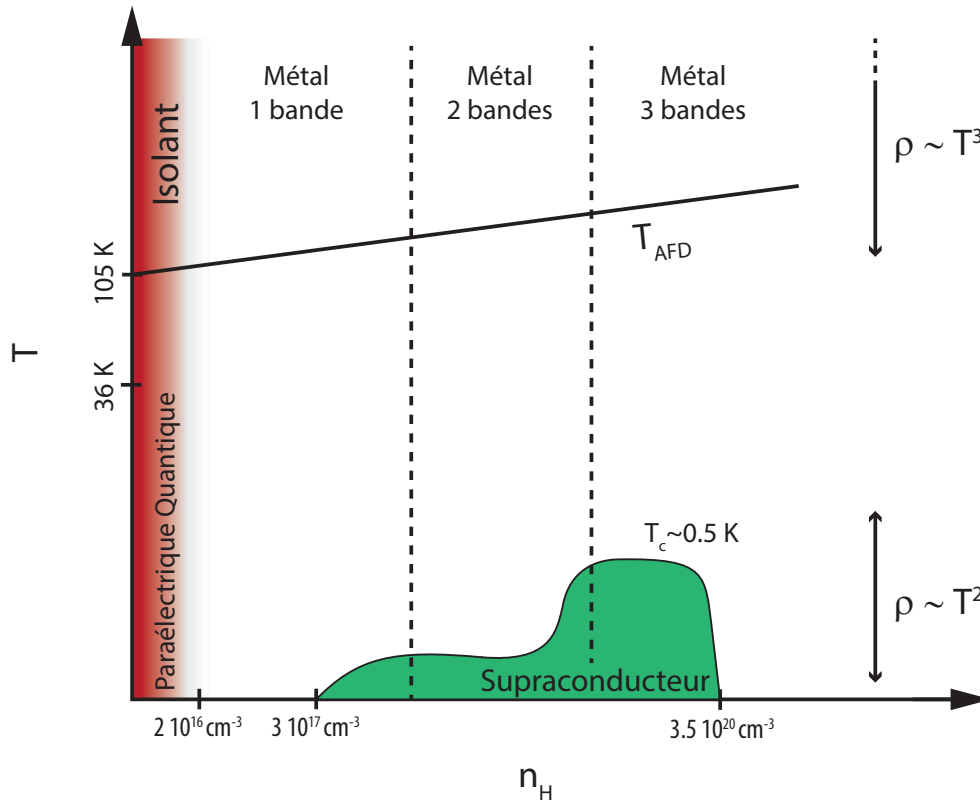


FIGURE 1.6 – Représentation schématisée du diagramme de phase du titanate de strontium reprenant les principales caractéristiques de ce composé. Notons que la transition isolant/paraélectrique quantique n'en n'est pas une (voir section 1.4.4) et qu'il est possible que la supraconductivité s'étende plus loin à bas dopage, là où SrTiO_3 commence à devenir métallique.

1.4.1 Phase isolante

Commençons l'exploration de ce diagramme de phase par le composé mère, SrTiO_3 stœchiométrique. Nous avons vu dans la section 1.1 qu'à dopage nul, SrTiO_3 est isolant avec un gap de 3.2 eV.

Une transition structurale antiferrodistorsive se produit à $T_{AFD} = 105$ K (section 1.4.3). A température ambiante SrTiO_3 est paraélectrique, c'est-à-dire qu'il se polarise sous l'action d'un champ électrique, la polarisation disparaît lorsque le champ électrique externe est remis à zéro. A mesure que l'on abaisse la température, la constante diélectrique suit une loi de Curie prédisant par extrapolation une transition ferroélectrique à $T_C \simeq 36$ K (figure 1.7). Cependant, cet ordre ferroélectrique ne s'établit jamais. La constante diélectrique sature alors à environ 23 000 ϵ_0 . Sous 36 K, SrTiO_3 est alors qualifié de paraélectrique quantique, des fluctuations de point-zéro excitent les degrés de liberté dipolaire. En d'autres termes, en l'absence de perturbations externes (ou internes) aucun ordre électrique ne peut s'établir. Nous verrons, section 1.4.4, que la phase ferroélectrique peut cependant être stabilisée de différentes manières.

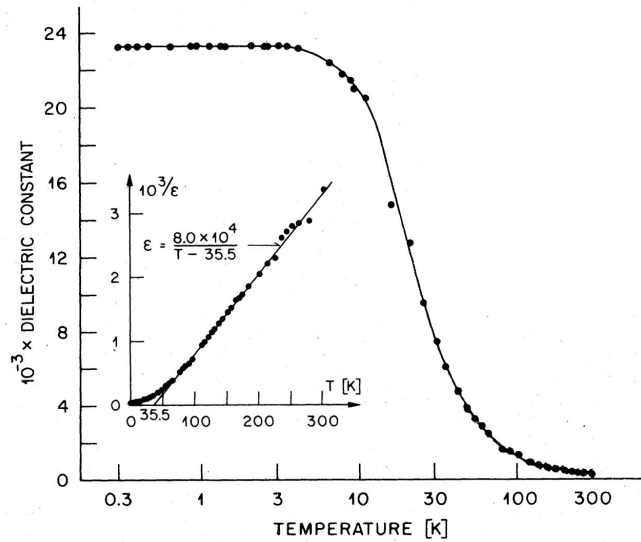


FIGURE 1.7 – **Panneau a** : dépendance en température de la constante diélectrique mesurée par Muller *et al.* [40]. Celle-ci semble vouloir diverger mais sature à environ 23 000 ϵ_0 à basse température, la transition ferroélectrique est avortée à cause de fluctuations quantiques. **insert** : même données mais tracées en $\log(1/\epsilon)$, la courbe prédit une température de Curie d'environ 35.5 K (trait plein). Figure adaptée de [40].

1.4.2 Phase métallique

Nous avons affirmé section 1.2 que doper le titanate de strontium le rendait métallique. La transition d'isolant à métal et le dopage critique auquel elle apparaît sont décrits par Nevill. F. Mott. En effet, d'après N. F. Mott, lorsque dans un semi-conducteur dopé la distance entre porteurs devient inférieure à quatre fois la longueur du rayon de Bohr une transition isolant-métal a lieu [41]; le rayon de Bohr est défini comme suit : $a_B^* = 4\pi\epsilon\hbar^2/m^*e^2$. Le rayon de Bohr correspond à la distance accessible à l'électron autour de son dopant, le critère $n^{-1/3} = 4a_B^*$, peut donc être vu comme la condition nécessaire pour qu'il y ait percolation entre ces différentes régions accessibles. Cette transition a été observée dans une large variété de semi-conducteurs et les mesures

expérimentales indiquent qu'elle apparaît lorsque $n^{1/3}a_B^* = 0.26 \pm 0.05$ [42] ce qui est en excellent accord avec la valeur attendue.

Le rayon de Bohr, a_B^* est directement proportionnel à la constante diélectrique du matériau, ϵ , or nous l'avons vu section 1.4.1, celle-ci est prodigieusement élevée dans le titanate de strontium, atteignant environ $\epsilon \sim 23\,000\epsilon_0$ à basse température [40]. Par conséquent, il est d'ores et déjà raisonnable, de soupçonner un dopage critique relativement faible pour l'apparition de la métallicité : le rayon de Bohr est en effet estimé à environ 500 à 700 nm.

Spinelli *et al.* ont mesuré la dépendance en température pour une variété de dopages variant de 3.8×10^{15} à $3.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ces courbes sont montrées figure 1.8. Pour des dopages inférieurs à $n \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ les auteurs observent une remontée dans la résistivité à basse température signe que le matériau est encore isolant, le transport est en fait assuré par une bande d'impuretés [26]. Au-dessus de ce dopage la remontée n'est plus observée, on est donc passé dans la phase métallique. Le dopage critique pour la transition métal-isolant, $n_c \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, est ainsi anémique pour le titanate de strontium. A titre de comparaison, le dopage critique pour le silicium est $n_c = 3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [42].

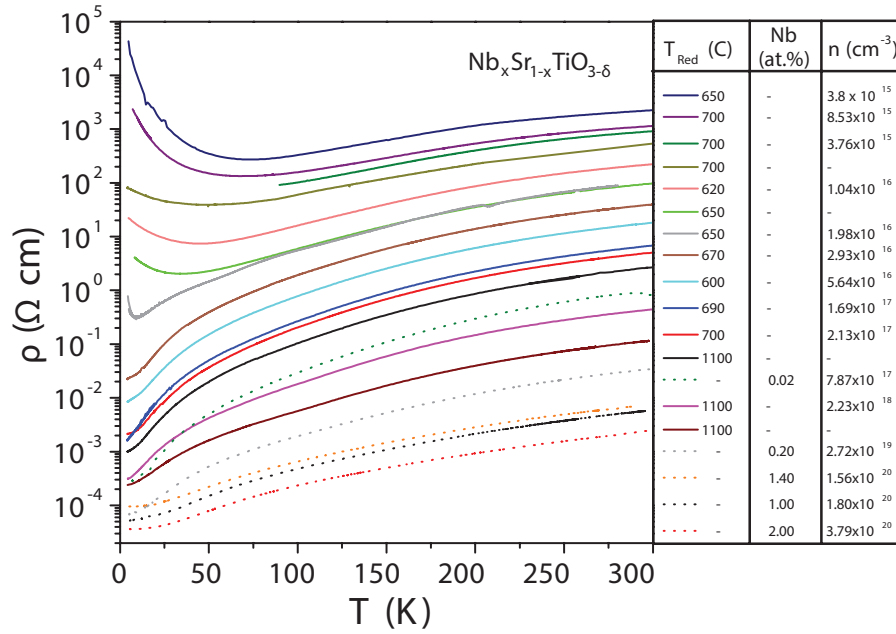


FIGURE 1.8 – Dépendance en température de la résistivité pour des échantillons de titanate de strontium réduits (voir légende) ou dopés au niobium. Les échantillons de densité de porteurs inférieure à $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ présentent une remontée dans la résistivité à basse température, signe qu'ils sont isolants. Au-delà de ce dopage aucune remontée n'est visible, la transition métal isolant a eu lieu, en accord avec le critère de Mott. Figure tirée de [26].

Allen *et al.* rapportent qu'à une densité de porteurs $3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, une seule surface de Fermi est observée [36] et non une kyrielle de petites régions métalliques [43], on peut s'en convaincre en remarquant que la fréquence des oscillations quantiques observée donne $n_{\text{SDH}} = n_H$ [36]. Ensuite à mesure que l'on dope, une deuxième bande se peuple puis une troisième aux dopages critiques n_{c1} et n_{c2} respectivement, comme nous l'avons détaillé section 1.1.

A basse température, la résistivité se comporte en T^2 [32], ce qui implique un scénario où le processus de diffusion est gouverné par une interaction électron-électron avec donc deux options possibles : soit un processus Umklapp où le moment transféré envoie un des électrons hors de la première zone de Brillouin, soit par diffusion entre deux électrons provenant de réservoirs différents. Sous n_{c1} une seule bande est occupée, infirmant par défaut la seconde option. Les processus Umklapp nécessitent une surface de Fermi occupant au moins un quart de la première zone de Brillouin pour que le moment transféré puisse "éjecter" un des porteurs. A faible dopage, la surface de Fermi n'occupe qu'une portion extrêmement réduite de cette dernière invalidant par la même occasion le scénario Umklapp [32]. Cette dépendance en T^2 de la résistivité reste donc un mystère, une possible solution pourrait venir de la prise en compte du caractère polaronic des quasi-particules [32].

Une caractéristique intéressante de cette résistivité dépendant en $\rho = AT^2 + \rho_0$ est que le préfacteur A n'est pas gouverné par le ratio de Kodawaski mais est plutôt directement relié à la densité de porteurs [32]. Ceci nous donne une seconde façon de caractériser nos échantillons en vérifiant que la valeur de la densité de porteurs donnée par effet Hall, n_H , et par A est cohérente.

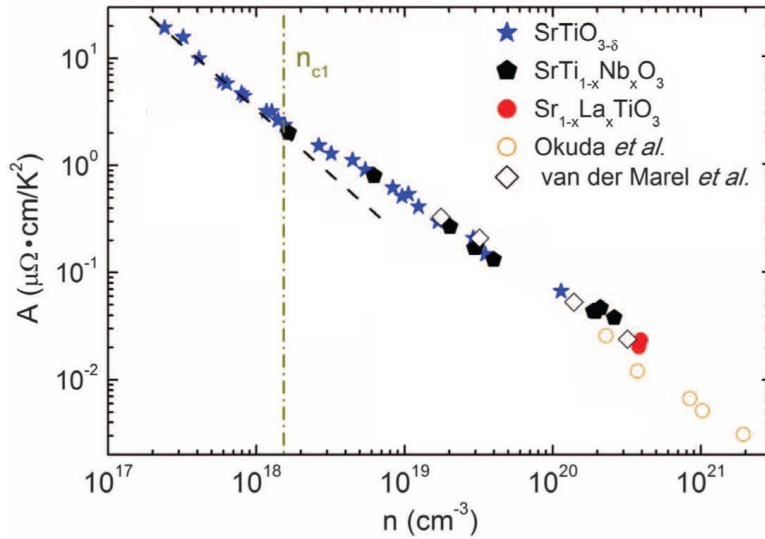


FIGURE 1.9 – Dépendance en dopage du coefficient du terme en T^2 de la résistivité à basse température : $\rho = \rho_0 + AT^2$. $\log(A)$, décroît linéairement en fonction de $\log(n_H)$ avec un changement de pente au dopage critique n_{c1} indiqué en vert sur la figure. Les symboles pleins sont tirés de [32], les cercles de [44] et les diamants ouverts de [25]. Figure adaptée de [32]

A plus haute température la limite de Mott-Ioffe-Regel est rapidement atteinte aux alentours de 100 K [45]. A ces températures le libre parcours moyen des quasiparticules devient inférieur à leur longueur d'onde [46, 47]. La dépendance en température de la résistivité devient cubique : $\rho \sim T^3$ [45] (dans cette limite, la résistivité est habituellement linéaire [48]). Étonnamment, dans cette limite, la valeur de la mobilité du titanate de strontium, à partir d'environ 100 K, est indépendante du dopage comme on peut le constater figure 1.10. Le transport électrique se ferait alors selon un modèle de Landauer, chaque dopant agit comme un réservoir et ces réservoirs sont interconnectés

par des canaux de Landauer unidimensionnels possédant un coefficient de transmission qui augmente lorsque la température diminue [45].

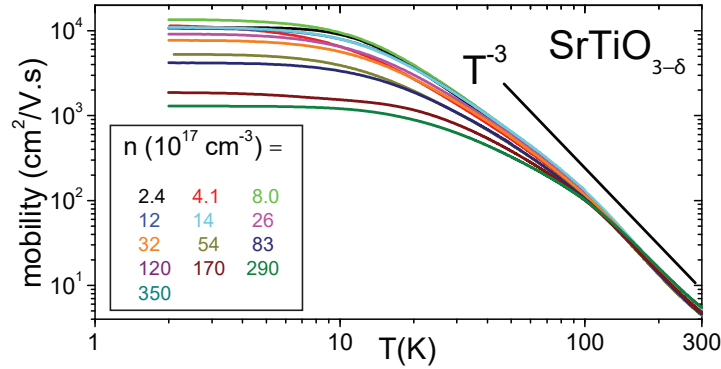


FIGURE 1.10 – Dépendance en température de la mobilité pour des échantillons de titanate de strontium de densité de porteurs variant de $2.4 \cdot 10^{17}$ à $3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. A haute température, la mobilité décroît en T^3 et est quantitativement similaire pour tous les dopages au dessus de 100 K. Cette particularité laisse supposer que le transport s'effectue entre sites de dopant via des canaux de Landauer. Figure adaptée de [45]

1.4.3 Transition structurale

Revenons sur la transition structurale observée dans le titanate de strontium. Nous avons vu qu'à dopage nul SrTiO_3 passe d'une phase cubique à tétragonale aux alentours de 105 K. Cette transition a été observée et étudiée via une variété de sondes expérimentales : résonance électronique de spin [18, 20, 49], rayon-X [17], conductivité thermique [50], spectroscopie Raman [19, 22], diffusion neutron [51, 52], vitesse du son [53], expansion thermique [54], chaleur spécifique [22, 55], spectroscopie de résonance ultrasonore [56, 57] et enfin résistivité [37]. Des exemples d'observation de cette transition structurale par chaleur spécifique, spectroscopie Raman et résistivité sont présentés figure 1.11(a), (b) et (c) respectivement.

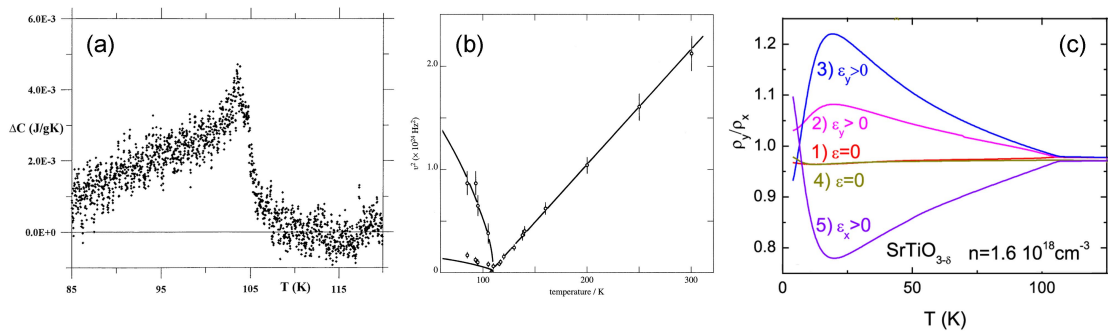


FIGURE 1.11 – Transition antiferrodistorsive vue par plusieurs sondes. **Panneau a** : saut de chaleur spécifique dû à la transition structurale [55]. **Panneau b** : amollissement du mode de phonon optique transverse et dédoublement de celui-ci à la transition structurale [52]. **c** anisotropie de la résistivité ρ_x/ρ_y due à la transition structurale pour un échantillon soumis à différentes contraintes suivant l'axe x (ϵ_x) ou y (ϵ_y) [37]. Les trois mesures donnent $T_{AFD} \simeq 105 \text{ K}$.

Une étude angulaire de résonance électronique de spin faite sur des échantillons légèrement dopés en impuretés paramagnétiques, menée par Unoki et Sacudo attribue la transition structurale à une rotation des octaèdres d'oxygènes, pivotant sur eux même autour d'un des trois axes $[100]$, $[010]$ ou $[001]$, chaque octaèdre voisin pivotant selon la même direction mais dans un sens différent [18] (figure 1.12 et 1.1). Cette distorsion propre à SrTiO_3 est dite antiferrodistortive. L'angle duquel pivotent les octaèdres sature à environ 1.4° à basse température [18, 20], ce qui a pour effet d'allonger la cellule unité le long de l'axe de rotation tel que, à basse température, $c/a = 1.00056$ où c est la direction dans laquelle la cellule unité s'étend [17].

Une des conséquences directes de cet allongement suivant une des trois directions privilégiées $[100]$, $[010]$ ou $[001]$, est l'existence de trois types de domaines sous T_{AFD} correspondant à ces trois orientations. En d'autres termes, différentes portions de l'échantillon vont s'allonger suivant des directions différentes. Nous avons vu que cela se manifestait dans les mesures d'oscillation quantiques. A l'intersection de ces domaines existent donc des frontières schématisées figure 1.12. Dans le cas de SrTiO_3 celles-ci sont bien plus que de simples défauts planaires, elles sont en effet polaires [56–58] suggérant qu'elles puissent être le siège d'une instabilité ferroélectricité à basse température [56–58]. Elles présentent de plus une conductivité augmentée par rapport au cœur de l'échantillon [59, 60].

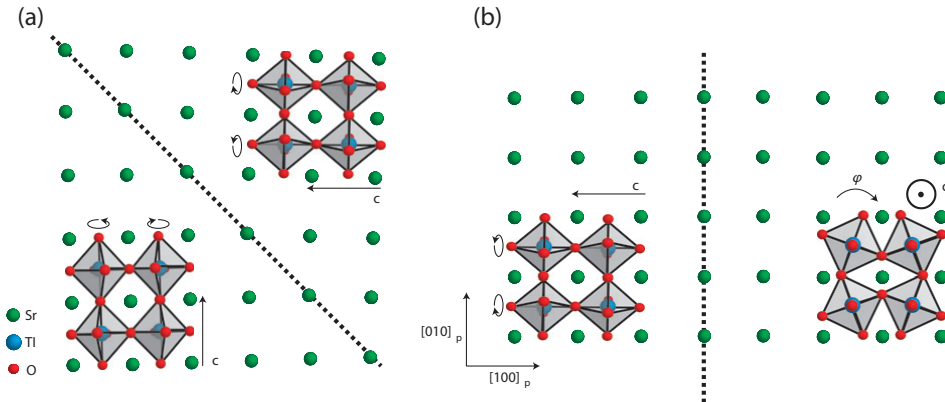


FIGURE 1.12 – Murs de domaines entre deux régions où l’allongement de la cellule unité à la transition structurale s’est opéré suivant deux directions différentes [59]. Ce mur est suivant la diagonale de la structure cristalline dans le plan contenant les deux directions d’allongement des deux domaines (panneau **a**) et suivant un des axes cristallins dans le plan perpendiculaire (panneau **b**).

La transition structurale est associée à l’amollissement d’un phonon optique transverse dont l’énergie caractéristique diminue avec la température ; celui-ci se dédouble sous T_{AFD} [51, 52] [figure 1.11(b)]. L’amollissement de ce mode est à la base d’un des premiers scénarios permettant d’expliquer la supraconductivité dans SrTiO_3 par J. Appel [61] (voir section 1.5).

La plupart des mesures relatives à la transition antiferrodistorsive ont été effectuées dans des échantillons stœchiométriques. Hasting *et al.* [62], Bauerle *et al.* [53] puis plus récemment Tao *et al.* [37] se sont penchés sur la dépendance en dopage de T_{AFD} . Celle-ci dépend linéairement en fonction du dopage, mais la change suivant le type

de dopant utilisé [37], T_{AFD} est tracé en fonction du dopage figure 1.13. Dans le cas de substitution avec du niobium ou du lanthane, la pente est positive avec T_{AFD} s'élevant jusqu'à 130 K à $n_H = 3.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ et jusqu'à 153 K à $n_H = 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour $\text{SrTi}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_3$ [37]. Pour des échantillons dont le dopage a été fait par réduction du nombre d'oxygènes, la pente est négative, T_{AFD} tombe à environ 86 K à $n_H = 1.4 \cdot 10^{20}$ [53]. La substitution isovalente du strontium par du calcium augmente également la valeur de T_{AFD} qui atteint 136 K à 0.91% de calcium [22].

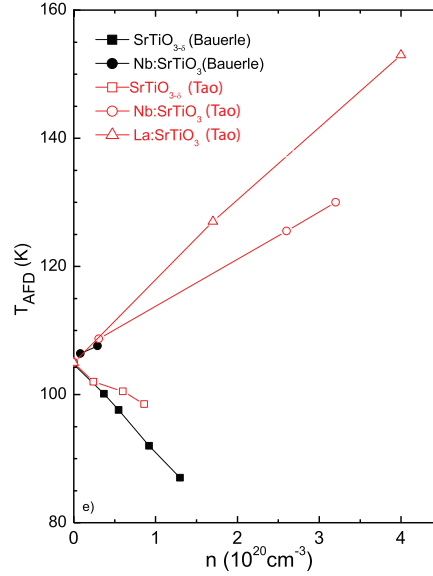


FIGURE 1.13 – Dépendance en dopage de la température de la transition antiferrodistorsive pour des échantillons réduits (carrés), dopés en niobium (triangles) ou dopés en lanthane (disques) [37, 53]. T_{AFD} diminue avec la densité de porteurs pour les échantillons dopés au niobium, tandis que l'effet est inverse pour les deux autres types de dopage.

1.4.4 Instabilité Ferroélectrique

Nous avons vu section 1.4.1, qu'à dopage nul, SrTiO_3 était paraélectrique à température ambiante, sa permittivité diélectrique augmente à mesure que la température baisse prédisant une phase ferroélectrique de température de Curie $T_C \simeq 36 \text{ K}$. Cependant, cet ordre ne s'établit jamais, détruit par des fluctuations quantiques.

Il est toutefois possible de stabiliser la ferroélectricité de plusieurs manières, la liste n'étant sûrement pas exhaustive : en appliquant une contrainte sur l'échantillon [63], en le soumettant à un champ électrique DC [64], en substituant les atomes d'oxygène ^{16}O , par leur isotope ^{18}O [28], en substituant le strontium par du baryum [65] ou une petite portion du strontium par du calcium [27]. Décrire l'ordre ferroélectrique dans ces cinq cas prendrait une partie conséquente de ce chapitre et n'apporterait pas nécessairement à la mise en contexte de cette thèse. Nous allons donc focaliser notre attention sur un seul cas, celui de la substitution du strontium par du calcium pour deux raisons en particulier, la principale étant que cela sera utile pour les sections suivantes, la seconde étant que ce type de substitution a été récemment étudié dans notre groupe.

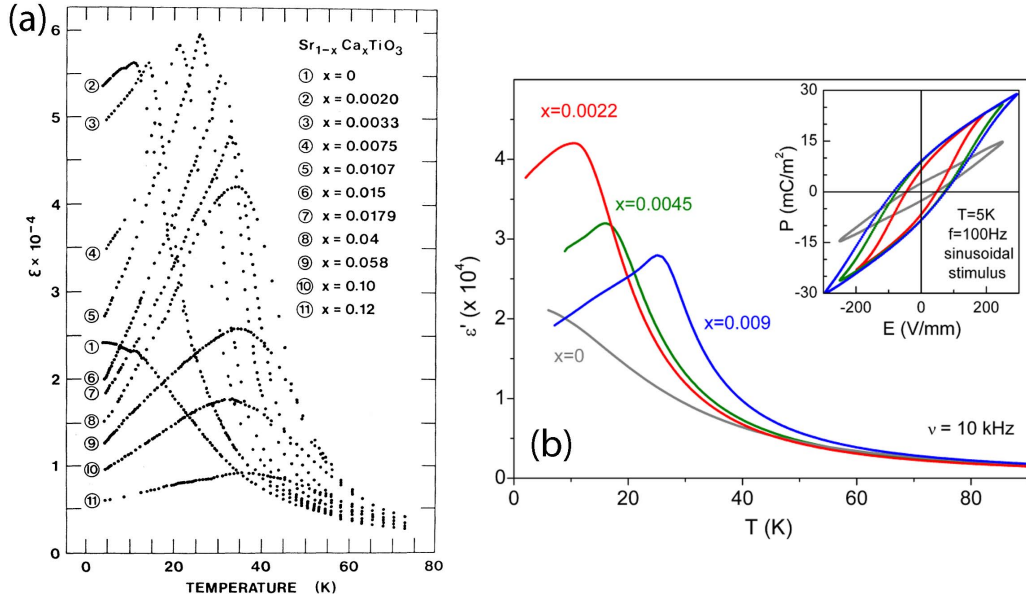


FIGURE 1.14 – **Panneau a** : Dépendance en température de la constante diélectrique pour des échantillons isolants de titanate de strontium avec différentes concentrations de calcium. Une faible adjonction de calcium (0.2%) renforce la ferroélectricité, manifestée par un pic à la température de Curie dans la constante diélectrique. La température de Curie augmente avec l'adjonction de calcium, cependant celui-ci devient de moins en moins prononcé. Vers une concentration de 2% le pic n'est plus bien défini [27]. **Panneau b** : Même mesure sur des échantillons faiblement dopés en calcium (0.2 à 0.9 %), l'insert montre une boucle d'hystérésis dans la polarisation de ces mêmes échantillons, preuve de l'existence d'une aimantation rémanente à champ électrique nul et donc de la ferroélectricité [21].

Dans le cas de substitution par du baryum, il paraît assez intuitif que le système se rapproche de la ferroélectricité, BaTiO_3 étant lui même un ferroélectrique [66]. CaTiO_3 , quant à lui, n'est pas ferroélectrique, il possède néanmoins une permittivité diélectrique relativement élevée saturant à $350\epsilon_0$ à basse température [67]. Malgré tout, lorsque qu'on remplace plus de 0.2% des atomes de strontium de SrTiO_3 par du calcium, celui-ci devient ferroélectrique [27]. Plus on augmente la fraction de Ca, plus la température de Curie augmente [27, 68–71]. La transition ferroélectrique est marquée par l'observation d'un pic dans la dépendance de la permittivité diélectrique [27] (figure 1.14) coïncidant avec l'apparition d'hystérésis dans la polarisation [insert de la figure 1.14(b)], signe qu'une polarisation rémanente existe à champ électrique nul [21]. Ce pic bien que ce déplaçant vers des températures plus élevées à mesure que l'on augmente le dopage en calcium devient également de moins en moins prononcé [27] [figure 1.14(a)], et la ferroélectricité finie par disparaître aux alentours de 2% de Ca [21].

Il y a deux possibilités quant à l'explication de la ferroélectricité dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ [71]. La première invoque le fait que les atomes de calcium fixent les fluctuations quantiques du réseau et permettent ainsi de stabiliser l'ordre ferroélectrique. La seconde fait intervenir le déplacement des atomes de calcium par rapport au centre de la maille cubique, ceci brise la symétrie d'inversion et crée localement un dipôle électrique, une visualisation de ce déplacement est montrée figure 1.15. L'interaction dipôle-dipôle entre sites de Ca forme alors des amas polarisés dont la taille grandit à mesure que la tempéra-

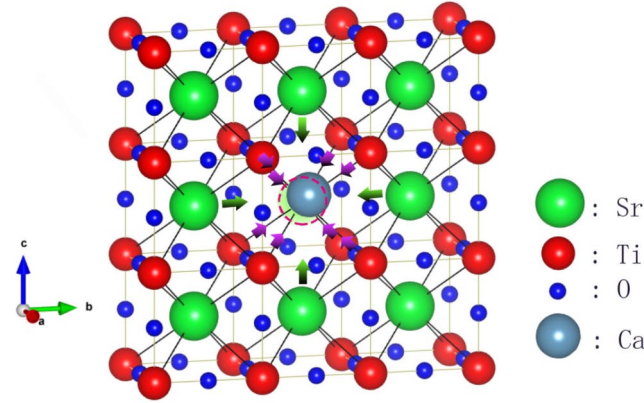


FIGURE 1.15 – Explication de l'apparition de la ferroélectricité par le déplacement d'un atome de calcium, créant ainsi localement un dipôle électrique et donc une polarisation.

ture diminue et qui finissent par percoler à T_{Curie} . La seconde hypothèse semble être la plus probable [21, 72]. Un modèle d'Ising XY donne une bonne estimation du dopage critique en calcium pour l'émergence de la ferroélectricité et donne une explication à l'augmentation de T_{Curie} avec la fraction de Ca [27, 72].

1.4.5 Phase supraconductrice

Nous arrivons maintenant à la phase qui sera au cœur de cette première partie de ma thèse : la phase supraconductrice. Celle-ci a été assez largement documentée depuis les années soixante et la découverte de l'existence d'un dôme supraconducteur dans ce matériau [16]. Il s'étend sur quatre ordres de grandeur pour des concentrations de porteurs variant de $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à $3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et présente à dopage optimal une $T_{c,max}$ de 450 mK [14, 16, 33, 35, 73]. Ce dôme est présenté figure 1.16 où l'ensemble des T_c résistives, mesurées par Lin *et al.* est tracé [74]. La supraconductivité meurt brutalement au-delà du dopage optimal.

Sous n_{c1} , là où une seule bande est peuplée, la supraconductivité est présente avec une densité de porteurs extrêmement réduite, faisant de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ le supraconducteur le plus dilué avec un porteur pour 10^4 mailles élémentaires [35]. Dans cette limite, la température de Fermi est inférieure à la température de Debye, $T_F < T_D$ [35] ce qui se pose comme une limite difficile à surmonter pour le modèle BCS conventionnel médié par une interaction électron-phonon [75, 76]. Dans l'image simple que l'on a décrite figure 0.2 $T_F < T_D$ revient à dire que les ions du réseau auront retrouvé leur position initiale avant d'avoir attiré à eux le second électron.

Pour $n_H < n_{c1}$, le rapport de la température critique sur la température de Fermi, T_c/T_F , est également élevé [33], comparable à ce qu'on peut retrouver dans les cuprates. Lorsque la densité de porteurs surpasse n_{c1} , une seconde surface de Fermi émerge et T_F croît rapidement, rattrapant la température de Debye et abaissant en parallèle le ratio T_c/T_F [33].

Au-dessus de n_{c1} , puis de n_{c2} , nous avons un métal avec deux puis trois surfaces de Fermi concentriques, la question est donc la suivante : est-ce que toutes les bandes participent à la supraconductivité ? A $n_H > n_{c2}$, Binning *et al.* ont observé deux gaps supraconducteurs par mesure d'effet tunnel [15] dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ [figure 1.17(a)] et ont montré qu'ils vérifient la prédiction BCS pour un supraconducteur s-wave : $\Delta = 1.76k_B T_c$.

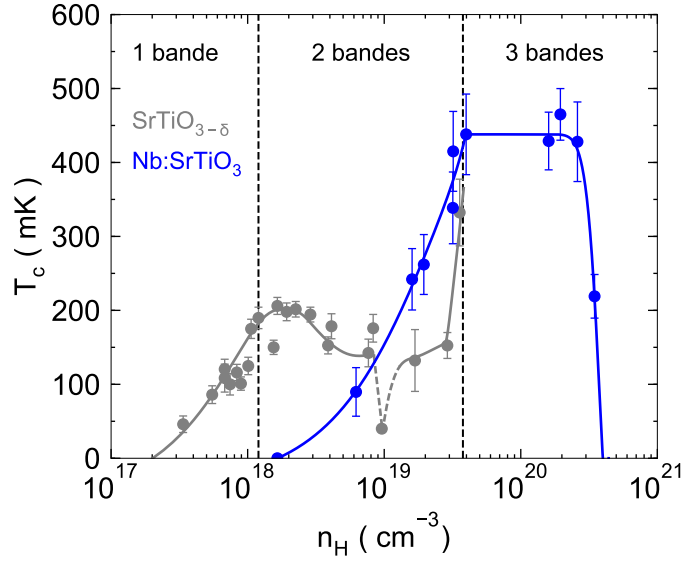


FIGURE 1.16 – Dôme supraconducteur déterminé par la transition résistive pour le titanate de strontium dopé par réduction des oxygènes (gris) ou substitution du titane par du strontium (bleu). Les lignes pleines grises et bleues sont des "guides pour les yeux". La température critique maximale est d'environ 450 mK. Notons que la supraconductivité existe pour une densité de porteurs s'étalant sur quatre ordres de grandeur (il est en fait probable que la supraconductivité s'étende plus loin vers les bas dopages débutant dès que la métallicité apparaît). Les dopages critiques à partir desquels la seconde et la troisième bande sont peuplées sont indiqués par les lignes verticales noires. Données non publiées [74].

Figure 1.17(b) est tracée, à différentes températures, la dépendance en champ magnétique de la conductivité thermique mesurée par Lin *et al.* pour $n_H = 2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} > n_{c2}$ [39]. κ/T présente un épaulement à $H^* < H_{c2}$ indiquant l'existence d'un deuxième gap de plus faible énergie, notons que H^* augmente quand la température diminue ce qui est cohérent avec le comportement en température d'un gap supraconducteur. La dépendance en champ magnétique du terme résiduel κ_0 est également typique d'un supraconducteur multibande [insert de la figure 1.17(b)]. Ajouté à cela, les auteurs n'observent pas de terme linéaire dans κ à température nulle [insert de la figure 1.17(b)] excluant l'existence de nœuds dans le gap supraconducteur et donc en accord avec un gap s-wave [39].

Les mesures de Binning *et al.* et Lin *et al.* laissent donc supposer qu'au moins deux bandes contribuent à la supraconductivité, il est possible qu'une troisième condense aussi sous T_c et que deux des trois gaps aient la même énergie, il est aussi envisageable que l'amplitude de ce troisième gap soit inférieure à la résolution expérimentale [39], ou tout simplement que seules deux bandes condensent. Notons toutefois que ce double gap n'a pas été observé dans deux études assez récentes : l'une par effet tunnel dans l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ [77] et l'autre consistant en des mesures de conductivité optique dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ [78]. Cependant cette dernière sonde n'est pas idéale pour résoudre plusieurs gaps (voir par exemple MgB_2) ; elle confirme néanmoins l'observation $\Delta \simeq 1.76k_B T_c$ [78]. Récemment, une interprétation théorique des données de Binning émet l'hypothèse d'un effet de supraconductivité de surface perturbant la mesure [79].

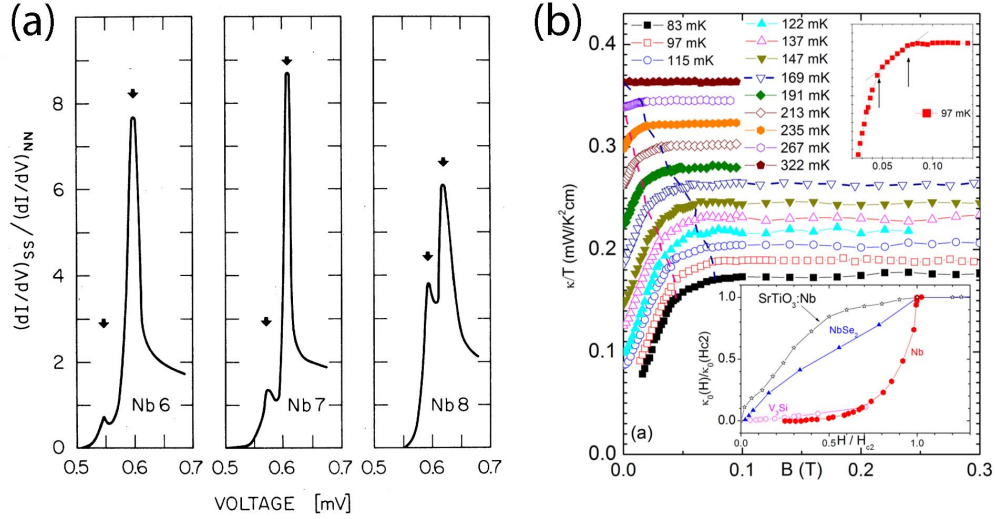


FIGURE 1.17 – **Panneau a** : preuve de l'existence d'au moins deux gaps supraconducteurs vue par effet tunnel pour trois échantillons dopés au niobium. Une tension est appliquée entre une électrode supraconductrice et SrTiO_3 , tant que la tension appliquée est inférieure à l'énergie du gap, le courant mesuré est nul. Les deux gaps se manifestent donc par un pic dans $\partial I / \partial V$ pour une tension correspondant à l'énergie du gap, et deux gaps sont visibles dans le spectre [15]. **Panneau b** : dépendance en champ de la conductivité thermique à différentes températures. Lorsque le champ appliqué augmente, on atteint la valeur de la conductivité dans l'état normal. La présence d'un épaulement (voir zoom dans l'insert supérieur) dont le champ caractéristique varie avec la température indique la présence d'un second gap supraconducteur [39]. L'insert inférieur montre la dépendance en champ du terme résiduel κ_0 , celle-ci est typique d'un supraconducteur multigap et elle tend vers 0 à champ nul, ceci implique que le gap est s-wave.

Pour confirmer que SrTiO_3 est effectivement un supraconducteur s-wave Lin *et al.* ont mesuré des échantillons irradiés dopés en niobium. L'irradiation induit des défauts ponctuels au sein de l'échantillon augmentant ainsi le taux de diffusion et moyennant par la même occasion le gap supraconducteur. Dans le cas d'un supraconducteur d-wave, le gap change de signe aux diagonales de la zone de Brillouin (voir section 0.5), l'introduction de défauts le réduit donc rapidement la T_c . Dans le cas d'un supraconducteur s-wave, le moyennage du gap ne réduit pas son amplitude puisque celui-ci garde, sauf accident, le même signe. L'introduction de défauts non magnétiques n'aura donc pas d'effet sur la T_c à moins bien sûr de pousser le vice un peu trop loin et de tellement augmenter le taux de diffusion que le matériau devienne isolant. Dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$, à un dopage donné, l'introduction de défauts n'a pas d'influence sur la T_c (à l'instar de MgB_2) [80]. On peut s'en convaincre figure 1.18 comparant le cas de supraconducteurs dont le gap change de signe à $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$: loin dans la limite sale ($\xi_0/\ell \sim 5.9 \sim 8.8$), la température critique du titanate de strontium reste inchangée [80]. Dans cette étude, la valeur extraite de la longueur de cohérence ξ_0 dans la limite propre est proche de celle prédite par la théorie BCS.

Le titanate de strontium semble donc être un supraconducteur s-wave répondant à la théorie BCS (au moins à fort dopage). Il présente néanmoins une particularité, le long du diagramme de phase, la température critique mesurée par résistive est toujours

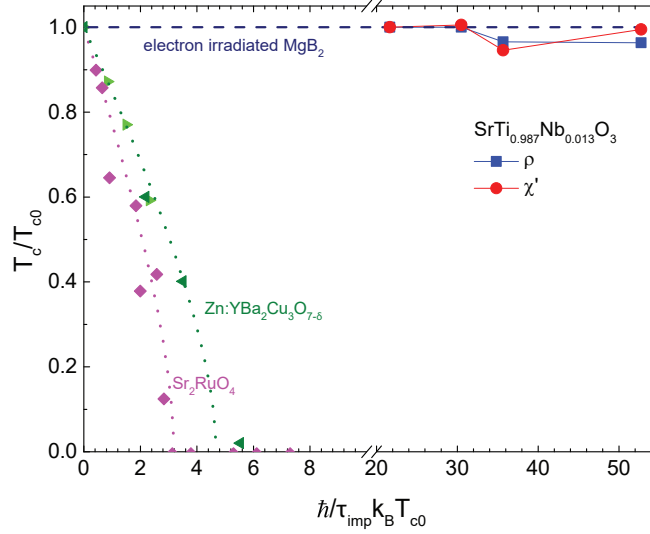


FIGURE 1.18 – Température critique mesurée par résistivité (carrés bleus) et susceptibilité AC (disques rouges) divisée par la température critique dans la limite propre en fonction du désordre ($\hbar/\tau_{imp}k_B T_{c0} \propto \xi/\ell$ où ℓ est le libre parcours moyen et ξ la longueur de cohérence) pour un échantillon irradié de titanate de strontium avec 1.3% de niobium. Le ratio T_c/T_0 est invariant avec le désordre indiquant que le gap est isotropique (donc s-wave). A titre de comparaison, est tracé le cas de deux célèbres supraconducteurs d-wave : le cuprate YBCO avec des impuretés de Zinc (triangles verts) et ruthénate de strontium (diamants roses) dont la température critique chute rapidement avec l’adjonction d’impuretés non magnétiques.

supérieure à celle mesurée par une sonde 'bulk' telle que la conductivité thermique, la chaleur spécifique ou la susceptibilité magnétique [39]. L’hypothèse d’inhomogénéités en dopage est à écarter puisque les oscillations quantiques montrent uniquement une fréquence par bande. Il est possible que les murs de domaines, qui, comme nous l’avons montré section 1.4.3 ont une conductivité plus grande que le cœur de l’échantillon [59, 60] et sont de taille macroscopique [81], aient une T_c plus élevée et créent un réseau de filaments supraconducteur 2D qui court-circuite le canal résistif au dessus de $T_{c,bulk}$ [39]. Cette hypothèse n’a cependant toujours pas été vérifiée.

1.4.6 Coexistence entre phases

Lors des trois sous-sections précédentes, nous avons décrit trois transitions : l’une structurale vers 100 K, l’une ferroélectrique vers 40 K et l’une supraconductrice sous 450 mK. La question d’une interconnexion entre ces phases se pose donc naturellement.

Compétition entre la phase AFD et la ferroélectricité

La phase antiferrodistortive et la phase ferroélectrique consistent toutes deux en des déplacements des atomes au sein de la maille élémentaire. L’une provient de la rotation des octaèdres d’oxygènes, l’autre du déplacement des atomes de strontium ou de titane (ou de leur substitue) brisant la symétrie d’inversion. Dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ Lima *et al.* ont montré que la relation entre les deux n’était pas compétitive. En effet, sous l’adjonction de calcium, les deux instabilités sont renforcées voyant augmenter leur température de transition [22]. La rotation des octaèdres passe de plus de 1.4° à 3.2°

[22] en accord avec les calculs DFT de Aschauer et Spaldin prédisant qu'une large rotation des octaèdres permettrait une stabilisation de la phase ferroélectrique [82].

Coexistence entre ferro-électricité et supraconductivité

Lorsque dopé en calcium puis réduit, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ présente une caractéristique étonnante qu'il partage avec d'autres matériaux tels que LiOsO_3 [83, 84] ou $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ [85] : c'est un métal ferroélectrique [21]. Pour être plus juste, c'est un métal qui présente des anomalies dans certaines de ses propriétés mesurées similaires à ce qui est observé pour la ferroélectricité, il est en fait impossible d'observer une polarisation dans ces matériaux à cause des porteurs mobiles qui écrantent celle-ci. Comment se convaincre alors que $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ est ferroélectrique est métallique ?

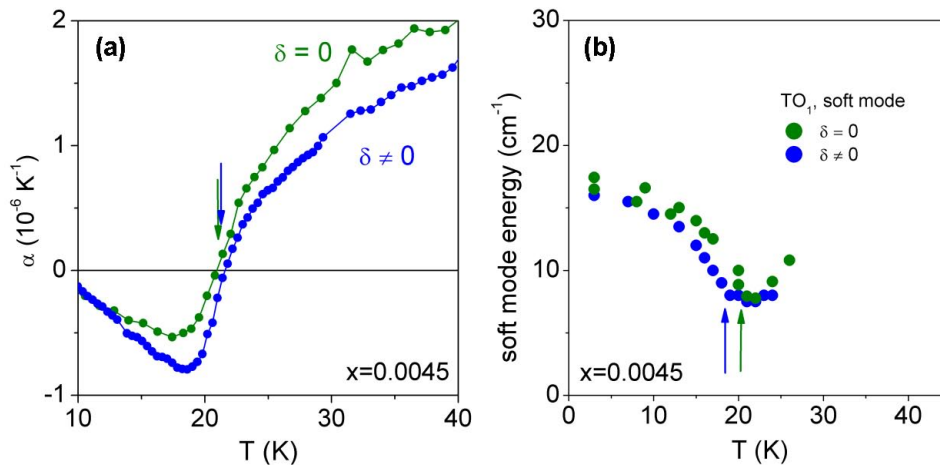


FIGURE 1.19 – **Panneau a** : Coefficient d'expansion thermique dans un échantillon de titanate de strontium non dopé (vert) et réduit présentant une transition supraconductrice (bleu), les deux échantillons présentent un coefficient s'annulant à la même température, identifiée comme la température de Curie dans l'échantillon isolant. **Panneau b** : énergie du mode de phonon mou dans ces mêmes deux échantillons, ici aussi la même signature est observée dans les deux cas à la température correspondant à la température de Curie. Les deux échantillons possèdent 0.2% de calcium. Figures adaptées de [21].

Concernant la métallicité, la réponse est simple, l'observation d'une résistivité finie et d'oscillations quantiques nous assure que nous sommes bien en présence d'un métal. Pour la ferroélectricité, l'exercice se complexifie. L'argument le plus convainquant est d'obtenir les mêmes signatures dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, c'est-à-dire à dopage nul, là où des boucles d'hystérésis dans la polarisation peuvent être observées, et dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$. Rischau *et al.* [21] observent ainsi cette transition ferroélectrique via plusieurs sondes. A densité de porteurs nulle, ils mesurent la permittivité diélectrique qui leur donne la température de Curie T_C puis vérifient obtenir des boucles d'hystérésis dans la polarisation (figure 1.14). Ils effectuent ensuite deux autres mesures, cette fois-ci indirectes : une mesure d'expansion thermique et une mesure de spectroscopie Raman. L'expansion thermique change de signe lorsque T devient inférieur à T_C [en vert figure 1.19(a)] et ils observent l'apparition d'un mode optique transverse à T_C [en vert figure 1.19(b)]. En répétant ces deux mesures sur un échantillon réduit, de dopage faible (mais vérifié être métallique), ils observent à environ la même température cri-

tique la même signature suggérant ainsi que la transition ferroélectrique persiste dans l'état métallique. La résistivité mesurée dans cet échantillon montre également une anomalie à T_C [figure 1.20(a)].

Comparé à LiOsO_3 et $\text{BaTiO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ possède un tour de plus dans son sac. A basse température, une fois la transition semblable à la transition ferroélectrique passée, la transition supraconductrice a lieu, faisant de ce matériau le premier et unique supraconducteur ferroélectrique [21]. En mesurant la résistivité de plusieurs échantillons dopés, Rischau *et al.* reconstruisent un diagramme de phase similaire à ce qu'on peut trouver dans les organiques ou les pnictures à ceci près que la phase antiferromagnétique est remplacée par une phase ferroélectrique [figure 1.20(b) et (c)].

La température de Curie décroît ainsi avec le dopage est meurt lorsque la densité de porteurs atteint $0.1e^-/\text{dipôle}$ à un dopage critique n_{Ca} [figure 1.20(b)]. Autour de ce point critique quantique, la température critique pour la supraconductivité est accrue d'un facteur environ 2. Une telle augmentation a également été observée dans des échantillons dont les oxygènes 16 ont été remplacés par des oxygènes 18 puis réduits, là T_c augmente alors d'un facteur 1.5 [86] confirmant que la ferroélectricité favorise l'ordre supraconducteur.

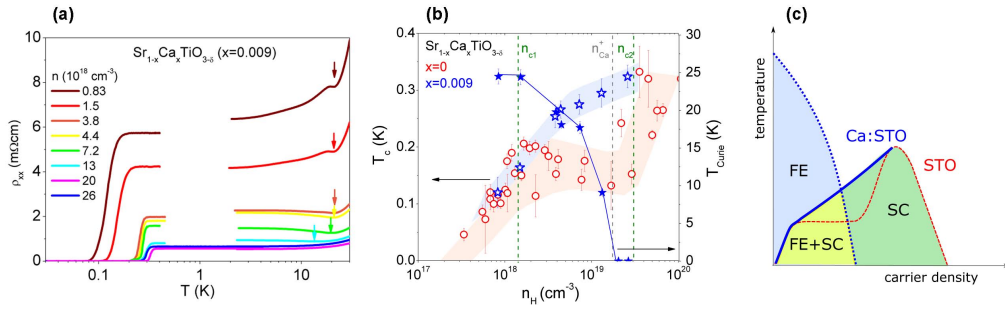


FIGURE 1.20 – **Panneau a** : Anomalie (flèches) dans la résistivité du titanate de strontium pour des échantillons réduits contenant 0.2% de calcium. L'anomalie correspond à l'entrée dans la phase ferroélectrique, la chute de la résistivité marque la phase supraconductrice. Dans ces échantillons coexistent donc ferroélectricité et supraconductivité. **Panneau b** : Température critique d'échantillons de titanate de strontium réduits sans (disques vides rouges) et avec 0.2% de calcium (étoiles vides bleues). La température de Curie (étoiles pleines bleues) déduite de l'anomalie dans la résistivité est également tracée. n_{Ca}^+ indique le dopage critique où la ferroélectricité disparaît pour les échantillons avec 0.2% de calcium. **Panneau c** : Diagramme de phase schématique du titanate de strontium avec (trait plein bleu) ou sans (ligne pointillée rouge) substitution de calciums. Dans les échantillons contenant du calcium coexistent supraconductivité et ferroélectricité. La présence de ferroélectricité augmente la température critique. Figure adaptée de [21]

1.5 D'où vient la supraconductivité dans STO ?

Nous avons évoqué section 1.4.5 qu'à cause de l'inversion entre température de Fermi et température de Debye [35], la théorie BCS classique justifiant l'appariement électron-électron par le couplage avec les phonons était difficilement envisageable [75, 76].

Plusieurs théories ont donc vu le jour pour expliquer l'origine de la supraconductivité dans le titanate de strontium, la première remontant à 1969 par J. Appel et invoquant une interaction attractive électron-électron par l'échange intravallée de phonons optiques mous provenant de la transition structurale antiferrodistorsive [61]. Cependant, section 1.4.3, nous avons remarqué que suivant le type de dopant utilisé, T_{AFD} était soit supprimé soit augmenté lorsque la densité de porteurs augmente [37]. Or, la température critique de la supraconductivité dépend peu du type de dopant utilisé remettant sérieusement en cause cette théorie.

Quelques années plus tard, Y. Takada propose un scénario où un plasmon ou un phonon optique polaire est échangé virtuellement entre deux électrons et permet une interaction attractive même dans la limite $T_F < T_D$ [75]. Cette théorie se base en partie sur le fait que, grâce à la large valeur de ϵ dans SrTiO_3 , la répulsion coulombienne est fortement écrantée. J. Ruhman et P. Lee basent aussi leur théorie sur un couplage par échange de plasmon de faible énergie suffisamment attractif si l'écrantage coulombien est important [76].

Plus récemment, L. P. Gor'kov a proposé un couplage via plusieurs phonons optiques longitudinaux d'énergies supérieures à l'énergie de Fermi. L'argumentation repose sur les porteurs dont l'énergie est inférieure à la limite de mobilité (c'est à dire les porteurs localisés par les impuretés) qui augmentent le coefficient diélectrique du matériau, rendant ces modes optiques accessibles [87].

Enfin, J. M. Edge *et al.* ont postulé que la substitution de ^{16}O par ^{18}O augmenterait la température critique et décalerait le dopage optimal vers les plus faibles dopages [88]. Ces prédictions, basées sur un modèle de criticalité quantique où les fluctuations ferroélectriques sont responsables du dôme supraconducteur [89] ont été expérimentalement vérifiées par Stucky *et al.* qui observent une augmentation de la température critique d'environ 50% pour des échantillons de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ enrichis en ^{18}O [86]. Cette interprétation liée à la ferroélectricité est également qualitativement en accord avec ce qui est observé par Rischau *et al.*, dans le cadre de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$, où la T_c maximale observée semble épinglée par n_{Ca}^* , la densité de porteurs critique à une concentration de Ca donnée où la phase ferroélectrique meurt [21]. Ce résultat reste à confirmer avec d'autres études systématiques sur une concentration en Ca différente pour s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un hasard.

1.6 Résumé du chapitre

Résumons ce que nous avons vu lors de ce premier chapitre. SrTiO_3 fait partie de la famille des pérovskites. Sous forme stœchiométrique il est isolant avec un large gap, mais devient rapidement métallique pour des densités de porteurs très faibles grâce à une permittivité diélectrique élevée. Vers 100 K une transition antiferrodistortive entraîne la rotation des octaèdres d'oxygènes rendant la maille tétragonale. A basse température, survivant sur quatre ordres de grandeurs de densité de porteurs existe une phase supraconductrice dont la T_c atteint 450 mK à dopage optimal. Le système est proche d'une instabilité ferroélectrique qui peut être favorisée, entres autres, par l'adjonction d'une faible quantité de calcium à la place du strontium. Cette ferroélectricité coexiste avec la phase supraconductrice à certains dopages et augmente sa température critique. Plusieurs théories ont été mises au point quand à la nature de l'appariement. Celles-ci se basent sur l'échange d'un boson (plasmon, phonon optique longitudinal) ou sur des fluctuations quantiques ferroélectriques.

Il convient maintenant d'insister sur deux points qui seront importants pour la suite

de cette thèse. Tout d'abord la Fermiologie du titanate de strontium est simple est bien comprise, trois bandes de valence centrées au point Γ sont successivement remplies à mesure que l'on augmente le dopage; elles donnent trois surfaces de Fermi peu anisotropiques et concentriques. Les mesures d'oscillations quantiques et le coefficient de Hall vérifient $n_{SDH} \simeq n_H$, et la masse effective est connue. Le préfacteur A du terme quadratique de la résistivité $\rho = \rho_0 + AT^2$ permet également de donner une estimation de la densité de porteurs. Ensuite malgré la nécessité de recourir à des scénarios plus ou moins baroques pour expliquer la supraconductivité, SrTiO_3 reste un supraconducteur qui répond à la théorie BCS (ratio Δ/T_c , gap s-wave, longueur de cohérence).

Ainsi, parce qu'il est très bien caractérisé tant dans l'état normal que dans la phase supraconductrice, parce que le nombre de porteurs est facilement contrôlable et la surface de Fermi simple, SrTiO_3 s'impose comme la drosophile des dômes supraconducteurs. Et c'est en partie en tant que telle que nous allons nous en servir (sans avoir à ce soucier de la dimension morale pouvant contrarier nos amis biologistes).

Chapitre 2

Objectifs et contexte

Dans le cadre du premier volet de cette thèse sur le titanate de strontium, nous nous intéresserons à la densité superfluide. L'un des objectifs est d'évaluer ce qu'il advient de celle-ci à la fin du dôme supraconducteur, lorsque la température critique chute brutalement. Avant de rentrer dans le vif du sujet, consacrons quelques minutes à la densité superfluide.

Dans ce chapitre, nous commencerons par la définir, puis nous nous intéresserons aux travaux de Ferrell, Glover, Thinkham et Homes prédisant l'évolution de la densité superfluide avec le désordre. Nous listerons ensuite les différentes sondes permettant de la mesurer. Finalement, nous regarderons quelques cas de mesures de densité superfluide en fonction du dopage dans divers supraconducteurs.

2.1 Qu'est ce que la densité superfluide ?

La densité superfluide correspond à la densité de porteurs condensant en paires de Cooper, *i.e.* la proportion de la densité de porteurs participant à la supraconductivité.

2.1.1 Approche naïve

Considérons un supraconducteur quelconque. Les porteurs commencent à condenser en paires de Cooper lorsque la température devient inférieure à T_c . Etant donné que cet état supraconducteur minimise l'énergie, on s'attend à ce que, à température nulle, tous les porteurs condensent en paires de Cooper soit : $n_s = n$.

Dans la section suivante, nous verrons que les processus de diffusion diminuent n_s . On peut néanmoins vérifier l'hypothèse précédente dans quelques supraconducteurs assez loin dans la limite propre. La densité superfluide peut être évaluée à partir de la longueur de pénétration λ , et de la masse effective m^* . Les équations de London nous donnent en effet (voir section 2.2.1) :

$$\lambda^{-2} = \frac{\mu_0 n_s e^2}{m^*} \quad (2.1.1)$$

Prenons d'abord le niobium, sa masse effective, mesurée par oscillations quantiques, varie de 1.5 à 4 suivant les bandes avec une valeur moyenne autour de 2[90]. La longueur de pénétration a été évaluée à $\lambda = 31.5$ nm [91]. En utilisant l'équation 2.1.1 on trouve $n_s \simeq 5.2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ à comparer à $n_H = 6.2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. On peut répéter la même analyse pour d'autres supraconducteurs conventionnels, les valeurs trouvées pour MgB₂ et NbSe₂ est répertoriée dans le tableau 2.1.

On peut également regarder le cas de supraconducteurs non conventionnels. Pour LSCO proche du dopage optimal, Bozovic *et al.* relève, pour un échantillon avec un nombre de trou par atome de cuivre $p = 0.205$ (on compte à partir du demi-remplissage), une longueur de pénétration $\lambda \simeq 200$ nm [92]. La masse effective peut être déduite des mesures de chaleur spécifiques qui donne pour ce dopage $\gamma \simeq 13.5$ J.mol⁻¹.K⁻² soit $m^* \simeq 9.5$ [93]. En appliquant l'équation 2.1.1 on obtient $n_s = 6.7 \cdot 10^{21}$ cm⁻³. A ce dopage on a dépassé la singularité de van Hove et donc la densité de porteurs est donnée par $n = 1 - x$ [94] ce qui nous donne en prenant $V = 95.3$ Å³ comme volume de la maille élémentaire, $n = 8.34 \cdot 10^{21}$ cm⁻³. Ce qui est en bon accord avec le nombre de Hall à $p = 0.21$: $n_H = 7.81 \cdot 10^{21}$ cm⁻³ [94]. On retrouve bien $n_s \simeq n$. La même analyse pour deux autres cuprates est répertoriée dans le tableau 2.1.

L'ensemble des n_s que nous avons calculés est tracé en fonction du nombre de Hall figure 2.1. On voit alors que la densité superfluide suit de manière raisonnable la densité de porteurs dans l'état normal ($n_s = n_H$ est représenté par la droite noire)

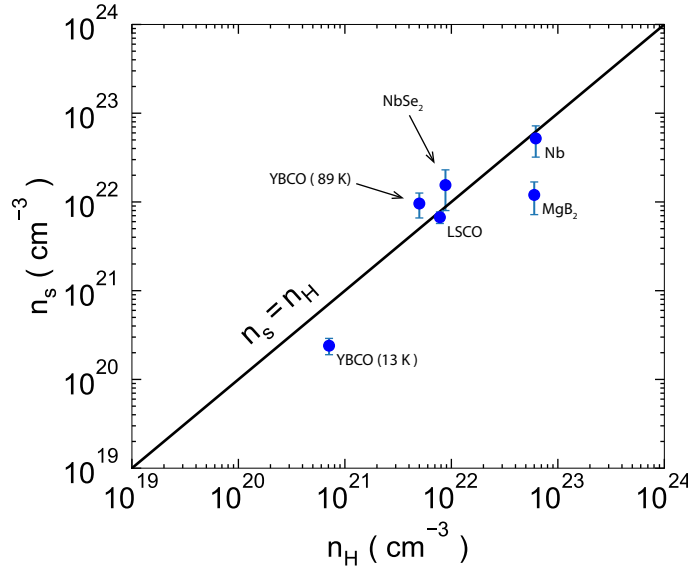


FIGURE 2.1 – Densité superfluide en fonction de la densité de porteurs pour cinq échantillons appartenant à différentes familles de supraconducteurs. La densité superfluide suit la densité de porteurs dans l'état normal.

Système	T_c (K)	λ (nm)	m^* (m_e)	n_s (10^{20} cm ⁻³)	n_H (10^{20} cm ⁻³)
Nb	9.3	31.5[91]	1.5-4[90]	520	620[95]
MgB ₂	39	34.5[96]	0.5[97]	120	600[98]
NbSe ₂	7.1	135[99]	5-16[100]	155	88 [101]
LSCO	40[92]	200[92]	9.5[93]	67.2	78[94]
YBCO	89	103[102]	3.6[103]	96	50[104]
YBCO	13[105]	400[105]	1.34[106]	2.4	7 [107]

Table 2.1 – Température critique, longueur de pénétration, masse effective, densité superfluide et densité de porteurs dans l'état normal pour cinq échantillons dans la limite propre.

2.1.2 Règle de somme et loi de Homes

Si on ajoute maintenant l'effet de processus de diffusion, alors la conductivité dépend de la fréquence, sa partie réelle se comporte comme une lorentzienne de largeur τ^{-1} où τ est le temps de vol moyen d'un porteur [figure 2.2(a)] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + i\omega\tau} \quad \text{et} \quad \text{Re}(\sigma(\omega)) = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.1.2)$$

avec $\sigma_0 = ne^2\tau/m^*$.

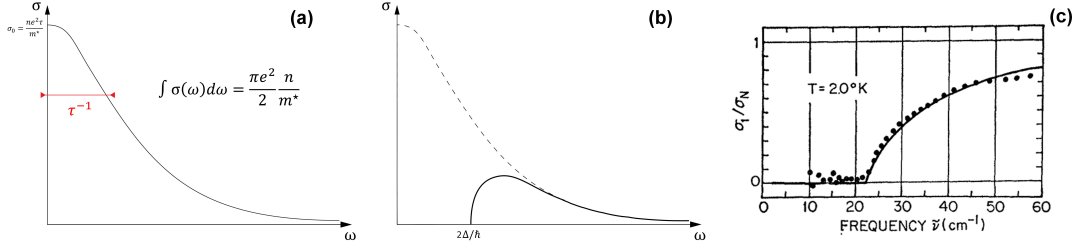


FIGURE 2.2 – **Panneau a** : dépendance en fréquence typique de la partie réelle de la conductivité optique. A fréquence nulle, la valeur est donnée par la conductivité DC $\sigma_0 = ne^2\tau/m^*$, la valeur de σ suit ensuite une lorentzienne de largeur caractéristique $1/\tau$. **Panneau b** : même quantité, mais dans la phase supraconductrice, la partie réelle de la conductivité optique peut être vue comme la distribution en fréquence des états, les états d'énergie caractéristique $\hbar\omega$ inférieure à deux fois le gap supraconducteur (puisque deux électrons sont impliqués) condensent en paires de Cooper, donc à fréquence nulle. Les autres états restent dans l'état normal. La conductivité optique dans la phase supraconductrice est ainsi représentée par la ligne pleine. **Panneau c** : Mesure de conductivité optique dans l'aluminium. Est tracé, en fonction de la fréquence, le rapport de la conductivité optique dans la phase supraconductrice σ_1 sur la conductivité optique dans la phase normale σ_N [108].

En intégrant la partie réelle de cette conductivité on retrouve la première étape de la règle de somme de Ferrell Glover et Tinkham (FGT) [109, 110] :

$$n = \frac{2m^*}{\pi e^2} \int d\omega \text{Re}(\sigma(\omega)) \quad (2.1.3)$$

La densité de porteurs dans l'état normal est donc proportionnelle à l'intégrale de la partie réelle de la conductivité multipliée par la masse effective.

Si l'on ajoute maintenant un gap supraconducteur Δ , tous les états d'énergies $\hbar\omega$ supérieures à deux fois le gap ne vont pas être affectés par celui-ci. Les états tels que $\hbar\omega < \Delta$ vont quant à eux condenser et se retrouver à fréquence nulle. On obtient donc une dépendance en fréquence de la conductivité présentée figure 2.2(b). Palmer et Tinkham [108] ont vérifié ce comportement en mesurant la conductivité optique dans l'état normal et supraconducteur de films minces de plomb. Ils trouvent qu'effectivement, pour des fréquences correspondant à des énergies inférieures au double du gap supraconducteur la conductivité est nulle. A partir de $\hbar\omega \sim \Delta$, le ratio $\text{Re}[\sigma(\omega, T < T_c)]/\text{Re}[\sigma(\omega, T > T_c)]$ croît et tend vers l'unité à haute fréquence en accord avec le scénario que nous venons de décrire.

La densité superfluide est donc donnée par la différence entre l'intégrale de la conductivité sur les fréquences au-dessus de T_c et en dessous de T_c , c'est la règle de somme de Ferrell Glover et Tinkham [109, 110] :

$$n_s(T) = \frac{2m^*}{\pi e^2} \left(\int d\omega \text{Re}[\sigma(\omega, T > T_c)] - \int d\omega \text{Re}[\sigma(\omega, T)] \right) \quad (2.1.4)$$

Ainsi la densité superfluide à température nulle est toujours inférieure à la densité de porteurs dans l'état normal. Cependant, étant donné que la conductivité décroît rapidement à haute fréquence, pour des matériaux où le gap, Δ , est bien plus grand que l'énergie caractéristique associée au taux de diffusion $\hbar\tau^{-1}$, cet écart devrait être négligeable [figure 2.3(a)]. Si on se trouve, au contraire, dans la limite sale, la densité superfluide sera grandement réduite par rapport à la densité de porteurs dans l'état normal [figure 2.3(b)].

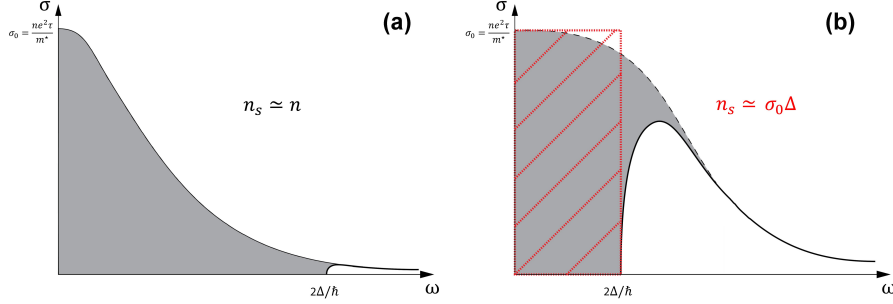


FIGURE 2.3 – Explication du modèle de Homes : dans la limite propre (panneau a) le gap supraconducteur Δ est grand devant l'inverse du temps de diffusion $1/\tau$. L'intégrale de fréquence nulle à 2Δ (aire grise) nous donne la densité de porteurs qui condensent en paires de Cooper, on a donc $n_s \sim n$. Dans la limite sale le gap est petit devant l'inverse du temps de diffusion, une partie des porteurs ne participe pas à la supraconductivité. L'aire grise peut être approximée par un rectangle de largeur Δ et de hauteur σ_0 d'où $n_s/m^* \propto T_c \sigma_0$

Homes *et. al.* ont poussé une étape plus loin l'analyse faite par Ferrel Glover et Tinkham en remarquant que dans la limite sale, c'est-à-dire pour des valeurs de Δ bien inférieures à $\hbar/\tau$, la différence entre les deux intégrales de l'équation 2.1.4 peut être approximé par un rectangle de largeur $\Delta/\hbar$ et de hauteur $\sigma_0 = ne^2\tau/m^*$ [111], présenté en rouge figure 2.3(b). Ceci nous donne ainsi une estimation de la rigidité superfluide n_s/m^* :

$$n_s/m^* \propto \sigma_0 \Delta \Leftrightarrow n_s/m^* \propto \sigma_0 T_c \quad (2.1.5)$$

On peut en fait trouver une expression analytique pour n_s , l'intégrale de la lorentzienne pour des pulsations allant de 0 à 2Δ nous donnant une arctangente :

$$n_s \simeq \frac{2m^*}{\pi e^2} \sigma_0 \tau^{-1} \arctan\left(\frac{2\pi\tau\Delta}{\hbar}\right) \Leftrightarrow n_s \simeq \frac{2m^*}{\pi e^2} \frac{ne^2\tau}{m^*} \tau^{-1} \arctan\left(\frac{2\pi\tau\Delta}{\hbar}\right) \quad (2.1.6)$$

Il s'agit bien entendu d'une approximation puisque la rupture n'est pas nette à 2Δ (voir figure 2.2). On obtient ainsi la proportion de porteurs participant à la supraconductivité :

$$\frac{n_s}{n} \simeq \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{2\pi\tau\Delta}{\hbar}\right) \quad (2.1.7)$$

Vérifions la cohérence de l'équation 2.1.7. D'abord, on peut noter que, loin dans la limite propre $\Delta \gg \hbar\tau^{-1}$, $\arctan$ tend vers $\pi/2$ et donc l'équation 2.1.7 tend bien vers l'unité. Loin dans la limite sale $\Delta \ll \hbar\tau^{-1}$, on retrouve la loi d'Homes : $n_s/n \propto \tau\Delta$ ce qui équivaut, en divisant par la masse effective à droite et à gauche, à $n_s/m^* \propto \sigma_0 \Delta$. De plus, on peut remarquer que le libre parcours moyen ℓ et la longueur de cohérence ξ_0 sont définis par :

$$\ell = v_F \tau \quad \text{et} \quad \xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta} \quad (2.1.8)$$

On a ainsi :

$$\frac{\ell}{\xi_0} = \frac{\pi\tau\Delta}{\hbar} \quad (2.1.9)$$

En injectant l'équation 2.1.9 dans l'équation 2.1.7 et en prenant la limite sale, on en déduit :

$$\frac{n_s}{n} = \frac{4}{\pi} \frac{\ell}{\xi_0} \simeq 1.27 \frac{\ell}{\xi_0} \quad (2.1.10)$$

Ce qui est proche de la valeur estimée par Pippard pour la réduction de la longueur de pénétration par le désordre [112] :

$$\frac{\lambda_{rel}^{-2}}{\lambda_L^{-2}} = 1.33 \frac{\ell}{\xi_0} \quad (2.1.11)$$

Enfin Homes *et al.* développent un calcul de la densité superfluide bien plus complexe, prenant en compte le fait que le gap s'établit sur une plage de fréquence [figure 2.2(c)]. Leur calcul donne dans la limite sale $n_s \simeq 8.1 \left(\frac{2}{\pi} \frac{m^*}{e^2} \right) \frac{k_B}{\hbar} \sigma_0 T_c$ [111]. Soit pour un gap s-wave, $\frac{n_s}{n} \simeq 3 \frac{\Delta\tau}{\hbar}$. L'équation 2.1.7 donne quant à elle dans la limite sale, $\frac{n_s}{n} \simeq 4 \frac{\Delta\tau}{\hbar}$, donc en bon accord malgré l'approximation que nous avons faite.

Les résultats énoncés plus haut sont applicables au cas d'un supraconducteur s-wave. Pour un supraconducteur d-wave, les choses se corsent un peu plus pour la densité superfluide. En effet, à température nulle, les diffusions sur des impuretés tuent le gap supraconducteur [figures 2.4(a) et (b)], diminuent la température critique et la densité superfluide [113–117]. En bref, des impuretés, même non magnétiques, brisent des paires de Cooper dans un supraconducteur de type d-wave. Ainsi, même dans la limite propre, une quantité non négligeable de paires de Cooper ne condense pas et $n_s < n$. L'influence des impuretés sur la densité superfluide dans le cas d'un supraconducteur d-wave a été traitée en détail par Sun et Maki en 1995 [115, 116]. L'évolution de la densité superfluide avec le taux de diffusion Γ déduite par Sun et Maki est tracée figure 2.4(c). Si l'on note $\Gamma_c = 1/\tau_c$ le taux de diffusion critique auquel la supraconductivité est tuée par les impuretés dans un supraconducteur d-wave, ils calculent par exemple qu'environ 40% des paires sont brisées lorsque $\Gamma = 0.1\Gamma_c$ (donc encore loin de la limite sale) [115].

Pour résumer, dans un supraconducteur s-wave, la densité superfluide dans la limite propre doit être légèrement inférieure ou égale à la densité de porteurs dans l'état normal. Dans la limite sale, Homes *et al.* ont montré que la rigidité superfluide n_s/m^* devait être proportionnelle à la conductivité DC multipliée par la température critique. Ce scénario s'applique également au cas d-wave, cependant la diffusion sur les impuretés impose la brisure de paires de Cooper, même dans la limite propre, n_s sera alors encore plus réduite que dans le cas décrit par Homes *et al.*. Notons que la densité superfluide dans un d-wave sera drastiquement réduite par rapport au cas s-wave par la physique décrite par Ferrell Glover et Tinkham. Nous devons en effet intégrer sur la dépendance angulaire de Δ . Ceci impose que même dans la limite propre, proche des nœuds du gap, une quantité non négligeable de porteurs ne condense pas.

2.2 Mesurer la densité superfluide

Nous allons voir dans cette section deux méthodes pour mesurer la densité superfluide n_s . Tout d'abord en mesurant la longueur de pénétration, puis en mesurant le premier champ critique H_{c1} .

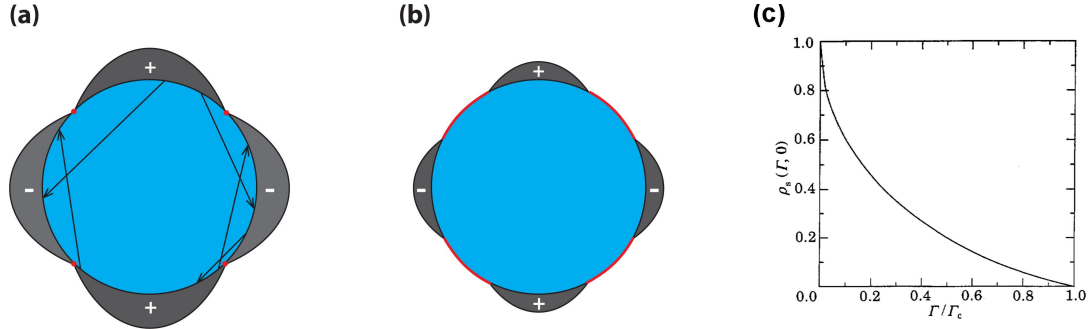


FIGURE 2.4 – **Panneaux a & b** : pour un gap supraconducteur d-wave les processus de diffusions entraînent un moyennage et la brisure de paires de Cooper ce qui a pour effet de réduire la densité superfluide. **Panneau c** : dépendance de la densité superfluide avec le taux de diffusion $\Gamma = 1/\tau$ prédit par Sun et Maki, Γ_c indique le taux de diffusion critique où le gap est moyenné à zéro (*i.e.* lorsque la supraconductivité est tuée)[115, 116].

2.2.1 Par la longueur de pénétration

Relation entre densité superfluide et longueur de pénétration

La relation entre densité superfluide et longueur de pénétration a été mise en évidence par les frères London en 1935 [118]. Elle est relativement simple à dériver à partir des équations de Maxwell.

Remarquons tout d'abord que la densité de courant superfluide $\langle \vec{j}_s \rangle$ se décrit simplement par :

$$\langle \vec{j}_s \rangle = n_s e \langle \vec{v}_s \rangle \quad (2.2.1)$$

Or, présence d'un champ magnétique :

$$\vec{v}_s = \frac{1}{m^*} (\vec{p}_s - e \vec{A}) \quad (2.2.2)$$

En combinant les équations 2.2.1 et 2.2.2 on a donc :

$$\langle \vec{j}_s \rangle = -\frac{n_s e^2}{m^*} \langle \vec{A} \rangle + \frac{n_s e}{m^*} \langle \vec{p}_s \rangle \quad (2.2.3)$$

Le théorème de Bloch, nous dit cependant que la valeur moyenne de l'impulsion est nulle en l'absence d'excitation [112, 119]. De plus, vu que l'état fondamental supraconducteur est gappé, pour des valeurs raisonnables de champs, on aura toujours $\langle \vec{p}_s \rangle = \vec{0}$, c'est ce qu'on appelle la rigidité de la fonction d'onde supraconductrice [112, 119]. Nous avons donc finalement la première équation de London :

$$\vec{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m^*} \vec{A} \quad (2.2.4)$$

En utilisant maintenant l'équation de Maxwell-Ampère à laquelle on applique le rotationnel :

$$\vec{\Delta} \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{B} = -\mu_0 \vec{\nabla} \wedge \vec{j}_s \quad (2.2.5)$$

En injectant 2.2.4 dans 2.2.5 et en considérant la limite statique on a alors :

$$\vec{\Delta} \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B} \quad \text{avec } \lambda = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (2.2.6)$$

La solution (ayant un sens physique) de cette équation nous donne donc un champ magnétique qui décroît exponentiellement au sein d'un supraconducteur sur une distance caractéristique λ . Nous avons donc établi un lien direct entre la longueur de pénétration d'un champ magnétique dans l'échantillon et la densité superfluide, à savoir :

$$\lambda^{-2} = \frac{\mu_0 n_s e^2}{m^*} \quad (2.2.7)$$

Physiquement, cela signifie que le champ magnétique est nul à l'intérieur d'un supraconducteur, écranté par les supercourants créant un champ magnétique exactement opposé à celui appliqué. On peut noter que plus n_s est grand, plus j_s l'est aussi et donc plus il sera facile pour les supercourants d'écranter le champ magnétique externe et par conséquent plus λ sera faible, ce qui est bien cohérent avec l'équation 2.2.7. De même plus la masse effective des électrons est faible, plus les supercourants s'établiront facilement et plus λ sera faible, ce qui est là aussi cohérent avec l'équation 2.2.7.

Méthode expérimentale

La longueur de pénétration peut être mesurée par une variété de techniques, les trois sondes les plus utilisées étant : μ SR, résonance micro-onde ou inductance mutuelle. La mesure par inductance mutuelle consiste à placer l'échantillon supraconducteur entre deux bobines. L'inductance mutuelle M d'une bobine sur l'autre dépend alors de la longueur de pénétration du champ magnétique dans le supraconducteur et de la partie réelle de la conductivité. En mesurant partie réelle et imaginaire de M on peut alors extraire la longueur de pénétration λ [120]. Pour la mesure de résonance micro-onde, l'échantillon est placé au sein d'un solénoïde relié à un circuit résonant LC. La fréquence de résonance varie linéairement avec la longueur de pénétration λ [121]. Cette mesure est extrêmement précise pour la dépendance en température de λ , l'évaluation de la valeur absolue de λ est cependant assez peu fiable, puisque cela implique de connaître précisément les dimensions de la bobine et du supraconducteur ainsi que la position de ce dernier. Pour les mesures μ SR, un muon polarisé est injecté dans l'échantillon, soumis à une distribution de champ magnétique à l'intérieur de celui-ci, il va précesser puis relaxer. Le temps de relaxation σ peut ensuite être relié à la longueur de pénétration : $\sigma \propto \lambda^{-2}$ [122, 123].

2.2.2 Par le premier champ critique

Relation entre densité superfluide et premier champ critique

Le premier champ critique, H_{c1} , peut être relié à la longueur de pénétration puis comme nous avons pu le voir dans la section précédente, la longueur de pénétration permet d'obtenir la densité superfluide.

En première approximation, il est possible de relier le premier champ critique à la longueur de pénétration en présupposant la quantification du flux. Un vortex contient exactement le flux $\phi_0 = 2e$. Ainsi à une température donnée et donc une longueur de pénétration donnée un vortex ne peut se former que si le flux qu'il contient est ϕ_0 . Autrement dit, le vortex ne peut se former que si le champ magnétique B vérifie $B \pi \lambda^2 = \phi_0$. On a donc en première approximation :

$$H_{c1} = \frac{\phi_0}{\pi \lambda^2} \quad (2.2.8)$$

Et on a donc notre relation entre le premier champ critique et la longueur de pénétration.

Abrikosov a calculé la relation exacte entre H_{c1} et λ dans la limite des forts κ (où κ est la constante de Ginzburg Landau définie section 0.3) en passant par le ratio de H_{c1}/H_{c2} [124] :

$$\frac{H_{c1}}{H_{c2}} = \frac{\ln(\kappa) + C_1}{2\kappa^2} \quad (2.2.9)$$

Et en notant que H_{c2} est déterminé par $H_{c2} = \phi_0/2\pi\xi^2$ on obtient :

$$H_{c1} = \frac{\ln(\kappa) + C_1}{2\kappa^2} \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} (\ln \kappa + C_1) \quad (2.2.10)$$

Abrikosov avait estimé $C_1 \simeq 0.08$ [124] mais de plus récents calculs par Hu ont montré que $C_1 \simeq 0.4968$ [125].

La limite des faibles κ a été développée numériquement par Harden et Arp [126]. En prenant leurs calculs, on observe que à partir de $\kappa \simeq 5$ les deux approches donnent quasiment le même résultats. Ainsi pour $\kappa = 5$ la solution numérique de Harpen et Arp donne $H_{c2}/H_{c1} = 22.45$ tandis que l'approximation des forts κ donne $H_{c2}/H_{c1} = 23.74$ soit une erreur de 6%¹. A $\kappa = 10$ l'erreur entre les deux approches est de 1.5%.

Finalement en injectant l'équation 2.2.7 dans 2.2.10 on trouve pour des valeurs de κ supérieures à 5 :

$$H_{c1} = \left(\frac{\mu_0 e^2 \phi_0}{4\pi} (\ln \kappa + 0.5) \right) \frac{n_s}{m^*} \quad (2.2.11)$$

Méthode expérimentale

Deux contraintes majeures viennent perturber la mesure de premier champ critique : la première est l'effet de barrière de surface (que nous décrirons dans le chapitre suivant) empêchant les vortex de pénétrer dans le supraconducteur lorsque la surface de l'échantillon est trop lisse par rapport à la longueur de pénétration, la seconde est la pénétration des vortex par les coins de l'échantillon.

Pour pallier ces problèmes, deux solutions sont envisageables. L'une consiste en la mesure d'aimantation sur des échantillons taillés sous forme d'ellipsoïde comme effectué par Liang *et. al.* [127]. L'autre consiste en l'utilisation de sondes de Hall permettant de mesurer l'aimantation locale, loin des coins de l'échantillon. Cette dernière méthode a déjà été utilisée dans divers supraconducteurs : fermions lourds [128] ou pnictures [129] par exemple. Dans les deux cas, il faudra que les défauts de la surface de l'échantillon soient de l'ordre de grandeur de λ afin de détruire la barrière de surface.

2.3 Mesure dans différents supraconducteurs

Maintenant que nous avons décrit le comportement de la densité superfluide avec le désordre, nous allons nous intéresser à ce qui a déjà été mesuré par le passé. Nous allons commencer par le cas relativement simple du niobium, où seul τ varie, puis nous passerons au cas des cuprates, où τ , n et Δ varient simultanément.

1. Remarque amusante : en 1963 les calculs de Hu n'étaient pas encore publiés, l'erreur entre l'estimation de Harden et Arp et la formule de Abrikosov utilisée à l'époque était donc plus grande, à $\kappa = 10$ celui-ci était encore de 20%. Mieux encore, en prenant la valeur de Harpen et Arp à $\kappa = 50$ et en comparant à la formule de Abrikosov, on trouve $C_1 = 0.486$ ce qui est extrêmement proche de la valeur utilisée aujourd'hui.

2.3.1 Niobium

Plusieurs mesures de longueur de pénétration ont été effectuées dans des échantillons de niobium purs et sales. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le tableau 2.2.

Varmazis et Strongin ont utilisé la méthode par résonance micro-onde pour mesurer des échantillons purs de niobium [91]. Avec un échantillon de $RRR > 750$, les auteurs mesurent une longueur de pénétration $\lambda = 31.5 \pm 15$ nm. Notons que Karasik et Shebalin mesurent un premier champ critique $H_{c1} = 1800$ Oe dans niobium pur [130]. Avec un $\kappa \sim 1$ [130], le calcul de Harden et Arp [126] nous donne $H_{c1}/H_{c2} \simeq 0.578$ et à partir de $H_{c2} = \phi_0/2\pi\xi^2$ puis en notant que lorsque $\kappa \sim 1$, $\xi \sim \lambda$ on trouve $\lambda = 32.4$ nm en très bon accord avec la mesure de Varmazis et Strongin. Nous avons vu section 2.1.1 que la densité superfluide mesurée était alors environ égale à la densité de porteurs dans l'état normal.

Klein *et. al.* ont mesuré la longueur de pénétration dans un échantillon de niobium dont le ratio du libre parcours moyen sur la longueur de cohérence a été évaluée à $\ell/\xi_0 = 0.65$, on est donc dans la limite sale, mais toujours avec une température critique $T_c = 9.3$ K [131]. Ils trouvent une longueur de pénétration plus élevée que celle mesurée par Varmatis et Strongin : $\lambda = 44$ nm qui correspond en utilisant la même masse effective que précédemment à $n_s \simeq 2.64 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ soit $n_s \simeq 0.42n_H$.

Pronin *et. al.* ont eux effectué des mesures de longueur de pénétration dans un échantillon dont $\ell/\xi_0 = 0.17$, donc encore plus loin dans la limite sale ; la température critique est alors abaissée à $T_c = 8.3$ K [132]. Ils trouvent $\lambda = 90$ nm équivalent à $n_s \simeq 6.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ soit $n_s \simeq 0.1n_H$.

Les trois points pour niobium sont tracés figure 2.5, on peut remarquer que ces résultats sont en accord avec l'approximation de la loi de Homes (équation 2.1.7), tracée en noir sur la figure. On remarque notamment que, en déplacement rigidentement, la loi de Homes de $0.1n_s/n_H$ elle rend très bien compte des données pour niobium.

Sample	n_H (10^{20}cm^{-3})	T_c (mK)	λ (nm)	n_s (10^{20}cm^{-3})	ρ_{2K} ($\mu\Omega.\text{cm}$)	τ (ps)	$\frac{n_s}{n_H}$	$\frac{\pi\Delta\tau}{\hbar}$
Nb	620	9.3 K	31.5	520	$2 \cdot 10^{-4}$	5.8	0.84	38
	620	9.3 K	44	264	1.2	$8 \cdot 10^{-2}$	0.42	0.65
	620	8.3 K	90	63	3.9	$3 \cdot 10^{-2}$	0.10	0.17

Table 2.2 – Paramètres pour des échantillons de niobium dans la limite propre [91, 130] et sale [131, 132].

2.3.2 Cuprates

Dans le cas des cuprates, la situation est plus complexe. D'abord, contrairement au cas de Niobium, τ , n et Δ varient simultanément. Ensuite, de nombreuses mesures de longueurs de pénétration ont été effectuées trouvant des relations différentes entre la température critique T_c et la rigidité superfluide n_s/m^* .

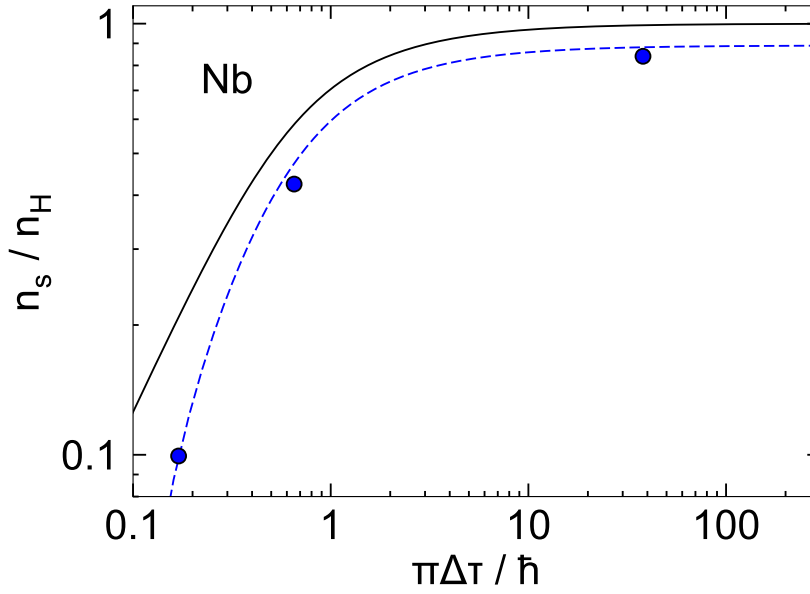


FIGURE 2.5 – Ratio de la densité superfluide sur la densité de porteurs dans l’état normal en fonction du désordre $\pi\Delta\tau/\hbar = \xi_0/\ell$ pour trois échantillons de niobium. Les données sont en bon accord avec la loi de Homes (ligne noire). Les points sont tirés de [91, 130] pour la limite propre et de [131, 132] pour les échantillons dans la limite sale. La courbe bleue en pointillées est identique à la courbe noire mais déplacée rigidement vers le bas.

Tout d’abord Uemura *et al.* [133] puis Bernhard *et. al.* [134] ont trouvé une relation de linéarité entre n_s/n et T_c dans différentes familles de cuprates côté sous-dopé. Les auteurs observent ensuite une saturation de la température critique tandis que la rigidité superfluide continue d’augmenter, ce qui entraîne une déviation par rapport à la linéarité [figure 2.6(a)]. Lemberger et ses collaborateurs trouvent quant à eux que n_s/m^* est proportionnel à T_c^2 à très faible dopage dans des échantillons de YBCO dopés en calcium [135], dans des échantillons de YBCO [136] et dans des échantillons de LSCO [137] [figure 2.6(b)]. Ils trouvent également la même relation $n_s/n \propto T_c^2$ à fort dopage [137] jusqu’à $T_c \simeq 40$ K. Bozovic *et al.* observent aussi la même relation dans des films minces de LSCO très fortement dopés ($T_c < 10$ K) mais dès que la T_c remonte au-dessus de 10 K la relation de linéarité entre n_s/n et T_c est retrouvée jusqu’au dopage optimal [92] [figure 2.6(e)]. Homes *et al.* montrent que sur toute la gamme de dopage accessible, les cuprates ont une rigidité superfluide, n_s/m^* , qui croît linéairement avec $\sigma_{DC}T_c$ [111, 138] [figure 2.6(c)]. Finalement, Broun *et al.* relient la rigidité superfluide à la densité de porteurs en montrant que ces deux quantités sont proportionnelles à bas dopage dans YBCO [105] [figure 2.6(d)].

2.4 Résumé du chapitre

En bref, nous avons vu que la règle de somme de Ferrell Glover et Tinkham prévoit que dans la limite propre la densité superfluide est égale à la densité de porteurs dans l’état normal. Pour un supraconducteur s-wave l’entrée dans la limite sale est marquée par une perte de la densité superfluide, le rapport des deux densités électroniques est

fixée par la valeur du gap et le temps de diffusion, cette dépendance est donnée par la loi de Homes. Cette dernière semble qualitativement vérifiée dans le cas de niobium.

La littérature sur la rigidité superfluide n_s/m^* est abondante dans les cuprates donnant diverses loi de proportionnalité entre n_s/m^* et T_c , invoquant des scénarios plus ou moins exotiques pour expliquer ces comportements. La question est aujourd'hui propice à d'intenses débats. La complexité du problème posé dans les cuprates vient en particulier du fait que lorsque l'on se déplace sur le dôme supraconducteur de nombreux paramètres changent : l'amplitude du gap qui est de surcroît d-wave, le taux de diffusion et la densité de porteurs qui n'est pas dans le cas des cuprates bien contrôlée.

Nous nous proposons donc dans cette thèse d'attaquer le problème sous un autre angle : qu'advient-il de la densité superfluide dans le cas d'un supraconducteur plus conventionnel présentant également un dôme en fonction du dopage ? Nous allons pour répondre à cette question nous servir de notre drosophile, le titanate de strontium, un supraconducteur s-wave à priori bien décrit par la théorie BCS et dont la densité de porteurs, la structure de bande et les masses effectives sont bien contrôlées. Nous allons ainsi tenter d'extraire, pour ce composé, la densité superfluide par une mesure du premier champ critique. Nous regarderons six échantillons s'étalant sur l'ensemble du dôme supraconducteur pour une T_c variant d'environ 450 à 80 mK. Nous évaluerons l'amplitude du gap, le temps de diffusion et la densité de porteurs puis nous suivrons d'un œil attentif l'évolution de la densité superfluide.

SrTiO₃ nous permettra également de tester la loi de Homes dans le contexte de la supraconductivité multibande.

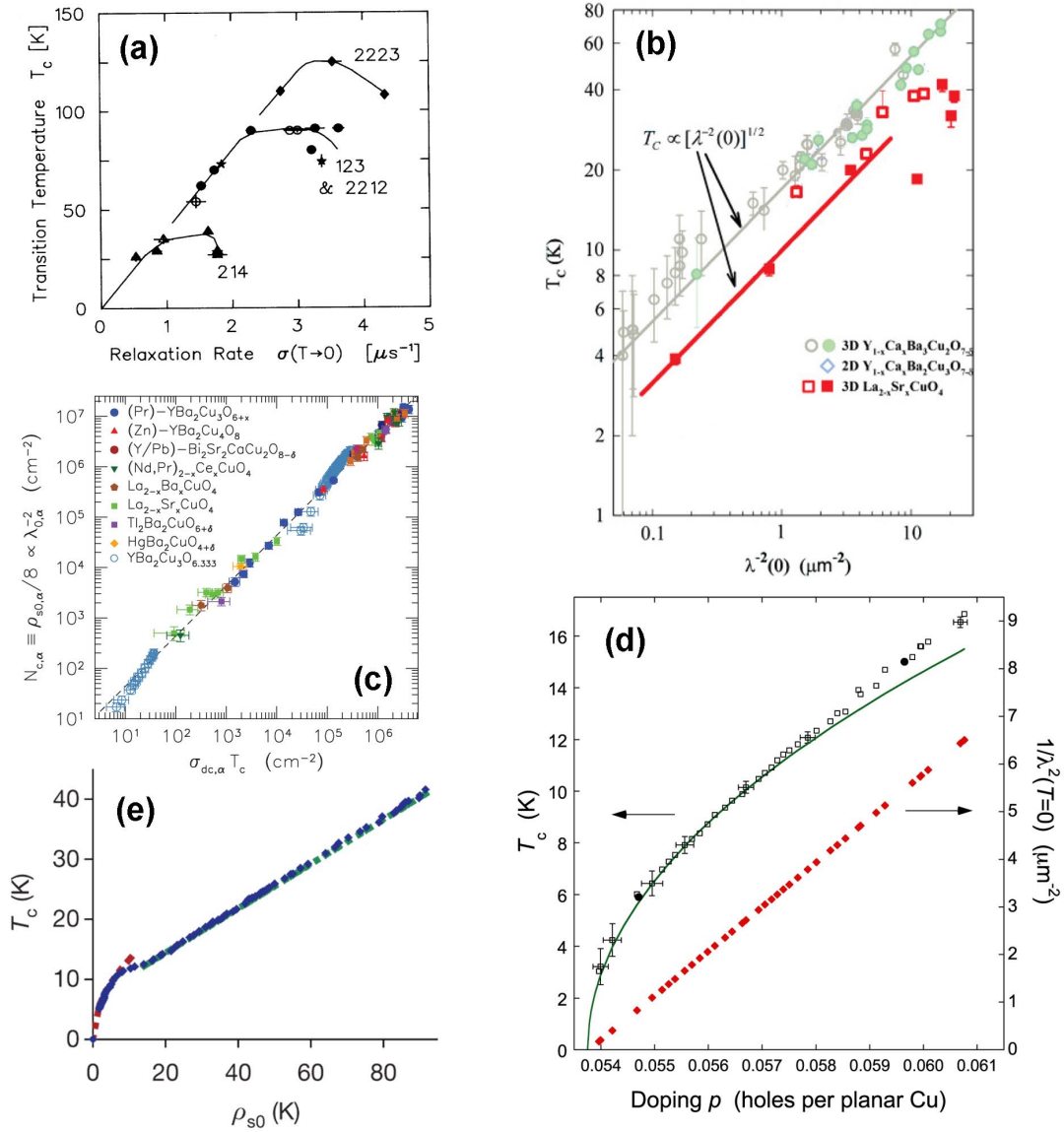


FIGURE 2.6 – Différentes mesures de la dépendance de la rigidité superfluide $n_s/m^* \propto \lambda^{-2}$. **Panneau a** : taux de relaxation σ du spin des muons en fonction de la température critique dans différents cuprates. σ est proportionnel à la rigidité superfluide. Uemura *et al.* observent que les échantillons sous-dopés appartenant à différentes familles de cuprates semblent suivre une loi universelle de proportionnalité entre la rigidité superfluide et la température critique [123]. **Panneau b** : température critique en fonction de λ^{-2} . Lemberger *et al.* observent dans YBCO et LSCO sous et sur dopés une dépendance de la température critique en $\sqrt{n_s/m^*}$ [135–137]. **Panneau c** : rigidité superfluide dans plusieurs familles de cuprates en fonction de la conductivité DC multipliée par la température critique. Les deux valeurs sont proportionnelles entre elles, tel que supposé par la loi de Homes [111, 138]. **Panneau d** : température critique (en noir) et longueur de pénétration (en rouge) en fonction du dopage dans LSCO. La rigidité superfluide croît linéairement avec le nombre de porteurs tandis que la température critique croît suivant $\sqrt{p}$ [105]. **Panneau e** : température critique en fonction de la rigidité superfluide, T_c suit $\sqrt{n_s/m^*}$ pour les faibles T_c (fin du dôme supraconducteur) puis est proportionnel à n_s/m^* lorsque la supraconductivité est plus forte [92].

Chapitre 3

Aspects expérimentaux

Dans ce troisième chapitre, nous allons d'abord explorer les problèmes liés à la mesure du premier champ critique H_{c1} et exposer l'avantage des sondes de Hall contre certains de ces problèmes. Nous allons ensuite détailler le principe de la mesure puis nous passerons quelques instants sur la caractérisation des échantillons par mesure de transport électrique. Enfin, nous détaillerons le matériel utilisé lors de cette thèse.

3.1 De la difficulté de mesurer le premier champ critique

Lorsque l'on souhaite mesurer H_{c1} , plusieurs obstacles se dressent devant nous : le champ démagnétisant, l'effet de barrière de surface, la pénétration des vortex par les coins de l'échantillon, le piégeage des vortex et, dans le cas du titanate de strontium, le champ rémanent de notre système et le champ magnétique terrestre. Nous allons détailler ces diverses difficultés une à une.

3.1.1 Champ démagnétisant

La première chose à considérer concernant l'évaluation du premier champ critique est le champ démagnétisant. En effet, pour un échantillon de taille fini présentant une aimantation, la distribution de moments magnétiques sur le volume de celui-ci crée elle-même un champ magnétique. Le champ subit par le matériaux est donc l'addition du champ appliqué et du champ créé par cette distribution de moments magnétiques appelé champ démagnétisant. Notons que cet effet est en général négligeable car la susceptibilité magnétique est faible dans la plupart des matériaux, cependant un supraconducteur dans l'état Meissner est un diamagnétique parfait, on ne peut donc omettre cette correction pour l'évaluation du premier champ critique H_{c1} . Notons que dans le cas du second champ critique, l'aimantation est grandement réduite par la présence des vortex et l'effet devient à nouveau négligeable.

A cause du champ démagnétisant, le champ auquel les premiers vortex pénètrent l'échantillon, H_p , est donc plus faible que H_{c1} . Brandt a déterminé que pour un échantillon parallélépipédique la relation entre H_{c1} et H_p était donnée par [139] :

$$H_{c1} = \frac{1}{\tanh(\sqrt{0.36t/w})} H_p \quad (3.1.1)$$

Où t et w sont respectivement l'épaisseur et la largeur de l'échantillon.

3.1.2 Effet de barrière de surface

Un autre effet peut perturber la mesure de H_{c1} , l'effet de barrière de surface : une surface parfaitement lisse peut empêcher les lignes de champ magnétique de pénétrer l'échantillon et ainsi artificiellement augmenter le champ de première pénétration des vortex [140]. Expérimentalement, cet effet se manifeste par une faible déviation dans l'aimantation à H_p puis une abrupte diminution de celle-ci (en valeur absolue) lorsque la barrière est dépassée [141]. Ce problème peut être contourné en polissant grossièrement la surface des échantillons afin de créer des défauts dont l'ordre de grandeur est celui de la longueur de pénétration [141, 142]. Si ce polissage est délicat dans le cas des cuprates par exemple ($\lambda \sim 50$ nm) il est relativement simple à réaliser pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ où λ est de l'ordre du micron.

3.1.3 Pénétration des vortex par les coins et piégeage des vortex

Le problème suivant provient de la pénétration des vortex par les coins de l'échantillon. Supposons un champ magnétique appliqué suivant la direction $\vec{z}$, pour un coin de l'échantillon, les conditions limites sont drastiques pour la supraconductivité : les supercourants doivent en effet être orthogonaux au champ magnétique afin de le compenser mais dans deux directions différentes $\vec{x}$ et $\vec{y}$. La supraconductivité est donc affaiblie et les vortex vont pouvoir pénétrer au niveau des coins de l'échantillon sous le champ de première pénétration H_p [141].

Deux approches peuvent être faites pour contrecarrer cette difficulté expérimentale. La première est de suivre l'adage "plus de coins, plus de problème" et donc de tailler l'échantillon sous la forme d'une ellipsoïde comme Liang *et al.* [127, 141]. La seconde est de mesurer localement l'aimantation de l'échantillon loin des coins afin de ne pas être sensible à cet effet. C'est cette méthode que nous avons choisie pour l'évaluation du premier champ critique dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$.

Une fois introduits dans l'échantillon, les vortex peuvent également être piégés par des défauts du cristal, ce qui génère une distribution non-uniforme de ceux-ci dans l'échantillon : les vortex pénètrent par le bord et y restent confinés, plus le champ magnétique augmente, plus les vortex migrent vers le centre de l'échantillon (avec toujours une population plus élevée vers les bords) [143]. Un schéma représentant la distribution des vortex au sein de l'échantillon en fonction du champ appliqué est visible figure 3.1. Ainsi, pour obtenir un champ de première pénétration H_p le plus proche possible de la réalité, il convient de sonder le champ magnétique local au plus proche des bords de l'échantillon [144]. Cependant, les bords risquent de présenter des irrégularités à cause de la coupe (bords pas exactement perpendiculaires au plan ou petits défauts par exemple). Nous avons donc choisi de mesurer une sonde placée à environ $150 \mu\text{m}$ du bord de l'échantillon afin d'avoir un H_p suffisamment proche de la réalité tout en s'astreignant des irrégularités liées au bord de l'échantillon.

Pour résumer, nous allons utiliser un réseau de microsondes de Hall permettant de mesurer localement le champ magnétique de l'échantillon, à $150 \mu\text{m}$ des bords et loin des coins de celui-ci (figure 3.4).

3.1.4 Champ rémanent

Finalement, le dernier challenge expérimental se posant à nous est la présence d'un champ rémanent dans notre système ainsi que la présence du champ magnétique terrestre. La solution pour laquelle nous avons opté est de compenser ces champs directement avec la bobine utilisée nous servant à appliquer le champ magnétique externe.

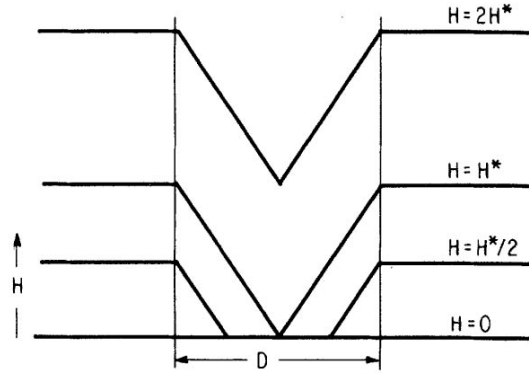


FIGURE 3.1 – Distribution du champ magnétique (ou des vortex) dans un échantillon supraconducteur pour différentes valeurs de champ magnétique d'après Bean [143]. Une sonde du champ magnétique local au centre de l'échantillon verra donc un champ de première pénétration H_p plus élevé qu'une sonde au bord de l'échantillon (la vraie valeur est donnée par une sonde la plus proche possible du bord).

On vérifie que les champs rémanent et terrestre sont correctement compensés en s'assurant que le H_p obtenu est identique dans les deux polarités de champ magnétique, tel qu'on peut le voir dans l'exemple de la figure 3.5.

3.2 Magnétométrie par sondes de Hall

Afin de mesurer localement le champ magnétique de nos échantillons, nous avons utilisé un réseau de microsondes de Hall taillé dans un gaz d'électrons bidimensionnels (2DEG). Le 2DEG est enterré 160 nm sous la surface et est créé par une hétérostructure AlGaAs/GaAs. Il dispose d'une très grande mobilité $\mu = 320.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et d'une densité de porteurs de $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à 4.2 K (figure 3.3). Le 2DEG est taillé sous forme d'un réseau de microsondes de Hall par lithographie à faisceau d'électrons et par projection d'ions argons. Le mesa ainsi formé, *i.e.* la partie isolée du gaz d'électrons, décrit un réseau de dix sondes de Hall mesurant $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}^2$ et chacune séparée des premières voisines par 100 μm . Le gaz est ensuite protégé jusqu'aux sondes par un dépôt d'or, qui permet, de surcroît, de diminuer la résistance globale du système (et donc l'échauffement par effet Joule). Une image du réseau de sonde est présentée figure 3.2.

En mesurant l'effet Hall associé à une sonde, on mesure le champ magnétique localement subi par celle-ci (sur $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}^2$), la résistance de Hall d'une sonde, $R_{xy,sonde}$, est donnée par :

$$R_{xy,sonde} = B/ne \quad (3.2.1)$$

Où B est le champ magnétique vu par la sonde, et n la densité de porteurs du gaz d'électrons. L'effet Hall est mesuré tel que présenté figure 3.2b, le courant est injecté horizontalement ($I^+ I^-$ sur la figure), et on mesure pour chaque sonde $V_i^+ - V_i^-$ (où i est l'indice de la sonde) à l'aide d'un Lock-in. Pour nos sondes, on obtient $1/ne \simeq 0.3 \text{ } \Omega/\text{G}$ [figure 3.3(a)], ce qui nous permet de résoudre des variations de champ magnétique de l'ordre du microgauss. Aux températures auxquelles nous travaillons, c'est-à-dire sous 1 K, le coefficient $1/ne$ ne varie plus en température [figure 3.3(b)]. Dans un tel système, nous nous attendons également à observer des plateaux dans $R_{xy,sonde}(B)$, cependant ceux-ci apparaissent à des champs magnétiques bien plus élevés (de l'ordre du tesla)

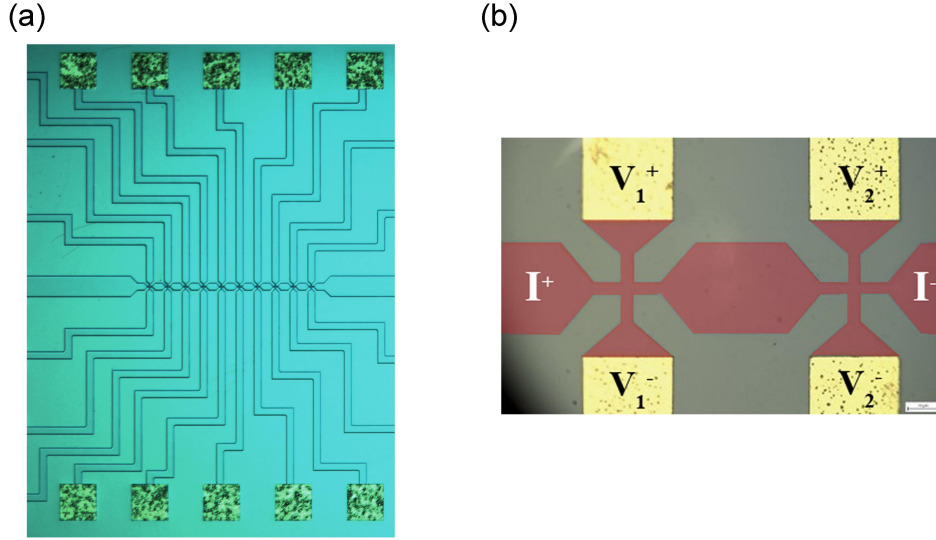


FIGURE 3.2 – Réseau de microsondes de Hall, chaque sonde mesure $5 \times 5 \mu\text{m}$ et est séparée des sondes voisines de $100 \mu\text{m}$. **Panneau a** : sondes vues de loin sans contacts d'or. Il s'agit ici de la première génération de sondes utilisée, dans la seconde génération, les canaux sont protégés par un dépôt d'or jusqu'à la barre centrale afin de protéger le gaz 2D et de diminuer la résistance totale du dispositif. **Panneau b** : zoom sur deux microsondes de la seconde génération. Le courant est injecté horizontalement (contacts $I^+ I^-$) la tension est mesurée verticalement (contacts $V_i^+ V_i^-$). La sonde est orientée dans la même direction que dans le panneau **a**. (Fausses couleurs).

que les champs que nous atteindrons dans cette étude (15 mT au maximum pour les mesures du second champ critique H_{c2}).

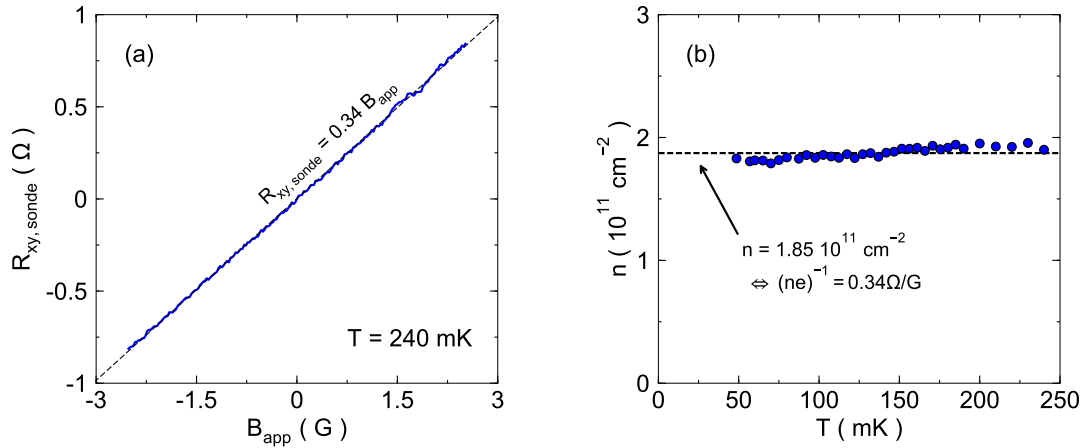


FIGURE 3.3 – **Panneau a** : dépendance en champ magnétique d'une sonde de Hall à $T = 240 \text{ mK}$. Sur la gamme de champ considérée, R_{xy} est parfaitement linéaire et antisymétrique. $R_{xy} = 0.34 B_{app}$ avec B_{app} en gauss, ce qui nous offre une bonne résolution en champ magnétique. Le fit linéaire (ligne pointillée noire) donne également la densité de porteurs. **Panneau b** : dépendance en température de la densité de porteurs n déduite de la même manière que panneau **a**. n est constant en température : $n \simeq 1.85 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

3.3 Principe de la mesure

Dans la section précédente, nous avons pu voir que chaque sonde de Hall du réseau permet une mesure locale du champ magnétique via sa résistance de Hall. En apposant un échantillon sur les sondes (figure 3.4), on mesure ainsi le champ magnétique local proche de la surface de l'échantillon.

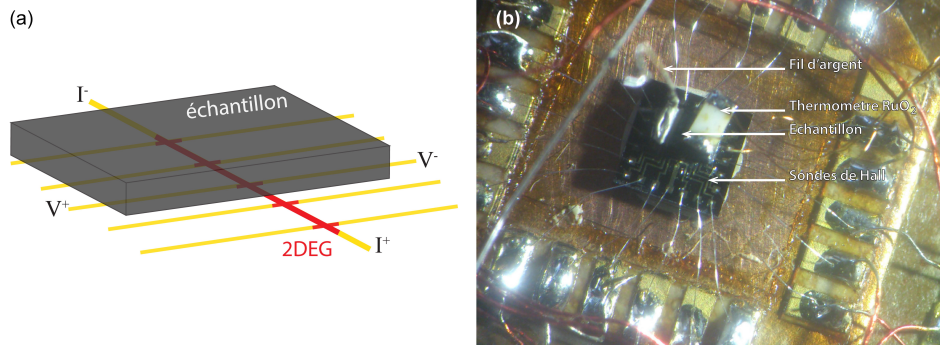


FIGURE 3.4 – **Panneau a** : schéma représentant le placement de l'échantillon sur les sondes de Hall, le courant est injecté suivant I^+I^- et on mesure la tension suivant V^+V^- pour plusieurs sondes. **Panneau b** : photo du dispositif. L'échantillon, en noir est apposé sur la sonde de Hall tel que schématisé panneau **a**. Un fil d'argent connecté thermiquement au porte échantillon sert de drain thermique. Un thermomètre calibré RuO_2 est directement apposé sur l'échantillon et maintenu à la graisse à vide afin d'exclure toute incertitude sur la température réelle. Le réseau de sondes de Hall est collé à la laque d'argent sur une plaque de cuivre, les contacts de la sonde aux pads d'or sont effectués à la câbleuse par fil.

3.3.1 Mesure du premier champ critique

Intéressons-nous à une sonde sous l'échantillon. Ce dernier est refroidi sous sa température critique à champ nul. Lorsqu'on augmente légèrement le champ magnétique, l'échantillon est dans l'état Meissner, il repousse les lignes de champ magnétique de sorte que, en son sein, $B = 0$. L'échantillon agit ainsi comme un écran pour la sonde, celle-ci ne subit donc aucun champ magnétique et $R_{xy,sonde}$ reste nul malgré un champ magnétique externe appliqué qui augmente (figure 3.5 sous 1.5 Oe).

Lorsque le champ magnétique devient trop élevé, des vortex commencent à pénétrer l'échantillon : on est dans l'état mixte. Ces vortex laissent passer des lignes de champs et la sonde de Hall ressent cette fois-ci un léger champ magnétique. Plus le champ externe appliqué est important, plus le nombre de vortex dans l'échantillon augmente et plus la sonde mesure un champ magnétique élevé (figure 3.5 au-dessus de 1.5 Oe). Par conséquent, $R_{xy,sonde}$ augmente avec le champ magnétique externe. Le champ auquel cette augmentation dans $R_{xy,sonde}$ apparaît marque le champ de première pénétration des vortex, H_p , qui nous permet de remonter à H_{c1} comme nous avons pu le voir section 3.1.1.

Dans la pratique nous effectuons la mesure en refroidissant l'échantillon à la température souhaitée, à champ nul, et en partant d'une température plus grande que T_c . Une fois la température stabilisée, nous faisons varier le champ vers les valeurs positives. Nous réchauffons ensuite l'échantillon au dessus de T_c afin de le rendre vierge de tout vortex puis nous refroidissons à nouveau à la température voulue à champ nul. Nous faisons alors varier le champ magnétique vers les valeurs négatives cette fois-ci.

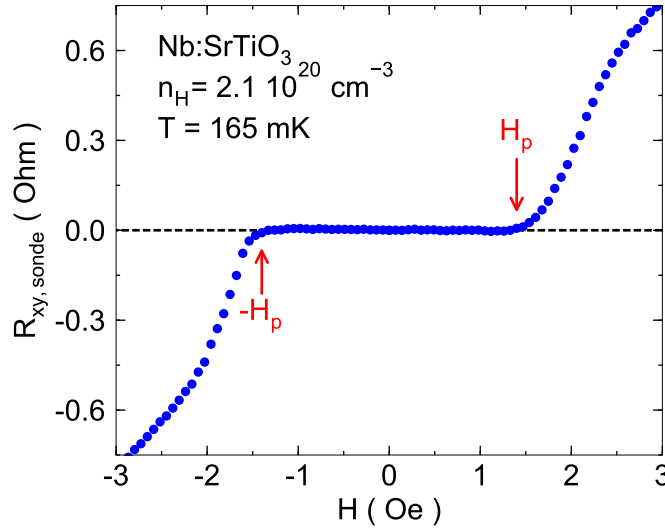


FIGURE 3.5 – Dépendance, en fonction du champ magnétique appliqué, de la résistance de Hall d’une sonde placée sous un échantillon de titanate de strontium pour une température, T , telle que $T < T_c$. A bas champ, l’échantillon est dans l’état Meissner, la sonde ne ressent pas le champ magnétique appliqué et $R_{xy} = 0$. Lorsque les premiers vortex pénètrent à $H_{p,\pm}$, le champ vu par la sonde augmente soudainement. L’échantillon est réchauffé au-dessus de T_c puis refroidi sous zéro champ magnétique entre chaque changement de polarisation. Notons que le signal est parfaitement antisymétrique et que la transition est relativement nette à H_p .

La température de l’échantillon est évaluée à partir d’une résistance RuO_2 directement apposée sur l’échantillon et préalablement calibrée [figure 3.4(b)].

Cette technique permettant de mesurer le premier champ critique a déjà montré ses preuves dans différents supraconducteurs tels que les fermions lourds [128] ou les pnictures [129, 144].

3.3.2 Mesure du second champ critique

En utilisant les sondes de Hall, nous pouvons également mesurer le second champ critique, H_{c2} . Prenons une sonde sous l’échantillon pour une température au-dessus de T_c et appliquons un champ magnétique fixe. Si maintenant on décroît la température en dessous de T_c l’échantillon va expulser les lignes de champ et le signal mesuré par la sonde va par conséquent décroître. La température à laquelle cette chute apparaît nous donne la valeur de la température critique à un champ donné. En multipliant cette mesure à différents champs fixes, on obtient ainsi la dépendance en champ magnétique de T_c , ou en d’autres termes la dépendance en température de H_{c2} .

Dans la pratique nous refroidissons l’échantillon à champ nul sous T_c , appliquons le champ magnétique désiré puis nous augmentons lentement la température à champ fixe. Un problème expérimental se pose, à partir de champs de l’ordre de la dizaine de gauss, une importante population de vortex occupe l’échantillon, de sorte que la sonde ressent une large partie du champ magnétique appliqué. La variation du champ observée à T_c est ainsi inférieure à 1% du signal (le champ mesuré passe par exemple de 9.5 à 10 G à $T_c(B_{app} = 10)$). Cette variation, à des champs trop élevés devient même inférieure à la résolution du calibre que nous devons utiliser pour le Lock-in pour qu’il

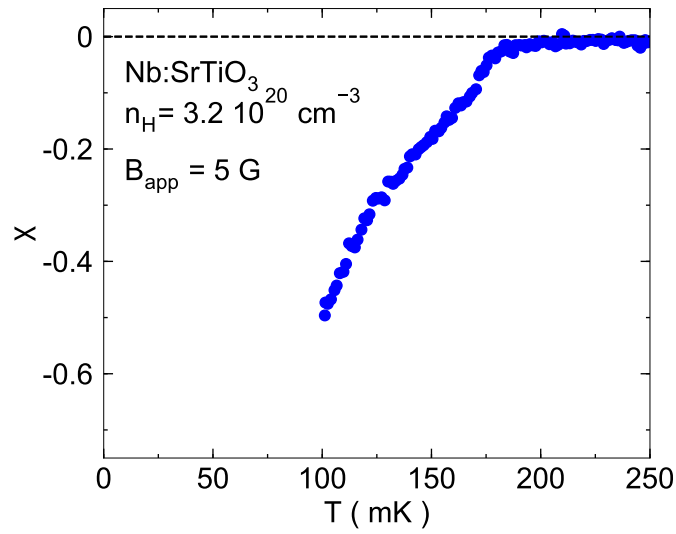


FIGURE 3.6 – Susceptibilité magnétique DC en fonction de la température mesurée à champ fixe $B_{app} = 5$ G d’après la méthode expliquée dans cette section, comparé aux coupes à un champ magnétique de 1.5 G de la dépendance en champ magnétique de l’aimantation pour un échantillon de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ de densité de porteurs $n_H = 3.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

n’y ait pas saturation. Pour palier ce problème nous mesurons directement la différence entre deux sondes, une sous l’échantillon et une en dehors $\Delta V_{xy,12} = V_{xy,sonde1} - V_{xy,sonde2}$, à l’aide d’un amplificateur soustracteur, ce qui permet de soustraire la valeur de signal associée à B_{app} ; nous nous affranchissons donc du problème lié au calibre du Lock-in. Le signal mesuré est alors directement proportionnel à l’aimantation de l’échantillon puisque nous mesurons $\Delta R_{xy,12} = \Delta V_{xy,12}/I = (B_{app} - B_{échantillon})/ne$. L’inconvénient principal de cette méthode est qu’il faut que le signal hors-phase pour les deux sondes utilisées soit proche (donc des résistances de contacts équivalentes), sinon la soustraction des deux signaux n’est pas optimale. Nous n’avons pu, finalement, utiliser cette technique que pour la moitié de nos échantillons, dans les autres cas les résistances de contact entraînaient des différences de hors phase trop grandes pour permettre une mesure acceptable. Un exemple de mesure de la susceptibilité par cette méthode est donné figure 3.6.

3.4 Caractérisation des échantillons

Nous avons mesuré six échantillons $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ achetés dans le commerce auprès de *Crystech* avec des concentrations nominales en niobium indiquées : $x = 0.002, 0.008, 0.01, 0.014, 0.02$ et 0.02 . De chaque échantillon a été coupé deux morceaux, l’un servant à la caractérisation par mesure de transport (résistivité et effet Hall), l’autre pour la mesure de H_{c1} . Ces derniers mesurent environ $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$ (excepté pour un échantillon d’épaisseur proche de 1 mm).

Les mesures de résistivité et d’effet Hall ont été effectuées au moyen d’un Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS) permettant d’atteindre des températures variant de 300 à 2 K et un champ magnétique maximal de 12.5 T. Nous déduisons de ces mesures le nombre de Hall n_H [figure 3.7(a)]. Grâce aux oscillations quantiques, nous savons que celui-ci reflète le nombre de porteurs n (cf. section 1.3). A

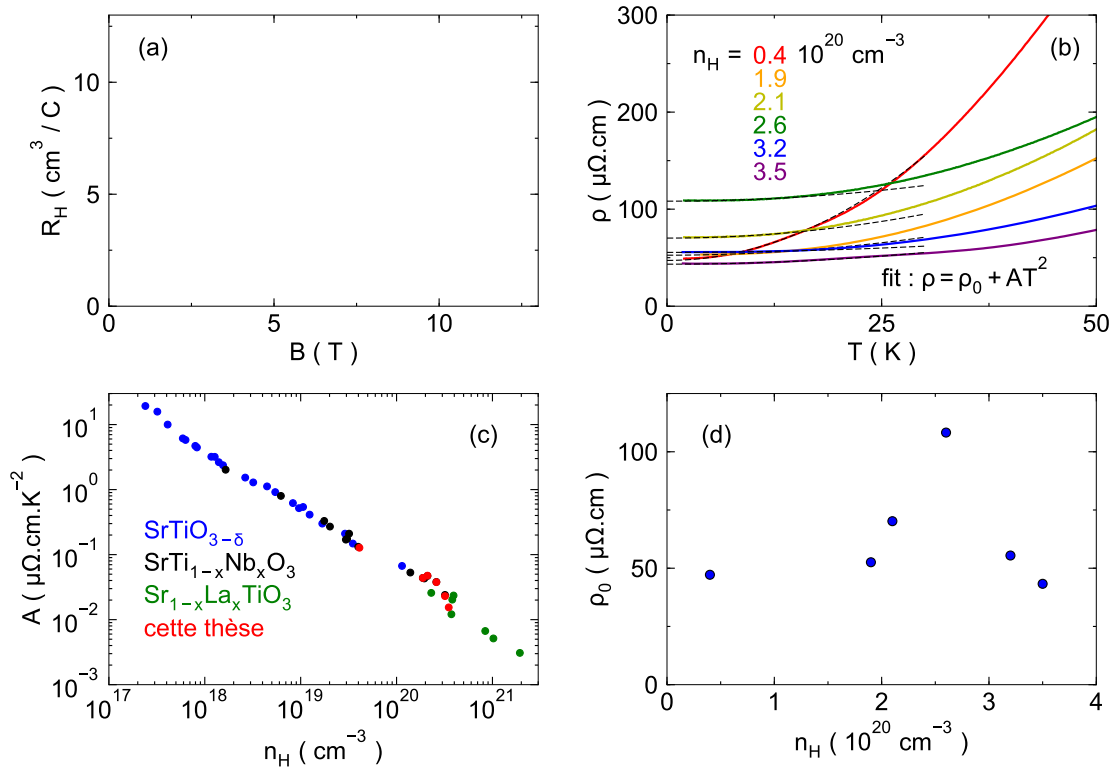


FIGURE 3.7 – Caractérisation des échantillons mesurés dans cette thèse. **Panneau a** : effet Hall ρ_{xy} en fonction du champ magnétique appliqué, permettant d’extraire le nombre de Hall n_H . **Panneau b** : Dépendance en température de la résistivité permettant d’extraire la valeur à température nulle ρ_0 et le coefficient du terme en T^2 . Les lignes noires pointillées sont des fits quadratiques : $\rho = \rho_0 + AT^2$. **Panneau c** : Coefficient A extrait du panneau **b** (rouge) comparé à différentes mesures relevées dans la littérature [25, 32, 44] pour différents types de dopants. **Panneau d** : résistivité à température nulle ρ_0 extraite à partir des fits du panneau **b**.

basse température, nous fittons la résistivité par une loi de puissance : $\rho = \rho_0 + AT^2$, ces fits sont tracés en lignes pointillées noires figure 3.7(b) pour les six échantillons. Les valeurs de A et ρ_0 en fonction de n_H sont montrées figure 3.7(c) et (d). Dans le titanate de strontium, A est relié à n_H (voir section 1.4.2). Les valeurs de A extraites pour nos six échantillons sont cohérentes avec les valeurs de n_H obtenues [figure 3.7(c)]. Les valeurs de n_H , ρ_0 , A et le facteur géométrique reliant H_p à H_{c1} (Eq. 3.1.1) sont récapitulées dans le tableau 3.1.

3.5 Matériel

3.5.1 Champ magnétique

Singulièrement, les quelques gauss nécessaires pour nos mesures ont été obtenus à partir d’une bobine supraconductrice pouvant produire 17 T [photo figure 3.8(a)]. Afin de contrôler précisément le champ magnétique, nous avons utilisé une source de courant Keithley 2100 pouvant délivrer 3 A. Celle-ci nous permet de faire varier le champ entre 0 et 3800 G, dans la pratique nous dépasserons rarement la centaine de gauss. La bobine est plongée dans un cryostat contenant un bain d’hélium liquide.

x	n_H (10^{20}cm^{-3})	A ($\text{n}\Omega.\text{cm.K}^{-2}$)	ρ_0 ($\mu\Omega.\text{cm}$)	H_{c1}/H_p
0.002	0.41	128	49	2.32
0.008	1.9	44	53	2.64
0.01	2.1	47	71	2.57
0.014	2.6	38	109	2.37
0.02	3.2	23	56	1.78
0.02	3.5	15	45	2.28

Table 3.1 – Caractérisation des échantillons : concentration nominale en niobium indiquée par le fabricant, nombre de Hall, coefficient A du fit à basse température de la résistivité $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$, valeur de la résistivité à température nulle et facteur géométrique reliant le premier champ critique H_{c1} au champ de première pénétration H_p .

Un des inconvénients majeurs provenant de l'utilisation d'une telle bobine pour appliquer des champs magnétiques faibles est son large champ magnétique rémanent. Si le champ a été précédemment poussé à quelques teslas, des vortex se retrouvent piégés dans la bobine créant un champ rémanent d'une centaine de gauss. Afin de réduire ce champ deux solutions s'offrent à nous. La première option est de réchauffer la bobine avant d'effectuer notre mesure. Ceci a pour effet de tuer la supraconductivité et donc les vortex, cependant le coût en hélium d'une telle procédure est faramineux. Nous optons donc pour une solution plus économique : faire des allers-retours en champ afin de diminuer la quantité de vortex présents dans la bobine. On fait ainsi varier le champ d'une polarité à l'autre en diminuant au fur et à mesure le champ maximum atteint ($+3000\text{ G} \rightarrow -2500\text{ G} \rightarrow +2000\text{ G} \rightarrow -1500\text{ G}$ etc). Cette procédure permet de réduire le champ rémanent d'un facteur dix environ et surtout de le stabiliser dans le temps. Les quelques gauss restants sont compensés en appliquant un léger courant dans la bobine annulant la somme du champ magnétique terrestre et du champ rémanent de la bobine. On sait qu'on a atteint cette compensation lorsque nos courbes d'aimantation sont antisymétriques.

3.5.2 Réfrigérateur à dilution

Les échantillons que nous mesurons possèdent au mieux une température critique de 450 mK. Pour atteindre ces températures, nous avons donc utilisé un réfrigérateur à dilution.

Le principe de fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution repose sur l'équilibre de phase d'un mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$ et est décrit figure 3.8(b). Ce mélange possède une température de liquéfaction plus faible que l'hélium 4, dans un réfrigérateur à dilution classique le mélange est donc d'abord refroidi à la température de l'hélium liquide, 4.2 K, puis à 1.5 K via un 1K-pot (un petit réservoir contenant de l'hélium sur lequel on pompe pour descendre à environ 1.5 K). Le mélange liquéfié est ensuite injecté dans ce qu'on appelle la chambre de mélange. Le liquide $^3\text{He}/^4\text{He}$ est composé de deux phases : une phase surnageante contenant uniquement du ^3He et une phase diluée contenant du ^4He et du ^3He en faible proportion (environ 5%). La phase diluée est reliée à un bouilleur gardé à une température d'environ 800 mK. Dans le bouilleur, l'hélium 3 de pression partielle plus faible est pompé réduisant ainsi sa concentration dans la phase diluée. Dans la chambre de mélange, les phases condensée et diluée doivent donc se

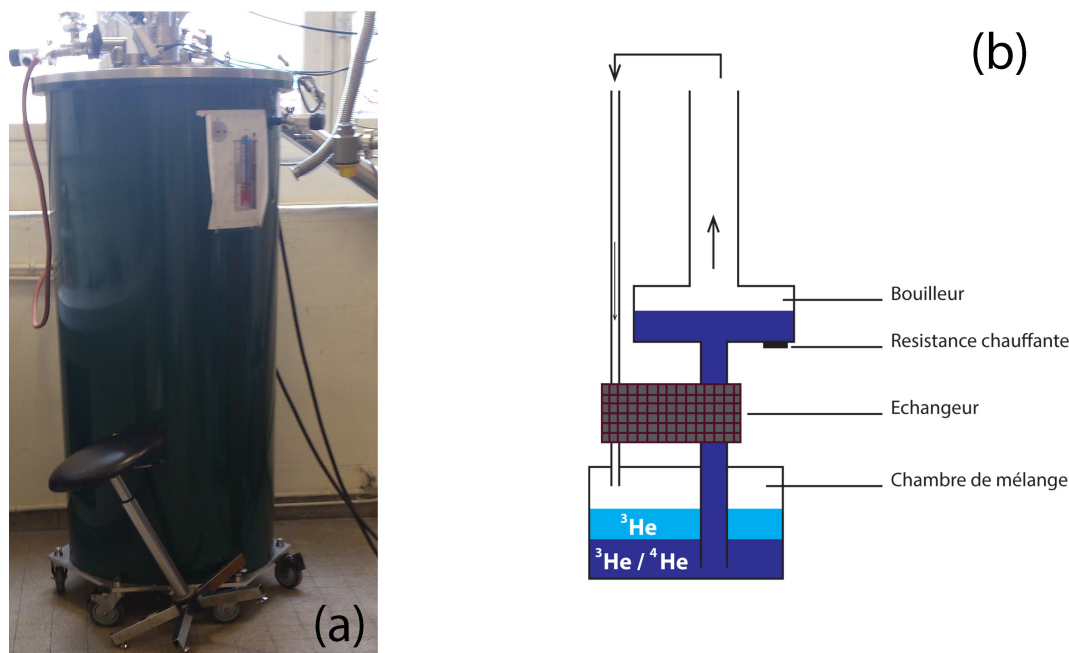


FIGURE 3.8 – **Panneau a** : bobine supraconductrice 17 T utilisée lors de cette thèse. Une source de courant keithley délivrant jusqu'à 3 A est connectée à la bobine en place de la source de courant habituelle afin de produire des champs de zéro à 3800 G. Un étudiant peu consciencieux a laissé un tabouret métallique trop proche de la bobine lors d'une mesure à 17 T. **Panneau b** : principe de fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution. La puissance frigorifique est assurée par la dilution de la phase surnageante de ^3He (bleu clair) vers la phase mixte (bleu foncé). Le porte échantillon est thermiquement connecté à la chambre de mélange.

remettre à l'équilibre, l'hélium 3 migre vers la phase condensée ce qui nécessite un coût énergétique. Ce coût est payé en pompant de la chaleur au système, entraînant par conséquent le refroidissement de la chambre de mélange. Le ^3He évaporé par le bouilleur est récupéré et réinjecté dans la chambre de mélange en passant à nouveau par le bain à 4.2 K, le 1K-pot puis en étant refroidi par la phase diluée remontant vers le bouilleur.

La dilution que nous utilisons est fabriquée par cryoconcept et fonctionne sur le même principe à un détail prêt : il n'y a pas de 1K-pot présent sur ce système. A la place, un compresseur est utilisé pour injecter le mélange à environ 800 mbar. A cette pression, la température de liquéfaction du mélange passe au-dessus de 4.2 K permettant d'amorcer le processus. Une fois la dilution lancée, le mélange liquéfié, et la température de base atteinte le système s'auto-entretient, le compresseur peut être éteint. Notre dilution permet d'atteindre au mieux, sans mesure, une trentaine de millikelvin.

3.5.3 Porte-échantillon

Le réseau de sondes de Hall est collé à la laque d'argent à une plaque en cuivre disposant de 22 pads en or. Ces pads sont ensuite contactés aux différents contacts du réseau de sondes de Hall à l'aide d'une machine à câblage par fil. La plaque de cuivre est ensuite collée au porte-échantillon, là aussi à la laque d'argent.

Le porte-échantillon, en cuivre, est fixé à la chambre de mélange. Il consiste en

une tige terminant en un plateau de 40 mm de diamètre. Il dispose d'un thermomètre principal (une résistance RuO_2 préalablement calibrée) et de onze paires de fils de cuivre soudés à des pads en or. Ces pads sont ensuite soudés à ceux de la plaque en cuivre décrite précédemment.

Sur les onze paires disponibles, une sert à l'injection du courant et les dix autres relient les contacts V_i^+ et V_i^- des dix sondes de Hall. La mesure des tensions est effectuée à l'aide de Lock-in amplifieur SR830 de Stanford Research Systems.

L'échantillon est collé à la graisse sur le réseau de sonde de Hall et est thermalisé au moyen d'un fil d'argent de 50 microns collé à la laque d'argent à l'échantillon et au porte échantillon. Un thermomètre identique au thermomètre principal est collé directement sur l'échantillon avec de la graisse à vide afin d'éliminer toute incertitude liée à un éventuel gradient thermique entre le porte-échantillon et l'échantillon. A chaque fois, l'échantillon est placé pour qu'un de ses bords soit à mi-chemin entre deux sondes, de sorte que la deuxième sonde soit environ à 150 μm du bord de l'échantillon. La plaque en cuivre contenant le réseau de sondes de Hall, l'échantillon et le thermomètre sont visibles figure 3.4(b).

Chapitre 4

Evolution de la densité superfluide de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$

Dans le chapitre précédent, nous avons caractérisé nos échantillons. Nous allons, dans ce chapitre, tenter d'extraire la densité superfluide pour chacun de nos échantillons à partir de mesures de premier et second champ critique. Nous tenterons ainsi d'évaluer la longueur de pénétration des valeurs de H_{c1} afin d'en déduire la densité superfluide. Pour cette dernière, nous adopterons trois approches différentes : nous considérerons d'abord une seule bande, en supposant que la majorité des porteurs se trouvent dans la bande de plus basse énergie. Ensuite, nous prendrons en considération les trois bandes présentes et évaluerons n_s à partir de la valeur à température nulle de H_{c1} . Finalement, nous tenterons de fitter les dépendances en températures de H_{c1} afin d'extraire les contributions respectives de chaque bande.

4.1 Résultats

Dans cette première section, nous nous focaliserons sur les données obtenues dans cette thèse permettant d'extraire le premier champ critique et le second champ critique. De ces deux valeurs, nous pouvons en déduire la constante de Ginzburg Landau κ et la longueur de pénétration.

4.1.1 Premier champ critique

Dépendance en champ

Afin d'extraire le premier champ critique, nous mesurons la dépendance en fonction du champ magnétique appliqué de l'effet Hall pour une sonde située sous l'échantillon (voir section 3.2). Un exemple de données brutes pour $n_H = 2.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ est donné figure 4.1(a). A haute température (courbe bordeaux), au-dessus de T_c , la sonde dépend linéairement du champ magnétique. Lorsque la température est réduite sous T_c (courbe bleue) l'échantillon écrante le champ magnétique tant que le champ appliqué est inférieur au champ de première pénétration des vortex, H_p . A H_p le champ vu par la sonde de Hall augmente donc brusquement et donc l'effet Hall mesuré également.

En fitant la dépendance en champ à haute température, on peut déduire le lien de réciprocité entre la résistance de Hall de la sonde $R_{xy,sonde}$ et le champ magnétique appliqué H_{app} . On peut ainsi, à chaque température, obtenir la dépendance en champ magnétique du champ local mesuré sous l'échantillon, B_{mes} , et donc la dépendance en

champ de l'aimantation, M :

$$M = \frac{B_{mes}}{\mu_0} - H_{app} \quad (4.1.1)$$

La figure 4.1(b) montre la dépendance en champ de l'aimantation obtenue à partir des données brutes de la figure 4.1(a). Les courbes obtenues sont typiques d'un supraconducteur de type II : à bas champ, l'échantillon est dans l'état Meissner, c'est un diamagnétique parfait de susceptibilité $\chi = M/H = -1$ et on a bien $M = -H$. Lorsque le champ devient trop élevé, des vortex se forment dans l'échantillon et l'aimantation se rapproche de zéro, devenant nulle à $H = H_{c2}$.

Notons que cette aimantation n'est pas l'aimantation réelle de l'échantillon puisque le champ démagnétisant vient perturber cette dépendance en champ magnétique. On ne pourra donc pas, par exemple, en déduire le champ critique H_c dépendant de l'intégrale de $M(H)$. Cependant le champ de première pénétration des vortex H_p , nous donne directement H_{c1} via le facteur géométrique défini par l'équation 3.1.1.

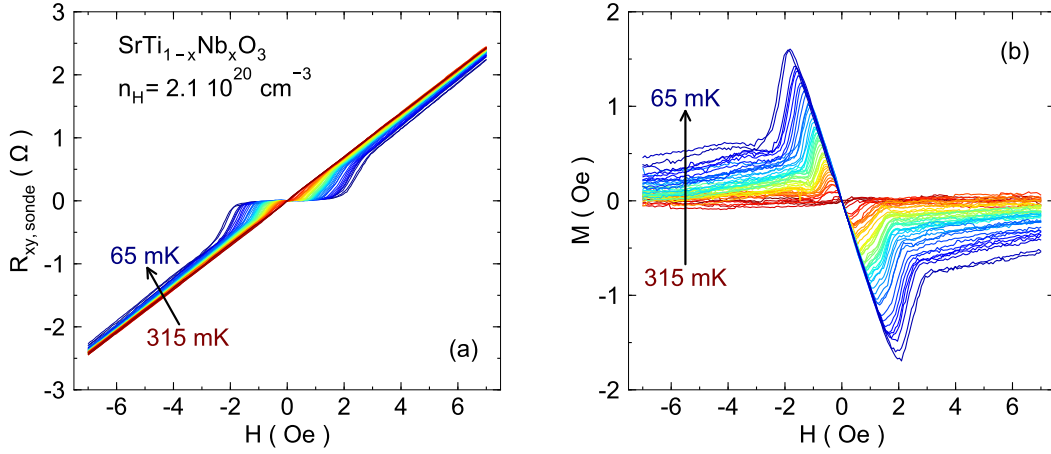


FIGURE 4.1 – **Panneau (a)** : Exemple de données brutes de la résistance de Hall en fonction du champ magnétique appliqué, $R_{xy,sonde}(H)$, obtenues pour une sonde sous notre échantillon de densité de porteurs $n_H = 2.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour des températures variant de $T = 315 \text{ mK}$ (au-dessus de T_c) à $T = 65 \text{ mK}$. La déviation depuis $R_{xy,sonde}$ nous donne H_p et un fit linéaire au-dessus de T_c nous permet de calibrer la relation de $R_{xy,sonde}$ avec le champ appliqué. **Panneau (b)** : Aimantation déduite du panneau (a) $M = \frac{B_{mes,sonde}}{\mu_0} - H_{app}$; à bas champ $\chi = M/H \simeq 1$ puis au-dessus de H_p des vortex pénètrent l'échantillon et l'aimantation est réduite.

Dépendance en température

A partir des données brutes, nous pouvons donc extraire H_p à chaque température pour chacun de nos échantillons et en déduire la dépendance en température de H_{c1} . Les six premiers panneaux de la figure 4.2 montrent l'évolution en champ de l'aimantation de nos six échantillons pour des températures variant de la température de base du réfrigérateur à dilution ($T \sim 50 \text{ mK}$) à T_c . Afin de rendre l'extraction de H_p systématique, nous traçons deux droites parallèles à l'aimantation dans l'état Meissner mais décalées de quelques centièmes de Oe. Celles-ci sont représentées en lignes pointillées dans les six premiers panneaux de la figure 4.2. L'intersection des courbes d'aimantation avec ces deux droites nous donne le champ de première pénétration des vortex pour les polarisations positive et négative : $H_{p,+}$ et $H_{p,-}$.

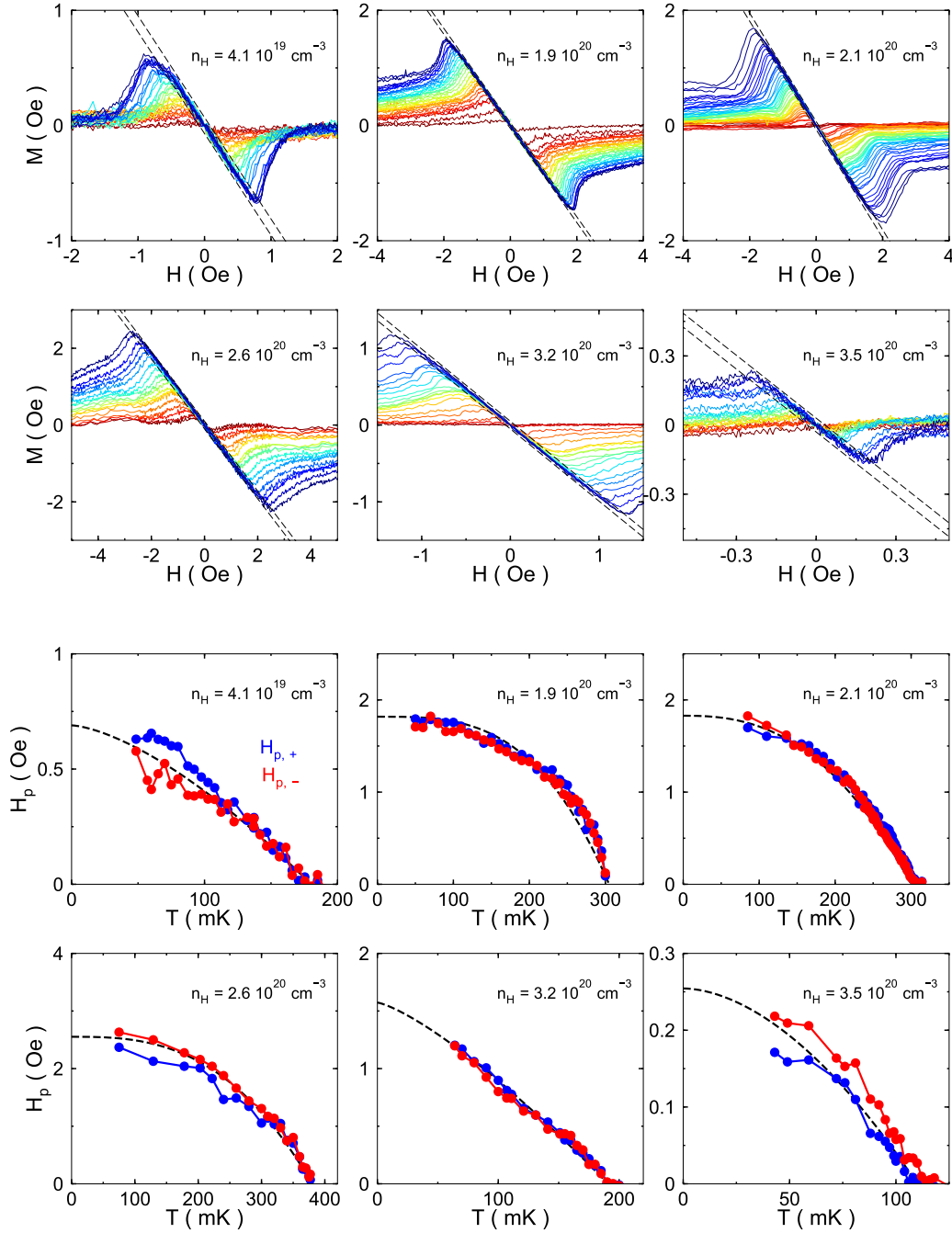


FIGURE 4.2 – **Six premiers panneaux** : aimantation déduite des données brutes pour nos six échantillons, les lignes pointillées donnent le critère pour la détermination de H_p . L'échelle de température indique en bleu la température la plus basse atteinte (typiquement de l'ordre de 50 mK à 100 mK) et en bordeaux la température la plus haute (typiquement de l'ordre de T_c). **Six derniers panneaux** : dépendance en température du champ de pénétration pour nos six échantillons pour les deux polarisations du champ magnétique : positive $H_{p,+}$ en bleu et négative $H_{p,-}$ en rouge. Le faible écart entre $H_{p,+}$ et $H_{p,-}$ montrent que les champs rémanents et terrestre ont correctement été compensés.

Nous obtenons ainsi la dépendance en température des $H_{p,\pm}$ tracée dans les six derniers panneaux de la figure 4.2. $H_{p,+}$ et $H_{p,-}$ sont quasiment identiques, ce qui indique que les champs magnétiques résiduels et terrestres ont bien été compensés.

La moyenne des deux champs $H_{p,\pm}$ multipliée par le facteur géométrique dû au champ démagnétisant nous donne la dépendance en température de H_{c1} pour nos six dopages présentés figure 4.3. Nous choisissons dans un premier temps de fitter les données par une dépendance en puissance :

$$H_{c1}(T) = H_{c1,0} \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^\alpha\right) \quad (4.1.2)$$

Ces fits sont tracés en lignes pointillées figure 4.3 et nous donne la valeur $H_{c1,0}$ ainsi que l'exposant α , les valeurs de $H_{c1,0}$ sont listées dans le tableau 4.1.

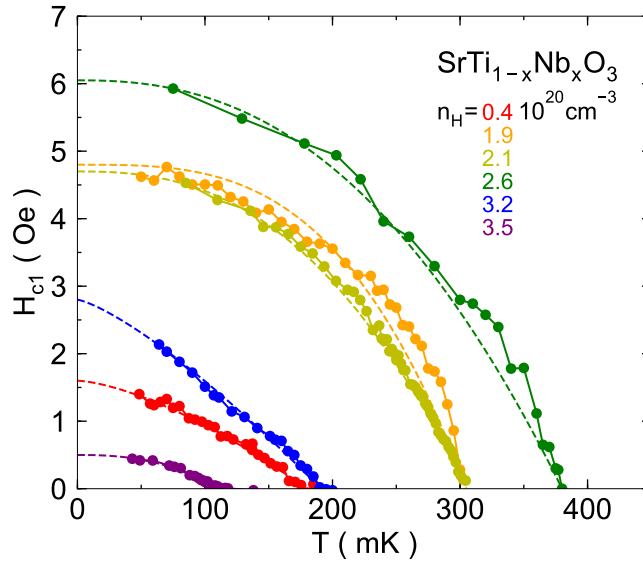


FIGURE 4.3 – Dépendance en température du premier champ critique pour six échantillons de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ déduit de la moyenne $(H_{p,+} + H_{p,-})/2$ multipliée par le facteur géométrique dû au champ démagnétisant. Les lignes pointillées sont des fits définis par $H_{c1}(T) = H_{c1,0} \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^\alpha\right)$

Dépendance en dopage

La dépendance en dopage de la valeur à température nulle du premier champ critique, $H_{c1,0}$, déduite des fits établis précédemment est tracée figure 4.4(a) et est répertoriée tableau 4.1. Celle-ci forme un dôme, qui à première vue présente la même allure que le dôme défini par la température critique T_c [Fig 4.4(b)]. Cette observation n'est à priori pas surprenante dans la mesure où si la supraconductivité meurt, alors l'énergie de condensation également. La densité superfluide, n_s se doit donc de tendre vers zéro et comme $H_{c1} \propto n_s$, $H_{c1,0}$ doit donc lui aussi tendre vers zéro en même temps que T_c . La question restant en suspens étant de quelle manière $H_{c1,0}$ devient nul. On voit par exemple que les deux dopages $n_H = 4.0 \cdot 10^{19}$ et $3.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ont des T_c similaires mais des $H_{c1,0}$ indubitablement différents.

Une autre question se pose quant à l'allure des $H_{c1}(T)$, ou en d'autres termes, à l'évolution en dopage du paramètre α (Cf. Eq 4.1.2). α est de l'ordre de 1.6 pour le premier dopage, puis croît à environ 3.5 pour $1.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} < n_H < 2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,

et retrouve des valeurs de l'ordre de $\alpha \sim 1.5$ pour les deux derniers dopages. Cette question sera abordée section 4.3.4 et nécessite des considérations sur le caractère multibande de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$.

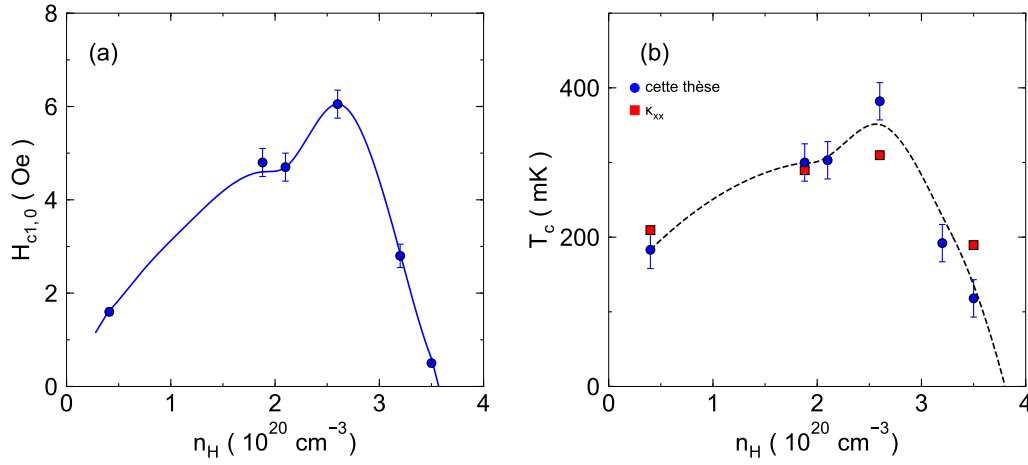


FIGURE 4.4 – **Panneau a** : dépendance en dopage du premier champ critique extrapolé à température nulle déduit des fits sur les données de la figure 4.3. $H_{c1,0}$ suit un dôme en fonction du dopage similaire à la température critique. **Panneau b** : température critique déduite de la figure 4.3 en fonction du dopage (disques bleus) et température critique mesurée par conductivité thermique ou susceptibilité AC (carrés rouges).

4.1.2 Second champ critique

Susceptibilité magnétique

Pour extraire le second champ critique nous regardons la dépendance en température de l'aimantation à différents champs magnétiques. Pour cela nous utilisons la méthode décrite section 3.3.1. Nous mesurons donc la différence des signaux entre

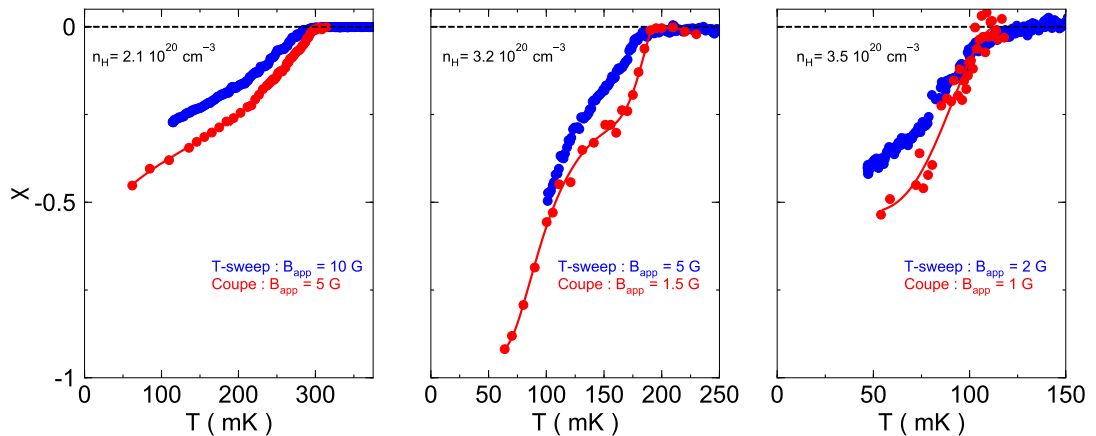


FIGURE 4.5 – Comparaison de la dépendance en température de la susceptibilité magnétique mesurée via la différence entre deux sondes à champ fixe et en effectuant des coupes en champ sur les courbes d'aimantation pour $n_H = 2.1, 3.2$ et $3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (de gauche à droite).

une sonde sous l'échantillon et une sonde loin de l'échantillon, ce signal est proportionnel à l'aimantation puisque la sonde hors de l'échantillon mesure le champ magnétique appliqué et la sonde en-dessous mesure le champ magnétique local donc : $\Delta R_{xy,12} \propto B_{ech}/\mu_0 - H_{app}$. Nous avons réussi à mesurer cette aimantation pour trois de nos échantillons $n_H = 2.1, 3.2$ et $3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour les raisons évoquées section 3.3.2. L'échantillon de densité de porteurs $n_H = 2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a cependant été mesuré avant cette thèse par susceptibilité AC par un ex-postdoctorant [74] ; ces données n'ont pas été publiées.

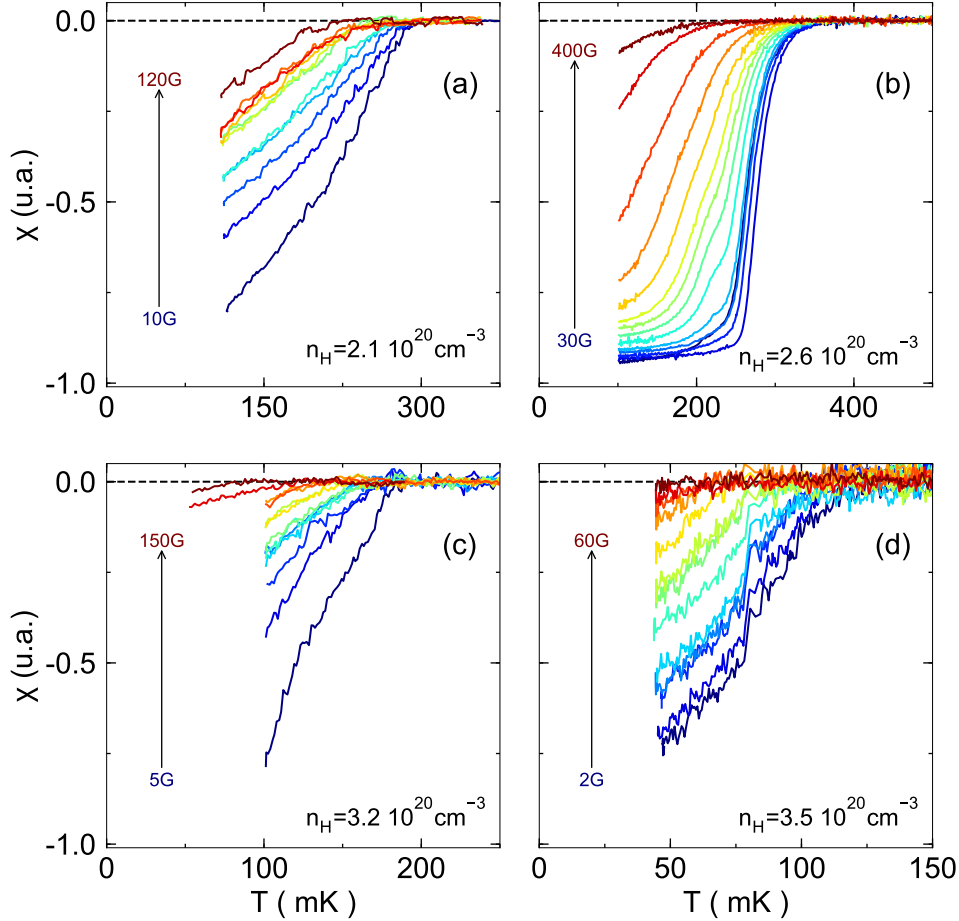


FIGURE 4.6 – Susceptibilité magnétique en unités arbitraires en fonction de la température et à différents champs fixes. Le départ de $\chi = 0$ indique la température critique au champ fixé. Pour $n_H = 2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, la susceptibilité donnée est la susceptibilité AC mesurée précédemment par Xiao Lin mais non publiée.

Afin de vérifier que nos résultats sont cohérents entre eux, nous pouvons comparer la susceptibilité $\chi = M/H_{app}$ obtenue par cette méthode à celle obtenue en effectuant une coupe à un champ donné des dépendances en champ magnétique de l'aimantation de la figure 4.2. Cette comparaison, à des champs magnétiques similaires, est donnée figure 4.5 pour nos trois échantillons où nous avons pu mesurer la dépendance en température de l'aimantation à champ fixe.

On peut remarquer que les deux approches donnent une dépendance en température très similaire, en particulier l'allure des courbes montre les mêmes caractéristiques avec par exemple pour $n_H = 2.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ un changement dans la pente de χ vers 250 mK

ou pour $n_H = 3.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ un épaulement vers 160 mK.

Regardons maintenant la dépendance en température de la susceptibilité magnétique pour différents champs appliqués. Les données sont présentées figure 4.6. Chaque dépendance en température à un champ donné nous donne une température critique $T_c(H_{app})$. En inversant cette dépendance en champ de la température critique nous obtenons ainsi la dépendance en température du second champ critique H_{c2} . Notons que dans ce cas, puisque à H_{c2} la susceptibilité et l'aimantation sont extrêmement faibles, le champ démagnétisant est négligeable et ces valeurs n'ont donc pas à être corrigées.

Dépendance en température de H_{c2}

La dépendance en température du second champ critique est tracée figure 4.7. Nous effectuons ensuite un fit de Werthamer, Helfand et Hohenberg (WHH) afin d'obtenir la valeur à température nulle du second champ critique. Ces fits sont tracés en traits pleins figure 4.7.

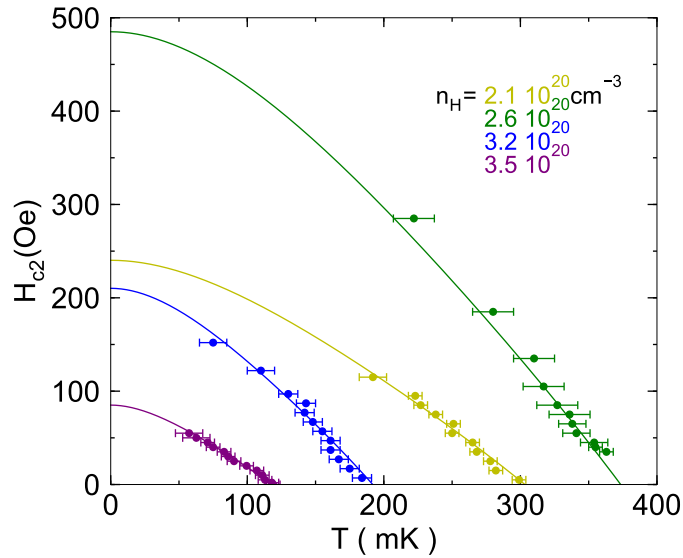


FIGURE 4.7 – Dépendance en température du second champ critique déduite de la figure 4.6. Les lignes pleines sont des fits WHH permettant d'obtenir la valeur à température nulle.

Dépendance en dopage

A partir des valeurs obtenues des fits WHH, on peut suivre l'évolution en dopage de la valeur à température nulle du second champ critique $H_{c2,0}$ (ceux-ci sont listés dans le tableau 4.1). On observe encore une fois que $H_{c2,0}$ forme un dôme présentant un maximum à $n_H = 2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et donc semblable au dôme formé par la température critique, du moins sur les quatre dopages mesurés. Encore une fois, ce résultat n'est pas particulièrement étonnant dans le sens où $H_{c2,0}$ doit tendre vers zéro lorsque la supraconductivité disparaît.

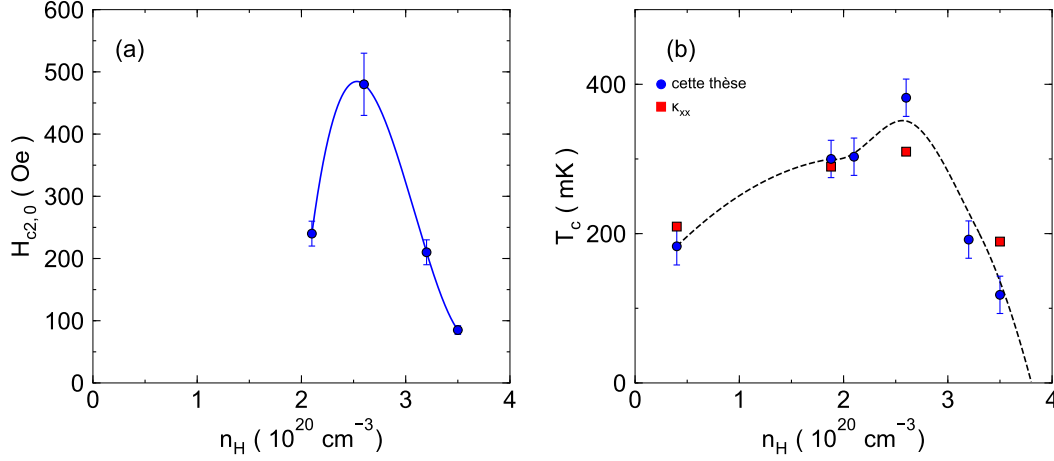


FIGURE 4.8 – **Panneau a** : dépendance en dopage du second champ critique à température nulle déduit des fits présentés figure 4.7. Ici aussi $H_{c2,0}$ semble suivre un dôme similaire à celui de la température critique (panneau b).

4.1.3 Constante de Ginzburg Landau

A partir des valeurs de H_{c1} et H_{c2} nous pouvons en déduire la constante de Ginzburg Landau $\kappa = \lambda/\xi$ grâce à l'équation 2.2.9. On peut, en fait, calculer cette constante de deux façons, soit à partir des valeurs à température nulle, soit à partir des pentes respectives de $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$ à $T = T_c$. Ces deux manières d'évaluer κ_{GL} sont tracées en fonction du dopage en vert ($\kappa(T = T_c)$) et en bleu ($\kappa(T = 0)$) figure 4.9.

La différence entre ces deux courbes peut s'expliquer par le fait que $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ est multibande. En effet, si plusieurs bandes condensent avec des températures critiques différentes il n'est pas étonnant que la valeur de κ varie entre $T = T_c$ et $T = 0$. La valeur qui nous intéresse dans notre cas est celle à température nulle puisque toutes les bandes ont alors condensé. La valeur de κ lorsque $T \rightarrow 0$ est proche de 8 à faible dopage puis augmente jusqu'à $\kappa \simeq 17$ [figure 4.9(a)]. Cette évolution est cohérente avec le fait que, côté surdopé, $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ est plus désordonné [43] diminuant ainsi la valeur de la longueur de cohérence ξ [80] et augmentant par la même occasion κ .

En traçant la dépendance en dopage de la différence relative entre les deux différentes manières d'évaluer κ :

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa} = \frac{\kappa(T=0) - \kappa(T=T_c)}{\kappa(T=0)} \quad (4.1.3)$$

On observe que l'écart change avec le dopage atteignant un maximum à $n_H = 2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ce qui suggère que la proportion de porteurs condensant dans chacune des bandes évolue avec le dopage.

4.1.4 Longueur de pénétration

Avec $H_{c1,0}$ et $\kappa(T=0)$ nous pouvons déterminer la longueur de pénétration, rappelons que :

$$H_{c1} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} (\ln \kappa + 0.5) \quad (4.1.4)$$

On suppose ici que pour les deux premiers dopages ($n_H = 4 \cdot 10^{19}$ et $1.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) le κ est environ égal à celui mesuré pour $n_H = 2.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, c'est à dire $\kappa \sim 8$.

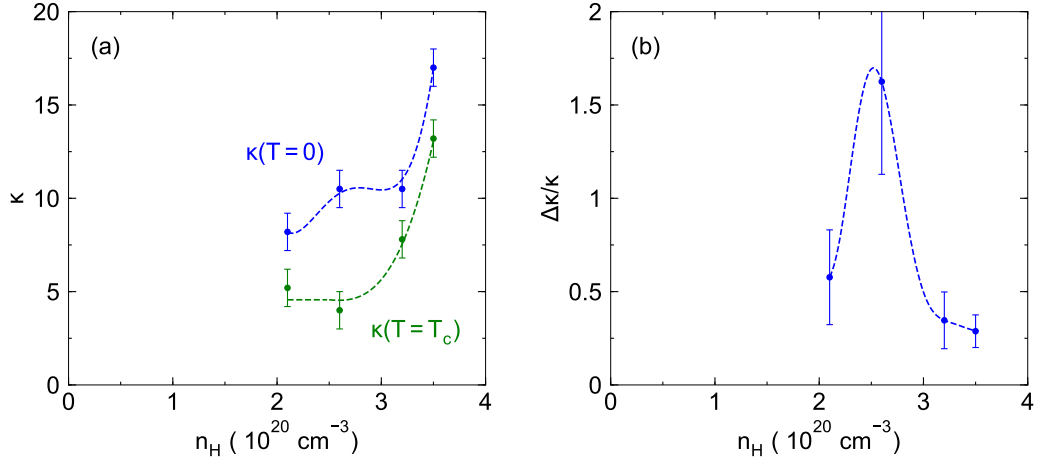


FIGURE 4.9 – **Panneau a** : dépendance en dopage de κ extrait des valeurs de H_{c1} et H_{c2} mesurées soit à partir du rapport des pentes à T_c (en vert) ou des valeurs à champ nul (en bleu). L'écart entre les deux estimations de κ est sûrement dû au fait que proche de T_c toutes les bandes ne condensent pas. **Panneau b** : écart relatif entre les deux valeurs de κ : $(\kappa_0 - \kappa_{T_c})/\kappa_0$.

La dépendance en dopage de λ^{-2} est tracée figure 4.10 et forme là aussi un dôme similaire à celui de la température critique. La similitude entre la dépendance en dopage de λ^{-2} et T_c rappelle celle observée dans le cuprates LSCO par Lemberger *et. al.* [137]. Notons que λ^{-2} est proportionnel à la rigidité superfluide n_s/m^* . Le fait que λ^{-2} croisse en fonction du dopage côté sous dopé est naturel : la densité de porteurs augmente et donc à fortiori la densité superfluide également. Cependant à fort dopage la chute observée dans λ^{-2} nous indique d'ores et déjà que la densité superfluide s'effondre dès que l'on passe côté surdopé.

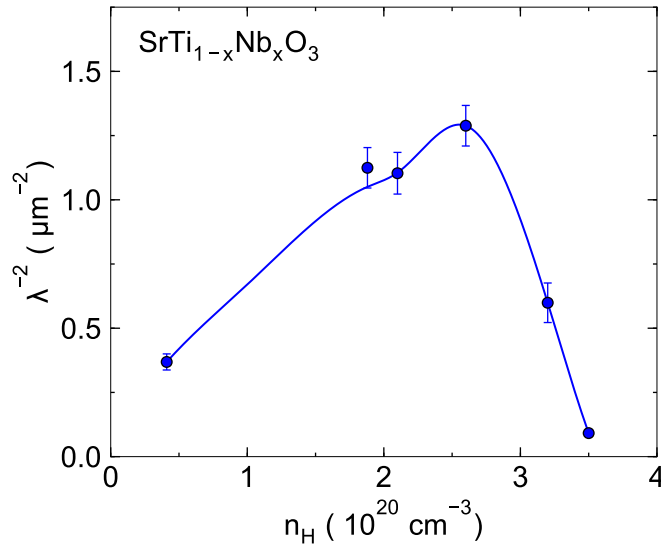


FIGURE 4.10 – Longueur de pénétration tracée comme λ^{-2} en fonction du dopage. Le dôme paraît similaire à celui décrit par la température critique et semble qualitativement similaire à ce qui est observé par Lemberger *et. al.* dans LSCO [137]. Rappelons que $\lambda^{-2} \propto n_s/m^*$.

4.2 Approche une bande

Dans un premier temps, nous allons tenter d'interpréter nos résultats avec une approche simple où $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ est considéré comme un matériau possédant une seule bande. Ceci n'est pas, à priori, une hypothèse invraisemblable puisque les mesures d'oscillations quantiques et de chaleur spécifique semblent converger vers le fait que la majorité des porteurs se trouvent dans la bande la plus basse.

4.2.1 Densité superfluide

Afin de comparer quantitativement nos mesures de longueur de pénétration à la densité de porteurs, nous devons traduire λ en termes de densité superfluide. Nous avons vu dans le chapitre 2 que la relation entre la longueur de pénétration λ et la densité superfluide, n_s était donnée par la relation suivante :

$$\lambda^{-2} = \mu_0 e^2 \frac{n_s}{m^*} \quad (4.2.1)$$

Afin de déterminer n_s nous devons donc connaître la valeur de m^* . Les mesures d'oscillations quantiques impliquent que la masse effective de la bande la plus basse, celle comportant la majorité des porteurs, est de l'ordre de $m^* \sim 4m_e$, tandis que les deux bandes supérieures ont une masse effective de l'ordre de $m^* \sim 1.5m_e$. Pour $n_H = 2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, la chaleur spécifique nous donne un coefficient de Sommerfeld $\gamma \simeq 1.55 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ [39]. En supposant tous les électrons dans une seule poche sphérique, γ est alors défini par :

$$\gamma = \frac{m^* k_F}{3} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^2 \quad (4.2.2)$$

Et si la surface de Fermi est sphérique, k_F peut être relié à n_H via la relation suivante :

$$k_F = \left(3\pi^2 n_H \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.2.3)$$

En utilisant $n_H = 2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $\gamma \simeq 1.55 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ on obtient une masse effective moyenne $m^* = 4.2m_e$ en bon accord avec l'observation faite à partir des mesures d'oscillations quantiques : la majorité des porteurs se trouvent dans la bande de plus basse énergie et de masse effective environ égale à 4. La masse effective semble peu varier au-dessus du second dopage critique n_{c2} [figure 1.5(b)]. Tous nos dopages vérifient $n_H > n_{c2}$, nous prendrons donc pour ce modèle une masse effective moyenne $m^* = 4 \pm 1 m_e$ afin d'extraire la densité superfluide.

Pour résumer, section 4.1 nous avons mesuré le premier champ critique H_{c1} et nous en avons déduit la longueur de pénétration λ . A partir de λ et en injectant la masse effective $m^* = 4 \pm 1 m_e$ nous pouvons remonter à la densité superfluide n_s . La dépendance en dopage de n_s obtenue à partir des $H_{c1,0}$ est tracée figure 4.11 (les valeurs sont récapitulées tableau 4.1. Sur cette figure, la ligne noire correspond à $n_s = n_H$. Pour les plus bas dopages, la densité superfluide suit et est quantitativement proche de la densité de porteurs dans l'état normal. Au-delà du dopage optimal une sévère déviation apparaît entre n_s et n_H , la densité superfluide devient inférieure au nombre de porteurs et s'effondre finalement lorsque l'on passe du côté surdopé avec seulement 4% des porteurs condensant pour $n_H = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [figure 4.12(a)].

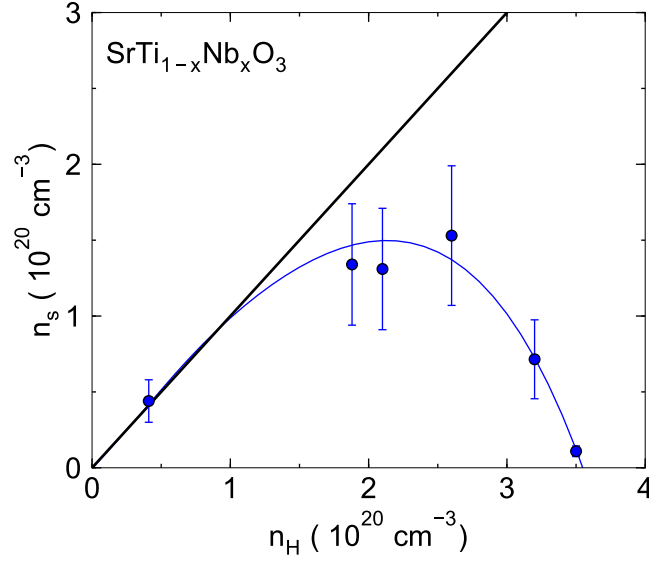


FIGURE 4.11 – Evolution, en fonction du dopage, de la densité superfluide extraite des mesures de H_{c1} par une approche une bande. La droite pleine noire représente $n_s = n_H$, la courbe pleine bleue est un "guide pour les yeux". A bas dopage, $n_s \simeq n_H$. Lorsque le dopage augmente, la densité superfluide dévie de la droite $n_s = n_H$ et s'effondre.

4.2.2 Modèle de Homes

Il convient de mettre maintenant l'évolution de la densité superfluide dans le cadre du modèle de Ferrel Glover Tinkham et Homes que nous avons discuté section 2.1.2. Nous avons vu que même dans le cas d'un supraconducteur s-wave, la densité superfluide pouvait être réduite par le désordre. En effet, les états d'énergie de diffusion caractéristique supérieure au gap ne condensent pas et le ratio de la densité superfluide sur la densité de porteurs dans l'état normal suit approximativement la relation suivante :

$$\frac{n_s}{n} \simeq \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{2\pi\Delta\tau}{\hbar} \right) \quad (4.2.4)$$

La question est donc la suivante : est-ce que la chute de la densité de porteurs que nous observons est expliquée par cette interprétation ? Comme T_c diminue et tend vers zéro au-delà du dopage optimal, nous savons que nous nous dirigeons vers la limite sale définie par $\pi\Delta\tau/\hbar < 1$. Mais le ratio n_s/n_H suit-il l'équation 4.2.4 ? Pour vérifier le modèle de Homes, nous devons donc extraire le temps de diffusion τ à partir de la résistivité (voir figure 3.7(b)) :

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m^*} \Leftrightarrow \tau = \frac{m^*}{ne^2\rho_0} \quad (4.2.5)$$

La valeur du gap supraconducteur est, quant à elle, déduite de la température critique T_c par la relation BCS habituelle pour un supraconducteur s-wave. Les mesures optiques et STM ont montré que la relation entre T_c et Δ semble effectivement suivre $\Delta = 1.76k_bT_c$ [15, 78]. Nous pouvons donc pour chacun de nos dopages extraire le ratio $\pi\Delta\tau/\hbar$, les valeurs sont présentées dans le tableau 4.1 et sont tracées figure 4.11(b). $\pi\Delta\tau/\hbar$ décroît avec le dopage et devient inférieur à l'unité dès $n_H = 1.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Cela est donc cohérent avec le modèle de Homes : l'entrée dans la limite sale est associée à une chute de la densité superfluide.

n_H (10^{20} cm^{-3})	T_c (mK)	H_{c1} (Oe)	H_{c2} (Oe)	κ	λ (nm)	n_s (10^{20} cm^{-3})	τ (ps)	$\frac{n_s}{n_H}$	$\frac{\pi\Delta\tau}{\hbar}$
0.4	183	1.6	-	-	1647	0.44	7.43	1.07	0.980
1.9	300	4.8	-	-	943	1.34	1.50	0.70	0.326
2.1	303	4.7	240	8.2	952	1.31	1.34	0.62	0.294
2.6	382	6.05	480	10.5	881	1.53	0.52	0.58	0.144
3.2	192	2.8	210	10.5	1292	0.72	0.84	0.22	0.116
3.5	118	0.5	85	17	3305	0.11	0.95	0.03	0.081

Table 4.1 – Valeurs mesurées sur nos six échantillons et leur interprétation dans un modèle une bande.

Cependant, on peut voir figure 4.11(b) que les ratios n_s/n_H et $\pi\Delta\tau/\hbar$ ont une dépendance en dopage différente et donc ne suivent pas parfaitement la loi décrite par l'équation 4.2.4. On peut tracer n_s/n_H en fonction de $\pi\Delta\tau/\hbar$ afin de vérifier quantitativement l'accord avec l'équation 4.2.4. La figure 4.12 montre en rouge la dépendance en fonction du désordre de n_s/n_H pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ et en bleu pour niobium. La ligne pleine noire est définie par l'équation 4.2.4. Même si l'accord quantitatif n'est pas parfait, la loi de Homes décrit qualitativement la chute de la densité superfluide que nous observons. La densité superfluide semble résister plus longtemps au désordre tandis que la chute au-delà de $n_H = 2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ paraît beaucoup plus abrupte.

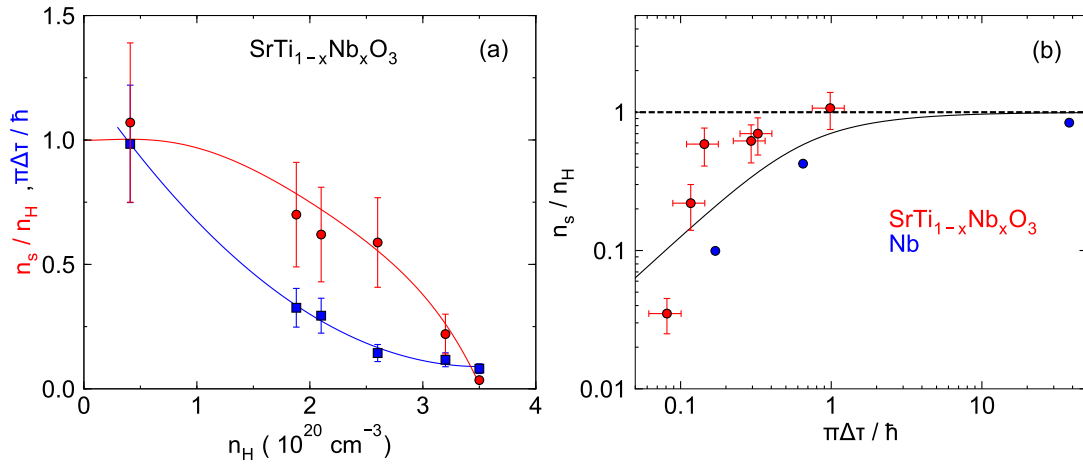


FIGURE 4.12 – **Panneau a** : ratio de la densité superfluide sur la densité normale n_s/n_H (disques rouges) et gap supraconducteur multiplié par le temps de diffusion $\pi\Delta\tau/\hbar$ (carrés bleus) en fonction de la densité de porteurs. Cette seconde quantité est proportionnelle à la longueur de cohérence divisée par le libre parcours moyen ξ/ℓ et quantifie le désordre : lorsque le rapport devient inférieur à 1 on entre dans la limite sale. Le ratio n_s/n_H s'effondre lorsqu'on augmente le dopage, cette chute s'explique par le fait que $\pi\Delta\tau/\hbar$ devient inférieur à 1 ; on entre dans la limite sale. **Panneau b** : ratio n_s/n_H en fonction du désordre $\pi\Delta\tau/\hbar$ pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ (en rouge) et niobium (en bleu). La ligne pleine noire est la loi de Homes.

4.3 Approche multibande

Nous avons vu que la densité superfluide chutait avec le dopage ; dans notre approche à une bande, cette chute s'explique qualitativement par le modèle de Homes. Nous allons tenter d'affiner cette première observation en prenant en compte cette fois-ci le caractère multibande de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$.

4.3.1 Population des bandes

Avant de passer à la densité superfluide, regardons les caractéristiques de chacune des trois bandes pour nos six dopages. Tout d'abord, les mesures d'oscillations montrent que la bande de plus basse énergie est la plus massive avec au-dessus du second dopage critique une masse effective variant entre 3.5 et 4.2, nous allons donc utiliser pour nos six échantillons $m_1^* = 3.85 \pm 0.35$, les deux bandes supérieures ont une masse effective variant entre 1.3 et 1.7 donnant ainsi une estimation de la masse effective $m_{1,2}^* = 1.52 \pm 0.25$.

Regardons si ces valeurs de masses effectives sont en accord avec la valeur mesurée par chaleur spécifique : $\gamma = 1.55 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ pour $n_H = 2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [39]. Dans le cas d'un matériau multibande, le coefficient de Sommerfeld est cette fois-ci donné par :

$$\gamma = \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^2 \sum_{i=1,2,3} \left(\frac{m_i^* k_{F,i}}{3}\right) \quad (4.3.1)$$

Où i est l'indice de chaque bande.

Nous avons donc besoin d'évaluer les $k_{F,i}$ associés à chaque bande, ceci peut être fait à partir de la dépendance en dopage des fréquences obtenues par oscillations quantiques. La figure 4.13(a) permet d'évaluer les fréquences associées à chacune des bandes. Pour $n_H = 2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, on obtient : $F_1 = 710 \text{ T}$, $F_2 = 302 \text{ T}$ et $F_3 = 193 \text{ T}$. En notant ensuite que $k_{F,i}$ est relié à F_i via $k_{F,i} = \sqrt{2eF_i/\hbar}$, on en déduit les vecteurs d'ondes de Fermi : $k_{F,1} = 1.47 \text{ nm}^{-1}$, $k_{F,2} = 0.96 \text{ nm}^{-1}$ et $k_{F,3} = 0.77 \text{ nm}^{-1}$. En injectant ces valeurs ainsi que les valeurs de masses effectives dans l'équation 4.3.1 on obtient $\gamma = 1.53 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$, en excellent accord avec la valeur mesurée.

Nous avons donc les masses effectives associées à chaque bande ainsi que les différents $k_{F,i}$. Rassurés quant à la cohérence de ces différentes valeurs, nous pouvons, à partir des oscillations quantiques, extraire la population de porteurs dans chacune des bandes, essentielle pour la suite de notre analyse. L'évolution en dopage de la densité de porteurs associée à chaque bande, n_i , déduite de la dépendance en dopage des fréquences mesurées, est tracée figure 4.13(b). La proportion de porteurs dans chaque bande est évaluée à partir de la formule :

$$\frac{n_i}{n_H} = \frac{k_{F,i}^3}{\sum_{i=1,2,3} k_{F,i}^3} \quad (4.3.2)$$

On observe que, proche de n_{c2} , la bande la plus basse contient 80% des porteurs, puis cette valeur tend vers 70% à mesure que la bande la plus haute se peuple. La deuxième bande représente environ 20% des porteurs et la troisième bande passe d'environ 1% proche de n_{c2} à 10% à fort dopage.

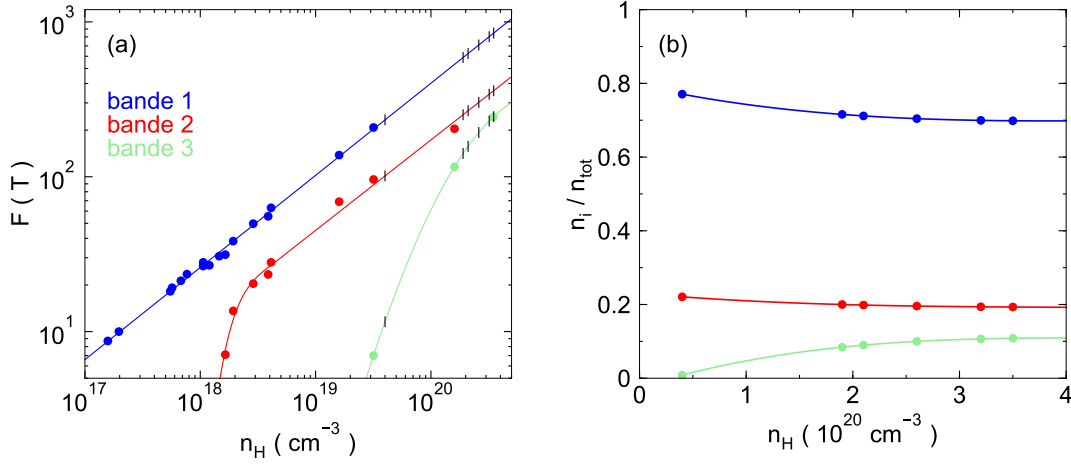


FIGURE 4.13 – **Panneau a** : fréquences des oscillations quantiques associées à chaque bande en fonction de la densité de porteurs, la bande la plus basse est tracée en bleu, la bande intermédiaire en rouge et la bande supérieure en vert. Les lignes pleines sont des fits linéaires de $\log(F)$ vs $\log(n_H)$ (ou polynomial de degré 2 pour la bande supérieure). Les coupes (traits noirs) représentent nos six échantillons. **Panneau b** : population relative de chaque bande en fonction du dopage déduit des coupes définies panneau a : $n_i(\%) = k_{F,i}^3 / \sum_{j=1,2,3} k_{F,j}^3$.

4.3.2 Densité superfluide

Pour estimer la densité superfluide dans un modèle multibande, nous devons passer par un chemin légèrement différent de celui présenté dans le cas à une bande. En effet, la densité superfluide totale est ici la somme des densités superfluides de chaque bande : $n_s = n_{s,1} + n_{s,2} + n_{s,3}$. Pour pouvoir remonter à cette quantité, nous devons donc connaître la longueur de pénétration associée à chacune de ces bandes et donc leur $H_{c1,0}$ respectif. Or nous n'avons en notre possession que le $H_{c1,0}$ total.

Pour contourner ce problème, nous pouvons nous intéresser à la longueur de pénétration attendue dans un supraconducteur multibande si tous les porteurs participent à la supraconductivité. Un champ magnétique appliqué de potentiel vecteur $\vec{A}$ crée un supercourant total $\vec{j}_s$ tel que :

$$\vec{j}_s = \sum_{i=1,2,3} \vec{j}_{s,i} = \sum_{i=1,2,3} \frac{\mu_0 e^2 n_{s,i}}{m_i^*} \vec{A} = \lambda^{-2} \vec{A} \quad (4.3.3)$$

Chaque bande crée donc des supercourants qui participent à écranter le champ magnétique sur une longueur λ_{total} telle que, si tous les porteurs condensent :

$$\lambda_{\text{tot}}^{-2} = \mu_0 e^2 \sum_{i=1,2,3} \frac{n_i}{m_i^*} \quad (4.3.4)$$

Dans le cas où nous aurions une seule bande, le ratio de la longueur de pénétration attendue si tous les porteurs participaient à la supraconductivité, λ_{tot} , sur la longueur de pénétration que nous mesurons, λ_{mes} le tout au carré est strictement égal au ratio de la densité superfluide sur la densité dans l'état normal. Cette égalité reste approximativement vraie dans le cas multibande, bien que légèrement perturbée par la pondération sur les masses effectives :

$$\frac{n_s}{n_H} \simeq \left(\frac{\lambda_{\text{mes}}}{\lambda_{\text{tot}}} \right)^{-2} = \left(\frac{\lambda_{\text{mes}}}{\mu_0 e^2 \sum_{i=1,2,3} n_i / m_i^*} \right)^{-2} \quad (4.3.5)$$

Les n_i et m_i^* ont été évalués dans la section 4.3.1. La densité superfluide est finalement estimée en multipliant l'équation 4.3.5 par n_H . Les λ_{mes} , λ_{tot} , leur ratio ainsi que n_s sont répertoriés dans le tableau 4.2.

La dépendance en dopage de n_s est tracée figure 4.14 où la ligne pleine noire représente toujours $n_s = n_H$. L'observation faite dans l'approche une bande semble toujours tenir, à bas dopage la densité superfluide correspond approximativement à la densité de porteurs dans l'état normal puis l'écart entre les deux valeurs se creuse au fur et à mesure que l'on augmente le dopage. La densité superfluide totale, extraite par cette approche multibande est cependant réduite comparée à celle que nous avons précédemment extraite même si qualitativement le résultat reste le même.

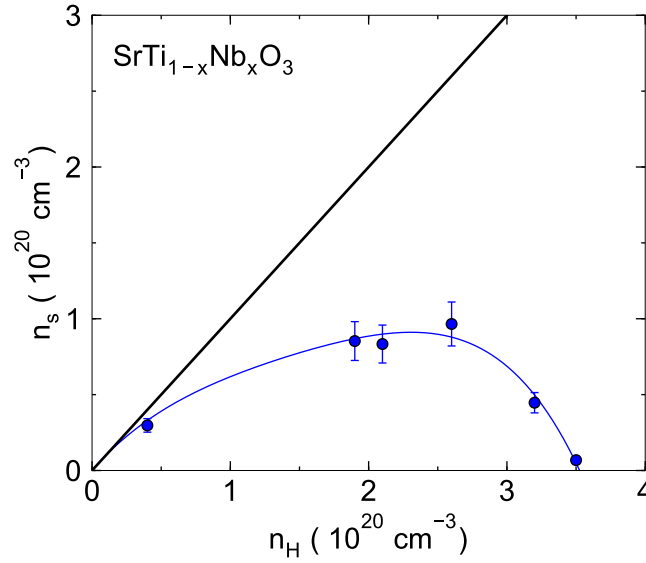


FIGURE 4.14 – Densité superfluide dans une approche multibande, déterminée à partir du ratio de la longueur de pénétration totale si tous les porteurs condensent et de la longueur de pénétration mesurée : $n_s \simeq n_H \lambda_{mes}^{-2} / \lambda_{tot}^{-2}$. La droite pleine noire représente $n_s = n_H$. A bas dopage on a $n_s \simeq n_H$, la densité superfluide s'écarte ensuite rapidement de la densité normale par comparaison à l'approche une bande.

4.3.3 Modèle de Homes

Pour interpréter n_s dans le modèle de Homes, nous devons évaluer τ dans le cas multibande. Celui-ci est donné par l'équation 4.2.5 mais adaptée pour le cas où plusieurs bandes sont présentes :

$$\sigma_0 = \sum_{i=1,2,3} \frac{n_i e^2 \tau_i}{m_i^*} \quad (4.3.6)$$

Nous avons en notre possession les différents n_i , m_i^* ainsi que la valeur de σ_0 . Cependant, il nous est impossible de distinguer les différents τ_i , nous sommes obligés de supposer un τ moyen sur les trois bandes, l'équation 4.3.6 nous donne ainsi :

$$\tau_{moy} = \left(e^2 \rho_0 \sum_{i=1,2,3} \frac{n_i}{m_i^*} \right)^{-1} \quad (4.3.7)$$

n_H (10^{20} cm^{-3})	λ_{mes} (nm)	λ_{tot} (nm)	$\lambda_{mes}^{-2}/\lambda_{tot}^{-2}$	n_s (10^{20} cm^{-3})	τ (ps)	$\pi\Delta\tau/\hbar$
0.4	1647	1419	0.74	0.30	5.2	0.68
1.9	943	632	0.45	0.85	0.95	0.21
2.1	952	600	0.40	0.83	0.64	0.14
2.6	881	537	0.37	0.97	0.33	0.09
3.2	1292	483	0.14	0.45	0.52	0.07
3.5	3305	461	0.02	0.07	0.59	0.05

Table 4.2 – Valeurs déduites pour nos six échantillons dans un modèle multibande.

Le gap est toujours pris égal à $1.76 k_B T_c$ puisque nous n'avons pas accès aux valeurs individuelles de chacun des gaps. La dépendance en dopage du ratio $\pi\Delta\tau/\hbar$ est tracée figure 4.15(a). En traçant le ratio n_s/n_H ou $(\lambda_{mesuré}/\lambda_{total})^2$ [figure 4.15(b)] on observe que les points suivent un peu mieux la loi de Homes. L'accord quantitatif semble meilleur que dans l'approche une bande, cependant l'écart est assez important pour les dopages $n_H = 1.9, 2.1$ et $2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Plusieurs raisons peuvent expliquer cet écart. Tout d'abord, à cause de la pondération par les masses effectives, $(\lambda_{mes}/\lambda_{tot})^{-2}$ n'est pas strictement égal à n_s/n_H , ensuite nous avons supposé pour des raisons pratiques, un τ identique pour chaque bandes, ce qui n'a pas de raison de refléter la réalité, et enfin chaque bande peut avoir un gap supraconducteur d'amplitude différente. En bref, chacune des trois bandes va suivre sa propre loi de Homes avec ses propres τ_i et Δ_i ce qui peut expliquer la dépendance particulière que nous obtenons dans la figure 4.15(b).

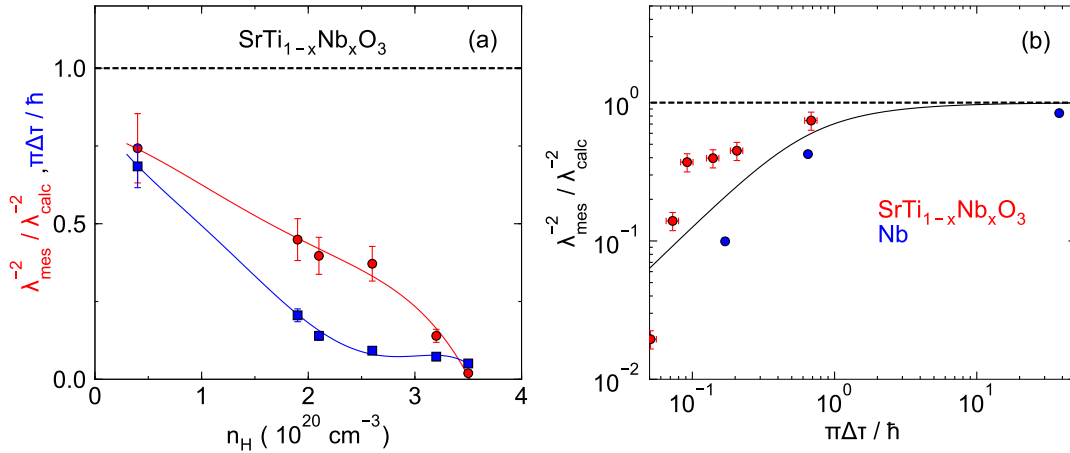


FIGURE 4.15 – **Panneau a** : analogue la figure 4.12(a) dans une approche multigap. Le temps de diffusion est estimé à partir des populations et masses effectives relatives à chaque bande, le ratio n_s/n_H est estimé à partir des longueurs de pénétrations calculées et mesurées : $\lambda_{mes}^{-2}/\lambda_{tot}^{-2}$. **Panneau b** : analogue de figure 4.12(b) dans une approche multigap pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$. Les valeurs de $\pi\tau\Delta/\hbar$ et n_s/n_H sont celles utilisées dans le panneau a.

4.3.4 Fit multibande

Nous avons évoqué le fait que l'allure de la dépendance en température du premier champ critique variait avec le dopage. En plus de cela, nous observons des anomalies dans $H_{c1}(T)$. Il est donc légitime de se demander si cette dépendance ne pourrait pas provenir du caractère multibande de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ avec chaque bande participant à $H_{c1}(T)$ avec des poids différents et à des températures différentes. Nous allons donc tenter de fitter ces données avec plusieurs gaps supraconducteurs, d'amplitudes différentes tout en considérant le modèle de Homes afin d'en déduire les $H_{c1,i}$, Δ_i et τ_i associés à chaque bande i .

Pour un supraconducteur s-wave, la dépendance en température du premier champ critique est empiriquement donnée par la relation suivante [112] :

$$H_{c1} = H_{c1,0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right] \quad (4.3.8)$$

Cependant, comme nous pouvons le voir figure 4.16(a) pour le dopage $n_H = 4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, cette dépendance ne correspond pas vraiment aux données prises. Nous pouvons alors ajouter l'effet du désordre pondérant H_{c1} par l'équation 4.2.4 puisque $H_{c1} \propto n_s$:

$$H_{c1} = H_{c1,0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right] \cdot \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{2\pi\Delta(T)\tau}{\hbar} \right) \quad (4.3.9)$$

La dépendance en température du gap est obtenue en résolvant numériquement l'équation BCS pour un gap supraconducteur s-wave [112] :

$$\int \tanh \left(\frac{(\xi^2 + \Delta(T)^2)^{1/2}}{2k_B T} \right) (\xi^2 + \Delta(T)^2)^{-1/2} d\xi = \text{constante} \quad (4.3.10)$$

Dans la limite $T \rightarrow 0$, le gap est maximum (on prend une valeur normalisée du gap $\Delta_0 = 1$), le terme X contenu dans la tangente hyperbolique tend donc vers l'infini pour toute valeur de ξ de sorte que $\tanh(X) \rightarrow 1$. Nous avons donc à résoudre numériquement l'équation autocohérente :

$$\int \tanh \left(\frac{(\xi^2 + \Delta(T)^2)^{1/2}}{2k_B T} \right) (\xi^2 + \Delta(T)^2)^{-1/2} - (\xi^2 + 1)^{-1/2} d\xi = 0 \quad (4.3.11)$$

Cette équation vérifie $\Delta_0 = 1.76k_B T_c$ dans le sens où on observe qu'elle n'admet de solutions que pour $T < \Delta_0/1.76k_B$.

Le résultat du fit de l'équation 4.3.9 est visible figure 4.16(b), on peut voir que la dépendance semble plus proche des données, mais l'accord n'est pas encore réellement satisfaisant. Pour affiner encore le fit, nous pouvons considérer plusieurs gaps supraconducteurs, donnant ainsi :

$$H_{c1} = \sum_i H_{c1,0}^i \left[1 - \left(\frac{T}{T_{c,i}} \right)^4 \right] \cdot \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{2\pi\Delta_i(T)\tau_i}{\hbar} \right) \quad (4.3.12)$$

Avec i l'indice de chaque bande. Dans le cas de $n_H = 4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ la bande la plus haute contient environ 1% des porteurs, nous pouvons donc la négliger et ne considérer que deux bandes possédant chacune son $T_{c,i}$, τ_i et $H_{c1,0}^i$. Nous avons donc un fit

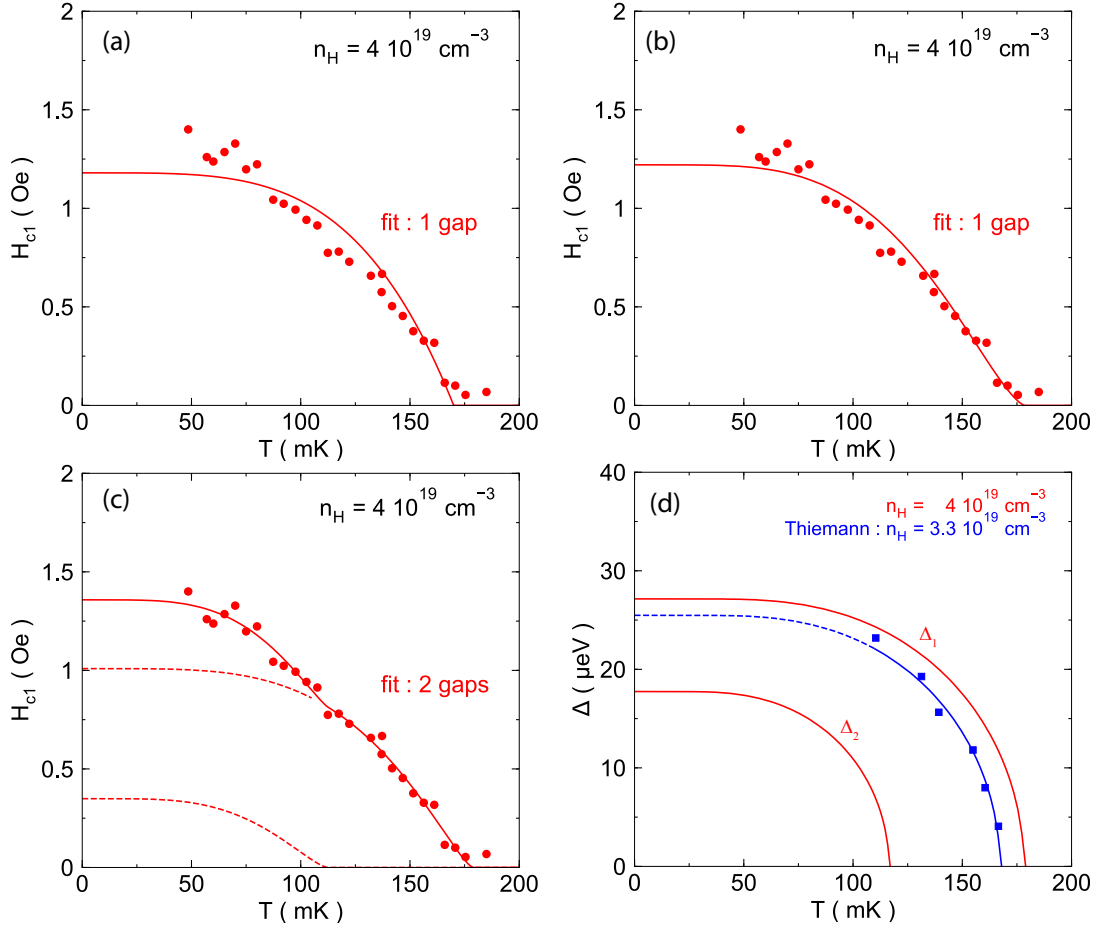


FIGURE 4.16 – Trois essais de fits sur les données pour $n_H = 4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. **Panneau a :** fit classique sur la dépendance en température du premier champ critique $H_{c1}(T) = H_{c1,0}(1 - (T/T_c)^4)$ [112]. **Panneau b :** même fit que pour le panneau a mais pondéré par $(2/\pi) \arctan(2\pi\Delta(T)\tau/\hbar)$ où $\Delta(T)$ est calculé via l'équation 4.3.11. **Panneau c :** même fit que pour le panneau b mais en considérant deux gaps supraconducteurs avec deux différents $H_{c1,0}$, τ et Δ . Les courbes pointillées montrent les contributions respectives des deux bandes à $H_{c1}(T)$. **Panneau d :** gaps supraconducteurs associés au fit représenté sur le panneau c (lignes continues rouges) et mesure optique du gap par Thiemann *et al.* pour un échantillon de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ de densité de porteurs proche.

à six paramètres dont le résultat est tracé figure 4.16(c). L'accord entre le fit et les données et cette fois-ci plus qu'acceptable. La dépendance en température des gaps utilisés est tracée figure 4.16(c) et est en bon accord avec les mesures de Thiemann *et al.* [78]. Notons que nous n'avons pas pris en compte un éventuel couplage entre les bandes, qui aurait pour effet d'adoucir l'anomalie lorsque le deuxième gap s'ouvre [145].

A partir de ce fit nous pouvons remonter aux valeurs de $H_{c1,0}$, Δ_0 et τ de chaque bande et vérifier si celles-ci ont un sens physique. On obtient pour une des bandes : $H_{c1,0} = 1.46 \text{ Oe}$, $\Delta_0 = 27.3 \mu\text{eV}$ et $\tau = 7.29 \text{ ps}$ où $H_{c1,0}$ est ici la valeur du premier champ critique sans désordre (donc relié à la densité superfluide non réduite par le désordre). L'autre bande donne : $H_{c1,0} = 1.00 \text{ Oe}$, $\Delta_0 = 17.1 \mu\text{eV}$ et $\tau = 3.76 \text{ ps}$. Si les premières valeurs sont associées à la bande 1 et les secondes à la bande 2 cela nous donne : $n_{s,1} = 0.92n_H$, $n_{s,2} = 0.25n_H$ et un temps de diffusion moyen $\tau = 5.87 \text{ ps}$, où

les $n_{s,i}$ représentent la densité superfluide en l'absence de désordre. Si à l'inverse, les premières valeurs sont associées à la bande 2 et les secondes à la bande 1, on obtient : $n_{s,1} = 0.63n_H$, $n_{s,2} = 0.36n_H$ et un temps de diffusion moyen $\tau = 5.85$ ps.

Dans les deux cas, nous obtenons des valeurs relativement proches de celles attendues à savoir 80% des porteurs dans la bande 1 et un temps de diffusion moyen de 5 ps. Ce fit reposant sur le modèle de Homes explique donc de manière satisfaisante les données, il explique la dépendance en température du premier champ critique et permet de faire coïncider le temps de diffusion et les valeurs de premier champ critique obtenues.

Finalement, les valeurs réelles de densité superfluide pour chaque bande sont, en prenant en compte le désordre, $0.64n_H$ ou $0.22n_H$ pour la bande 1 et respectivement $0.09n_H$ ou $0.25n_H$ pour la bande 2, donc environ 73% ou 47% des porteurs forment des paires de Cooper suivant la manière dont nous décidons d'attribuer les H_{c1} . Notons que dans la section précédente l'analyse naïve donnait environ $n_s = 0.75n_H$.

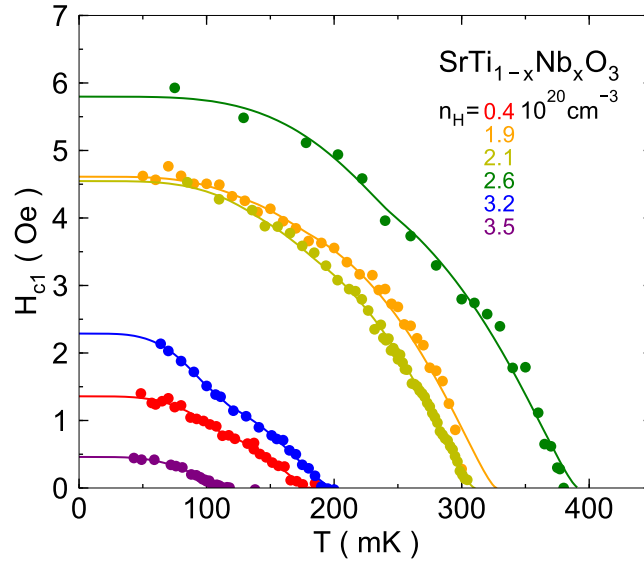


FIGURE 4.17 – Fits de la dépendance en température du premier champ critique décrite par l'équation 4.3.11. Pour $n_H = 4.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $n_H = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, seuls deux et un gaps (respectivement) sont nécessaires pour fitter les données de manière satisfaisante. Pour tous les autres dopages, nous avons dû considérer trois gaps supraconducteurs.

Nous pouvons continuer cette analyse pour les cinq dopages suivants, sauf que nous devons prendre en compte trois bandes, imposant un fit à neuf paramètres. À cause de ce grand nombre de variables, il sera difficile de tirer des conclusions solides à partir des fits, on peut cependant voir si les résultats peuvent refléter quelque chose de cohérent quant aux valeurs de $H_{c1,0}$, Δ_0 et τ . Pour le dernier dopage, $n_H = 3.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ un fit à une seule bande suffit à expliquer l'allure de $H_{c1,T}$. Les différents fits pour les six dopages mesurés dans cette thèse sont représentés en traits pleins figure 4.17. Dans tous les cas, les fits suivent relativement bien les données. Pour $n_H = 1.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ le premier point proche de T_c semble cependant assez loin de la courbe et un meilleur fit n'a pu être trouvé. Il est possible néanmoins que ce point soit une anomalie, la pente de $H_{c1}(T)$ proche de T_c semble en effet anormalement raide.

Une fois les fits réalisés, nous nous retrouvons avec trois triplets $(H_{c1,0}^i, \Delta_{0,i}, \tau_i)$ pour

chaque dopage, la question suivante se pose donc : à quelle bande appartient quel triplet ? S'il est difficile de répondre à cette question, nous pouvons cependant jouer avec les différents triplets en les associant aux bandes donnant le plus de sens. L'interprétation la plus simple que nous ayons trouvée revient à dire que le $H_{c1,0}$ le plus élevé correspond à la première bande (la plus peuplée). Ensuite le second $H_{c1,0}$ le plus élevé nous donne la bande 2 et le plus petit correspond à la troisième bande.

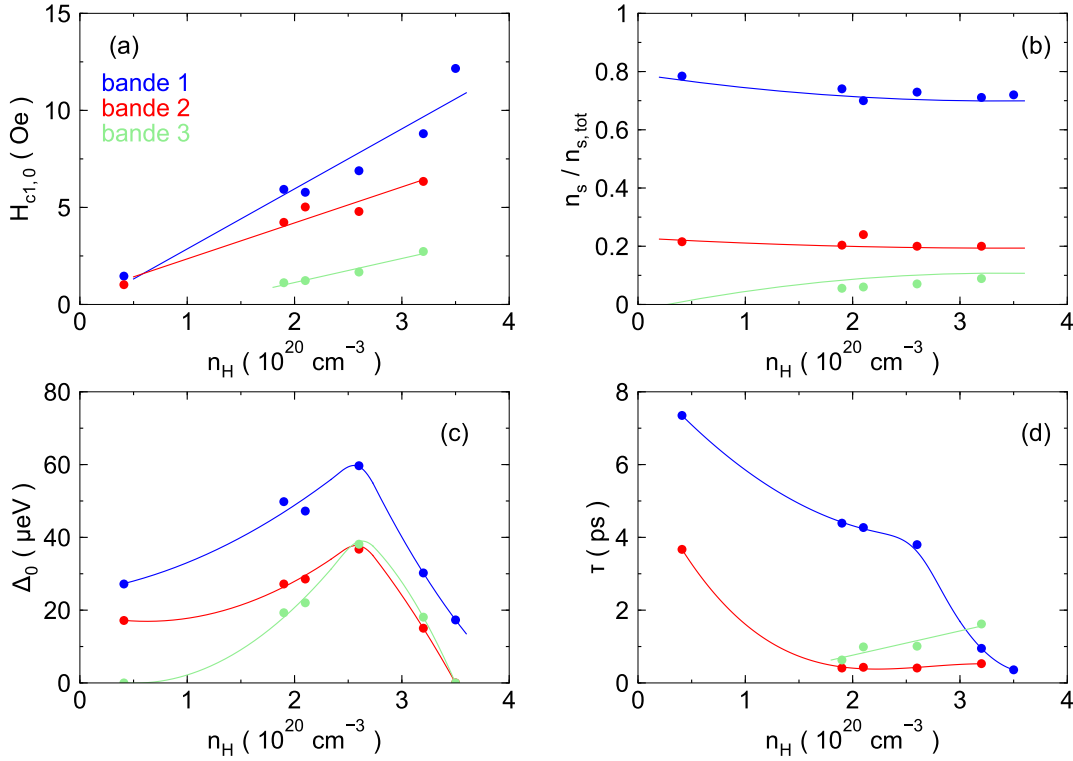


FIGURE 4.18 – Quantités extraites des fits tracés figure 4.17 pour la bande la plus basse (bleu) la bande intermédiaire (rouge) et la bande la plus haute (vert). **Panneau a** : premier champ critique à température nulle en fonction du dopage. La valeur de $H_{c1,0}$ ici représentée est celle en absence de désordre donc dépendant à priori uniquement du nombre de porteurs dans l'état normal et de la masse effective. **Panneau b** : densité superfluide en l'absence de désordre déduite des $H_{c1,0}$ présentés panneau a. On a ici normalisé n_s par la densité superfluide totale (variant entre 0.9 et 1.1 n_H). Les lignes continues sont celles de la figure 4.13 et représentent la proportion de porteurs dans chacune des bandes dans l'état normal, les différents $n_{s,i}$ en l'absence de désordre sont donc en excellent accord avec les n_i et avec n_H . **Panneau c** : amplitude du gap supraconducteur associé aux trois bandes en fonction du dopage. **Panneau d** : temps de diffusion associé aux trois bandes en fonction du dopage.

Les différents $H_{c1,0}$ associés à chaque bande et sans désordre, obtenus à partir des fits sont tracés figure 4.18(a). Leur évolution en fonction du dopage est relativement monotone, les fluctuations observées étant à priori dues à la difficulté de fitter avec neuf paramètres. De ces $H_{c1,0}$ nous pouvons en déduire la densité superfluide en l'absence de désordre. Son évolution en fonction du dopage est donnée figure 4.18(b). La somme des $n_{s,i}$ calculée à partir des $H_{c1,i}$ varie entre $0.9n_H$ et $1.1n_H$ à l'exception du dernier dopage ($n_H = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) où seule une bande semble condenser et où l'on

obtient $n_{s,1} = 0.75n_H$. Pour compenser les irrégularités liées à la difficulté de fitter $H_{c1}(T)$, et en particulier les variations de la densité superfluide totale autour de n_H , nous traçons en fait $n_{s,i}/\sum_i n_{s,i}$. Sauf pour $n_H = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ où nous traçons donc $n_{s,1}/n_H$ puisque les autres $n_{s,i}$ sont nuls. Les lignes pleines de la figure 4.18(b) correspondent à celles obtenues figure 4.13(b), nos valeurs de densités superfluides trouvées (en l'absence de désordre) sont donc en excellent accord avec les densités de porteurs dans l'état normal. Cela confirme donc en partie la légitimité de chaque fit.

Les valeurs de gap obtenues $\Delta_{0,i}$ sont tracées figure 4.18(c), on observe que la bande la plus massive possède le plus élevé des trois gaps supraconducteurs et les trois gaps sont maximaux au même dopage. Ceci semble indiquer que la supraconductivité naît dans la bande massive qui induit alors la supraconductivité dans les deux autres bandes. Cette interprétation est cohérente avec la stagnation de T_c aux passages des deux dopages critiques n_{c1} et n_{c2} où l'on commence à peupler la deuxième et la troisième bande respectivement [figure 1.16]. Notons également que les gaps associés aux bandes 2 et 3 sont très proches énergétiquement, en accord avec ce qui a été supposé par les mesures STM et de conductivité thermique (voir section 1.4.5).

Finalement, les τ associés à chaque bande sont tracés figure 4.18(d). Le temps de diffusion associé à la bande 1 semble décroître à peu près linéairement avec le dopage, tandis que celui associé à la deuxième bande s'effondre rapidement. Le temps de diffusion associé à la troisième bande semble environ constant, dans les barres d'erreurs. A partir de ces τ_i et des valeurs de gap $\Delta_{0,i}$ on peut remonter à la densité superfluide réelle associée à chaque bande, nos fits reposent sur le modèle de Homes donc nous savons que les n_s en présence de désordre sont définis par l'équation 4.2.4. Les figures 4.18(c) et (d) indiquent déjà que la densité de porteurs de la bande la plus massive va être largement supérieure à celle des bandes de masses plus faibles qui possèdent des τ_i , $\Delta_{0,i}$ et n_i inférieurs.

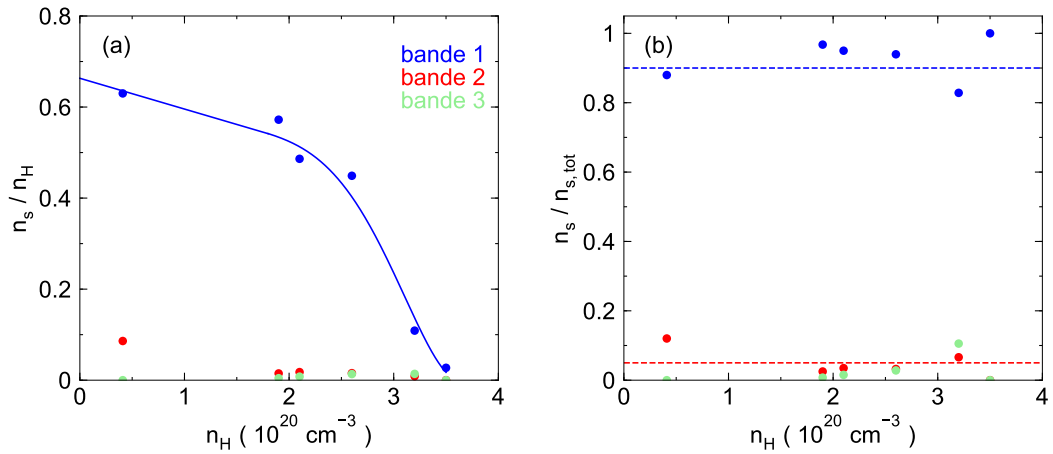


FIGURE 4.19 – **Panneau a** : n_s/n_H en fonction de la densité de porteurs. Ici, n_s est la densité superfluide réelle déduite des fits présentés figure 4.17 et des différents $H_{c1,0}$ et τ associés à chaque bande. **Panneau b** : densité superfluide divisée par la densité superfluide totale. Environ 95% de n_s (ligne pointillée bleue) se trouve dans la bande la plus basse.

Les n_s en présence de désordre sont tracés figure 4.19. On observe que la grande majorité de la densité superfluide est produite par la bande 1, ceci explique un pro-

blème relativement tenace jusqu'alors : si une seule bande est observée dans les mesures de densité superfluides par mesures optiques, c'est parce que la densité superfluide des bandes légères est largement négligeable comparé à celle de la bande la plus massive. En mesurant H_{c1} , nous avons en effet la chance de pondérer les $n_{s,i}$ par l'inverse de leur masse effective, favorisant ainsi le signal lié aux bandes les plus légères.

Nous pouvons évaluer le temps de diffusion moyen τ_{moy} à partir des différents τ_i , n_i et m_i^* :

$$\tau_{\text{moy}} = \frac{\sum_{i=1,2,3} n_i \tau_i / m_i^*}{n_H / m^*} \quad (4.3.13)$$

La dépendance en dopage de τ_{moy} est tracée figure 4.20 aux côtés du τ évalué par la résistivité. On peut voir que qualitativement la dépendance est relativement similaire avec un τ_{moy} très proche de celui obtenu par la résistivité dans le cas des fits les plus simples, à une et deux bandes (donc correspondant au premier et dernier dopage). Pour les autres dopages, étant donné le nombre de paramètres nécessaires pour les fits, l'écart observé n'est pas si étonnant.

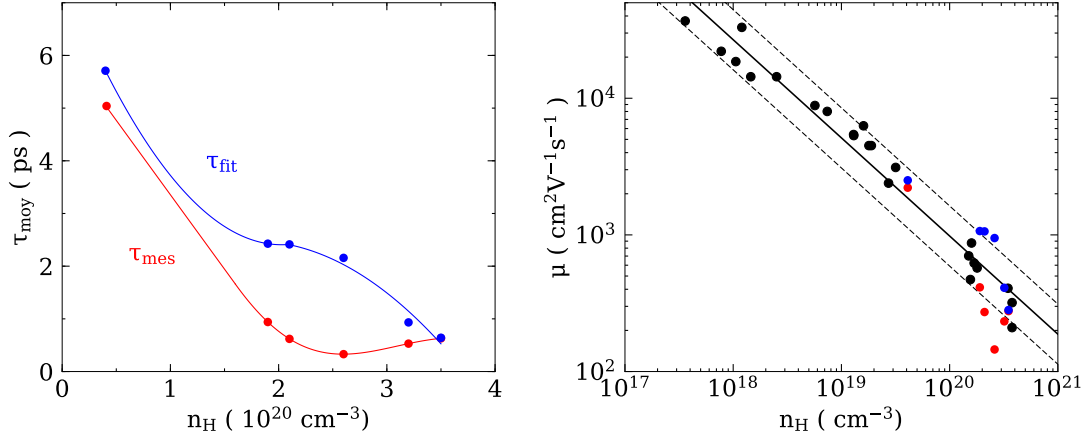


FIGURE 4.20 – **Panneau a** : temps de diffusion moyen mesuré (en rouge) et extrait via les fits multigaps (en bleu) en fonction de la densité de porteurs. L'accord quantitatif n'est pas excellent, mais reste acceptable étant donné le nombre de paramètres utilisés pour les fits. Notons en particulier la proximité des valeurs pour le plus faible et le plus fort dopage, là où seuls deux et un gaps ont pu être utilisés (et donc six et trois paramètres au lieu de neuf). **Panneau b** : mobilité en fonction du dopage pour nos six échantillons calculés en fonction du τ déduit des mesures résistives (rouge) et des fits (bleu). Les points noirs sont relevés dans la littérature pour des échantillons de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$, les données proviennent de [26, 33, 73] et ont déjà été répertoriées dans la référence [43]

Pour conclure cette section, rappelons que cette analyse permet de répondre à plusieurs questions concernant $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$. Tout d'abord, nous avons pu expliquer l'allure des $H_{c1}(T)$, les résultats obtenus sont cohérents avec la proportion de porteurs dans chaque bande et le nombre total de porteurs, ils sont de plus, par définition des fits, en accord avec le modèle de Homes. Notons que les fits ne prennent pas en compte un couplage entre bandes qui aurait pour effet d'adoucir l'allure des courbes. Ensuite, la densité réelle superfluide est largement dominée par la bande de plus basse énergie, expliquant la non-observation de plusieurs gaps par les mesures optiques. Les

n_H (10^{20} cm^{-3})	Δ_1 (μeV)	Δ_2 (μeV)	Δ_3 (μeV)	$H_{c1,1}$ (Oe)	$H_{c1,2}$ (Oe)	$H_{c1,3}$ (Oe)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)
0.4	27	17	0	1.5	1.0	0	7.35	3.67	-
1.9	50	27	19	5.9	4.2	1.1	4.39	0.41	0.63
2.1	47	29	22	5.8	5.0	1.2	4.27	0.43	0.99
2.6	60	37	38	6.9	4.8	1.7	3.8	0.41	1.01
3.2	30	15	18	8.8	6.3	2.7	0.95	0.53	1.62
3.5	17	0	0	12.2	0	0	0.36	-	-

n_H (10^{20} cm^{-3})	$H_{c1,1}$ (Oe)	$H_{c1,2}$ (Oe)	$H_{c1,3}$ (Oe)	n_{s1}/n_H (%)	n_{s2}/n_H (%)	n_{s3}/n_H (%)	τ_{moyen} (ps)
0.4	1.0	0.4	0	63.0	8.6	0	5.7
1.9	4.2	0.3	0.1	57.2	1.5	0.4	2.4
2.1	4.0	0.4	0.2	48.6	1.8	0.7	2.4
2.6	5.0	0.4	0.4	44.9	1.5	1.3	2.2
3.2	1.5	0.3	0.5	10.9	0.9	1.4	0.9
3.5	0.5	0	0	2.7	0	0	0.6

Table 4.3 – Premier tableau : valeurs obtenues à partir des fits multigaps. Les $H_{c1,i}$ sont ici astreints de désordre (donc à priori liés à n/m^*). Second tableau : valeurs en présence de désordre, déduites des fits.

fits donnent des valeurs similaires du gap pour les bandes 2 et 3, en accord avec les observations faites par mesures STM et de conductivité thermique. Enfin nous observons que le gap de la bande la plus basse est supérieur aux deux autres gaps, et les trois gaps ont un maximum au même dopage. Ceci suggère que la supraconductivité naît dans la bande la plus massive (où l'appariement serait le plus fort) et est seulement induite dans les deux autres bandes.

4.4 Résumé du chapitre

Nous avons extrait à partir du premier champ critique la densité superfluide de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ par trois approches différentes. Tout d'abord nous avons considéré la densité superfluide totale à partir de la valeur de H_{c1} à température nulle en ne considérant qu'une seule bande, puis les trois bandes. Nous avons ensuite tenté de discerner les contributions individuelles de chacune des bandes à la densité superfluide à l'aide d'un modèle permettant de fitter la dépendance en température de H_{c1} .

Dans les trois cas nous observons qualitativement la même dépendance de n_s avec le dopage, celle-ci est environ égale à la densité de porteurs dans l'état normal à bas dopage puis s'effondre quand on augmente ce dernier. Cette perte de la densité superfluide est bien décrite par l'approche de Ferrel Glover Tinkham et Homes : le désordre engendre une distribution en énergie des états selon une lorentzienne de largeur caractéristique $1/\tau$, et seul les états d'énergies inférieures à celle du double du gap supraconducteur condensent en paires de Cooper.

La généralisation de cette interprétation, dans le cas à plusieurs bandes, nous a permis d'apporter quelques idées sur $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$: tout d'abord, on obtient une explication convaincante de la dépendance en température des H_{c1} qui paraissait au premier abord pathologique. Ces fits ont de surcroît l'avantage de donner les valeurs

de densités superfluides associées à chaque bande en l'absence de désordre en très bon accord avec la densité de porteurs dans l'état normal tant pour la densité totale de porteurs que pour la proportion de porteurs dans chaque bande ; ils donnent également une estimation relativement correct du temps de diffusion moyen.

Nous avons pu également déterminer la densité superfluide réelle dans chaque bande en présence de désordre, montrant que la quasi totalité de n_s se retrouve dans la bande de plus basse énergie. Ceci explique le fait que les mesures optiques ne sont pas sensibles au caractère multigap de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$, en mesurant H_{c1} nous avons en effet la chance de mesurer les densités superfluides pondérées par l'inverse de leur masse mettant ainsi en avant les deux bandes de masse les plus faibles.

Finalement la dépendance en dopage des gaps associée à chaque bande, semble impliquer que la supraconductivité naît dans la bande massive et est ensuite induite dans les deux autres bandes, en accord avec le fait que la température critique n'augmente pas au passage des dopages critiques n_{c1} et n_{c2} . De plus la proximité en énergie de deux des trois gaps est cohérente avec les mesures STM et de conductivité thermique.

Notons enfin que l'explication de Homes quant à la perte de la densité superfluide n'a jusqu'alors était vérifiée sur une large gamme de $\tau\Delta$ que dans le cas du niobium où uniquement τ varie. Ici nous avons proposé cette approche dans le cas d'un dôme supraconducteur, donc non seulement τ varie, mais aussi la densité de porteurs et l'amplitude du gap supraconducteur. En particulier il convient de remarquer que pour tout supraconducteur présentant un dôme, l'amplitude du gap supraconducteur tend vers zéro impliquant forcément que nous devons rentrer à un dopage donné dans la limite sale.

Chapitre 5

Conclusion de la première partie

Nous avons mesuré six échantillons de titanate de strontium dopés au niobium pour une densité de porteurs variant de $n_H = 4.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à $n_H = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, couvrant ainsi la majeure partie du dôme supraconducteur. Ces échantillons ont été caractérisés par leur effet Hall et leur résistivité. Nous disposons également d'un large spectre de mesures sur le titanate de strontium en général : effet Hall, résistivité et résistivité sur échantillons irradiés, oscillations quantiques, chaleur spécifique, conductivité thermique, mesures optiques, mesures d'effet tunnel et ARPES. Ces mesures nous offrent une bonne connaissance de la masse effective et de la densité de porteurs associée à chaque bande. Nous savons également que $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ est un supraconducteur BCS possédant un gap s-wave. La conductivité thermique et les mesures STM impliquent l'existence d'au moins deux gaps supraconducteurs, mais ce résultat semble en contradiction avec les mesures optiques ne détectant qu'un seul gap.

Nous avons mesuré le premier champ critique H_{c1} pour nos six échantillons ainsi que le second champ critique H_{c2} pour trois d'entre eux. De ces deux mesures, nous en avons déduit la constante de Ginzburg-Landau κ . A partir de H_{c1} et κ nous pouvons extraire la longueur de pénétration λ , et en injectant les masses effectives, la densité superfluide n_s associée à chaque dopage. Les densités superfluides mesurées ont été placées dans le contexte décrit par Homes, c'est-à-dire que les états dont l'énergie caractéristique est supérieure au gap supraconducteur à cause de la présence de désordre ne condensent pas. Nous avons adopté deux approches pour comparer nos résultats au modèle de Homes, nous avons d'abord considéré notre système comme ne possédant qu'une seule bande puis nous avons considéré les trois bandes de notre système. Dans les deux cas, nous observons une chute de la densité superfluide qualitativement en accord avec la prédiction de Homes.

Il reste cependant plusieurs problèmes à cette interprétation, tout d'abord le fait qu'on ne suive que grossièrement la loi de Homes, ensuite la dépendance en température du premier champ critique paraît relativement anormale. Nous proposons donc de fitter les $H_{c1}(T)$ à partir d'un modèle multigap basé sur la loi de Homes. Le fit explique ainsi la dépendance en température des H_{c1} tout en assurant que chacune des trois bandes suit le modèle de Homes. Ils nous permettent d'extraire le premier champ critique en absence de désordre, le gap (et donc la température critique) et le temps de diffusion associés à chaque bande. De ces quantités, nous en déduisons la densité superfluide en absence et en présence de désordre ainsi que le temps de diffusion moyen.

La grande force de ces fits est d'expliquer quantitativement la dépendance en température de H_{c1} tout en donnant des valeurs de $n_{s,i}$, en l'absence de désordre, très

proches des valeurs de densités de porteurs n_i . Le temps de diffusion moyen obtenu est à peu près cohérent avec le temps de diffusion extrait des mesures résistives.

Cette dernière approche permet finalement d'harmoniser plusieurs observations faites dans la littérature et lors de cette thèse :

- comme nous venons de le mentionner, elle explique pourquoi la dépendance en température des H_{c1} semble étrange au premier abord ; chaque bande apporte une contribution à H_{c1} à différentes températures
- elle explique pourquoi le caractère multigap de la supraconductivité n'est pas visible par les mesures optiques ; les densités superfluides des deux bandes les plus légères représentent seulement 2 à 10% de la densité superfluide totale
- elle explique pourquoi seulement deux gaps sont observés par mesure de conductivité thermique ou tunnel ; deux des trois gaps ont une amplitude similaire
- elle explique pourquoi la température critique n'augmente pas au passage des deux dopages critiques n_{c1} et n_{c2} ; la supraconductivité naît dans la bande la plus basse est induite dans les deux autres bandes

Notons qu'une étude systématique du modèle de Homes allant de la limite propre à la limite sale n'a juste alors été éprouvée que dans le cas du niobium où la densité de porteurs et la température critique est quasiment fixe, et seul le temps de diffusion varie. Ici, nous avons proposé une étude pour un dôme supraconducteur où la densité de porteurs, l'amplitude du gap supraconducteur et le temps de diffusion varient simultanément. Nous remarquons alors que pour un dôme supraconducteur le gap tend vers zéro à chaque extrémité, impliquant donc forcément l'entrée à un moment ou un autre dans la limite sale, la question n'est donc pas de savoir *si* le modèle de Homes est applicable pour un supraconducteur présentant un dôme, mais plutôt *quand*. Il est également à garder en tête que dans un supra d-wave un autre processus réduit la densité superfluide : la diffusion d'un porteur d'une région de la surface de Fermi à une autre entraînant un changement de signe du gap brise une paire de Cooper. Ce processus existe même dans le régime propre et vient s'ajouter au modèle décrit par Homes. La loi de Homes dans un supraconducteur d-wave doit également être adaptée puisqu'en parcourant la surface de Fermi, l'amplitude du gap varie. Nous devons donc intégrer sur les vecteurs $\vec{k}$, ou plus simplement sur l'angle θ associé aux $\vec{k}$. Le gap, s'annulant en $\frac{\pi}{4}$ [$\frac{\pi}{2}$] engendre ainsi indubitablement une suppression plus importante de la densité superfluide comparée au cas s-wave.

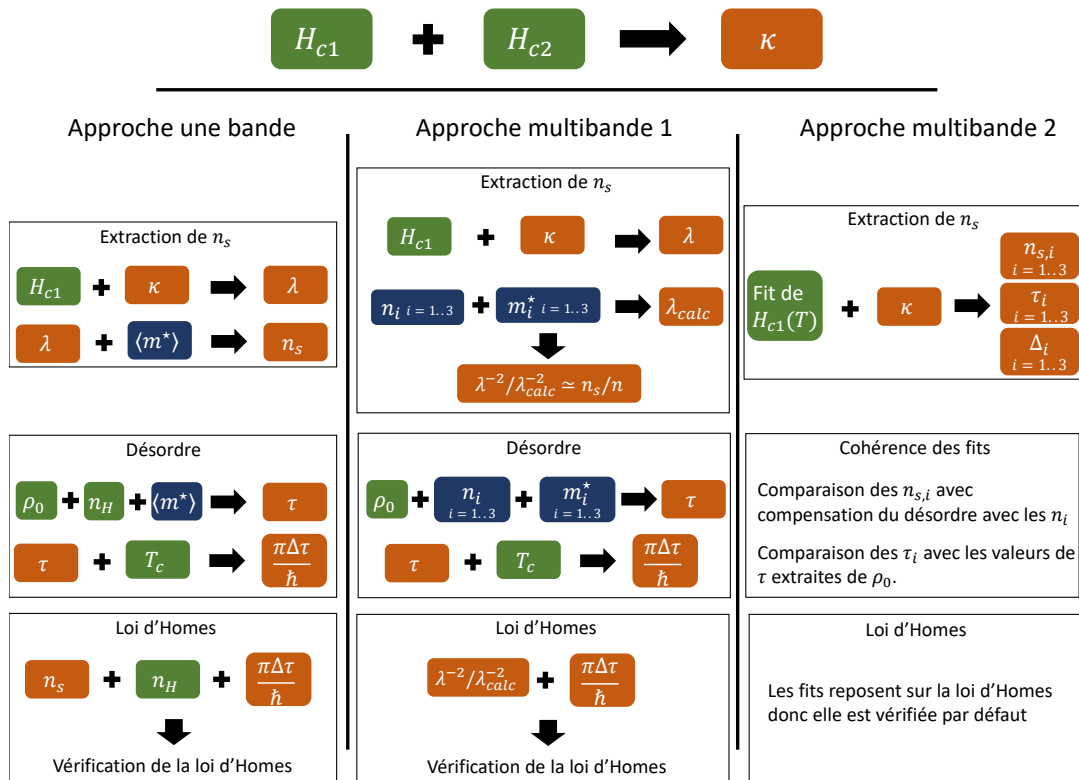
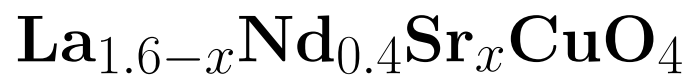


FIGURE 5.1 – Diagramme récapitulatif des mesures et analyses faites lors de cette première partie. En vert sont les valeurs mesurées, en orange les valeurs calculées et en bleu les valeurs précédemment mesurées par le groupe et publiées.

Deuxième partie

Densité de porteurs dans l'état
normal du cuprate



Chapitre 6

Portrait des cuprates

La supraconductivité dans les cuprates a été mise en évidence en 1986 par Berdnorz et Müller. Leur température critique exceptionnellement élevée a mis dans un tel émoi la communauté scientifique que la conférence de l'APS de mars 1987, où Paul Chu¹ présenta $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, fut renommée le *Woodstock de la physique*. En trente ans, une attention particulière a été portée aux cuprates, et la littérature concernant ce domaine est abondante. Dans ce premier chapitre nous tenterons donc de démêler ces trente années de recherche en exposant leurs propriétés et la compréhension que nous en avons.

Nous commencerons par détailler la structure cristalline de ces composés, nous nous pencherons ensuite sur leur structure de bande et sur la physique de Mott-Hubbard, élément clef dans la compréhension des propriétés des cuprates. Après cela, nous décrirons enfin le diagramme de phase avant de se questionner sur l'origine de la supraconductivité dans les cuprates.

6.1 Structure cristalline

Les cuprates partagent tous un point commun : ils contiennent des ions cuivre et oxygène organisés en plans formant une maille carrée CuO_2 [figure 6.1(b)]. Ces plans sont séparés entre eux par d'autres ions (lanthane et strontium pour LSCO par exemple) servant de réservoirs de porteurs², un exemple pour le cas de LSCO est donné figure 6.1(a). Les propriétés électroniques sont ainsi principalement gouvernées par les plans CuO_2 . Suivant le composé, la cellule unité peut contenir plusieurs plans : un seul pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et deux pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ par exemple. Dans ces plans, les orbitales d du cuivre se superposent avec les orbitales p des oxygènes [figure 6.1(b)].

Le cuprate que nous étudions dans cette thèse est $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Il possède la même structure cristalline que $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, mais 20% des ions lanthane ont été substitués par des ions néodyme. Cette substitution étant isovalente, elle n'a pas d'influence sur la densité de porteurs. Le paramètre de maille reste également inchangé avec $a = b = 3.787 \text{ \AA}$ et $c = 6.640 \text{ \AA}$ [146]. On dope ce cuprate en substituant le lanthane par du strontium.

1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ a été imaginé et synthétisé par J. Ashburn et son superviseur M.K. Wu. Ils ont ensuite présenté leurs résultats à P. Chu, ancien superviseur de M.K Wu.

2. Notons que la structure cristalline des cuprates est proche de celles des perovskites, les atomes de cuivres sont en effet entourés d'octaèdres d'oxygènes.

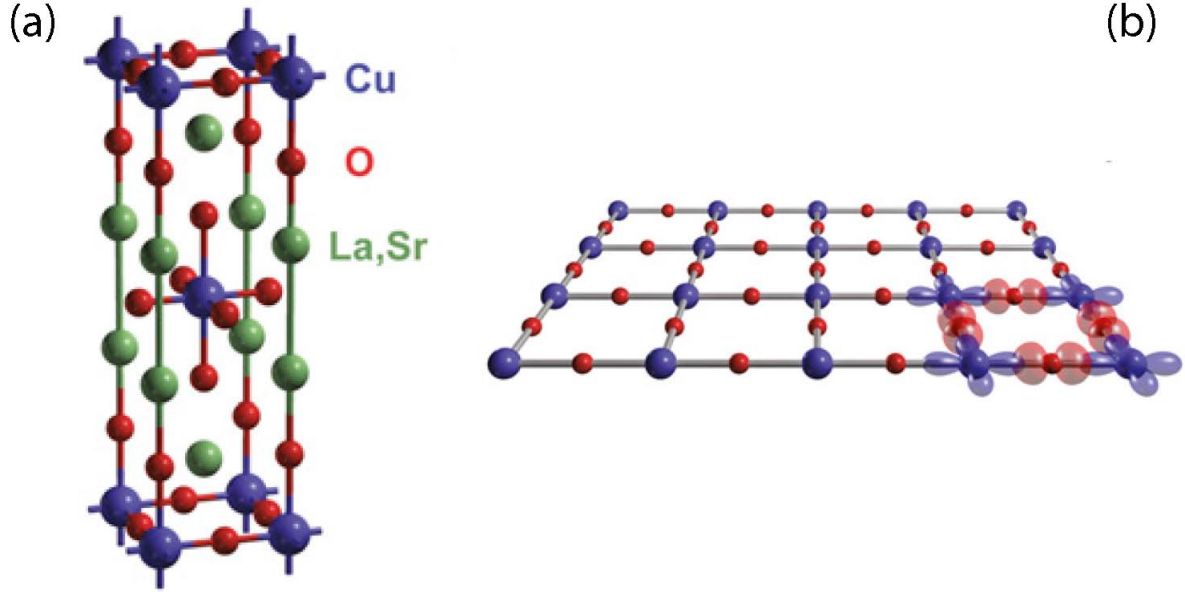


FIGURE 6.1 – **Panneau a** : Structure cristalline typique d'un cuprate, ici $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. La structure consiste en un empilement de plans CuO_2 largement séparés par des réservoirs de porteurs. **Panneau b** : le plan cuivre-oxygène, point commun et clef de voûte des cuprates, les orbitales d du cuivre se superposent aux orbitales p des oxygènes. Figure adaptée de [147].

6.2 Structure de bande et fermiologie

6.2.1 Calcul de la structure de bande

Les propriétés électroniques des cuprates sont assurées par les plans cuivres oxygènes, le calcul de la relation de dispersion est donc ramené à deux dimensions. Les plans CuO_2 sont dopés en trous ; notons, dans un premier temps, X leur nombre par atome de cuivre (ou par plan). La dynamique des porteurs peut être appréhendée par deux quantités : la répulsion entre deux trous sur un site de cuivre, U , et la probabilité de saut d'un site de cuivre à un autre [figure 6.2(a)]. Cette probabilité est notée t pour un saut au premier voisin, t' pour un saut au second voisin et ainsi de suite.

Pour pouvoir réaliser le calcul de structure de bande nous devons négliger la répulsion sur site U , la relation de dispersion se trouve alors relativement aisément et donne, en considérant uniquement les sauts aux premiers et seconds voisins :

$$\epsilon = -2t [\cos(\pi k_x) + \cos(\pi k_y)] - 4t' \cos(\pi k_x) \cos(\pi k_y) \quad (6.2.1)$$

Les structures de bandes données par l'équation 6.2.1, pour $t'/t = -0.33$ et $t/t' = 0$, sont tracées figures 6.2(b) et (c) avec leurs projections des isoénergies donnant les surfaces de Fermi à différents potentiels chimiques. A bas dopage (isoénergies rouges) la surface de Fermi consiste en un cylindre plus ou moins circulaire et centré en (π, π) dans la première zone de Brillouin. Plus le ratio t/t' est grand, plus la courbure de la surface de Fermi associée est importante.

D'après le théorème de Luttinger, l'aire totale de la première zone de Brillouin correspond à deux porteurs par maille élémentaire [149] donc par plan CuO_2 . Par conséquent, la proportion de la première zone de Brillouin occupée par la surface de Fermi nous donne X .

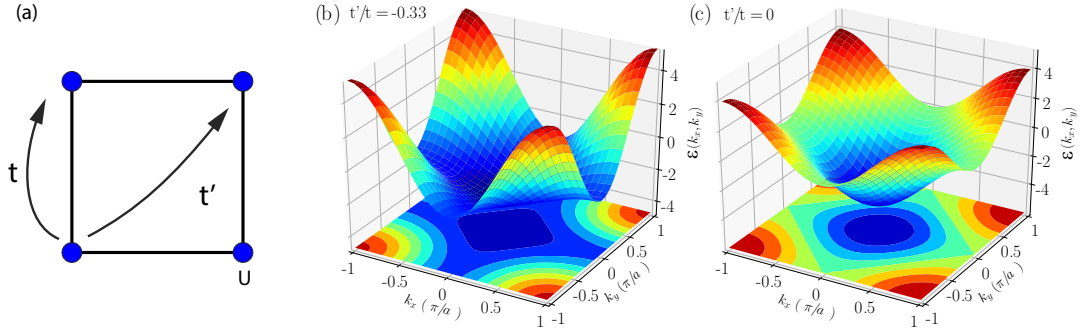


FIGURE 6.2 – **Panneau a** : un trou peut sauter d'un cuivre à son plus proche voisin avec une probabilité t et à son second voisin avec une probabilité t' . Avoir deux porteurs sur un même site coûte une énergie de répulsion U . **Panneau b** : relation de dispersion obtenue en posant $t'/t = -0.33$ (paramètres correspondant à LSCO [148]) et $U = 0$. la projection indique les surfaces de Fermi pour différentes valeurs du potentiel chimique. **Panneau c** : similaire au panneau b mais pour $t'/t = 0$.

6.2.2 Singularité de van Hove

Nous avons vu à partir du calcul de la relation de dispersion qu'à bas dopage, lorsque nous avons un faible nombre de porteurs par site, la surface de Fermi consiste en une poche de trous centrée en (π, π) [figure 6.3(a)]. Plus on augmente le nombre de porteurs, plus le diamètre de la surface de Fermi augmente. A un dopage critique, une transition de Lifschitz a lieu : la surface de Fermi se connecte en $(0, \pm\pi)$ et $(\pm\pi, 0)$ [figure 6.3(b)]. Cette situation particulière est appelée singularité de van Hove [150]. Au delà de ce dopage la poche de trous devient une poche d'électrons centrée en $(0, 0)$ [figure 6.3(c)]. En appliquant à nouveau le théorème de Luttinger nous voyons que la densité de porteurs passe de X trous par Cu à $-(2 - X)$ électrons par Cu.

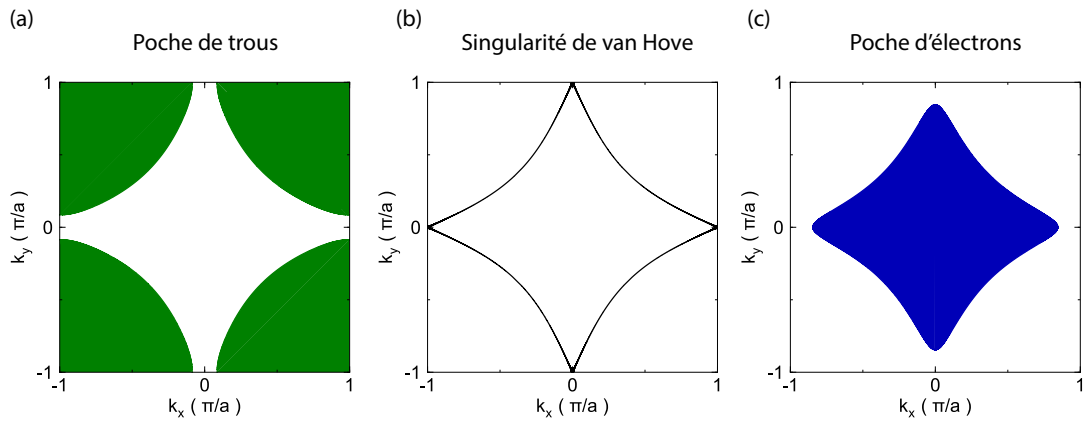


FIGURE 6.3 – De gauche à droite on augmente le nombre de porteurs. La surface de Fermi est obtenue à partir de la relation de dispersion tracée figure 6.2(b). **Panneau a** : sous la singularité de van Hove, on a une large poche de trous centrée en (π, π) . **Panneau b** : lorsque le nombre de porteurs augmente on arrive à un dopage critique où la surface de Fermi se connecte, c'est la singularité de van Hove. **Panneau c** : au dessus de la singularité de van Hove on obtient une poche d'électrons.

On comprend intuitivement que la valeur à laquelle cette transition a lieu ne dépend que de la courbure de la surface de Fermi : plus celle-ci est plate (donc plus t' est petit

devant t), plus son aire est faible lorsque celle-ci se connecte à elle même et donc plus la singularité de van Hove a lieu tôt en terme de dopage. Dans l'extrême limite où $t' = 0$, la surface de Fermi est strictement carrée à la singularité de van Hove comme on peut le voir sur l'isoénergie bleue claire figure 6.2(c), la singularité arrive donc au demi remplissage (un porteur par Cu).

Finalement, en observant la structure de bande figure 6.2(b) et (c), on peut voir que, à la singularité de van Hove, la dérivé de la relation de dispersion par rapport aux k passe de négative à positive³, la masse doit donc diverger.

6.2.3 Physique de Mott-Hubbard

Ajoutons maintenant les interactions entre porteurs avec la répulsion sur site U : on a donc un caractère dichotomique entre U souhaitant localiser les électrons et t les incitant à bouger. L'hamiltonien décrivant ce problème est appelé hamiltonien de Hubbard. Intuitivement, on peut voir que plus U est grand devant t moins les porteurs seront mobiles. En particulier lorsqu'un seul porteur est présent par site, lorsque U/t est suffisamment grand alors les porteurs ne peuvent plus se déplacer. On a alors ouvert un gap d'amplitude U , l'énergie nécessaire pour rajouter un porteur. L'isolant obtenu est appelé isolant de Mott, où, contrairement à un isolant classique de bande, le gap est ici induit par les interactions entre porteurs. Concrètement, à demi remplissage, pour un matériau donné, U est fixé et t décroît avec la température, par conséquent en dessous d'une température critique T_N , le matériau va devenir isolant. Un isolant de Mott est un antiferromagnétique, les porteurs présents sur chaque site vont en effet anti-aligner leur spin avec leurs plus proches voisins afin de minimiser leur énergie. On a introduit une nouvelle périodicité : on retrouve la même configuration en se déplaçant de $\vec{Q} = (\pi, \pi)$ [figure 6.4(a)].

L'antiferromagnétisme est bien décrit par un hamiltonien effectif de Heisenberg [151] : $\mathcal{H} = J \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j = J/4 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \cdot \sigma_j$ où i et j sont les indices des sites, J est la force d'interaction entre spin et $\sigma = \pm 1$. J peut être estimé facilement en considérant un saut virtuel d'un site à un autre : un trou saute sur un site voisin avec la probabilité t et en surmontant la répulsion U , il aligne son spin puis revient sur son site original. Ce processus se produit donc avec une probabilité t^2/U , d'où $J = 4t^2/U$ [figure 6.4(b)]. Ainsi plus t est grand devant U , plus le couplage sera important, mais paradoxalement plus on s'éloignera de la physique de Mott-Hubbard et plus on perdra le caractère antiferromagnétisme.

A demi remplissage nous avons donc un isolant antiferromagnétique, on peut choisir d'ajouter des trous, on aura alors un cuprate dopé en trous, c'est le cas de YBCO, LSCO ou du cuprate que nous mesurons dans cette thèse Nd-LSCO. Si au contraire on retire des trous à partir du demi remplissage, on aura un cuprate dopé en électrons comme PCCO par exemple. On peut ainsi abandonner la notation introduite section 6.2.1, on notera désormais le dopage p où p est le nombre de trous au-delà du demi remplissage (on a donc $1 + p$ trous par plan). Pour $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, lorsque $x = 0$, on est à demi remplissage. Ajouter x strontium revient à ajouter x trous par cellule unité, pour notre matériau on a ainsi $p = x$.

A mesure que p augmente, les trous vont redevenir mobiles et on retrouve un métal avec une densité de porteurs p au dessus d'un dopage critique p_N , on a toujours 1 trou par cuivre bloqué sur le réseau. Si le nombre de porteurs par site devient suffisamment grand, on s'attend à débloquent complètement la grille et à retrouver un liquide de Fermi

3. C'est en fait une autre manière de dire que l'on passe de porteurs de type trou à des porteurs de type électron

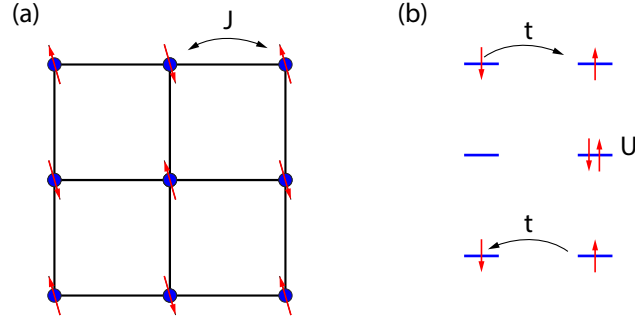


FIGURE 6.4 – **Panneau a** : à demi remplissage, on a un isolant de Mott, les spins s’anti-alignent afin de minimiser leur énergie. Un modèle effectif d’Heisenberg décrit bien cet ordre. **Panneau b** : mécanisme du super-échange, le porteur effectue virtuellement un saut sur un site voisin puis revient sur son site originel.

avec $1 + p$ porteurs dont la structure de bande et la surface de Fermi sont obtenues par l’équation 6.2.1. Il est plus facile de comprendre de manière intuitive cette disparition de la physique de Mott-Hubbard en regardant les dopés aux électrons : plus on retire de trous, moins la répulsion sur site jouera un rôle important, car plus on pourra éviter de mettre deux porteurs sur un même site.

En bref, les principaux résultats sont les suivants, à demi remplissage, la forte interaction entre porteurs engendre un isolant de Mott, cet isolant est antiferromagnétique. On ajoute ensuite p trous à partir du demi remplissage. Pour p suffisamment grand ($p > p_N$), on retrouve un métal avec p porteurs par plan. Si on continue d’augmenter p , la physique de Mott finie par disparaître et on récupère la totalité des porteurs, soit $1 + p$ trous avec la surface de Fermi tracée figure 6.3(a). A un dopage critique p_{vHs} , la surface de Fermi se transforme en poche d’électrons et en appliquant le théorème de Luttinger on obtient $n = 1 - p$.

6.2.4 Comparaison avec les mesures expérimentales

Nous avons énoncé dans les deux sous-sections précédentes plusieurs propriétés attendues pour les cuprates. Regardons si celles-ci sont en accord avec ce qui est mesuré.

Tout d’abord, en 1987, des mesures de susceptibilité magnétique [152], de rotation de spin des muons [153] et de diffraction de neutrons [154] ont montré qu’un ordre antiferromagnétique apparaissait dans la phase isolante des cuprates, à demi-remplissage. La diffraction de neutrons mesure un pic de Bragg centré en (π, π) tel que présenté figure 6.5(a). Notons que sur cette figure, la notation $(1/2, 1/2)$ correspond à (π, π) (voir l’insert de la figure). Lorsqu’on dope cette phase isolante, les mesures de transports montrent bien un caractère métallique, en particulier l’effet Hall donne $n_H = p$ porteurs [94, 107] à bas dopage et $n_H = 1 + p$ porteurs à fort dopage [104, 155]. Ces n_H , mesurées dans différents cuprates sont récapitulées figure 6.5(b). Enfin des mesures ARPES réalisées par Matt *et al.* [156] sur Nd-LSCO montrent qu’à $p = 0.20$ et $T = 32$ K, la surface de Fermi consiste en une large poche circulaire centrée en (π, π) [figure 6.5(c)]. Lorsque $p = 0.24$, on a passé la singularité de van Hove, et la surface de Fermi devient une poche d’électrons centrée en Γ en forme de diamant [figure 6.5(c)].

On retrouve donc les quatre principales implications que nous avons déduites du modèle théorique : un isolant antiferromagnétique à demi remplissage, p porteurs à bas dopage, $1 + p$ porteurs à fort dopage et une singularité de van Hove.

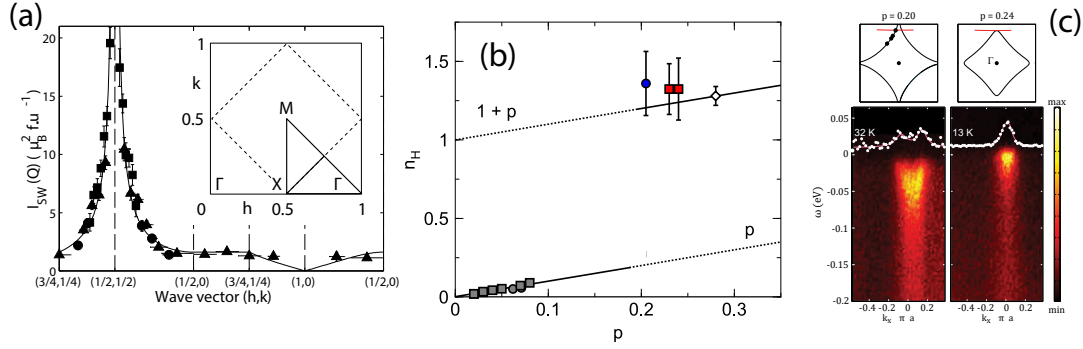


FIGURE 6.5 – **Panneau a** : pic de Bragg centré en (π, π) observé par *Coldea et al.* dans La_2CuO_4 [157]. **Panneau b** : densité de porteurs mesurées par effet Hall dans divers cuprates. A bas dopage la densité de porteur suit p tandis qu'à fort dopage on retrouve $1 + p$ trous par plan CuO_2 . Les disques gris correspondent à YBCO [107], les carrés gris à LSCO [94], le disque bleu est YBCO à fort dopage [104] et le diamant blanc provient d'un échantillon de Tl2201 [155]. Les deux carrés rouges sont nos données pour Nd-LSCO. **Panneau c** : mesure ARPES sur Nd-LSCO pour $p = 0.20$ et $p = 0.24$ au-dessus de la température critique [156]. Les deux figures du bas donnent la relation de dispersion suivant la ligne rouge tracée dans les deux figures du haut. On voit qu'  $p = 0.20$ on coupe deux fois la surface de Fermi (deux pics en blanc) tandis qu'  $p = 0.24$ on ne la coupe qu'une seule fois (un pic en blanc).

6.3 Diagramme de phase

Le diagramme de phase des cuprates présente une large variété d'ordres. Nous avons vu dans la section précédente qu'à demi remplissage $p = 0$, sous une température T_N , nous avons un isolant de Mott antiferromagnétique. En augmentant le dopage on découvre une phase énigmatique sous une température T^* et s'étendant jusqu'à un dopage critique p^* : la phase pseudogap, qui sera le sujet principale de la seconde partie de cette thèse. Sous cette phase pseudogap existe plusieurs instabilités : un ordre d'onde de densité charges, un ordre d'onde de densité de spins, un ordre nématique et un ordre de boucles de courant. A cheval autour de p^* , s'établit le œdème supraconducteur (figure 6.6).

6.3.1 Phase pseudogap

Description

La définition la plus communément admise du pseudogap est une perte de la densité d' tats aux anti-nœuds c'est à dire le long des directions k_x et k_y de la première zone de Brillouin.

La phase pseudogap a été pour la première fois mise en évidence en 1981 par Aloul *et al.* [158]. Grâce à des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN), les auteurs observent une chute du Knight shift K en dessous d'une température critique T^* . Le Knight shift dépend de la susceptibilité électronique statique, et est donc proportionnel à la densité d' tat. Un exemple de mesure de K [159], à différents dopages, pour le cuprate Bi2201 est donné figure 6.7(a). Notons que pour Bi2201, la densité de porteurs p diminue lorsque l'on substitue le strontium par du lanthane, ainsi, T^* décroît et finit par s'annuler à mesure que le dopage augmente [159]. On appelle p^* le dopage critique où T^* devient nul. Toujours par mesure RMN, le temps de relaxation

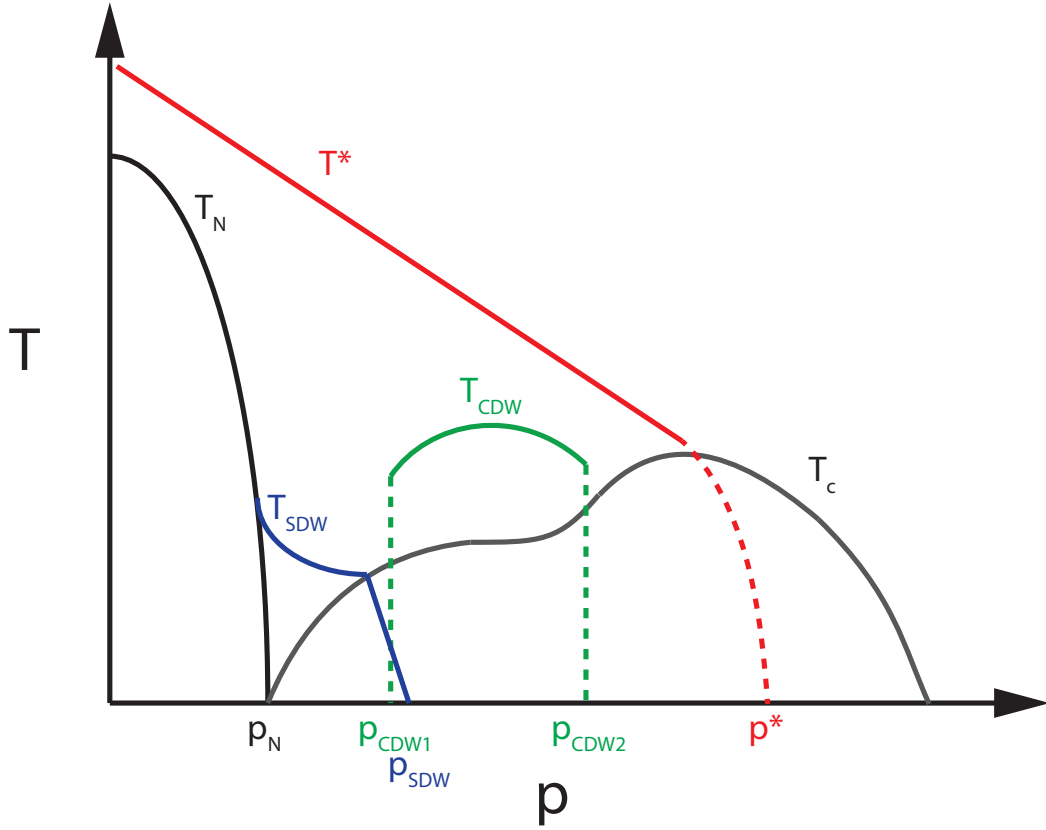


FIGURE 6.6 – Schéma d'un diagramme de phase typique d'un cuprate dopé en trous.

spin-réseau $1/T_1T$, proportionnel à la susceptibilité dynamique au vecteur $\vec{Q} = (\pi, \pi)$ [160], présente un pic à T^* [161] [figure 6.7(b)]. Cette augmentation de $1/T_1T$ à T^* semble donc suggérer le développement de corrélations antiferromagnétiques [160].

Par mesures de photo émission résolue en angle (ARPES), on peut sonder la densité d'états le long de la surface de Fermi. Matt *et al.* [156], en sondant la relation de dispersion en différentes régions de la surface de Fermi, observent l'ouverture d'un gap aux anti-nœuds dans Nd-LSCO [figure 6.8(b)]. Il s'agit donc de la mesure la plus directe possible du pseudogap. En effectuant la même mesure, aux anti-nœuds, à différentes températures, ils observent la fermeture du gap, ce qui leur permet de définir T^* [figure 6.8(c)]. De même, en faisant varier le dopage ils observent la fermeture du gap et en déduisent p^* [figure 6.8(a)].

Récemment, une nouvelle signature associée à l'entrée dans la phase pseudogap a été mise en évidence par Badoux *et al.* [104]. Souvenons nous de la section précédente, nous avons conclu que, à bas dopage la densité de porteurs était $n = p$ tandis qu'à fort dopage nous nous écartons de la physique de Mott-Hubbard et retrouvons la totalité des porteurs, soit $1 + p$. Il est donc légitime de se demander à quel moment et comment nous passons de p à $1 + p$. Badoux *et al.*, en mesurant le nombre de Hall dans YBCO, ont montré que la chute de la densité de porteurs de $1 + p$ à p s'effectue à p^* , c'est à dire lorsque l'on rentre dans la phase pseudogap [104]. Le pseudogap doit donc obligatoirement être associé à une reconstruction de la surface de Fermi pour pouvoir expliquer cette transition. La chute de porteur à lieu que ce soit à dopage fixe en diminuant la température sous T_c ou à température nulle en faisant varier le dopage

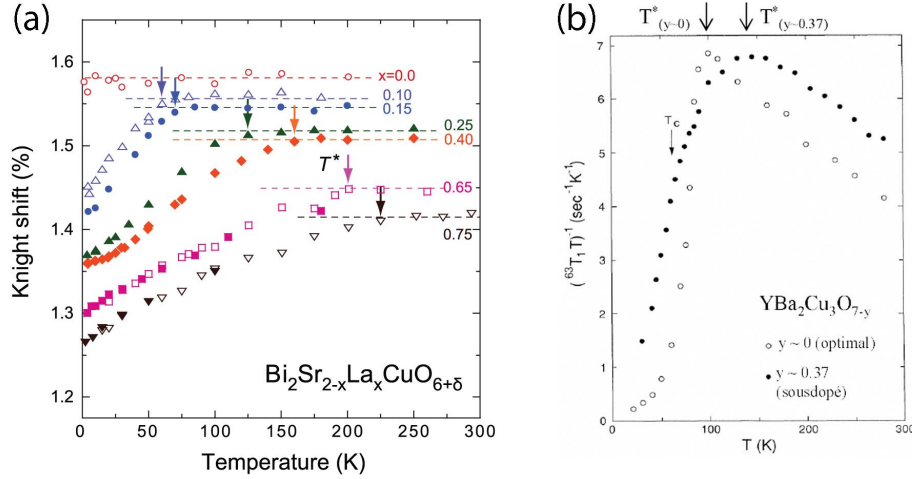


FIGURE 6.7 – **Panneau a** : Knight shift K , en fonction de la température, pour plusieurs dopages de Bi2201. A haute température, K est constant puis commence à chuter à $T = T^*$. Notons que pour Bi2201, $p \propto 1-x$, T^* diminue donc avec la densité de porteur. Figure adaptée de [159] **Panneau b** : temps de relaxation spin-réseau $1/T_1T$ en fonction de la température pour deux échantillons de YBCO. Les deux mesures de $1/T_1T$ présentent un pic à T^* . Figure adaptée de [161]

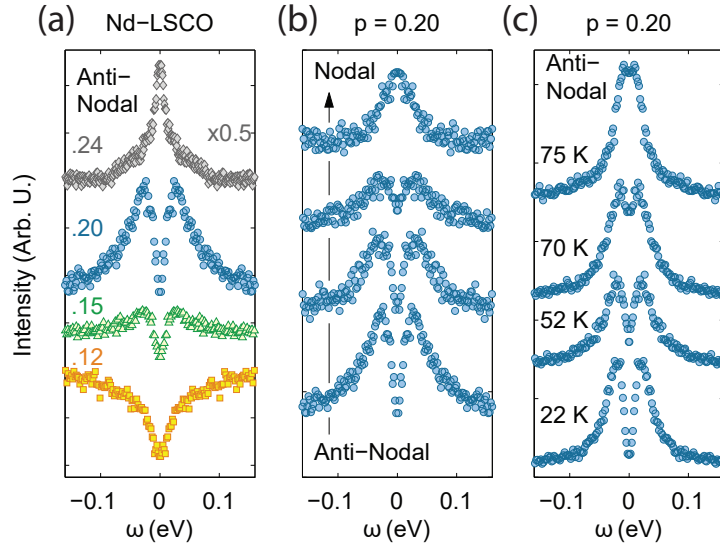


FIGURE 6.8 – **Panneau a** : courbes de distribution en énergie mesurées par ARPES dans les régions anti-nodales de Nd-LSCO. On observe l'ouverture d'un gap pour $p < 0.24$ **Panneau b** : même mesure que pour le panneau a, on se déplace cette fois-ci d'une région nodale à une région anti-nodale pour $p = 0.20$. Le gap est maximum aux anti-nœuds. **Panneau c** : dépendance en température du pseudogap pour $p = 0.20$, à $T = 75$ K le gap s'est refermé. Les figures sont adaptées de [156]

de $p > p^*$ à $p < p^*$.

La phase pseudogap est donc associée à deux signatures : une chute de la densité d'états due à l'ouverture d'un gap aux anti-nœuds et une chute de la densité de porteurs de $1 + p$ à p . Plusieurs hypothèses, pouvant plus ou moins rendre compte de ces deux

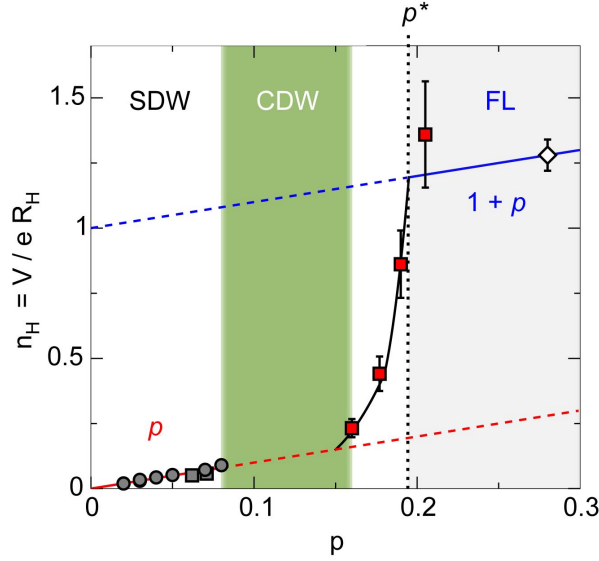


FIGURE 6.9 – Chute de la densité de porteurs de $1 + p$ à p à p^* dans YBCO. La densité de porteurs est déterminée par effet Hall. Figure tirée de [104]

caractéristiques, ont été émises quant à l'origine de cette phase.

Piste 1 : paires préformées

Une hypothèse apportée par le groupe de Ong [162–165], propose que la phase pseudogap corresponde à une région où les paires de Cooper commencent à se former mais où la supraconductivité ne s'établit pas. Cette hypothèse s'appuie sur des mesures d'effet Nernst. En effet, pour un supraconducteur, l'effet Nernst montre un pic qui commence à se manifester au dessus de la température critique, là où les paires de Cooper commencent à se former sans toutefois former un condensat macroscopique [166]. Ong *et al.* ont observé que dans LSCO, le pic dans l'effet Nernst débute à des températures proches de T^* d'où l'hypothèse que le pseudogap est en fait une large phase de paires de Cooper préformées. Il s'est finalement avéré que ce pic n'était pas dû à la préformation de paires de Cooper mais était plutôt une conséquence de la perte de la densité de porteurs à T^* . En effet le coefficient de Nernst dépend de l'énergie de Fermi, ϵ_F , et de la mobilité, μ [166–168] :

$$\frac{|\nu|}{T} \propto \frac{\mu}{\epsilon_F} \quad (6.3.1)$$

Comme le pseudogap est associé à une chute de la densité de porteurs, on passe d'une large surface de Fermi contenant $1 + p$ porteurs à une petite surface contenant p porteurs, ϵ_F diminue donc drastiquement à T^* et si la mobilité reste environ constante $|\nu|/T$ augmente en conséquence (en valeur absolue). A cause de la large augmentation du signal à T^* le pic dû à la supraconductivité, à plus basse température, est difficilement discernable comme on peut le voir en regardant la courbe noire figure 6.10(a). Dans le cas de YBCO, l'entrée dans la phase pseudogap est marquée par une diminution de l'effet Nernst [169], on peut alors aisément observer le pic dû à la supraconductivité [figure 6.10(b)] puisque celui-ci donne toujours une contribution positive à ν/T , ceci rejette donc définitivement l'hypothèse des paires préformées.

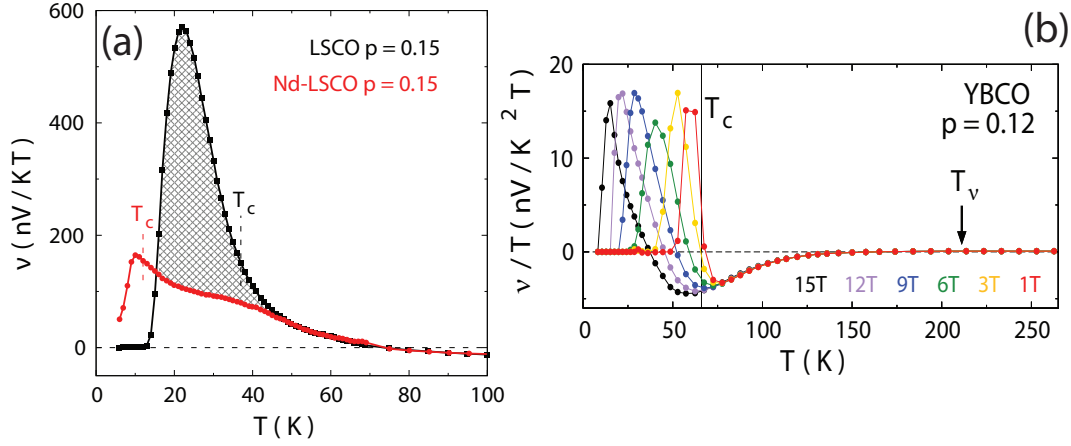


FIGURE 6.10 – **Panneau a** : mesure d'effet Nernst ν/T en fonction de la température pour LSCO et Nd-LSCO. La contribution de la supraconductivité et du pseudogap sont de même signe, il est donc difficile de les distinguer. Ces deux matériaux ont le même T^* , en les traçant l'un sur l'autre, la séparation entre les deux courbes nous donne donc la température à laquelle le pic supraconducteur débute réellement pour LSCO. Figure tirée de [170] **Panneau b** : même mesure pour YBCO, cette fois-ci les contributions du pseudogap et de la supraconductivité à l'effet Nernst sont de signes opposés. On n'a donc aucun mal à les distinguer. Notons qu'un champ magnétique détruit la supraconductivité et repousse le pic associé vers les températures plus basses. Le pseudogap n'est quant à lui pas perturbé par le champ. Figure adaptée de [169]

Piste 2 : boucles de courant

Un second scénario proposé pour expliquer l'origine de la phase pseudogap est celui d'un ordre magnétique au sein même d'un plan cuivre oxygène : des boucles de courant circulaires se créent spontanément dans les plans, telles que présentées figure 6.11(a). Ces courants circulaires créent donc des moment magnétiques alternés sur les plan CuO_2 [171, 172].

L'observation de cet ordre a été faite par mesure de diffraction de neutrons polarisés par le groupe de Bourges et Sidis [173–176]. Le spin du neutron, sensible aux variations de champ magnétique au sein de l'échantillon, est susceptible de se retourner si un tel ordre apparaît [176]. Les auteurs mesurent le taux de comptage dans deux canaux différents : ils comptent d'un côté les neutrons dont le spin a gardé sa polarisation originale (canal non spin flip, NSF) et de l'autre les neutrons dont le spin s'est retourné (canal spin flip, SF). Pour des réflexions de Bragg situées en $(1, 0, L)$ et $(0, 1, L)$ avec $L = 0$ ou 1, les deux canaux donnent la même dépendance en température à haute température, puis sous une température critique T_{mag} , l'intensité du canal SF augmente tandis que celle du canal NSF reste monotone [figure 6.11(b)]. L'observation d'une hausse dans le canal SF pour ces réflexions de Bragg est cohérent avec le scénario des boucles de courant. Une autre vérification de ce scénario a été fait par la mesure de génération de seconde harmonique : un échantillon est illuminé par un laser polarisé de pulsation ω et on observe le signal à 2ω . En fonction de l'angle entre la polarisation du laser et les axes a, b du cristal, l'intensité mesurée varie et reflète la symétrie de l'ordre électronique. A une température similaire à T_{mag} le signal observé perd la symétrie d'inversion [177], en accord avec l'hypothèse des boucles de courant. L'évolution de l'intensité pour un angle bien choisi va ainsi rapidement augmenter lorsque la symétrie d'inversion est brisée comme présenté en symboles bleus figure 6.11(c).

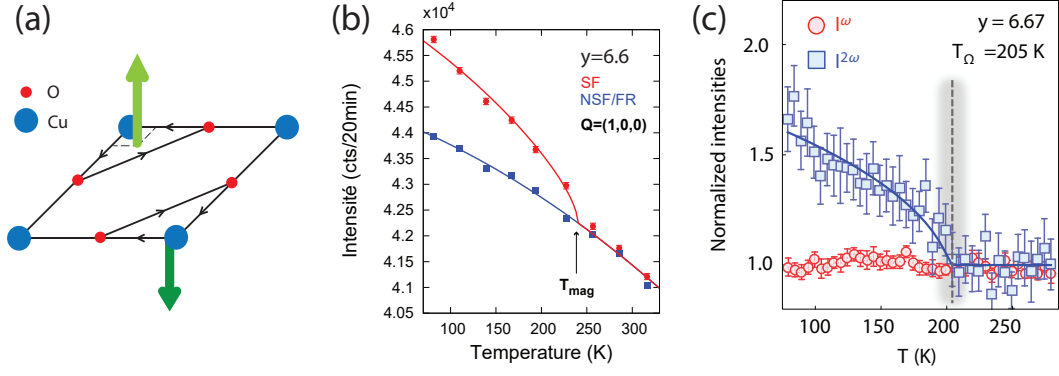


FIGURE 6.11 – **Panneau a** : schéma de la création spontanée de boucles de courant dans les plans CuO₂ menant à la création de moment magnétiques alternés au sein de la cellule unité. Figure adaptée de [175]. **Panneau b** : mesure du taux de comptage pour les canaux spin flip (SF) et non spin flip (NSF) dans un échantillon de YBCO au pic de Bragg (1,0,0). La température où les deux signaux se séparent indiquent T_{mag} [175]. **Panneau c** : intensité mesurée à un angle ϕ judicieusement choisi entre le laser et l'axe a d'un cristal de YBCO. L'augmentation de l'intensité mesurée pour la génération de second harmonique (en bleu) indique une brisure de symétrie d'inversion consistante avec l'ordre de boucles de courant. Figure adaptée de [177]

La température critique T_{mag} est proche de T^* ce qui peut laisser penser que cet ordre est responsable de la phase pseudogap. Cependant, deux observations viennent contrecarrer cette hypothèse : tout d'abord, dans YBCO, à bas dopage, T_{mag} chute brusquement causant un écart d'environ 100 K entre sa valeur et T^* [170], ensuite cet ordre conserve la symétrie de translation du réseau puisque deux moments magnétiques de sens opposés sont créés par plan. Le vecteur associé $\vec{Q}$ est donc nul, ce qui ne permet ni d'ouvrir un gap, ni de reconstruire la surface de Fermi.

Piste 3 : nématicité

Il a été mis en évidence dans certains cuprates tel que YBCO la présence d'une anisotropie entre les coefficients de transport selon les axes a et b des plans CuO₂ à bas dopage (pour $p < 0.12$ pour YBCO par exemple). Bien entendu, une anisotropie existe déjà dans YBCO, sa maille étant orthorhombique. Lorsqu'on abaisse la température en dessous d'une température critique T_{nem} , le ratio des résistivités (par exemple) ρ_a/ρ_b présente cependant une anomalie supplémentaire [figure 6.12(a)], on dit que l'on rentre dans une phase nématique [178, 179]. T_{nem} peut également être déterminé à partir des courbes de résistivité où il correspond au point d'inflexion dans la dépendance en température, symbolisé par la couleur blanche figure 6.12(b) [179].

La dépendance en dopage de T_{nem} est similaire à celle de T^* mais néanmoins environ 100 K plus faible comme on peut le voir figure 6.12(b). Cette similarité peut tout de même laisser penser que la nématicité peut être un élément clef pour expliquer le pseudogap. Cependant, à l'instar des boucles de courant, la nématicité n'introduit pas de nouvelle périodicité et par conséquent elle ne peut ni ouvrir de gap ni reconstruire la surface de Fermi.

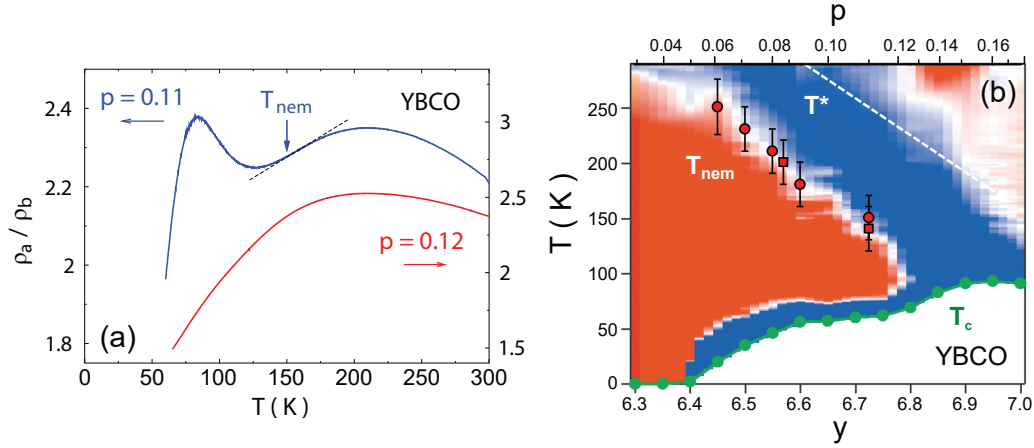


FIGURE 6.12 – **Panneau a** : ratio des résistivité suivant l’axe a et l’axe b dans YBCO. Pour $p = 0.11$, l’anomalie donne T_{nem} . Pour $p = 0.12$ aucune anomalie n’est observée. **Panneau b** : dépendance en dopage de T_{nem} dans YBCO. Les carrés rouges sont déterminés par anisotropie dans l’effet Nernst [179] et les disques rouges par anisotropie dans la résistivité [178, 179]. La nappe de couleur correspond à la dérivée seconde par rapport à la température de la résistivité, la couleur blanche indique une courbure nulle (point d’inflexion) [180]. Les deux figures sont tirées de [179].

Piste 4 : antiferromagnétisme

Nous avons vu section 6.2 que l’antiferromagnétisme jouait une part importante dans la physique de Mott. Supposons donc qu’un ordre antiferromagnétique s’établit à T^* avec un vecteur d’onde associé $\vec{Q} = (\pi, \pi)$, comme c’est le cas pour l’isolant de Mott. Ce nouvel ordre introduit une nouvelle périodicité qui va reconstruire notre surface de Fermi. Cette périodicité implique ainsi un repliement de la surface de Fermi par rapport à la zone de Brillouin antiferromagnétique tracée en rouge figure 6.13. On peut donc replier la surface de Fermi par rapport à cette nouvelle zone. On crée alors quatre poches de trous et quatre poches d’électrons respectivement en bleu et en vert figure 6.13 [104, 181]. La reconstruction par ce vecteur $\vec{Q}$ ouvre de plus un gap aux régions anti-nodales qui va venir déconnecter les différentes poches [181]. Plus l’ordre antiferromagnétique se renforce plus le gap sera grand, de sorte que, en dessous d’un dopage critique p_0 les poches d’électrons disparaissent comme présenté dans le schéma le plus à gauche de la figure 6.13. Notons que l’aire de la zone de Brillouin antiferromagnétique est deux fois plus faible, le théorème de Luttinger nous donne alors directement que nous avons perdu un porteur par plan (ce n’est en fait le cas que lorsque les poches d’électrons disparaissent), l’antiferromagnétisme impose donc naturellement une chute de la densité de porteurs de $1 + p$ à p . Notons que les mesures de diffraction de neutrons ne trouvent pas d’ordre magnétique à T^* , néanmoins les mesures RMN semblent détecter un pic dans $1/T_1T$.

Piste 5 : scénario YRZ

Un dernier scénario, plus complexe a été mis au point de manière phénoménologique par Yang Rice et Zhang. Celui-ci repose sur une zone de Brillouin Umpklapp qui coïncide avec la zone de Brillouin antiferromagnétique. La reconstruction donne aussi l’ouverture d’un gap ainsi que la formation de petites poches de trous et d’électrons [182].

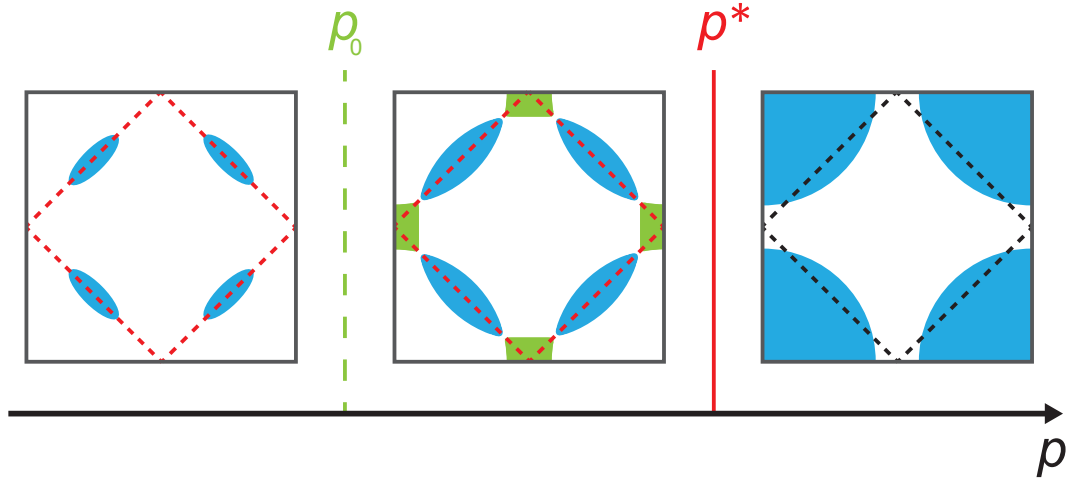


FIGURE 6.13 – Lisons la figure de gauche à droite : à fort dopage, la surface de Fermi consiste en une large poche de trous centrée en (π, π) , on a $1 + p$ porteurs. En pointillés noirs est indiqué la zone de brillouin antiferromagnétique qui n'est pour le moment pas pertinente. Lorsqu'on diminue le dopage on rentre dans la phase pseudogap, la surface de Fermi est repliée par rapport à la zone de Brillouin antiferromagnétique créant quatre poches de trous (en bleu) et d'électrons (en vert), un gap s'est ouvert aux régions anti-nodales et défavorise les poches d'électrons. Lorsque l'énergie du pseudogap devient suffisamment grande, les poches de d'électrons sont complètement gappées, on a p porteurs.

6.3.2 Phase supraconductrice

La supraconductivité dans les cuprates est la raison principale de leur étude, le but étant de mettre à jour le mécanisme d'appariement afin de pouvoir augmenter leur température critique. Celle-ci est déjà la plus élevée de l'ensemble des supraconducteurs découverts à ce jour, à pression ambiante (environ 150 K pour Hg1223). En plus d'une grande température critique, les cuprates possèdent de larges seconds champs critiques, avec H_{c2} de l'ordre de 150 T proche du dopage optimal pour YBCO [183].

Si beaucoup de questions sur les cuprates sont loin de faire consensus au sein de la communauté scientifique, il existe au moins un point qui ne laisse plus de doutes : la symétrie du gap supraconducteur est d-wave et suit une relation proche de $\Delta(\theta) = \Delta_0 \cos(2\theta)$ (pour une revue complète sur la symétrie du gap : [184]). Celui-ci s'annule donc suivant les diagonales de la zone de Brillouin, appelées en conséquence régions nodales. La symétrie du gap a pu être déterminée, plus ou moins directement, par une pléthore de sondes : l'allure du gap dans le spectre de conductance mesuré par STM est en forme de "V" [185], les impuretés non magnétiques réduisent sa température critique [186, 187] (voir section 1.4.5 et figure 1.18), le gap est directement observé par ARPES [188, 189], la densité superfluide dépend de la température linéairement [190], il existe un terme résiduel à température nulle dans la conductivité thermique [191] etc.

Un exemple de mesure ARPES haute résolution dans Bi2212 peut être vu figure 6.14(a) : l'amplitude du gap suit $\Delta(\theta) = \Delta_0 \cos(2\theta)$ où θ est défini dans l'insert de la figure. Sur la figure 6.14(b), on voit qu'à fort dopage, la relation entre l'amplitude du gap supraconducteur et la température critique est proche de la prédiction BCS qui, adaptée pour le cas d-wave, donne $\Delta = 2.14 k_B T_c$ (courbe traits et points) [185].

Cependant lorsque le dopage décroît, le préfacteur augmente considérablement atteignant des valeurs proches de 10 [185]. La supraconductivité dans les cuprates semble donc relativement exotique, puisque un gap d-wave ne peut pas être expliqué par un appariement dû aux phonons et que, ajouté à cela, le facteur de proportionnalité entre le gap et la température critique explose à bas dopage.

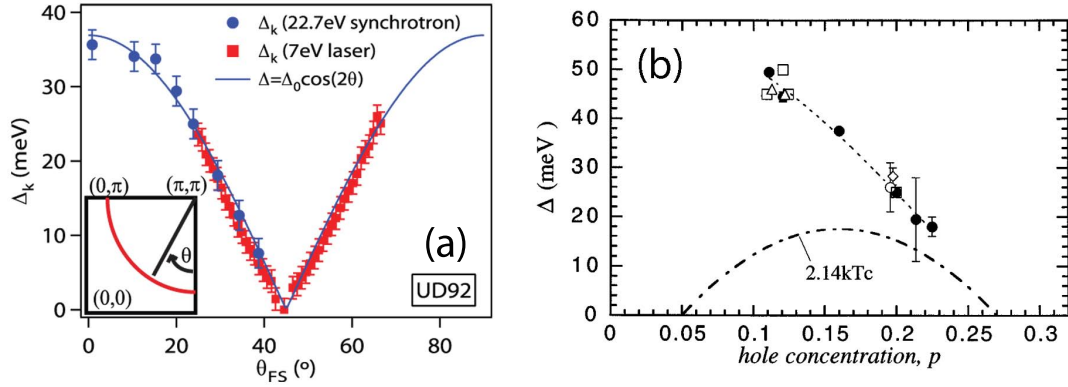


FIGURE 6.14 – **Panneau a** : mesure ARPES haute résolution du gap supraconducteur du cuprate Bi2212, obtenu à partir de deux sources de photons d'énergies différentes : une source laser ($h\nu = 7$ eV, carrés rouges) et une source synchrotron ($h\nu = 7$ eV, disques bleus). Le gap suit la relation $\Delta(\theta) = \Delta_0 \cos(2\theta)$ où l'angle θ est défini dans l'insert. **Panneau b** : dépendance en fonction du nombre de trous du gap. La ligne en points et traits représente la prédiction BCS : $\Delta = 2.14 k_B T_c$. Plus on diminue le dopage, plus les valeurs de gap s'écartent de la prédiction BCS. Figures adaptées de [185]

Le dôme supraconducteur présente en lui même quelques particularités. Tout d'abord, pour un cuprate suffisamment loin dans la limite propre, le dôme débute à p_N , dès que la phase isolante antiferromagnétique cesse puis, à fort dopage, la température critique semble tendre vers zéro vers $p \simeq 0.27$ [figure 6.15(a)]. Ensuite, il présente un affaiblissement prononcé de la température critique à bas dopage formant une sorte de creux dans le dôme supraconducteur. Cette forme particulière est due à une compétition avec un autre ordre, l'onde de densité de charge ; nous discuterons de cette ordre et de son interaction avec la supraconductivité dans la section suivante. Enfin, le maximum de température critique coïncide avec le dopage où T^* touche le dôme supraconducteur. Si l'on détruit la supraconductivité, soit en appliquant un champ magnétique, soit en ajoutant des impuretés, le dôme supraconducteur se réduit, mais la $T_{c,max}$ sera toujours au dopage où T^* rencontre le dôme [104, 187]. Ainsi, le dôme diminue et se recentre au fur et à mesure autour de p^* [figure 6.15(a) et (b)].

Enfin on remarque empiriquement que, plus la température de Néel à demi-remplissage est élevée, plus la température critique maximum semble l'être aussi. De même $T_{c,max}$ semble augmenter avec le nombre de plans, n , par cellule unité jusqu'à $n = 3$; au delà $T_{c,max}$ diminue à nouveau [195].

6.3.3 Onde de densité de charge

Nous avons évoqué dans la section précédente une compétition entre la phase supraconductrice et un ordre de charge (CDW). Avant de revenir un peu plus précisément sur ce point, décrivons d'abord cet ordre. Nous allons commencer par les signatures expérimentales puis nous donnerons ensuite un scénario permettant de réconcilier les

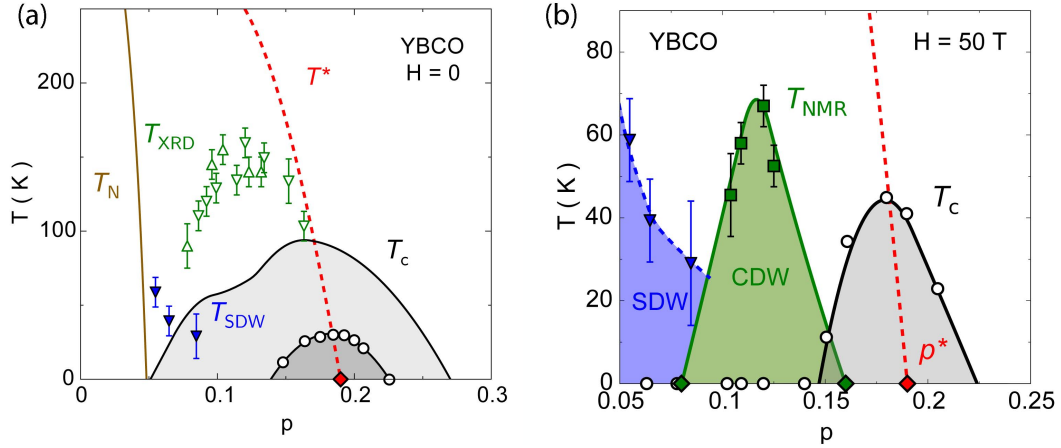


FIGURE 6.15 – **Panneau a** : diagramme de phase $T - p$ pour YBCO, le dôme supraconducteur à champ nul est représenté en gris clair . Il débute là où la phase isolante (marqué T_N) disparaît et s'étend jusqu'à $p \simeq 0.27$. Le creux observé côté sous-dopé coïncide avec l'émergence de l'ordre de charge, délimité par T_{XRD} [192, 193]. Le dôme gris-foncé est obtenu à partir d'échantillons de YBCO où 6% des cuivres ont été remplacé par du zinc [187]. Le dôme s'est réduit autour de p^* avec le désordre. **Panneau b** : même diagramme mais à un champ magnétique $H = 50$ T. De la même manière que lorsque des impuretés ont été introduites, la T_c a diminué et le dôme supraconducteur s'est recentré autour de p^* . T_{NMR} indique l'entrée dans la phase d'ordre de charge 3D et unidirectionnelle [194]. Figures tirées de [104]

différentes observations.

Mesures expérimentales

Du côté sous-dopé du dôme supraconducteur, on observe une modification des propriétés électroniques des cuprates. La signature la plus claire du phénomène vient sûrement de la diffraction de rayon X (XRD), qui dans le cas de YBCO par exemple montre l'apparition, sous une température critique T_{CDW} , d'une modulation de charge dans les plans CuO_2 de vecteurs d'ondes $\vec{q}_1$ et $\vec{q}_2$ orthogonaux entre eux, et tous deux incommensurables avec le pas du réseau [192, 193, 196]. On obtient ainsi une onde de densité de charge 2D et bidirectionnelle. Le dôme associé à l'ordre de charge, à champ nul, pour YBCO est tracé sur le diagramme de phase de la figure 6.15(a). Notons qu'à fort champ magnétique et à plus faible température, l'ordre de charge devient 3D et unidirectionnel [197–200]. : il s'agit du dôme vert représenté sur le diagramme de phase de YBCO à $H = 50$ T 6.15(b).

Pour les dopages où l'ordre de charge est observé par rayons X, l'effet Hall et l'effet Seebeck présentent un pic à la température T_{max} avant de chuter et de devenir négatifs lorsque la température diminue [197, 201–203]. T_{max} est inférieure à T_{CDW} mais suit à peu près la même dépendance en dopage. A $p = 0.10$, les mesures de résistivité à fort champ magnétique dans YBCO montrent l'apparition d'oscillations de Schubnikov-de Haas, de fréquence $F = 520$ T, ce qui correspond à $n_{sdH} = 0.038$ porteur par plan CuO_2 [204]. On ne vérifie donc pas $n = p$. La même conclusion est trouvée pour Y124 avec $p = 0.14$ et $n_{sdH} = 0.048$ [205].

Les mesures ARPES voient, sous p^* et donc dans toute la phase CDW, des arcs de Fermi non connectés entre eux [206] tels que schématisés figure 6.16(a). Deux possibi-

lités sont alors envisageables : soit le poids spectral de l'autre partie refermant l'arc en une surface de Fermi classique est trop faible pour être résolu par ARPES, soit nous sommes en présence d'un métal très exotique. Notons qu'à première vue, le fait d'avoir une surface de Fermi non close est difficile à concilier avec l'observation d'oscillations quantiques qui nécessitent que les porteurs parcourent une orbite.

Interprétation

Les différentes observations expérimentales peuvent être interprétées par un scénario de reconstruction de la surface de Fermi. L'ordre de charge impose en effet une nouvelle symétrie de translation. Les arcs observés par ARPES sont donc reconstruits suivant les vecteurs $\vec{q}_1$ et $\vec{q}_2$ comme indiqué figure 6.16(a). On obtient alors 4 petites poches d'électrons [figure 6.16(b)]. Ceci permet donc d'expliquer pourquoi les effets Hall et Seebeck deviennent négatifs ainsi que l'observation d'oscillations quantiques donnant un faible nombre de porteurs.

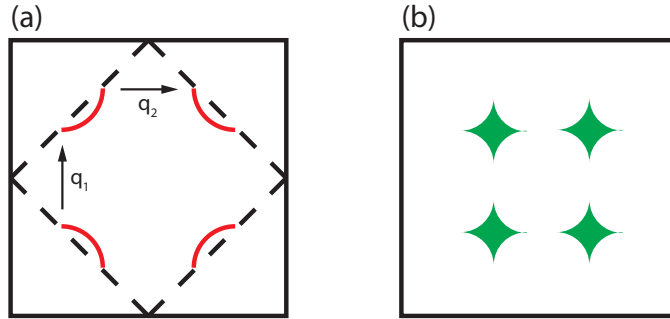


FIGURE 6.16 – Illustration de la reconstruction de la surface de Fermi. **Panneau a :** schéma des arcs de Fermi vu par ARPES, les traits pointillés représentent la zone de Brillouin antiferromagnétique, là où s'arrêtent les arcs. Les vecteurs $\vec{q}_1$ et $\vec{q}_2$ vont reconstruire les arcs en poches d'électrons. **Panneau b :** surface de Fermi reconstruite par translation selon les deux vecteurs présentés panneau a. On obtient quatre petites poches d'électrons.

Compétition avec la supraconductivité

L'ordre de charge est en compétition avec la supraconductivité, on peut le voir figure 6.15(a) par exemple, où il crée un creux dans la dépendance en dopage de T_c . De manière plus convaincante, on peut regarder, figure 6.17, l'évolution en température de l'intensité d'un des pics associé à l'ordre de charge vu par XRD.

A haute température l'intensité du pic est nulle, on est hors de la phase CDW. A T_{CDW} , l'intensité augmente progressivement puis décroît brutalement à T_c ce qui indique que la supraconductivité affaiblit l'ordre de charge (points noirs). Appliquer un champ magnétique tue la supraconductivité, et l'ordre de charge se rétablit progressivement (courbe verte puis rouge) [196]. Notons que trouver l'effet réciproque, est assez difficile puisqu'il faut trouver un moyen de défavoriser l'ordre de charge. Il s'avère qu'appliquer une pression hydrostatique semble montrer un affaiblissement de l'ordre de charge et un rétablissement de la température critique [207]

La raison de cette compétition entre les deux ordres n'est pas évidente. On peut néanmoins remarquer que l'ordre de charge et la supraconductivité présentent des

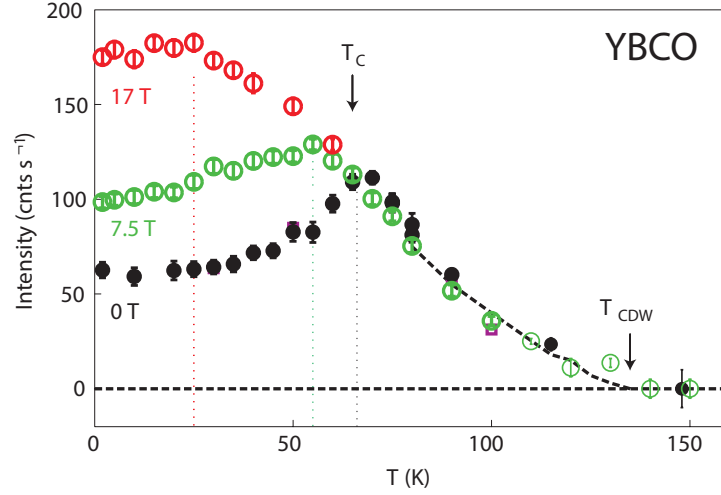


FIGURE 6.17 – Intensité du pic associé à l'ordre de charge mesuré par XRD, l'amplitude commence à croître à T_{CDW} . A champ nul (ronds noirs) l'intensité du pic est fortement réduite en dessous de T_c . Lorsqu'on applique un champ magnétique (ronds verts et rouges) on détruit l'ordre supraconducteur et on retrouve progressivement la totalité de l'intensité du pic. Figure adaptée de [196]

températures critiques du même ordre de grandeur, cela laisse donc supposer que leurs états fondamentaux sont énergétiquement proches. Les porteurs se retrouvent donc confrontés à deux options dont les conséquences sont à priori différentes : dans un cas on brise la symétrie de translation et on a des corrélations électron-trou, dans l'autre on brise la symétrie de jauge et on a des corrélations électron-électron [196].

Finalement, notons que récemment, Badoux *et al.* ont montré que l'ordre de charge ne s'étend pas jusqu'au point critique quantique p^* pour LSCO [203] et YBCO [104] comme nous pouvons le voir figure 6.15(b). Par conséquent, le pseudogap ne peut être vu comme un précurseur à haute température de l'ordre de charge, d'autant plus que T_{CDW} diminue sous $p = 0.12$ tandis que T^* continue de croître [figure 6.15].

6.3.4 Onde de densité de spin

Dès que la phase antiferromagnétique et isolante cesse à p_N , une onde de densité de spin (SDW) émerge avec une température critique T_{SDW} de l'ordre de 50 K pour YBCO [208] et Nd-LSCO [209] et 25 K pour LSCO. Cet ordre se caractérise par le dédoublement du pic de Bragg situé en (π, π) [209] et par conséquent un proche parent de la phase antiferromagnétique.

Prenons l'exemple de Nd-LSCO. Dans notre matériau, le pic de Bragg associé à l'onde de spin survit au moins jusqu'à $p = 0.20$ [209] (aucune mesure n'a été faite à plus fort dopage). L'extrapolation de T_{SDW} en fonction de p [figure 6.18(b)], prédit un dopage critique où l'onde de spin meurt, $p_{SDW} \simeq 0.235 \pm 0.005$, ce qui correspond à p^* , le dopage critique où le pseudogap tend vers zéro dans Nd-LSCO. Si l'on suit l'évolution de l'intensité du pic de Bragg en fonction du dopage, on observe que celui-ci décroît linéairement avec le dopage, prédisant là encore $p_{SDW} \simeq p^*$ [figure 6.18(c)]. Notons que les mesures de spectroscopie par muons ne détectent pas d'ordre magnétique dans Nd-LSCO, indiquant que l'ordre de spin n'est pas complètement statique [210].

La situation est légèrement différente dans YBCO et LSCO. En effet, dans ces matériaux, la supraconductivité est beaucoup plus forte et tue rapidement la phase SDW.

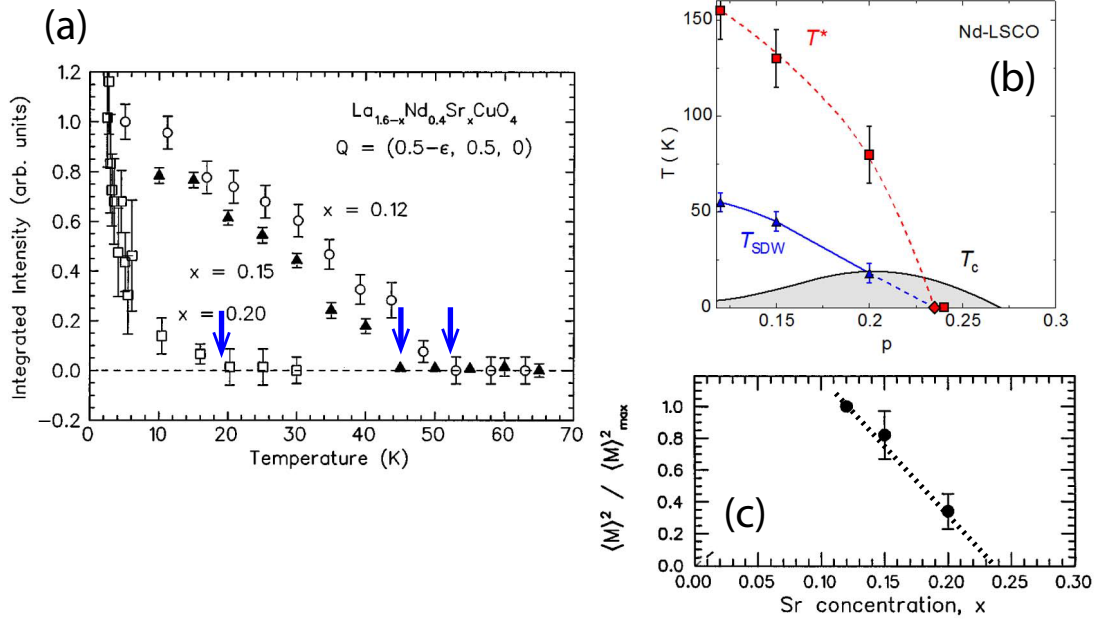


FIGURE 6.18 – **Panneau a** : intensité du pic de Bragg de l'ordre SDW pour trois échantillons de Nd-LSCO de dopages, $p = 0.22, 0.15$ et 0.20 . Les flèches bleues indiquent T_{SDW} . **Panneau b** : dépendance en dopage de T_{SDW} déduit du panneau a. L'extrapolation de T_{SDW} semble donner p^* . Les points pour T^* sont évalués par la déviation à la linéarité de $\rho(T)$ [211, 212] **Panneau c** : dépendance en dopage de l'intensité du pic de Bragg, ici aussi l'extrapolation de l'intensité semble tendre vers p^* . Les figures a et b sont adaptées de [209]

De surcroît, dans YBCO, la phase CDW supprime également l'ordre de spin [213]. Cependant, pour LSCO, l'application d'un champ magnétique permet d'affaiblir la phase supraconductrice et renforce par la même occasion T_{SDW} [214]. De même, substituer du cuivre par du zinc dans YBCO tue l'ordre de charge et la phase supraconductrice et engendre une augmentation de T_{SDW} [215]. Il n'est donc pas impossible que pour YBCO et LSCO, en l'absence de phases en compétition, le point critique associé à l'ordre de spin soit identique à p^* .

La phase SDW survit donc peut être sur toute la gamme de dopage entre p_N et p^* . Il est donc envisageable de penser que la phase pseudogap puisse être un précurseur à haute température de l'onde de spin.

6.3.5 Criticalité quantique

Proche du point critique du pseudogap, p^* , les propriétés de la phase métallique présentent des comportements atypiques. En particulier la résistivité décroît linéairement avec la température lorsque $p \simeq p^*$ [211, 216]. Si on augmente p alors on finit par retrouver une résistivité qui dépend quadratiquement de la température. Si on diminue p deux scénarios peuvent se produire, la résistivité décroît linéairement avec la température et soit une remontée dans la résistivité apparaît à T^* comme dans le cas de LSCO [180, 217] ou Nd-LSCO [211], soit une chute rapide a lieu comme dans YBCO [180]. Nous discuterons de l'origine de cette différence dans le chapitre suivant. Un exemple pour Nd-LSCO, mesuré par Daou *et al.* [211] est donné figure 6.19(a). p^* est estimé à 0.235 ± 0.05 et la résistivité pour trois dopages est tracée en log-log : $p = 0.20, 0.24$ et 0.33 . A $p = 0.24$, la résistivité est parfaitement linéaire tandis qu'à

$p = 0.33$ celle-ci dépend quadratiquement de la température. À $p = 20$, la résistivité montre une remontée (la question de l'origine de cette remontée sera traitée dans le prochain chapitre).

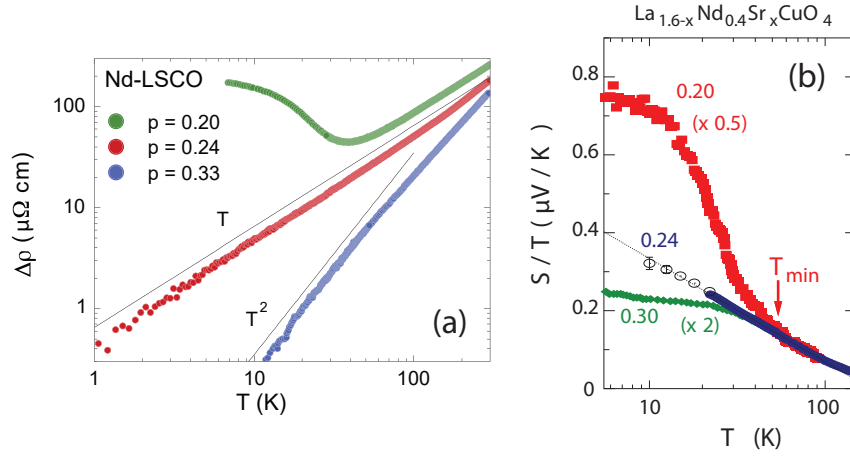


FIGURE 6.19 – **Panneau a** : résistivité moins la résistivité résiduelle en fonction de la température pour $p = 0.20$, 0.24 et 0.33 . À $p = 0.33$ la résistivité décroît en T^2 , à $p = 0.24 \simeq p^*$, elle est linéaire et à $p = 0.20$ une remontée est observée [211]. **Panneau b** : coefficient Seebeck tracé comme S/T vs T . À $p = 0.33$ l'effet Seebeck atteint un plateau, à $p = 0.24 \simeq p^*$, il diverge en $\log(T)$ et à $p = 0.20$ une remontée est observée comme dans la résistivité [218].

Autre observation intéressante, à un point critique quantique, la chaleur spécifique diverge logarithmiquement lorsque l'on abaisse la température [219], comme dans le cas du fermion lourd $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ par exemple [220]. Cette divergence a également été observée, de manière détournée dans le cas de Nd-LSCO. La chaleur spécifique est en effet difficile à mesurer dans ce cuprate à cause des moments magnétiques des ions néodyme créant une large anomalie de Schottky, Daou *et al.* ont donc proposé de mesurer l'effet Seebeck [211]. Celui-ci est en effet proportionnel à la chaleur spécifique divisée par la densité de porteurs lorsque la température tend vers zéro [221].

L'effet Seebeck est tracé figure 6.19(b) pour trois dopages : $p = 0.20$, 0.24 et 0.3 . On peut voir que à $p = 0.24$, l'effet Seebeck diverge en $\log(T)$. À $p = 0.20$ on observe une remontée, comme pour la résistivité. À $p = 0.3$ le signal est à peu près plat.

Ces propriétés sont typiques d'un point critique quantique antiferromagnétique [219, 222].

6.4 Origine de la supraconductivité

Dans la section précédente, nous avons exploré le diagramme de phase des cuprates dopés en trous. Nous avons pu voir que la phase pseudogap recouvrait une variété d'ordres : ordre de charge, ordre de spin, nématicité et boucles de courant. Ajouté à cela, le dôme supraconducteur est centré autour de p^* à tout champ magnétique ou toute quantité de désordre. On peut donc penser que le pseudogap organise tout le diagramme de phase des cuprates, et c'est donc en comprenant les propriétés de cette phase que l'on pourra comprendre le mécanisme d'appariement.

Afin de mettre en perspective le problème, comparons les cuprates à d'autres supraconducteurs non conventionnels dont le mécanisme d'appariement est plus ou moins

bien appréhendé : un organique $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ dont on change les propriétés en appliquant une pression hydrostatique, et un pnicture $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Dans ces deux matériaux, l'appariement est à priori médié par l'antiferromagnétisme [223, 224]. Ils présentent un ordre d'onde de spin à dopage ou pression nulle qui se termine en un point critique [225–228] comme on peut le voir figure 6.20(b) et (c). Autour de ce point critique naît le dôme supraconducteur. Ces deux diagrammes de phase sont finalement relativement similaires à celui des cuprates.

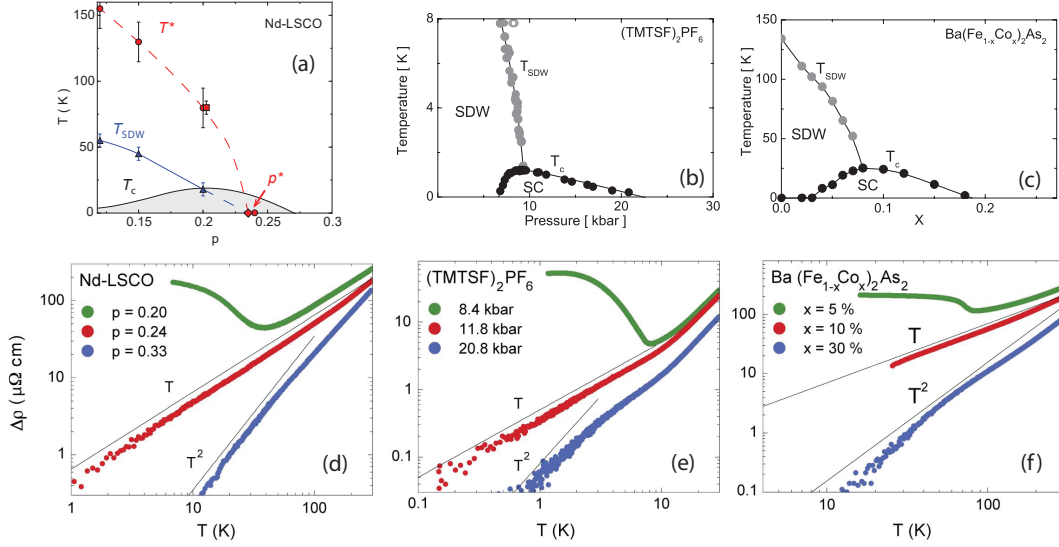


FIGURE 6.20 – **Panneau a-c** : diagrammes de phases pour Nd-LSCO [209, 211], $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [226–228] et $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [225]. Figures adaptées de [228]. **Panneau d-f** : dépendance en température de la résistivité pour trois configurations, l’une en dessous du point critique, l’une sur le point critique et l’une au dessus du point critique. Données provenant de [211, 225, 228] et figures adaptées de [222].

Dans les trois cas, la résistivité se comporte de manière similaire autour du point critique [figure 6.20(d-f)] : remontée dans la résistivité pour $x < x_{CDW}$ (ou $P < P_{CDW}$), résistivité linéaire au point critique puis résistivité quadratique au dessus. Cette observation indique donc que p^* pourrait être un point critique quantique antiferromagnétique, ce qui pencherait donc en faveur d’un scénario antiferromagnétique pour l’appariement des électrons. Nous avons d’ailleurs pu voir que l’antiferromagnétisme était un modèle simple permettant d’expliquer les deux principales signatures du pseudogap : l’ouverture d’un gap et la perte de densité de porteurs de $1 + p$ à p . Il convient néanmoins de nuancer ce propos, la physique de Mott-Hubbard joue un rôle important dans le diagramme de phase et ne devrait peut être pas être considérée comme une vulgaire source d’antiferromagnétisme.

Notons que pour les cuprates dopés aux électrons, il existe également un équivalent de la phase pseudogap. Des mesures de diffraction neutron dans NCCO ont montré qu’il existait un ordre antiferromagnétique à courte portée, au delà de la phase isolante. La longueur de corrélation associée à cet ordre décroît à mesure que l’on augmente le dopage. Lorsqu’à un dopage fixé on réduit la température, alors quand la longueur thermique de de Broglie : $\xi_{th} = \hbar v_F / k_B T$ devient de l’ordre de grandeur de la longueur de corrélations antiferromagnétique, le pseudogap s’ouvre [229, 230]. Autrement dit les porteurs voient l’ordre comme étant à longue portée.

Cependant, cette interprétation est plus difficile à appliquer au cas des cuprates dopés en trous, la longueur de corrélation antiferromagnétique à p^* , est en effet bien

plus grande dans NCCO [229] que dans YBCO [231] par exemple. La phase pseudogap, pour les dopés en trous, marquerait donc plutôt l'apparition de corrélation antiferromagnétiques à très courte portée sous p^* .

6.5 Résumé du chapitre

Résumons ce que nous avons vu dans ce premier chapitre sur les cuprates. D'abord nous avons calculé la structure de bande pour le cas sans interactions. Cette relation de dispersion prédit une surface de Fermi quasi cylindrique contenant $1 + p$ porteurs et dont la courbure est définie par le ratio entre les sauts seconds et premiers voisins : t'/t . Lorsqu'on augmente le nombre de porteurs nous atteignons une singularité de van Hove et la poche cylindrique de trous devient une poche d'électrons.

Nous avons ensuite vu qu'en introduisant l'interaction répulsive sur site on introduisait le blocage de 1 porteur par plan à bas dopage de sorte qu'à demi remplissage un cuprate est isolant. Cette interaction crée également de l'antiferromagnétisme par super échange.

En introduisant des trous à partir du demi remplissage, on devient rapidement métallique avec p porteurs par plan. On sait également qu'à fort dopage on perd la physique de Mott et on a donc $1 + p$ porteurs. La chute de $1 + p$ porteurs à p porteurs s'effectue au point critique pseudogap p^* . Le pseudogap possède donc deux signatures : la perte de densité d'états au régions anti-nodales et une chute de la densité de porteurs de $1 + p$ à p .

Le pseudogap semble jouer un rôle important dans le diagramme de phase des cuprates. Ce dernier est en effet constitué d'une large quantité de phases qui s'entremêlent, coexistent ou se détruisent. Or toutes ces instabilités sont comprises sous la phase pseudogap excepté le dôme supraconducteur qui lui enjambe p^* .

Nous avons détaillé un modèle très simple (peut être un peu trop) pouvant expliquer les différentes caractéristiques du pseudogap : à T^* les électrons sont soumis à des corrélations antiferromagnétiques de vecteur d'onde (π, π) . L'évolution de la surface de Fermi en fonction du dopage dans le cadre de ce modèle est résumé figure 6.21. Notons que le scénario YRZ par exemple donnera qualitativement les mêmes résultats pour la surface de Fermi (présence de poche de trous et d'électrons sous p^* par exemple).

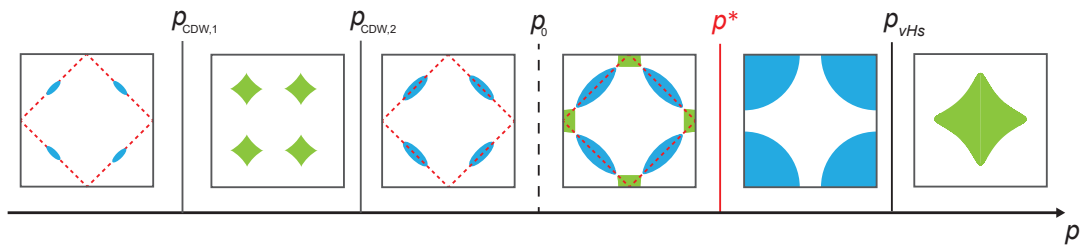


FIGURE 6.21 – Evolution de la surface de Fermi en fonction du dopage pour un modèle où le pseudogap est caractérisé par un vecteur $\vec{Q} = (\pi, \pi)$.

Chapitre 7

Objectifs et contexte

Le second volet de cette thèse s'inscrit dans la continuité de deux études précédemment menées par le groupe. La première concerne YBCO, où Badoux *et al.* ont mis en évidence, par des mesures d'effet Hall, une chute de la densité de porteurs de $1+p$ à p , à p^* [104] (voir section 6.3.1). La seconde concerne LSCO, où Laliberté *et al.* ont apporté une interprétation de la dépendance en température de la résistivité. Celle-ci montre en effet une remontée à basse température qui était auparavant interprétée comme un cross-over métal-isolant [232–234]. Les auteurs montrent qu'il s'agit finalement d'un cross-over métal-métal où le nombre de porteurs passerait de $1+p$ à p [217], comme le laisse suggérer l'étude sur YBCO. La chute de porteurs est donc observée dans deux cuprates par deux sondes de transport différentes.

Dans cette thèse nous voulons donc poursuivre ces mesures de transport, en focalisant notre attention sur NdLSCO, un supraconducteur à priori plus facile à étudier que YBCO et LSCO, puisque, entre autres, la supraconductivité y est plus faible.

Dans ce chapitre, nous commencerons donc par passer en revue les différentes observations faites dans YBCO et LSCO, nous regarderons ensuite le cas de Nd-LSCO : nous décrirons ce cuprate, regarderons les mesures déjà effectuées et justifierons pourquoi il est le cuprate de choix pour confirmer et prolonger les études de YBCO et LSCO.

7.1 Une nouvelle signature de la phase pseudogap

Comme nous avons pu le voir section 6.3.1, la phase pseudogap est communément interprétée comme une perte de la densité d'états aux régions anti-nodales où un gap s'ouvre en dessous d'une température T^* . Badoux *et al.* ont mis en évidence une seconde signature associée à la phase pseudogap : une chute de la densité de porteurs de $1+p$ à p [104]. Cette perte de porteurs a été confirmée par Laliberté *et al.* dans LSCO et a permis de réinterpréter le crossover métal-isolant [217].

Nous allons donc passer en revue les différents résultats obtenus dans YBCO puis dans LSCO et confronter les différents scénarios pour l'origine du pseudogap aux mesures.

7.1.1 Mesures d'effet Hall dans YBCO

Badoux *et al.* ont mesuré l'effet Hall dans YBCO pour quatre dopages variants de $p = 0.16$ à $p = 0.205$ [104]. Ils utilisent pour cela des champs magnétiques pulsés allant jusqu'à $H = 88$ T afin de détruire la supraconductivité.

Pour $p < 0.16$, le coefficient de Hall, R_H croît, atteint un maximum à $T = T_{max}$ puis chute et devient négatif [201, 202]. Cette chute de R_H est expliquée par l'entrée dans la phase d'onde de densité de charge tel que nous avons pu le voir section 6.3.3. A partir de $p = 0.16$, le changement de signe de R_H n'est plus observé, ce qui indique un dopage critique pour l'ordre de charge : $p_{CDW,2} = 0.16 \pm 0.005$ ce qui est cohérent avec les mesures RMN [194] et de diffraction de rayons-X [192, 193]. L'ordre de charge s'étend ainsi de $p = 0.08$ à $p = 0.16$. La valeur du point critique du pseudogap est estimé à $p^* = 0.19$ dans YBCO [235]. L'ordre de charge et la phase pseudogap ont donc des dopages critiques bien séparés dans le diagramme de phase, ce qui implique, comme nous l'avons déjà évoqué section 6.3.3, que la phase pseudogap n'est pas un précurseur à haute température de la phase d'onde de densité de charge.

La dépendance en température du coefficient de Hall pour quatre dopages répartis autour de p^* et hors de la phase CDW, est représentée figure 7.1(a). On voit sur cette figure que R_H diminue fortement quand p augmente, or R_H est proportionnel à l'inverse du nombre de Hall n_H , qui, dans une approche naïve est égal au nombre de porteurs :

$$n_H = \frac{V}{e R_H} \quad (7.1.1)$$

Où n_H est le nombre de porteurs par plan CuO_2 , e est la charge de l'électron et V le volume par atome de Cu dans les plans CuO_2 . On a donc une augmentation de la densité de porteurs avec le dopage.

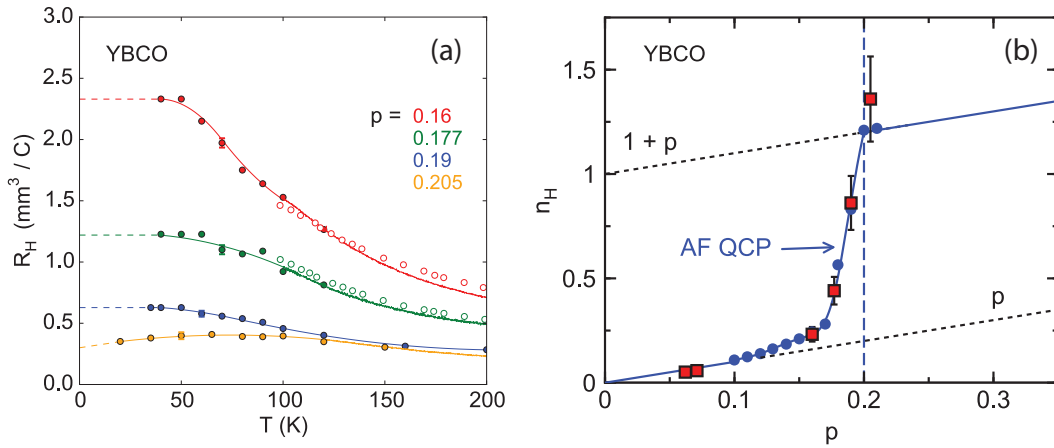


FIGURE 7.1 – **Panneau (a)** : mesure du coefficient de Hall dans YBCO, à $H \simeq 80$ T, pour quatre dopages proches de p^* : $p = 0.16, 0.177, 0.19, 0.205$. Figure tirée de [104] **Panneau (b)** : nombre de Hall à $T = 50$ K (carrés rouges) déduit du panneau **b** et de [107] pour $p < 0.08$. Les ronds bleus correspondent au nombre de Hall calculé par Storey à partir d'un scénario où le pseudogap est causé par un ordre antiferromagnétique (π, π) [181]. La ligne pointillée bleue indique p^* .

Quantitativement, les auteurs relèvent les différents R_H à $T = 50$ K et en déduisent la variation de n_H en fonction du dopage, représentée figure 7.1(b). Le nombre de Hall varie graduellement de $n_H \simeq 1.3$ à $p = 0.205$, à $n_H \simeq 0.24$ à $p = 0.16$. Des mesures préliminaires par Segawa *et al.* donnent pour $p < 0.08$ (donc hors de l'ordre de charge), une densité de porteurs $n_H \simeq p$ [107]. L'allure de $n_H(p)$ suggère donc une chute de la densité de porteurs de $1 + p$ à p , débutant à p^* [indiqué par la ligne pointillée bleue sur la figure 7.1(b)].

J. Storey a calculé l'évolution du nombre de Hall en fonction du dopage dans

deux scénarios différents pour le pseudogap : dans le cas où celui-ci est causé par un ordre antiferromagnétique et dans le scénario YRZ [181]. Rappelons que ces deux scénarios reconstruisent la large poche de trous contenant $1 + p$ porteurs en quatre petites poches de trous et quatre petites poches d'électrons, ces dernières finissant par être complètement gappées par le pseudogap lorsqu'on diminue le dopage. Dans les deux scénarios, le nombre de Hall chute de $1 + p$ à p , à partir de p^* , et cette transition n'est pas abrupte. La largeur de celle-ci est en effet définie par le moment où l'on perd les poches d'électrons [181, 236]. La dépendance en dopage de n_H calculée par Storey, pour un point critique antiferromagnétique, est superposée aux données mesurées figure 7.1(b). On peut voir que l'accord entre la théorie et la mesure est excellent, notons tout de même que la largeur de la transition est déterminée par l'amplitude du pseudogap [181] et que par conséquent la courbe est ajustée aux données à partir de ce paramètre ; notons que la valeur de l'énergie du pseudogap, E_g , choisie est tout de même environ égale à J .

7.1.2 Mesures de résistivité dans LSCO

Boebinger et Ando ont montré que dans LSCO, la résistivité, $\rho(T)$ présentait une remontée à basse température pour des dopages inférieurs à $p = 0.16$ [232, 233]. Cette augmentation avait alors été attribuée à un crossover d'un métal à une phase isolante [232–234]. Hussey *et al.* ont quant à eux montré que la résistivité dans LSCO dépendait linéairement de la température jusque dans la limite $T \rightarrow 0$ pour des dopages variants de $p = 0.18$ à $p = 0.23$ [237]. Dans LSCO, le point critique du pseudogap est évalué à $p^* = 0.18 \pm 0.01$ [233, 237]. L'apparition d'une remontée dans la résistivité coïncide donc avec p^* . Basé sur ces observations, on peut donc en déduire que la remontée observée est sûrement due à l'ouverture du pseudogap. En particulier, depuis l'observation d'une chute de porteurs à p^* , dans YBCO, il devient clair que la résistivité doit varier à l'entrée dans la phase pseudogap. En effet, dans un modèle simple de Drude, la conductivité est donnée par $\sigma = ne\mu$ où $\mu = e\tau/m^*$ est la mobilité des porteurs. Ainsi, si n chute et que la mobilité reste environ constante, σ diminue et donc la résistivité augmente. On s'attend donc dans ce contexte à voir une augmentation de la résistivité débutant à T^* .

Un observateur attentif pourra faire remarquer que, dans YBCO ou Bi2201, le pseudogap se manifeste par une baisse de la résistivité sous T^* , et non une augmentation. On peut comprendre ce fait de la manière suivante : si le matériau est désordonné alors le taux de diffusion $1/\tau$ est dominé par la diffusion sur les impuretés et varie donc peu à T^* , comme c'est le cas dans LSCO ou Nd-LSCO, deux cuprates avec un taux de diffusion élastique élevé. Si au contraire le matériau est dans la limite propre, comme YBCO ou Hg1201, alors $1/\tau$ est dominé par la diffusion électron-électron, or si le nombre de porteurs chute alors le taux de collisions entre électrons aussi et $1/\tau$ diminue également. Cette augmentation de la mobilité compense la baisse du nombre de porteurs et, par conséquent, la résistivité montre une baisse et non une remontée [170]. La remontée dans la résistivité peut d'ailleurs être déclenchée en ajoutant du désordre dans les échantillons, c'est par exemple le cas pour YBCO irradié [234].

Au delà de l'observation qualitative d'une remontée à T^* il est possible d'extraire quantitativement la densité de porteurs à partir de l'amplitude de la remontée.

Laliberté *et al.* ont mesuré la dépendance en température de la résistivité sous champ magnétique pulsé allant jusqu'à $H = 58$ T pour quatre dopages inférieurs à p^* ($0.136 < p < 0.163$) [217]. Les dépendances en température de la résistivité sont données figure 7.2. Dans les quatre cas, une remontée est observée débutant à plus ou moins basse température. Les auteurs, utilisent un fit linéaire sur les données de

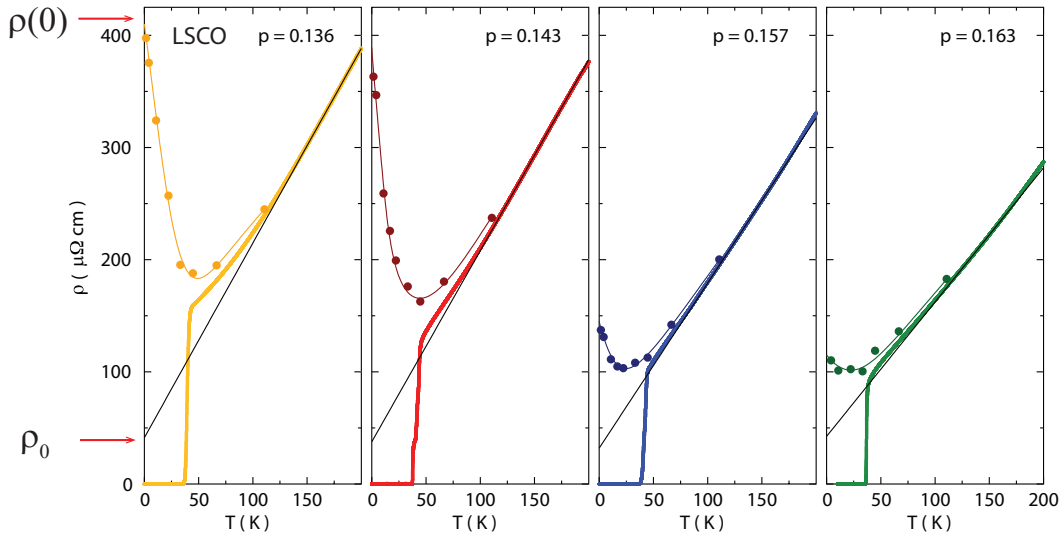


FIGURE 7.2 – Résistivité de LSCO en fonction de la température pour quatre dopages sous p^* : $p = 0.136, 0.143, 0.157$ et 0.167 . Les lignes noires sont des fits linéaires à partir des données à haute température et permettent d'en déduire ρ_0 tel qu'indiqué par une flèche à gauche. La valeur de la résistivité à température nulle est notée $\rho(0)$. Figure adaptée de [217]

$\rho(T)$ à haute température (ligne continue noire) afin d'obtenir la valeur résiduelle de la résistivité, ρ_0 , si le pseudogap ne s'était pas ouvert (la valeur est indiquée par une flèche pour $p = 0.136$ dans la figure 7.2). Si on note $\rho(0)$ la valeur réellement obtenue quand $T \rightarrow 0$ (voir figure 7.2), le ratio de ces deux quantités donne :

$$\frac{\rho(0)}{\rho_0} = \frac{n_{spg} e \mu_{spg}}{n_0 e \mu_0} \quad (7.1.2)$$

Où n_{spg} et μ_{spg} sont les valeurs de densité de porteurs et de mobilité en l'absence de pseudogap, tandis que n_0 et μ_0 sont les valeurs de densité de porteurs et de mobilité réelles à $T \rightarrow 0$. En supposant finalement qu'on a bien $n_{spg} = 1 + p$ porteurs hors de la phase pseudogap et en supposant que la mobilité ne varie pas, $\mu_{spg} \sim \mu_0$, on a donc :

$$n_0 = (1 + p) \frac{\rho_0}{\rho(0)} \quad (7.1.3)$$

On notera par la suite n_ρ cette quantité. Notons qu'au dessus de p^* , la résistivité est linéaire, on a donc par définition $n_\rho = 1 + p$.

L'évolution n_ρ en fonction du dopage, déduite des courbes figure 7.2 ainsi que de données de résistivité prises à d'autres dopages par d'autres groupes [232, 233, 237] sont montrées figure 7.3 où on peut voir que n_ρ chute de $1 + p$ à p à p^* . Bien sûr, les données au dessus de p^* tombent parfaitement sur la ligne $n = 1 + p$ puisqu'il s'agit de l'hypothèse à la base de l'équation 7.1.3, cependant la chute de n_ρ s'arrêtant précisément sur la ligne $n = p$ est bien réelle. Le fait de tomber sur cette ligne confirme de plus que la mobilité ne varie pas à l'entrée dans la phase pseudogap. On peut donc en déduire que, dans LSCO, une chute de la densité de porteurs de $1 + p$ à p est également observée lorsque l'on entre dans la phase pseudogap. Ceci montre de plus que ce qui avait été considéré comme une transition métal-isolant est finalement une transition d'un métal possédant $1 + p$ porteurs à un métal possédant p porteurs.

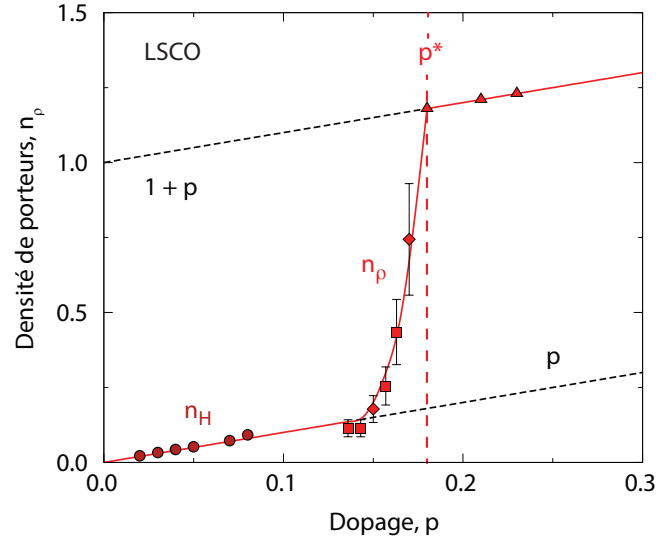


FIGURE 7.3 – Dépendance en dopage de $n_\rho = (1 + p) \frac{\rho_0}{\rho(0)}$ tel que déterminé par l'équation 7.1.3 à partir des données présentées figure 7.2 (carrés) et d'autres données de la littérature (diamants [233], triangles [237]). Le nombre de Hall pour des faibles dopages, hors de la phase CDW, est également tracé [94]. Figure tirée de [217]

La chute de la densité de porteurs à p^* , est finalement observée dans deux cuprates distincts par deux sondes différentes.

7.1.3 Retour sur les scénarios du pseudogap

Plusieurs scénarios plus ou moins complexes pour le pseudogap, impliquant tous une reconstruction de la surface de Fermi, arrivent à capturer la chute de n_H de $1 + p$ à p : un ordre antiferromagnétique [148, 181], un ordre antiferromagnétique spiral [148, 238], la théorie YRZ [148, 182], une théorie de fluctuations SU(2) [239] et la théorie FL* [240]. Notons que Maharaj *et al.* ont montré qu'une transition nématique pouvait induire une chute de n_H sans reconstruire la surface de Fermi [241] (et donc en conservant le nombre de porteurs), n_H étant influencé par la courbure de la surface de Fermi. Cependant l'observation quantitative de la même chute par n_ρ invalide cette objection.

Verret *et al.* présentent un récapitulatif des scénarios YRZ, antiferromagnétique et antiferromagnétique spiral, et présente des prédictions pour l'effet Seebeck et la chaleur spécifique dans ce contexte [148]. Un exemple de dépendance en dopage, dans le scénario antiferromagnétique, du nombre de Hall et de l'effet Seebeck est présenté figure 7.4(a). Les calculs sont appliqués dans deux cas : soit en supposant un libre parcours moyen isotrope (courbe rouge foncé), soit en supposant un taux de diffusion constant le long de la surface de Fermi (courbe rouge clair). Si les deux cas montrent une dépendance de n_H consistante avec les données mesurées, l'approximation τ constant est la plus pertinente étant donné que les mesures de R_H ne montrent pas de changement de signe à la singularité de van Hove [242]. Concernant l'effet Seebeck (qui nous intéressera par la suite), le calcul montre dans les deux cas un changement de signe à p_e , le dopage auquel les poches d'électrons disparaissent [figure 7.4(a)]. Ce changement de signe est observé dans les trois scénarios étudiés dans ce papier [148].

Notons ensuite que si ces scénarios montrent un accord quantitatif avec les n_H mesurés ce n'est pas le cas pour n_ρ qui dans les calculs théoriques chute effectivement

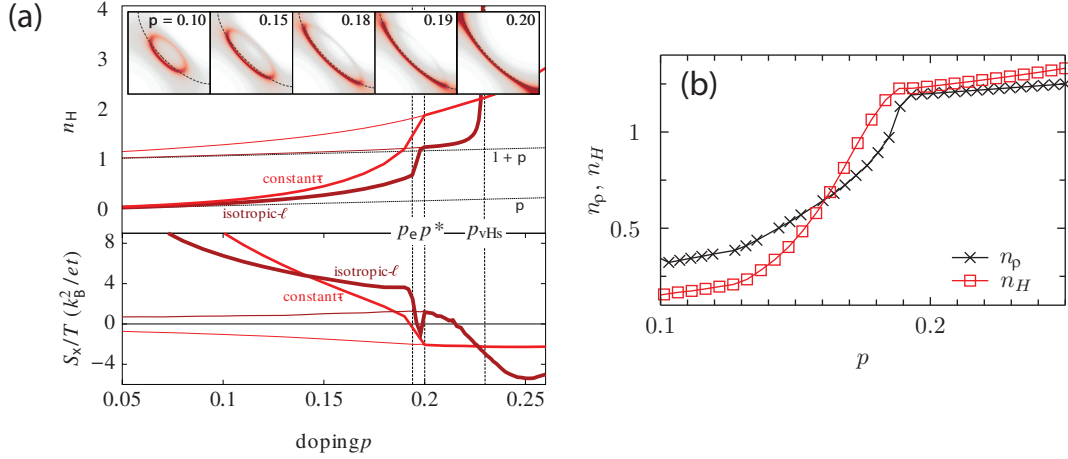


FIGURE 7.4 – **Panneau a** : dépendance en dopage du nombre de Hall et de l’effet Seebeck S/T dans le scénario antiferromagnétique. La surface de Fermi à différents dopages est représentée en haut. Les calculs sont effectués dans deux cas : τ constant le long de la surface de Fermi (rouge clair) et ℓ indépendant du vecteur d’onde $\vec{k}$ (rouge foncé). p_e , p^* et p_{vHs} indiquent le dopage où les poches d’électrons disparaissent, le point critique pseudogap et la singularité de van Hove respectivement. La ligne rouge fine est le cas sans interactions ($U = 0$). Figure adaptée de [148] **Panneau b** : dépendance en dopage de n_H et de n_ρ pour un ordre antiferromagnétique. Les auteurs suggèrent que le taux de diffusion sous p^* dépend du dopage et est dû à un ordre de densité de charge à courte portée, unidirectionnel et épinglé sur le réseau. n_{rho} n’atteint pas $n = p$ à bas dopage. Figure tirée de [243].

à p^* mais présente, même à bas dopage, un écart important avec la droite $n_\rho = p$ [voir l’exemple figure 7.4(b)]. J. Storey remarque que si le libre parcours moyen dépend de l’aire de la surface de Fermi alors n_ρ donne bien $n = p$ en dessous de p^* [244].

7.2 Nd-LSCO

Pour étendre les mesures faites dans YBCO et LSCO, nous proposons pour la deuxième partie de cette thèse de mesurer Nd-LSCO. Commençons par présenter ce cuprate avant de discuter les raisons qui nous ont poussés à son étude.

7.2.1 Description du matériau

Le cuprate que nous étudions, $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, est un proche parent de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, puisqu’il s’agit du même composé mais dont 20% des lanthananes ont été remplacés par du néodyme. Le dopage est ensuite effectué en substituant le lanthane par du strontium. Le nombre de porteurs par plan est donné par $p = x$.

Pour les dopages que nous mesurerons ($0.20 < p < 0.25$) Nd-LSCO est tétraonal à haute température (HTT), puis lorsqu’on abaisse la température, une transition structurale vers une structure de maille orthorhombique (LTO) a lieu comme on peut le voir sur le diagramme figure 7.5. Si on continue de baisser la température le matériau subit une seconde transition structurale et retrouve une maille tétragonale (LTT) [245]. Ces transitions sont dues à différentes inclinaisons des octaèdres d’oxygène [245].

Nd-LSCO est un cuprate plutôt désordonné avec des résistivité résiduelles comparables à celle de LSCO. Sa température critique mesurée par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) est à dopage optimal $T_{c,max} = 16$ K, tandis que son second champ critique maximal, mesuré par chaleur spécifique est $H_{c2,max} = 15$ T. Les T_c et H_{c2} résistifs peuvent être toutefois nettement plus élevés, surtout si l'on considère le moment où ρ commence à chuter. C'est pourquoi, des champs de l'ordre de $H = 35$ à 40 T sont nécessaires pour retrouver totalement l'état normal de Nd-LSCO à basse température. On peut donc tout de même mesurer les propriétés de transport de Nd-LSCO jusqu'à basse température au moyen de champ magnétique DC qui permettent d'atteindre jusqu'à $H = 37.5$ T.

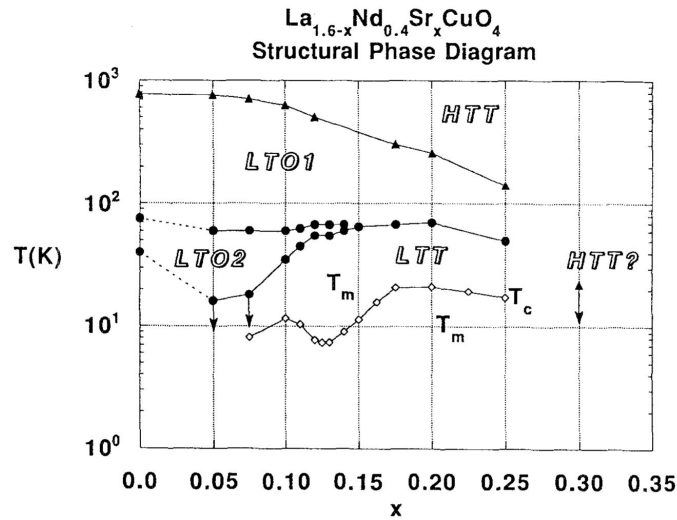


FIGURE 7.5 – Transition structurale de $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ en fonction du dopage p , les disques vides correspondent aux T_c résistives. Figure tirée de [245]

7.2.2 Mesures préliminaires

De nombreuses mesures ont été menées sur Nd-LSCO par le passé. Nous allons lister les différentes observations expérimentales pertinentes pour la suite.

ARPES

Les mesures d'ARPES pour Nd-LSCO ont déjà été présentées section 6.2.4 figure 6.8 pour des échantillons de dopage $p = 0.12, 0.15, 0.20$ et 0.24 . En sondant les zones antinodales, Matt *et al.* observent l'ouverture du pseudogap [156]. Celui-ci est présent à tous les dopages excepté $p = 0.24$, ceci implique donc que p^* est compris entre $p = 0.20$ et $p = 0.24$ [figure 6.8(a)]. Les auteurs suivent ensuite l'évolution en température de l'amplitude du gap pour $p = 0.20$ et voient qu'à $T^* = 75$ K le gap se referme [figure 6.8(c)]. Les deux T^* trouvés par ARPES (à $p = 0.24$ $T^* = 0$) sont indiqués par des triangles rouges figure 7.8.

Resistivité

Daou *et al.*, avant que les mesures ARPES ne soient réalisées, ont mesuré la résistivité dans le plan ab pour $p = 0.20$ et $p = 0.24$. Les données ont également déjà été présentées section 6.3.5 figure 6.19(a). Ils trouvent que la résistivité décroît linéairement avec la température à $p = 0.24$. A $p = 0.20$ la résistivité décroît aussi

linéairement à haute température avant de présenter une remontée graduelle débutant à $T_\rho = 75 \pm 20$ K. Les auteurs avaient attribué cette remontée à l'entrée dans la phase pseudogap ($T_\rho = T^*$). Grâce aux mesures ARPES, nous savons désormais que cette remontée dans la résistivité est bien due au pseudogap : T_ρ coïncide exactement avec la valeur de T^* déterminée par ARPES. Cette observation est la preuve directe que la remontée dans la résistivité est bien causée par le pseudogap et vient par conséquent confirmer l'étude faite sur LSCO que nous avons présentée section 7.1.2. Notons que la résistivité linéaire jusqu'à basse température à $p = 0.24$ indique comme l'ARPES que $0.20 < p^* < 0.24$. Les T^* , obtenus à partir de la résistivité sont représentés par les disques rouges figure 7.8 (notez qu'à $p = 0.20$ le disque est occulté par un carré).

Cyr-Choinière *et al.* ont mesuré la résistivité selon l'axe c pour des dopages variants de $p = 0.20$ à $p = 0.24$ [246]. Les données sont présentées figure 7.6(a). On voit que $\rho(T)$ est essentiellement plat à haute température. Comme pour les mesures dans le plan, une remontée apparaît en dessous de T^* . On voit de plus que celle-ci est visible à $p = 0.23$ et absente à $p = 0.24$ donc p^* doit être entre ces deux valeurs. En traçant la différence entre la résistivité extrapolée linéairement depuis les hautes températures et la valeur réelle dans la limite $T \rightarrow 0$ [voir double flèche figure 7.6(a)], en fonction de p , les auteurs localisent précisément p^* [figure 7.6(b)]. Ils obtiennent $p^* = 0.235 \pm 0.05$.

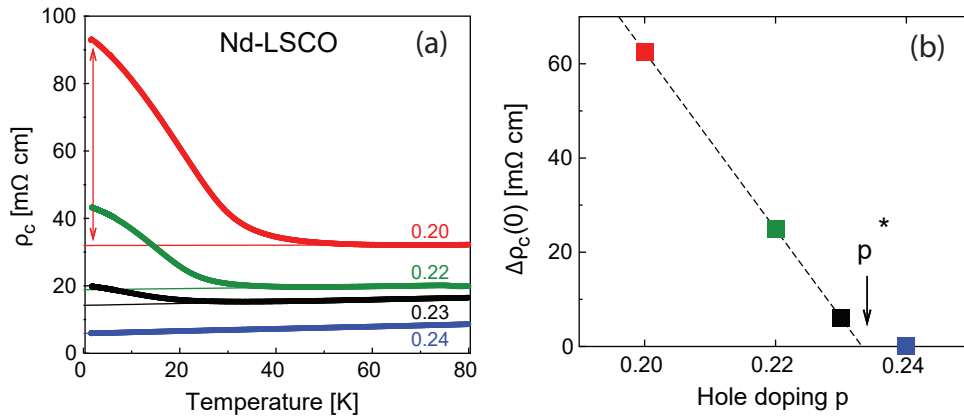


FIGURE 7.6 – **Panneau a** : résistivité en fonction de l'axe c pour quatre échantillons de Nd-LSCO : $p = 0.20, 0.21, 0.22$ et 0.24 . Les lignes pleines sont des fits linéaires depuis les valeurs à haute température. La double flèche rouge indique l'amplitude de la remontée pour $p = 0.20$. **Panneau b** : différence entre la valeur de la résistivité extrapolée depuis les hautes températures (voir fits panneau a) et la valeur réelle quand $T \rightarrow 0$. La ligne pointillée est un fit linéaire sur les trois premiers dopages permettant d'extraire la valeur de p^* (là où la remontée disparaît). Figures tirées de [246]

Seebeck

Les mesures d'effet Seebeck sur Nd-LSCO par Daou *et al.* [218] ont déjà été présentées section 6.3.5 figure 6.19(b). Les auteurs ont mesuré $p = 0.20$ et $p = 0.24$. Ils observent qu'à $p = 0.24$ S/T diverge logarithmiquement avec la température, cette divergence indique que l'on se trouve dans un régime de criticalité quantique et reflète la divergence attendue dans la chaleur spécifique pour un point critique quantique. En effet, nous avons déjà vu que, dans la limite des basses températures $S \propto C/n$ où C

est la chaleur spécifique et n le nombre de porteurs [221]. A $p = 0.20$, S/T montre une remontée à l'instar de la résistivité.

Chaleur spécifique

Parallèlement à cette thèse, des mesures de chaleur spécifique dans Nd-LSCO et Eu-LSCO, ont été effectuées par un autre étudiant du groupe [247, 248]. L'évolution de la chaleur spécifique électronique C_{el}/T , pour Nd-LSCO, en fonction de la température, est montrée figure 7.7(a). On voit qu'à $p = 0.24$, C_{el}/T diverge logarithmiquement avec la température, en accord avec les mesures Seebeck [218]. Pour deux dopages de part et d'autre de 0.24, la pente est plus faible, signe que l'on s'écarte de p^* . La dépendance en dopage de la chaleur spécifique déduite de ces mesures est présentée figure 7.7(b). C_{el}/T forme un pic centré en p^* , dont l'amplitude semble diverger à mesure que l'on abaisse la température. Notons que la dépendance en dopage du pic est trop abrupte pour être expliquée par une singularité de van Hove étant donné le fort taux de diffusion dans Nd-LSCO [236] et la forte dispersion 3D dans Nd-LSCO et LSCO [249].

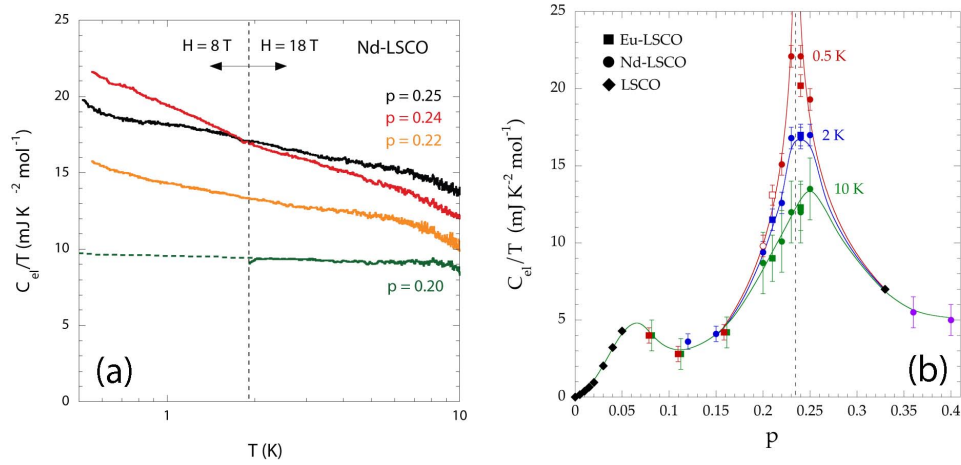


FIGURE 7.7 – **Panneau a** : dépendance en température de la chaleur spécifique électronique C_{el}/T , pour quatre dopages de Nd-LSCO répartis autour de p^* . A $p = 0.24 \simeq p^*$, C_{el}/T diverge logarithmiquement. **Panneau b** : dépendance en dopage de C_{el}/T pour Eu-LSCO (carrés), Nd-LSCO (disques) et LSCO (diamants tirés de [93]). C_{el}/T présente un pic à p^* dont l'amplitude semble diverger à mesure que l'on abaisse la température. Les disques violet sont obtenus sur de poudres de Nd-LSCO [247, 248]. Figures tirées de [247]

Diagramme de phase

La famille constitué de LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO présente un point commun relativement étonnant : la dépendance en température de T^* pour ces trois cuprates suit une même ligne qui semble partir de T_N à demi remplissage et rejoindre la fin du dôme supraconducteur à fort dopage [170], comme on peut le voir figure 7.8. T^* décroît ainsi linéairement quand p augmente puis chute brusquement à p^* . Avec p^* pour LSCO bien inférieur aux deux autres.

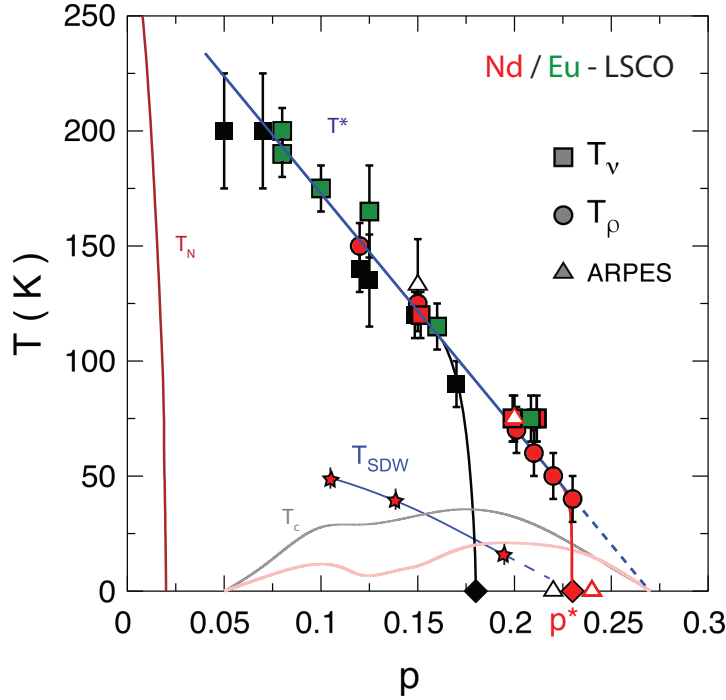


FIGURE 7.8 – Diagramme de phase pour Nd-LSCO (en rouge), Eu-LSCO (en vert) et LSCO (en noir). Les T^* obtenus à partir de l'effet nernst (carrés)[162, 165, 170, 250–252], la résistivité (disques)[211, 212] et ARPES (triangle)[156] sont tracés ainsi que la dépendance en température de T_c (en gris pour LSCO et rose pour Nd/Eu-LSCO). Les diamants marquent p^* pour LSCO et Nd-LSCO. Les étoiles définissent l'ordre de densité de spin mesuré par diffraction neutron [209]. La ligne rouge à bas dopage, T_N délimite l'isolant de Mott antiferromagnétique.

7.2.3 Pourquoi étudier Nd-LSCO ?

A cause de la valeur élevée de son second champ critique ($H_{c2} \simeq 150$ T), et malgré l'utilisation de champs magnétiques pulsés, les mesures d'effet Hall dans YBCO n'ont pu être réalisées que jusqu'à $T = 50$ K, en deçà, la supraconductivité court-circuite le signal. Il est donc possible qu'à plus basse température l'évolution en dopage de n_H varie légèrement. Ajouté à cela, YBCO comporte des chaînes de CuO selon l'axe b qui amènent une incertitude sur la valeur absolue de R_H . On notera également qu'il n'existe pas de mesure ARPES dans YBCO permettant de savoir avec certitude où s'ouvre le pseudogap dans le diagramme de phase $T - p$. Enfin comme nous l'avons évoqué section 7.1.3, une chute de n_H n'implique pas forcément une chute de la densité de porteurs : une modification de la courbure de la surface de Fermi peut également en être la cause [241, 253].

Même si le second champ critique est plus faible dans LSCO, l'étude de sa phase normale à basse température ne peut se faire qu'au moyen de champs magnétiques pulsés. Le nombre de Hall mesuré dans LSCO présente un pic étrange en dessous de p^* dont l'interprétation reste un mystère [254]. La singularité de van Hove perturbe également la valeur de R_H qui passe progressivement de positif à négatif autour de p_{vHs} et augmente donc la valeur de n_H [94, 242].

Pour toutes ces raisons, et pour faire un pas de plus dans l'universalité de cette chute de porteurs dans les cuprates, nous proposons de compléter l'exploration de la chute de porteurs à p^* avec Nd-LSCO. Nd-LSCO ne possède pas de chaînes CuO, les données ARPES montrent que la remontée dans la résistivité correspond à l'ouverture du pseudogap et nous permet une détermination précise de $T^*(p)$. Dans Nd-LSCO, p^* est proche de la singularité de van Hove [156], donc celle-ci risque de perturber les valeurs de R_H . Cependant, la relation de dispersion est non négligeable suivant l'axe-c dans Nd-LSCO (de l'ordre de 20 meV), ainsi toute divergence à la singularité de van Hove est coupée [249].

La 'faible' valeur de H_{c2} nous permet également des mesures à partir de champ magnétique DC, jusqu'à basse température (T 1.5 – 4 K suivant le dopage), ce qui nous permet notamment de pouvoir aisément mesurer l'effet Seebeck (bien plus compliqué sous champ pulsé). Enfin nous pourrions confronter les résultats obtenus pour la densité de porteurs obtenus par effet Hall et par résistivité dans un même matériau.

Nous mesurerons ainsi la résistivité et l'effet Hall pour cinq dopage proches de p^* : $p = 0.20, 0.21, 0.22, 0.23$ et 0.24 . Nous pourrions ainsi en déduire l'évolution de n_H et n_ρ au passage de p^* .

Nous avons également vu que la chaleur spécifique diverge en fonction de la température à p^* , et présente un pic en dopage centré autour de ce point critique. Nous proposons ainsi de mesurer l'effet Seebeck dans Nd-LSCO afin de confirmer cette divergence en $\log(T)$. Rappelons également que d'après Behnia *et al.* [221], l'effet Seebeck et la chaleur spécifique, à basse température, sont liés par la relation :

$$\left| \frac{S}{T} \right| = \frac{C/T}{n} \quad (7.2.1)$$

Où C est la chaleur spécifique et n la densité de porteurs. Or nous avons vu que, en dessous de p^* , la densité de porteurs et la chaleur spécifique chutent tous deux. L'effet Seebeck devrait donc nous permettre de déterminer, en fonction du dopage, qui l'emporte sur l'autre.

7.3 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons pu voir en détails que l'entrée dans la phase pseudogap était marquée par une chute de la densité de porteurs de $1 + p$ à p . Cette chute de porteurs, originellement vu par effet Hall dans YBCO se manifeste également dans la résistivité de LSCO et Nd-LSCO par une augmentation de celle-ci. Laliberté *et al.* ont montré que l'amplitude de la remontée dans la résistivité, rendait quantitativement compte d'une chute de porteurs de $1 + p$ au dessus de p^* , à p . Cette observation semble poser de fortes contraintes sur l'explication théorique du pseudogap.

Nous proposons, pour compléter et confirmer, ces études de mesurer le cuprate Nd-LSCO, qui a été caractérisé par une multitude de mesures. On sait notamment avec certitude que la remontée observée dans la résistivité est associée à l'ouverture du pseudogap.

Nous mesurerons ainsi l'effet Hall et la résistivité afin d'extraire n_ρ et n_H . Nous compléterons ensuite par des mesures d'effet Seebeck qui nous permettront de suivre en fonction du dopage le ratio de la chaleur spécifique sur la densité de porteurs. Nous avons également effectué ces mesures d'effet Hall, résistivité et Seebeck sur deux échantillons de Eu-LSCO pour $p = 0.21$ et 0.24 ; dans ce cuprate $p^* \sim 0.24$. Ces données sont présentées annexe D.

Chapitre 8

Aspects expérimentaux

Dans ce huitième chapitre nous allons nous pencher sur les détails expérimentaux. Nous verrons dans un premier temps la manière dont nous avons préparé les échantillons, puis le principe de la mesure pour les trois sondes que nous avons utilisées : résistivité, effet Hall et effet Seebeck. Nous passerons ensuite aux détails concernant l'expérience avant de regarder la caractérisation des échantillons.

8.1 Préparation des échantillons

Les échantillons de Nd-LSCO que nous mesurons sont élaborés par le groupe de Pr. J.-S. Zhou au Texas Material Institute à Austin. La technique de la zone fondue dans un four à image est utilisée pour la croissance des échantillons : on part d'une poudre compacte contenant les composés en proportions voulues, une zone fondue est alors générée localement puis lentement déplacée d'un bout à l'autre du bloc de poudre.

Les échantillons à notre disposition ont une concentration de strontium nominale $x = 0.20, 0.21, 0.22, 0.23$ et 0.25 ; la densité de porteur est donnée par $p = x$. Nous avons également deux échantillons de Eu-LSCO avec $x = 0.21$ et 0.24 préparés par le même groupe (voir annexe D). Nous les recevons sous forme de larges cylindres d'environ 1 cm de large pour 5 mm de haut dont les axes a et c sont identifiés. Nous découpons du bloc reçu de petits échantillons de taille caractéristique : $1 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$. La coupe est faite de sorte que l'axe c soit orienté suivant l'épaisseur de l'échantillon et les axes a suivant la largeur et la longueur. Nous souhaitons en effet mesurer les propriétés de transport dans le plan.

Six contacts sont réalisés sur chaque échantillon, deux pour l'injection du courant (électrique ou thermique), deux pour les mesures de tensions longitudinales (donc résistivité et effet Seebeck) et deux pour les mesures de tensions transverses (donc effet Hall). Les contacts sont réalisés à l'aide d'époxie d'argent H20E, et recuits à haute température sous un flux constant d'oxygène. Ils recouvrent la tranche de l'échantillon de manière à court-circuiter l'axe c .

Un schéma de l'allure typique d'un échantillon une fois coupé, et avec ses contacts, est visible figure 8.2.

8.2 Caractérisation des échantillons

Comme nous l'avons déjà évoqué plusieurs fois, la densité de porteurs dans Nd-LSCO est donnée par la concentration en strontium : $p = x$. Nous voulons nous assurer que c'est bien le cas, en particulier à fort dopage, Nd-LSCO approche sa limite

de solubilité et il est possible que les blocs que nous avons, disposent d'inhomogénéités de concentration de Sr (ce qui impliquerait que le dopage varie suivant où l'on coupe dans le bloc).

Nous mesurons donc deux quantités : la température critique par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) et le nombre de Hall à $T = 80$ K (donc au dessus de T^*). Les dépendances en fonction de la concentration nominale en strontium de ces deux quantités sont tracées figure 8.1. On peut voir que un des deux $x = 0.25$ semble anormal par rapport aux autres, tant pour la température critique que pour le nombre de Hall qui se comportent de façon monotone pour les quatre dopages les plus faibles. En effectuant un fit polynomial sur les T_c et un fit linéaire sur les n_H pour $x < 0.24$ on peut estimer la valeur des différents p : concrètement, en prenant en compte les barres d'erreurs, où puis-je placer les points sur les fits ? Finalement on trouve que pour tous les échantillons sauf un des $x = 0.25$ on a bien $p = x$, et l'échantillon $x = 0.25$ semble plutôt correspondre à $p = 0.24$. Nous appellerons donc par la suite nos échantillons $p = 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24$ et 0.25 . Les différentes valeurs et leurs barres d'erreurs déduites des fits sont visibles dans le tableau ci-dessous. Les valeurs retenues pour p et ses barres d'erreurs associées sont également répertoriées.

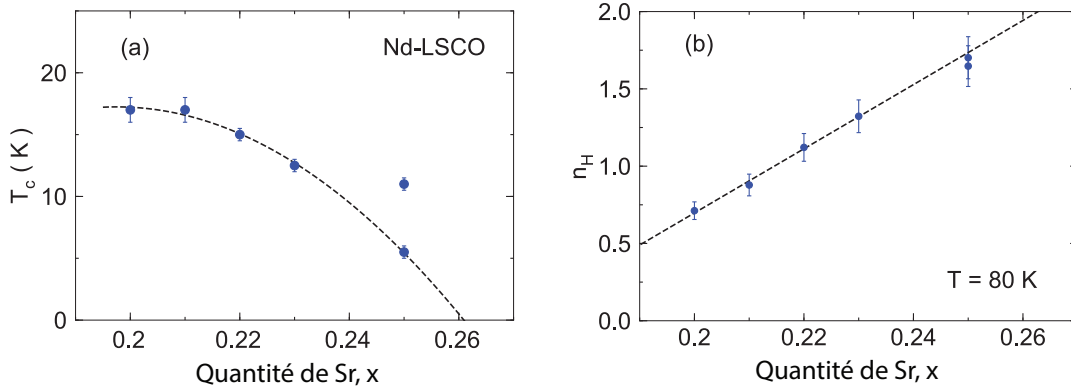


FIGURE 8.1 – **Panneau a** : dépendance en fonction de la concentration nominale en Sr de la température critique déterminée par VSM. La ligne pointillée est un fit polynomial sur les quatre premiers points. **Panneau b** : dépendance en fonction de la concentration nominale en Sr du nombre de Hall à $T = 80$ K et $H = 16$ T. La ligne pointillée est un fit linéaire sur les quatre premiers points.

x	p déduit de T_c	p déduit de n_H	p	label
0.20	—	0.201 ± 0.002	0.20 ± 0.002	0.20
0.21	—	0.209 ± 0.003	0.21 ± 0.003	0.21
0.22	0.220 ± 0.002	0.221 ± 0.004	0.22 ± 0.003	0.22
0.23	0.231 ± 0.002	0.230 ± 0.005	0.23 ± 0.003	0.23
0.25	0.236 ± 0.002	0.246 ± 0.006	0.24 ± 0.005	0.24
0.25	0.250 ± 0.001	0.251 ± 0.005	0.25 ± 0.002	0.24

Table 8.1 – Estimation du dopage p pour nos six échantillons à partir des fits figure 8.1, et en estimant qu'en moyenne, p est donné par la concentration nominale en strontium, x . Notons que $p = 0.20$ et $p = 0.21$ sont proches du dopage optimal donc T_c est plat, nous ne relevons donc pas les valeurs de p à partir de T_c pour ces deux dopages.

8.3 Trois sondes de transport

Dans cette partie nous passerons rapidement en revue le principe de mesure pour les trois sondes que nous avons utilisées. Nous commencerons par la résistivité et l'effet Hall, puis nous finirons par l'effet Seebeck.

8.3.1 Résistivité et effet Hall

La résistivité et l'effet Hall ont été mesurés par une méthode standard à quatre pointes, le long des plans et avec un champ magnétique appliqué (ou non) suivant l'axe c . Le courant est injecté de part et d'autres de l'échantillon via les contacts I^+I^- et on mesure la différence de tension $V_{xx}^+ - V_{xx}^-$ pour la résistivité et $V_{xy}^+ - V_{xy}^-$ pour l'effet Hall, tel que présenté figure 8.2. On en déduit alors :

$$\rho_{xx} = \left(\frac{wt}{l}\right) \frac{\Delta V_{xx}}{I} \quad \text{et} \quad \rho_{xy} = (t) \frac{\Delta V_{xy}}{I} \quad (8.3.1)$$

Où l , w et t sont respectivement la longueur entre les contacts V_{xx}^+ et V_{xx}^- , la largeur de l'échantillon et l'épaisseur de celui-ci. Le coefficient de Hall et le nombre de Hall sont alors donnés par :

$$R_H = \frac{\rho_{xy}}{B} \quad \text{et} \quad n_H = \frac{V}{e R_H} \quad (8.3.2)$$

Où B est le champ magnétique appliqué, V le volume de la maille élémentaire de Nd-LSCO et e la charge de l'électron. Rappelons que pour Nd-LSCO $V = 95.3 \text{ \AA}^3$. Défini ainsi, le nombre de Hall donne le nombre de porteurs par atome de Cu.

Notons que la résistivité est symétrique par rapport au champ magnétique tandis que l'effet Hall est antisymétrique. Afin de soustraire la contamination de la résistivité dans l'effet Hall et de l'effet Hall dans la résistivité due aux mésalignements des contacts, chaque mesure sera faite à champ positif et négatif, on symétrisera le signal mesuré pour la résistivité ($\rho_{xx}(H) = [\rho_{xx}(H) + \rho_{xx}(-H)]/2$) et on antisymétrisera le signal mesuré pour l'effet Hall ($\rho_{xy}(H) = [\rho_{xy}(H) - \rho_{xy}(-H)]/2$).

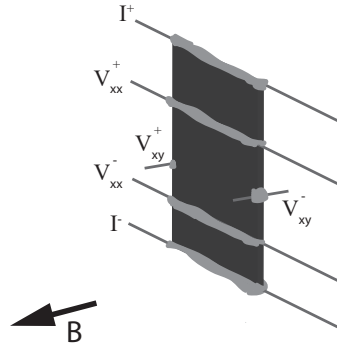


FIGURE 8.2 – Principe de la mesure de résistivité et d'effet Hall : le courant est injecté suivant la longueur (donc le long des plans CuO_2) et on mesure les tensions transverses (xy) et longitudinales (xx) résultantes. Le champ magnétique est appliqué suivant l'axe c tel qu'indiqué.

8.3.2 Effet Seebeck

L'effet Seebeck consiste en l'apparition d'une tension dans un matériau soumis à un gradient thermique. Naïvement, les porteurs situés dans la zone la plus froide de

l'échantillon auront une vitesse plus faible que ceux dans la zone chaude. Il y aura donc plus de porteurs dans la zone froide que dans la zone chaude créant ainsi un champ électrique $\vec{E}$ et par conséquent une différence de potentiel $\vec{\nabla}V$ entre les deux régions¹. L'effet Seebeck est finalement défini comme la propension qu'a un matériau à créer un champ électrique sous l'action d'un gradient thermique :

$$\vec{E} = -S \vec{\nabla}T \Leftrightarrow S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (8.3.3)$$

Avec ΔV la différence de potentiels induite par le gradient thermique ΔT . Notons que S est indépendant des dimensions de l'échantillon mesuré, seule la différence de température entre les deux points compte.

Un schéma simplifié du principe de la mesure est montré figure 8.3(a). Une extrémité de l'échantillon est chauffée (à l'aide d'une résistance par exemple) tandis que l'autre extrémité est connectée à un drain ("râtelier" noir). On crée ainsi un gradient thermique symbolisé par les couleurs sur la figure. On mesure ensuite la différence de température $T^+ - T^-$ afin d'évaluer ce dernier. La mesure de tension est effectuée aux mêmes endroits que la température afin de s'astreindre de tout facteur géométrique. La température de l'échantillon est donnée par la moyenne $(T^- + T^+)/2$.

Le signal Seebeck est, comme la résistivité, symétrique par rapport au champ magnétique. Nous symétriserons donc les données pour compenser toute contamination du signal Nernst (qui est au Seebeck ce que l'effet Hall est à la résistivité). La symétrisation est particulièrement cruciale, proche de la température critique T_c , nous avons en effet vu que l'effet Nernst présentait un large pic à la transition supraconductrice (section 6.3.1, sous-section sur les paires préformées).

8.4 Les mesures

Afin de pouvoir atteindre la limite $T \rightarrow 0$, nous devons appliquer sur nos échantillons de larges champs magnétiques (supérieurs à H_{c2}). Pour Nd-LSCO, 35 T permettent de supprimer la supraconductivité jusqu'à environ 2 et 4 K suivant le dopage (voir figure 9.5 par exemple). Des champs magnétiques DC sont donc suffisants pour nos mesures, nous n'avons pas besoin de champs pulsés. Pour cette thèse nous nous sommes donc rendus à deux installations produisant de tels champs : le HFML de Nijmegen où nous avons effectué les mesures avec Steffen Wiedman et Salvatore Licciardello, et le MagLab de Tallahassee où nous avons été aidés par David Graaf. Les deux installations nous ont permis d'accéder à des champs magnétiques allant jusqu'à 35 T pour le Maglab et 37.5 T pour le HFML (si il ne fait pas trop chaud dehors).

Avant de nous rendre aux laboratoires de champs magnétiques intenses, nous effectuons toutes les mesures ne nécessitant pas de champ magnétique trop élevé à Sherbrooke. Ceci nous permet d'identifier d'éventuels échantillons anormaux (transition supraconductrice top large ou présentant des "bosses" par exemple) et de créer une base de données de référence pour vérifier quasiment en temps réel si les données que nous prenons à fort champ concordent avec celles que nous avons mesurées à bas champ, à Sherbrooke.

Nous mesurons donc la résistivité et l'effet Hall à Sherbrooke grâce à un PPMS. Typiquement, nous effectuons des dépendance en température de $T = 300$ à 2 K à

1. cette image est encore plus intuitive dans le cas d'un gaz : plus le gaz est chaud plus il se détend, si on applique un gradient thermique alors on obtient un gradient de densité dans la même direction. Si les particules sont chargées, on a alors également créé un champ électrique.

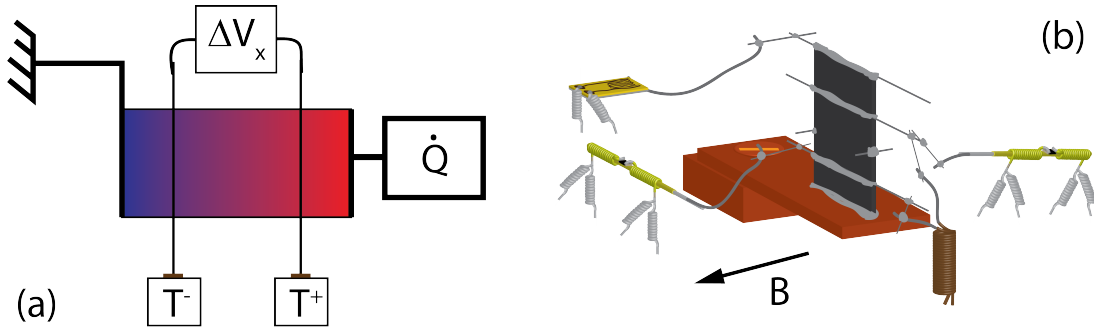


FIGURE 8.3 – **Panneau a** : schéma simplifié d’une mesure d’effet Seebeck. Un gradient thermique est appliqué (de gauche à droite sur la figure). Ce gradient est évalué en mesurant la température en deux points. La tension résultant du gradient est mesurée aux mêmes endroits que la température. **Panneau b** : schéma détaillé d’une mesure. L’échantillon est collé à la laque d’argent sur un bloc de cuivre fermement vissé au porte échantillon, qui sert alors de drain. La source de chaleur est assurée par une jauge de contrainte de 5 kΩ. La mesure du gradient thermique est effectuée par deux cernox non calibrées que nous calibrons donc au premier refroidissement de la sonde à partir de la cernox principale du porte échantillon (qui elle est calibrée). La tension longitudinale est mesurée à l’aide de fils de bronze phosphoreux dont l’effet Seebeck est négligeable. Les fils sont enroulés sous forme de bobine afin d’en augmenter la longueur et de diminuer les pertes de chaleurs. Le champ magnétique est appliqué suivant l’axe c tel qu’indiqué sur le schéma.

deux champs fixes : $H = 0$ et $H = 16$ T. Aux laboratoires de champs intenses nous utilisons une canne prêtée. L’échantillon est collé sur une plaque de saphir afin de l’isoler électriquement du porte échantillon. Les mesures sont effectuées au moyen de lock-in SR830. Une source de courant externe est utilisée afin d’enlever toute incertitude sur le courant d’excitation I . Les canaux résistif et d’effet Hall sont mesurés en même temps. Typiquement, nous faisons des dépendances en champ magnétique à températures fixes et des dépendances en température au champ maximal. Nous effectuons les mesures à fort champ sur une gamme de température suffisamment grande pour pouvoir voir confortablement si les mesures recollent aux données de Sherbrooke (nous allons jusqu’à environ 40 K).

A Sherbrooke, nous mesurons l’effet Seebeck au moyen d’une canne préparée par le groupe (voir schéma détaillé figure 8.3(b) pour la suite de la discussion). L’échantillon est collé à la laque d’argent à un bloc de cuivre vissé fermement au porte échantillon qui sert alors de drain thermique. Le gradient de température est assuré par une jauge de contrainte de résistance $R = 5$ kΩ dans laquelle on fait passer un courant I (on a alors $\dot{Q} = RI^2$). Le gradient de température créé est évalué au moyen de deux cernox non calibrées. Nous calibrons donc les cernox après chaque refroidissement, à partir de la cernox principale présente sur le porte échantillon (qui elle est calibrée), nous effectuons des rampes en température à des vitesses variant entre 0.2 et 0.5 K/min pour la calibration. En inversant les courbe $R(T)$ ainsi obtenues on peut en déduire la température mesurée par chaque cernox à partir de sa résistance. Les contacts V^+ et v^- de l’échantillon sont connectés à l’aide de fils de bronze phosphoreux qui ont l’avantage de présenter un effet Seebeck quasi nul. Afin de réduire les pertes de chaleur vers le porte échantillon, qui auraient pour effet de diminuer le gradient thermique, ces fils sont enroulés sous forme d’une bobine (ce qui les allonge et augmente par conséquent leur

résistance thermique). Les thermomètres et le chauffage sont eux connectés avec des fils de manganin qui possèdent une conductivité thermique relativement faible. A l'instar des fils de bronze phosphoreux, ceux-ci sont enroulés sous forme de bobine. L'ensemble du porte échantillon est placé sous vide afin de limiter les pertes par convection, et il est entouré d'un écran pour éviter les pertes par radiation.

Les fils de bronze phosphoreux sont connectés à des fils de cuivre. Pour éviter toute contamination dans le Seebeck, toute la ligne à partir d'ici et jusqu'à l'appareil de mesure est constituée du même métal, en particulier, les jonctions électriques sont faites par contact cuivre-cuivre. La différence de tension est amplifiée d'un facteur mille par un pré-amplificateur, puis mesurée au moyen d'un nanovoltmètre.

L'ensemble de la canne est placé dans une chape étanche et inséré dans un cryostat contenant de l'hélium liquide. Une résistance chauffante présente sur la canne permet de contrôler la température. En jouant sur la quantité de gaz d'échange dans la chape, nous pouvons nous promener de $T = 5$ à $T = 90$ K environ. La bobine supraconductrice que nous utilisons nous permet d'atteindre $H = 18$ T

Nous effectuons des rampes en champ magnétique et à champ fixe. Le déroulement d'une mesure s'effectue de la manière suivante : D'abord nous stabilisons un peu en dessous de la température voulue. Nous appliquons ensuite un courant dans la jauge de contrainte pour créer un gradient thermique. A partir des cernox nous évaluons alors le gradient créé qui doit être suffisamment élevé pour avoir un beau signal mais pas trop pour éviter de moyenniser l'échantillon sur une gamme de température trop large. Si le gradient est bon nous coupons le courant afin d'évaluer le signal de fond que nous soustrairons aux données prises. Nous appliquons de nouveau le gradient thermique et, une fois la température stabilisée, nous rampons finalement le champ magnétique jusqu'à la valeur maximale.

Pour le Seebeck, les mesures aux laboratoires de champs intenses sont menées exactement de la même manière et avec la même canne.

Chapitre 9

Evolution de la densité normale

Dans le chapitre précédent, nous avons caractérisé nos échantillons et déterminé leur dopage p . Nous allons, dans ce chapitre, tenter d'extraire la densité de porteurs dans l'état normal par deux sondes différentes l'effet Hall pour en déduire n_H , comme dans le cas de YBCO (section 7.1.1) et la résistivité pour en déduire n_ρ comme dans le cas de LSCO (section 7.1.2). Nous regarderons également l'effet Seebeck qui nous permettra notamment d'en apprendre plus sur la manière dont la chaleur spécifique et le nombre de porteurs évoluent l'un par rapport à l'autre à l'entrée dans la phase pseudogap.

L'objectif de ce chapitre est de suivre l'évolution de ces différentes quantités lorsque l'on passe dans la phase pseudogap. Pour rappel, la dépendance en dopage de T^* et le point critique de la phase pseudogap p^* sont représentés figure 9.1. Nous mesurerons ainsi les échantillons $p = 0.20$ à 0.24 pour l'effet Hall et la résistivité et $p = 0.20$ à 0.25 pour l'effet Seebeck, soit cinq à six dopages répartis autour de p^* . Nous avons également effectué ces mesures sur deux échantillons de Eu-LSCO, les résultats obtenus sont présentés dans l'annexe D.

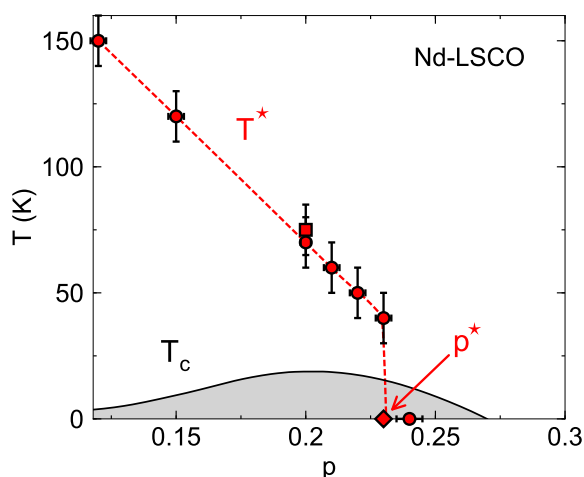


FIGURE 9.1 – Diagramme de phase de Nd-LSCO. La région grisée, sous la ligne continue noire représente la phase supraconductrice. T^* est obtenu par la remontée dans la résistivité (disques rouges) et par ARPES [156] (carré rouge). Le point critique pseudogap, $p^* = 0.23$, est représenté par un diamant rouge. La ligne pointillée est un guide pour les yeux.

Nous séparerons ce chapitre par sonde, nous commencerons par l'effet Hall, puis

nous passerons à la résistivité avant de discuter les différences et similarités entre les deux résultats obtenus. Nous continuerons alors avec l'effet Seebeck que nous comparerons dans une dernière section à ρ , R_H et C/T (présentée section 7.2.2).

9.1 Effet Hall

Les cinq échantillons de dopage $p < 0.25$, ont d'abord été mesurés au PPMS avec un champ $H = 16$ T pour obtenir la dépendance à haute température de l'effet Hall. Pour les dopages $p = 0.20$ à $p = 0.23$ nous avons ensuite effectué des rampes en champ à température fixe, de $H = 0$ à ± 37.5 T, et des rampes en température à champ fixe $H = 33$ T au HFML de Nimègue. Pour l'échantillon $p = 0.24$, 16 T ont été suffisants pour obtenir R_H jusqu'à basse température, $T = 2$ K (celui-ci a tout de même été mesuré à fort champ pour extraire, entre autres, sa magnétorésistance : voir section 9.2).

Nous commencerons par exposer dans cette section les dépendances en champ magnétique obtenues pour R_H , avant de nous tourner sur son évolution en température. Nous nous tournerons finalement sur la dépendance en dopage de n_H à basse température. Il convient de mentionner que des mesures d'effet Hall dans Nd-LSCO pour $p = 0.20$ et 0.24 ont déjà été publiées en 2009 par Daou *et al.* [211], celles-ci sont en excellent accord avec nos données aux mêmes dopages.

9.1.1 Dépendance en champ magnétique

Les dépendances en champ magnétique du coefficient de Hall R_H sont tracées pour les échantillons $p = 0.20$ à 0.23 figure 9.2. A $H = 33$ T, pour $p = 0.21$ et 0.22 , R_H atteint un plateau pour tous les isothermes jusqu'à $T = 4.2$ K signe que nous sommes dans l'état normal à cette température. Pour $p = 0.20$ et 0.23 , à $H = 33$ T, l'état normal est obtenu jusqu'à $T = 1.5$ K.

A partir de coupes à un champ donné, nous pouvons en déduire la dépendance en température de R_H . Etant donné que nous avons également mesuré des rampes en température à champ fixe $H = 33$ T (voir sous section suivante), ces isothermes nous servent principalement à nous assurer que nous avons bien atteint la phase normale.

9.1.2 Dépendance en température

La dépendance en température de R_H pour les cinq dopages est tracée figure 9.3. Pour chaque dopage, les courbes claires sont des rampes en température à $H = 16$ T, les courbes continues foncées sont des rampes en température à $H = 33$ T et les disques pleins sont obtenus à partir de coupe à $H = 33$ T faites sur les dépendances en champ tracées figure 9.2. Les données obtenues à Sherbrooke et à Nimègue collent parfaitement entre elles, sur une large gamme de températures, sans avoir nécessité d'ajustement. L'accord entre les coupes en champ à $H = 33$ T et les dépendances en température est également excellent.

A $T = 80$ K, R_H augmente de manière monotone lorsque p diminue comme c'est le cas dans tous les cuprates dopés en trous pour $T > T^*$ [94, 107]. C'est d'ailleurs de cette propriété dont nous nous sommes servis pour vérifier le dopage réel de nos échantillons (section 8.2). Pour $p = 0.23$ et $p = 0.24$, R_H reste environ constant de $T = 80$ à 0 K. Traduit en nombre de Hall, la valeur de $R_H \sim 0.5 \text{ mm}^3 / C$ nous donne environ $n_H = V/(e R_H) \simeq 1.19$ donc en bon accord avec une large surface de Fermi contenant $1 + p$ porteurs.

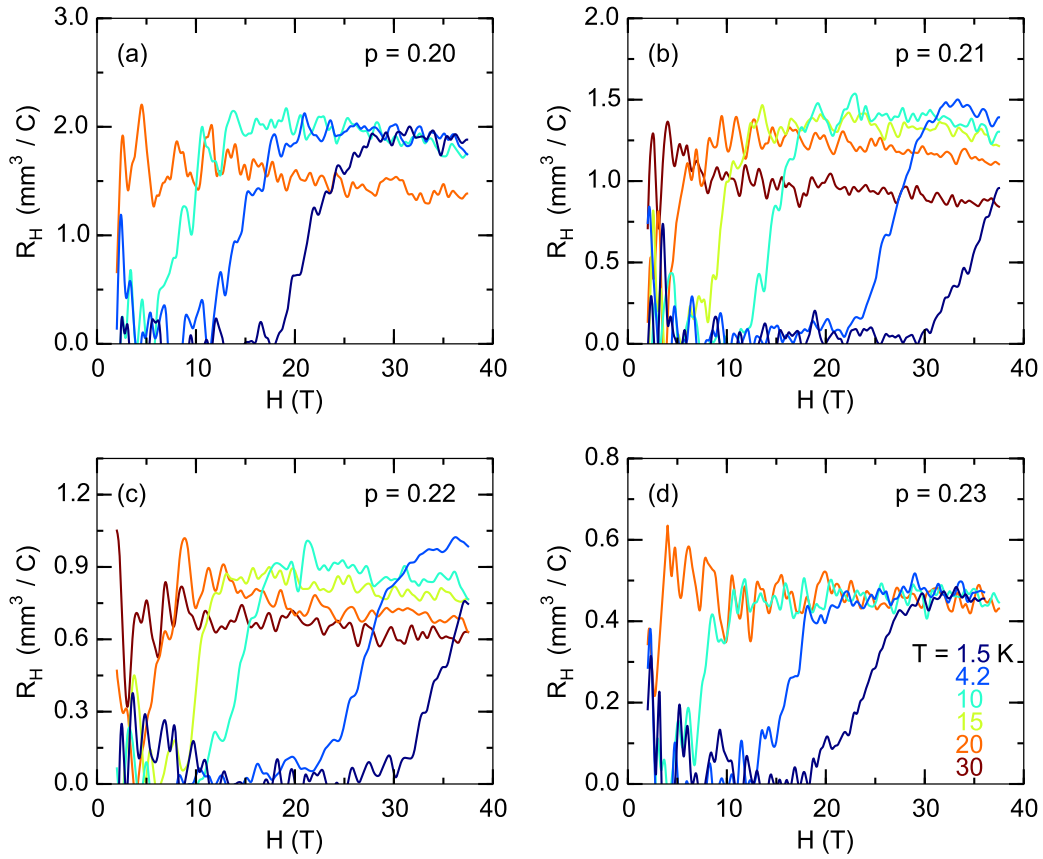


FIGURE 9.2 – Dépendance en champ magnétique du coefficient de Hall R_H à différents isothermes s'échelonnant de $T = 30$ à 1.5 K tel qu'indiqué sur la figure, pour $p = 0.20$ (panneau a), $p = 0.21$ (panneau b), $p = 0.22$ (panneau c) et $p = 0.23$ (panneau d)

Pour $p = 0.20$ à $p = 0.22$, les courbes sont plus ou moins constantes à haute température, puis présentent une remontée débutant à pour $T \sim T^*$. Cette remontée fait écho à celle vue dans la résistivité pour LSCO [217, 232, 233] et Nd-LSCO [211] et dont nous avons discuté précédemment. Celle-ci avait été attribuée à une perte de porteurs dans LSCO [217]. Ainsi, si le nombre de Hall sonde effectivement la densité de porteurs alors à T^* , R_H qui est proportionnel à l'inverse de n_H doit augmenter.

Avant de passer à la dépendance en dopage, notons que les données tracées figure 9.3 confirment un point important suggéré par Badoux *et al.* dans YBCO [104], à savoir que l'onde de densité de charge ne s'étend pas jusqu'à p^* . À $p = 0.20$ et au delà, R_H croît en effet de manière constante et monotone jusque dans la limite $T \rightarrow 0$, or nous avons vu que l'ordre de charge se manifeste par une diminution de R_H à T_{CDW} , on a donc pour Nd-LSCO, $p_{CDW,2} < 0.20$. La séparation entre $p_{CDW,2}$ et p^* est ainsi au moins comparable à celles dans YBCO ($p_{CDW,2} = 0.16$ et $p^* = 0.195$ [104]) et LSCO ($p_{CDW,2} = 0.15$ et $p^* = 0.18$ [203]).

9.1.3 Dépendance en dopage

En relevant les valeurs de R_H , à différents p , dans la limite $T \rightarrow 0$ à partir de la figure 9.3, nous pouvons en déduire la dépendance en dopage de n_H . Celle-ci est tracée figure 9.4. Nous constatons que, comme dans le cas de YBCO, n_H chute de

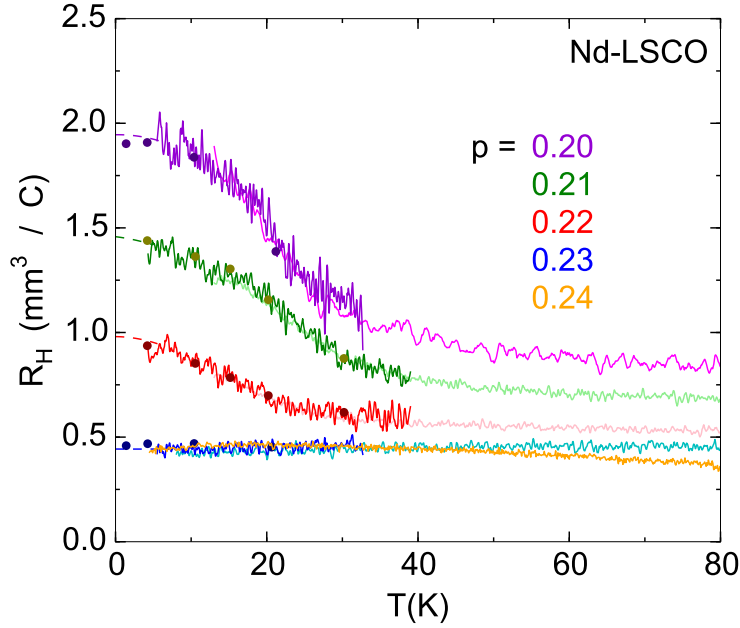


FIGURE 9.3 – Dépendance en température du coefficient de Hall R_H pour $p = 0.20$, 0.21 , 0.22 , 0.23 et 0.24 . Pour chaque dopage, excepté $p = 0.24$, les courbes continues claires sont des rampes en température à $H = 16$ T, les courbes continues foncées sont des rampes en température à $H = 33$ T et les disques sont des coupes à $H = 33$ T déduites des isothermes présentées figure 9.2. Les données pour $p = 0.24$ sont intégralement mesurées à $H = 16$ T.

$1 + p$ porteurs au dessus de p^* , à p porteurs en dessous. Notons que bien que YBCO et Nd-LSCO possèdent des p^* différents, la chute de n_H dans YBCO et dans Nd-LSCO présente une large Δp similaire.

Les n_H obtenus au dessus de p^* , semblent tous être légèrement supérieurs à $1 + p$ (les barres d'erreurs contiennent tout de même cette valeur), cette observation est néanmoins en accord avec les calculs théoriques [voir figure 7.4], n_H n'est en effet pas si simplement relié au nombre de porteurs et est en partie influencé par la courbure de la surface de Fermi.

Notons que la confirmation du résultats précédemment obtenu dans YBCO présente un grand intérêt pour trois raisons : d'abord la chute observée dans YBCO a été évaluée à $T = 50$ K (il faudrait environ 150 T pour mesurer dans la limite basse température), ensuite les chaînes peuvent perturber la mesure, ce qui n'est pas le cas pour Nd-LSCO, et enfin cela permet de faire un pas de plus vers l'universalité de cette chute de porteurs dans les cuprates.

Une objection importante peut cependant être faite quant à la légitimité d'attribuer n_H à la densité de porteurs. Nous avons vu, en effet, que l'effet Hall pouvait être influencé par la courbure de la surface de Fermi [253]. Pour répondre à cette remarque, nous nous tournons, comme Laliberté *et al.* avec LSCO [217], vers la résistivité, qui elle, ne présente pas cet inconvénient.

9.2 Résistivité

Simultanément aux mesures d'effet Hall, nous avons mesuré la résistivité de nos échantillons pour tous les dopages, les mesures sont donc faites dans les mêmes condi-

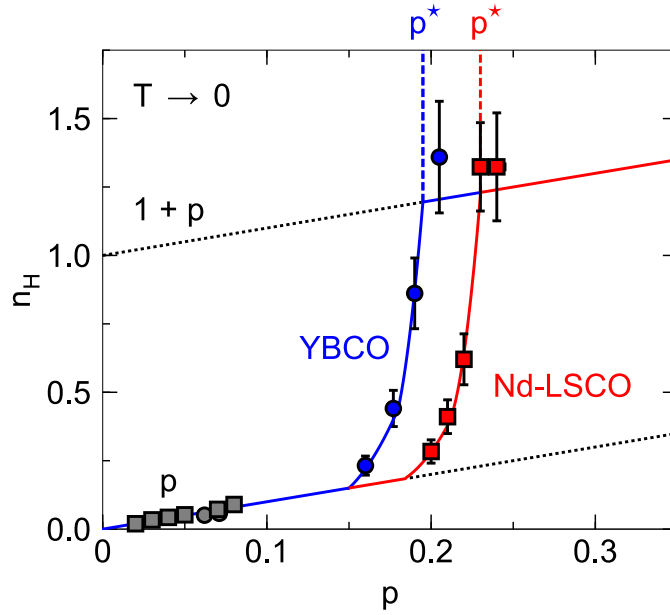


FIGURE 9.4 – Evolution du nombre de Hall en fonction du dopage dans deux cuprates : YBCO mesuré par Badoux *et al.* [104] à $T = 50$ K et Nd-LSCO où n_H est obtenue à partir des R_H dans la limite $T \rightarrow 0$ présentés figure 9.3. Les carrés et disques gris sont les valeurs de n_H à bas dopage, et hors de la phase CDW, pour LSCO [94] et YBCO [107] respectivement.

tions (rampe en température à $H = 16$ T, rampe en température à $H = 33$ T et rampe en champ jusqu'à $H = 37.5$ T). Des mesures de résistivité dans Nd-LSCO pour $p = 0.20$ et 0.24 ont déjà été publiées en 2009 par Daou *et al.* [211]. Pour les raisons décrites dans l'annexe A les données utilisées pour l'échantillon $p = 0.20$ sont celles publiées dans cette référence. Les données à $p = 0.24$ sont, elles, en excellent accord.

Comme pour l'effet Hall, nous regarderons d'abord les rampes en champ, puis la dépendance en température et enfin la dépendance en dopage. L'ensemble des rampes en température, $\rho(T)$, à différents champs magnétiques seront présentées dans l'annexe B.

9.2.1 Dépendance en champ magnétique

La dépendance en champ magnétique, jusqu'à $H = 37.5$ T, de la résistivité pour les échantillons $p = 0.21, 0.22, 0.23$ et 0.24 est présentée figure 9.5. Les courbes montrent une magnétorésistance en H^2 , telle que présentée par les fits en pointillés. Nous remarquons, comme pour l'effet Hall, que l'état normal est atteint jusqu'à $T = 4.2$ K pour $p = 0.21$ et 0.22 , et jusqu'à $T = 1.5$ K pour $p = 0.23$ et 0.24 .

Les dépendances en champ vont nous permettre plusieurs choses : les coupes à champ fixe nous permettent d'obtenir la dépendance en température, les fits en H^2 nous donnent la possibilité d'évaluer la magnétorésistance et par conséquent la mobilité ainsi que la valeur de la résistivité à champ nul.

9.2.2 Dépendance en température

Un exemple de dépendance en température de la résistivité est tracée figure 9.6(a) pour l'échantillon $p = 0.22$. La courbe en rouge claire est une rampe en température

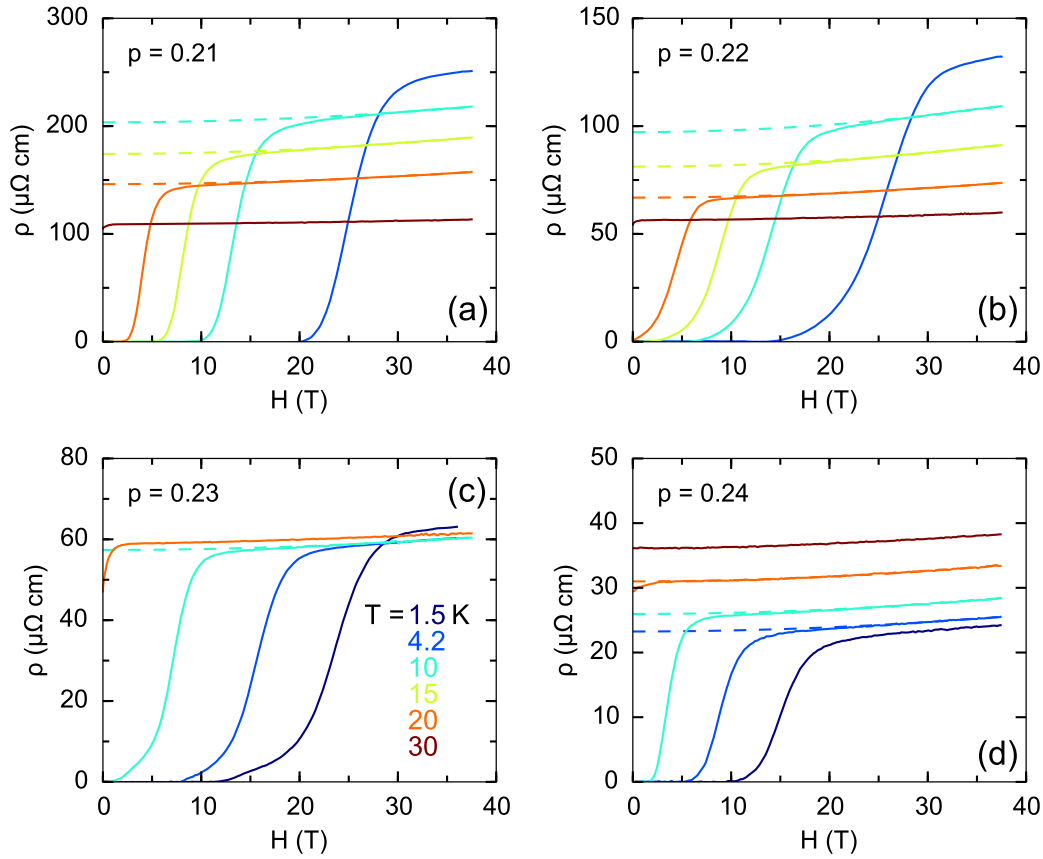


FIGURE 9.5 – Dépendance en champ magnétique de la résistivité à différents isothermes s'échelonnant de $T = 30$ à 1.5 K tels qu'indiqués sur la figure, pour $p = 0.20$ (panneau a), $p = 0.21$ (panneau b), $p = 0.22$ (panneau c) et $p = 0.23$ (panneau d). Les lignes pointillées sont des fits en H^2 à partir des données à fort champ magnétique.

à $H = 16$ T, la courbe bordeaux est une rampe en température à $H = 33$ T et les disques pleins sont obtenus à partir de coupe à $H = 33$ T faites sur les dépendances en champ tracées figure 9.2(b). Les différentes mesures recollent très bien entre elles sans nécessiter d'ajustement.

Comme reporté précédemment dans Nd-LSCO [211] et LSCO [217, 232, 233], pour $p < p^*$, la résistivité dépend linéairement de la température puis présente une remontée. Grâce aux mesures ARPES sur Nd-LSCO à $p = 0.20$, nous savons que cette remontée est due à l'ouverture du pseudogap [156]. La température à laquelle la déviation depuis la linéarité apparaît nous donne donc T^* , indiqué par une flèche noire sur la figure. Un fit linéaire sur les données à haute température nous donne ρ_0 , la valeur résiduelle de la résistivité en l'absence de pseudogap et nous notons $\rho(0)$ la valeur de la résistivité dans la limite $T \rightarrow 0$ obtenue à partir d'un fit linéaire sur les données à basse température [figure 9.6(a)]. A $p = 0.22$ nous obtenons par exemple $\rho_0 = 29 \mu\Omega \text{ cm}$ et $\rho(0) = 148 \mu\Omega \text{ cm}$ soit une augmentation de la résistivité d'un facteur 5.1 en étonnant accord avec la valeur attendue si la densité de porteurs chute de $1+p$ à p : $(1+p)/p$ pour $p = 0.22$ donne 5.5. Nous voyons donc que l'amplitude de la remontée rend quantitativement compte de la perte de la densité de porteurs observée par effet Hall.

La dépendance en température de l'ensemble des dopages mesurés est présentée

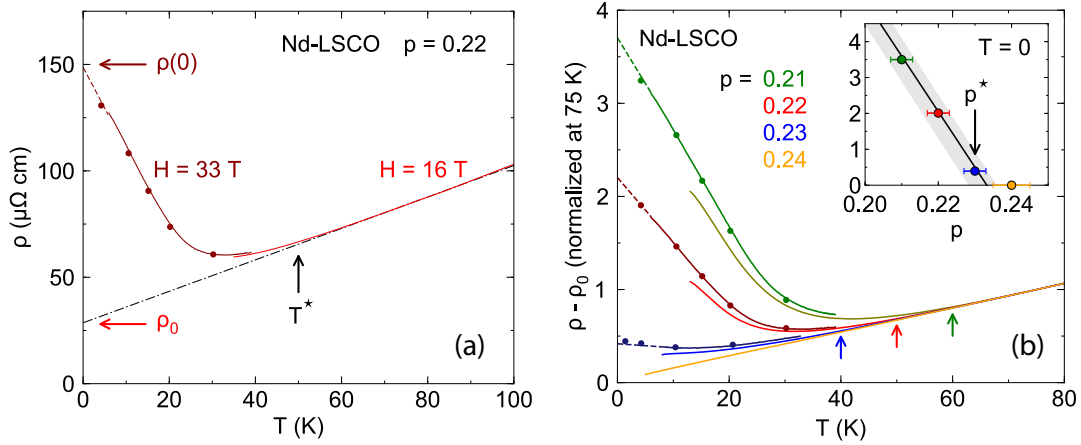


FIGURE 9.6 – **Panneau a** : dépendance en température de la résistivité pour $p = 0.22$ déterminé par rampe en température à $H = 16$ T (courbe rouge claire) et à $H = 33$ T (courbe bordeaux). Les disques bordeaux sont issus de coupes à $H = 33$ T à partir de la figure 9.5(b). Un fit linéaire depuis les données à haute température, $\rho = \rho_0 + AT$ donne la résistivité résiduelle en absence de pseudogap, ρ_0 , et la pente, A , tous deux listés dans le tableau 9.1. Un fit linéaire à partir des données à basse température donne $\rho(0)$ la valeur réelle de la résistivité dans la limite $T \rightarrow 0$. La température à laquelle la courbe commence à dévier de la linéarité donne T^* , indiqué par la flèche noire sur la courbe. **Panneau b** : dépendance en température de la résistivité déduite de sa valeur résiduelle ρ_0 (tel que défini panneau b) et normalisé à 75 K pour $p = 0.21, 0.22, 0.23$ et 0.24 . Les flèches de couleur indiquent pour chaque dopage, le début de la remontée permettant de définir T^* ; la dépendance en dopage de ces T^* est représentée par les disques rouges figure 9.1. L'insert montre la dépendance en dopage de l'amplitude de la remontée. Un fit linéaire sur les trois premiers dopages permet d'extraire $p^* = 0.23 \pm 0.005$. L'incertitude sur le fit est représentée par la zone grisée.

figure 9.6(b). Afin de visualiser clairement toutes les courbes nous traçons la différence entre la résistivité et la valeur résiduelle, ρ_0 , telle que définie dans le paragraphe précédent et figure 9.6(a). Nous normalisons ensuite cette différence par sa valeur à 75 K. Les légendes couleurs sont identiques au précédentes. Pour tous les dopages, les rampes en température obtenues à Sherbrooke et à Nimègue collent très bien entre elles, les différences observées entre $H = 16$ T et $H = 33$ T sont dus à la magnétorésistance qui augmente à mesure que la température diminue en accord avec les rampes en champ figure 9.5. L'accord entre les coupes en champ à $H = 33$ T et les dépendances en température est, comme pour l'effet Hall, excellent.

Pour $p = 0.24$ [courbe orange de la figure 9.6(b)] la résistivité décroît linéairement avec la température jusque dans la limite $T \rightarrow 0$, en accord avec ce qui a précédemment été rapporté pour Nd-LSCO [211]. Cette linéarité de la résistivité jusque dans la limite $T \rightarrow 0$ indique que nous sommes dans un régime de criticalité quantique [211, 218] et que $p = 0.24$ est proche et au dessus (puisque nous ne voyons pas de remontée) de p^* . Pour $p = 0.21, 0.22$ et 0.23 , la résistivité est également linéaire à haute température puis une remontée apparaît nous permettant d'évaluer T^* , indiqué par des flèches de couleur figure 9.6(b). On observe ainsi que T^* décroît linéairement avec le dopage puis passe brutalement de $T^* = 40$ à 0 K entre $p = 0.23$ et $p = 0.24$. Notons à ce propos qu'une remontée dans la résistivité est visible à $p = 0.23$ ce qui semble en désaccord avec les mesures d'effet Hall qui montrent un R_H constant en température pour ce

même dopage. Nous reviendrons sur ce point section 9.3, où nous montrerons que cette observation apporte quelques pistes pour la manière dont la surface de Fermi est reconstruite.

Comme proposé par Cyr-Choinière *et al.* dans les mesures de résistivité suivant l'axe c [246], nous pouvons suivre l'amplitude de la remontée en fonction du dopage afin d'extraire avec précision p^* . L'évolution de celle-ci en fonction du dopage est donnée dans l'insert de la figure 9.6(b). Un fit linéaire sur les trois premiers dopages (l'erreur sur le fit est symbolisée par la zone grisée) nous donne $p^* = 0.23 \pm 0.005$.

9.2.3 Dépendance en dopage

Dans le chapitre 7 nous avons expliqué qu'il était possible d'évaluer la densité de porteurs n_ρ à partir des mesures de résistivité [217]. Nous rappelons que celle-ci est donnée par :

$$n_\rho = (1 + p) \frac{\rho_0}{\rho(0)} \quad (9.2.1)$$

Où ρ_0 et $\rho(0)$ ont été défini section 9.2.2 et un exemple de leur détermination sur $p = 0.22$ est visible figure 9.6(a).

La magnétorésistance, à basse température et à fort champ magnétique va cependant légèrement modifier la valeur de $\rho(0)$. Nous avons vu que la résistivité dépendait du champ magnétique en H^2 , nous fittons donc la dépendance en champ figure 9.5 par $\rho(H) = \rho(H = 0) + \alpha H^2$ ce qui nous permet d'estimer la valeur de la magnétorésistance relative $(\rho(H) - \rho(H = 0))/\rho(H = 0)$ à $H = 33$ T, dans la limite $T \rightarrow 0$. Celle-ci est de l'ordre de 10% à $H = 33$ T pour tous les dopages [voir figure 9.8(b)]. Nous la soustrairons des valeurs de $\rho(0)$ mesurées afin d'évaluer n_ρ dans la limite $H \rightarrow 0$.

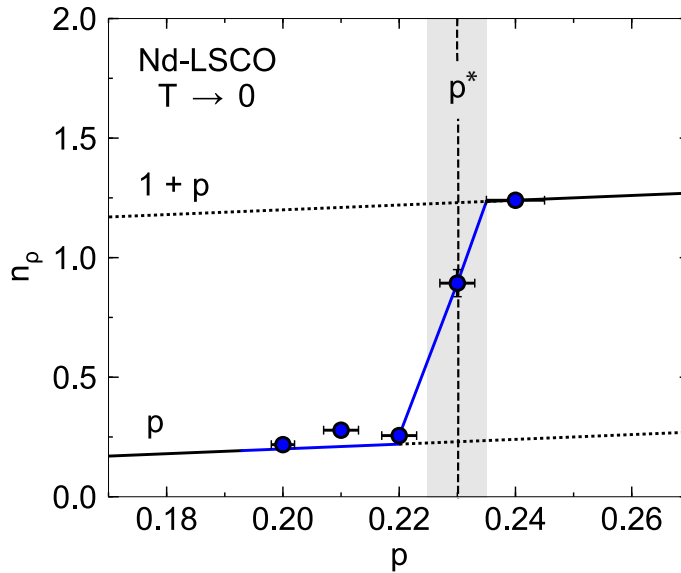


FIGURE 9.7 – Dépendance en dopage de n_ρ déduit à partir de l'équation 9.2.1 et des données de résistivité présentées figure 9.6(b). La magnétorésistance a été soustraite des valeurs de $\rho(0)$. La bande grisée représente l'incertitude sur p^* .

La dépendance en dopage de n_{rho} (dans la limite $T \rightarrow 0$ et $H \rightarrow 0$) à partir de nos données et des données de [211] pour $p = 0.20$ est tracée figure 9.7. Comme nous l'avons mentionné, la magnétorésistance évaluée à partir des dépendances en champ

magnétique [figure 9.5] a été soustraite des valeurs de $\rho(0)$ pour le calcul de n_ρ . À l'instar de LSCO [217], nous observons une chute de n_ρ de $1+p$ à p à p^* . Ceci confirme donc l'observation faite dans la section 9.1.3 pour le nombre de Hall. La résistivité ne dépendant pas de la courbure de la surface de Fermi, nous confirmons par conséquent que l'effet observé dans n_H est bien une chute de la densité de porteurs et non une déformation de la surface de Fermi à volume constant, tel que proposé par le scénario où le pseudogap est un ordre nématique [241].

Notons que l'équation 9.2.1 est basée sur le postulat que la mobilité des porteurs ne change pas à l'entrée dans la phase pseudogap (voir section 7.1.2). Bien que paraissant osée au premier abord, cette hypothèse semble justifiée dans le sens où elle permet de retrouver pour trois dopages l'intégralité de la chute de $1+p$ à p . Ce fait est particulièrement frappant lorsque l'on trace l'évolution de n_ρ en fonction de la température pour un dopage. Prenons par exemple $p = 0.22$, nous traçons l'ensemble des courbes représentées figure 9.6(a) de la manière suivante : notons $\rho_0(T)$ le fit linéaire à haute température (droite pointillée noire sur la figure), on peut alors définir $n_{\rho(T)}$, à partir du ratio entre la courbe mesurée et le fit, $n_{\rho(T)} = (1+p) \frac{\rho_0(T)}{\rho}$. Cette dépendance est tracée figure 9.8(a). On voit ainsi que lorsque T devient inférieur à T^* , on passe graduellement de $n_\rho = 1+p$ à p en fonction de la température.

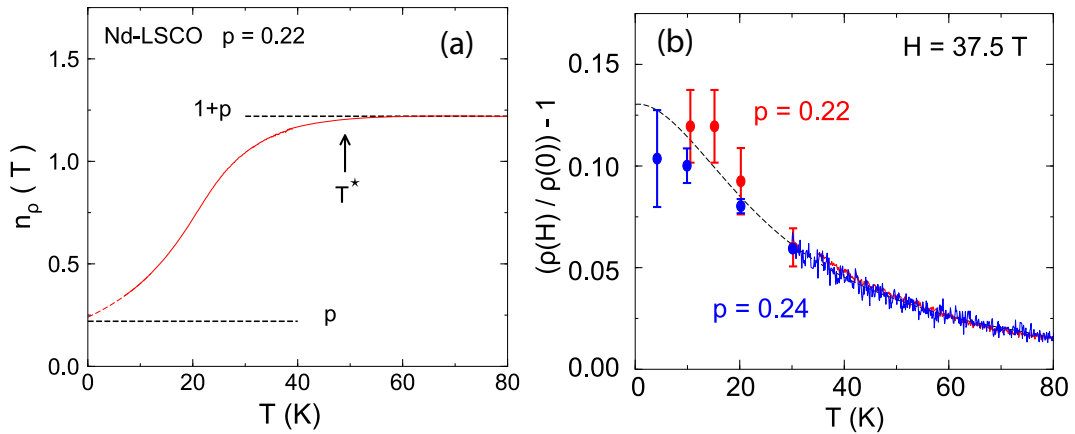


FIGURE 9.8 – **Panneau a** : dépendance en température, pour $p = 0.22$, de la densité de porteurs déterminée par la résistivité, $n_\rho(T) = (1+p) \frac{\rho_0(T)}{\rho}$ où $\rho_0(T)$ est le fit linéaire à partir des données à haute température et ρ la résistivité mesurée. **Panneau b** : magnétorésistance relative à $H = 37.5$ T pour deux échantillons de part et d'autre de p^* : $p = 0.22$ et $p = 0.24$. Les points sont déterminés à partir de fit en H^2 sur les dépendance en champ de la résistivité (figure 9.5). Les courbes continues sont déduites de la magnétorésistance relative entre les rampes en champ à $H = 16$ et 0 T multipliée par $\left(\frac{37.5}{16}\right)^2$. A basse température la magnétorésistance est de l'ordre de 10% du signal. La ligne pointillée est un guide pour les yeux.

Un observateur excessivement suspicieux pourrait toujours arguer qu'il s'agit d'une coïncidence. Cependant nous pouvons utiliser la magnétorésistance pour estimer la mobilité puisque $\rho(H) = \rho(H=0) + (\mu H)^2$. La magnétorésistance relative à un champ donné est donc proportionnelle à μ^2 ; celle-ci est tracée pour $p = 0.22$ et $p = 0.24$ à $H = 37.5$ T figure 9.8(b). La mobilité est quantitativement comparable pour deux dopages de part et d'autre de p^* , indiquant donc que la phase pseudogap n'a que peu d'influence sur la mobilité. Ajouté à cela, pour $p = 0.22$, aucune anomalie n'est visible à $T^* = 50$ K, la mobilité croît ainsi de manière monotone d'un facteur environ 3 entre 80

et 0 K en accord avec la pente du fit linéaire à partir des données à haute température tracée figure 9.6, celle-ci nous donne que la résistivité décroît également d'un facteur 3 entre $T = 80$ et 0 K. Nous avons ainsi déterminé de façon certaine que la mobilité est inchangée par la phase pseudogap.

Cette section sur la chute du nombre de porteurs vue par la résistivité confirme les résultats trouvés dans LSCO [217]. Notons que le principal apport fait ici par rapport à LSCO est de confirmer grâce à la magnétorésistance que la mobilité ne varie effectivement pas à l'entrée de la phase pseudogap. Nous avons de plus observé pour la première fois la chute de la densité de porteurs via deux sondes différentes dans le même cuprate.

p	$\rho(0, H = 33 \text{ T})$ ($\mu\Omega\text{cm}$)	$\rho(0, H \rightarrow 0)$ ($\mu\Omega\text{cm}$)	ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)	A ($\mu\Omega\text{cm} / \text{K}$)	n_ρ
0.20	268.2	~ 241	45.8	0.83	0.23
0.21	281.3	265.5	59.4	0.80	0.27
0.22	150.4	138.5	27.9	0.74	0.25
0.23	62.6	58.8	42.5	0.61	0.89
0.24	23.0	21.3	21.3	0.50	1.24
0.25	-	139.2	139.2	0.93	1.25

Table 9.1 – Valeurs obtenues à partir des différents fits sur les données : $\rho(0, H = 33 \text{ T})$ la valeur de la résistivité quand $T \rightarrow 0$ à $H = 33 \text{ T}$, $\rho(0, H \rightarrow 0)$, la valeur de la résistivité après avoir soustrait la magnétorésistance quand $T \rightarrow 0$, ρ_0 la valeur de la résistivité résiduel estimée à partir d'un fit linéaire à haute température et A la pente de ce fit. n_ρ est calculé à partir de l'équation 9.2.1 et des valeurs $\rho(0, H \rightarrow 0)$ et ρ_0

9.3 Comparaison entre effet Hall et résistivité : existence d'une poche d'électrons

Dans les deux sections précédentes, nous avons observé une chute de porteurs de $1+p$ à p débutant à p^* via deux sondes différentes, confirmant le fait qu'une reconstruction de la surface de Fermi devait avoir lieu à p^* et pas seulement une déformation de celle-ci. Cependant, nous avons vu que ces deux sondes sont en léger désaccord concernant le dopage $p = 0.23$. Le coefficient de Hall est en effet complètement plat pour ce dopage et donne $n_H \simeq 1 + p$ tandis qu'une remontée est visible dans la résistivité et donne $n_\rho < 1 + p$. L'une implique donc que ce dopage est au dessus de p^* tandis que l'autre suggère qu'il est en dessous. La figure 9.9 montre les deux différentes façon d'estimer le nombre de porteurs, n_H et n_ρ en fonction du dopage. Nous voyons que pour les dopages $p = 0.21, 22$ et 23 , n_H et n_ρ présentent un écart significatif avec n_H systématiquement supérieur à n_ρ .

Cette différence entre les deux valeurs prend tout son sens si l'on fait intervenir l'émergence d'une poche d'électrons à $p = 0.23$ qui disparaît à $p = 0.20$. En effet, une poche d'électrons apporte une contribution négative à R_H augmentant ainsi n_H , tandis que celle-ci contribuera de la même manière que les trous dans la résistivité. Ainsi n_H est augmenté par rapport à n_ρ . Cette observation semble donc favoriser les scénarios impliquant l'émergence de petites poches d'électrons tel que le scénario antiferromagnétique [181, 236] dont l'évolution en dopage de la surface de Fermi est schématisé au dessus de la figure 9.9.

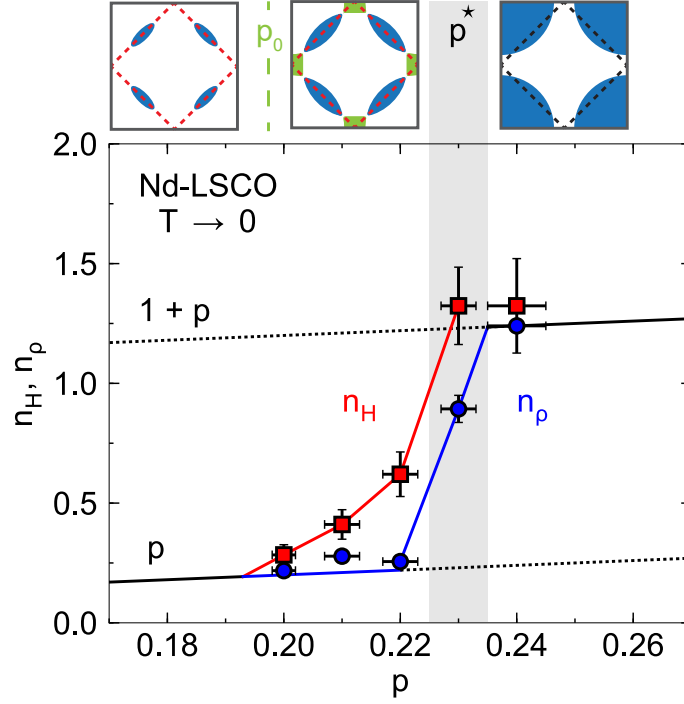


FIGURE 9.9 – Evolution de la densité de porteurs mesurée par effet Hall, n_H , et par la résistivité, n_ρ , en fonction du dopage p . À p^* n_H et n_ρ chutent vers $1 + p$, la transition est cependant plus abrupte pour n_{rho} . L'écart entre les deux valeurs s'annule vers $p = 0.20$, ce qui semble indiquer la présence de poches d'électrons entre $p = 0.23$ et $p = 0.20$. Le scénario antiferromagnétique pour le pseudogap prédit l'existence de poches d'électrons [181, 236] qui disparaissent à un dopage critique p_0 tel que présenté au dessus des données.

Pour confirmer l'existence de poches d'électrons, nous nous intéressons à l'angle de Hall, R_H/ρ , qui est proportionnel à la mobilité dans le cas d'un métal ne possédant qu'un seul type de porteurs. La dépendance en température de cette quantité, déduite de nos données pour deux dopages situés de part et d'autre de p^* ($p = 0.22$ et $p = 0.24$) est donnée figure 9.10(a). Pour $p = 0.24$ donc hors de la phase pseudogap, l'angle de Hall croît de façon monotone et augmente d'un facteur environ 3 entre $T = 80$ et 0 K, en accord avec les mesures de magnétorésistance relative [figure 9.8(b)]. Pour $p = 0.22$, la valeur de l'angle de Hall à haute température est très similaire à celle de $p = 0.24$, là aussi en accord avec ce qui avait été observé par la magnétorésistance relative [figure 9.8(b)]. Cependant, à T^* , une déviation commence à apparaître, l'angle de Hall atteint alors un maximum à $T \simeq 30$ K puis chute d'un facteur 2 entre $T = 30$ et 0 K. Cette observation, et en particulier le fait que ce comportement soit absent pour $p > p^*$, confirme l'hypothèse de la présence d'une poche d'électrons, venant diminuer la valeur de R_H .

La même observation est faite dans LSCO [figure 9.10(b)]. En utilisant des données publiées pour l'effet Hall [254] et la résistivité [233, 237], nous pouvons reconstruire l'angle de Hall pour $p = 0.17$ et $p = 0.19$ sachant que $p^* = 0.18$ dans LSCO. A haute température les deux dopages ont un angle de Hall quantitativement similaire et pour $p = 0.19 > p^*$, l'angle de Hall croît de façon monotone. Pour $p = 0.17 < p^*$, l'angle de Hall montre comme dans Nd-LSCO un maximum puis une chute. Cette observation laisse donc supposer l'existence de poches d'électrons pour ces deux cuprates lorsque

p est proche et inférieur à p^* .

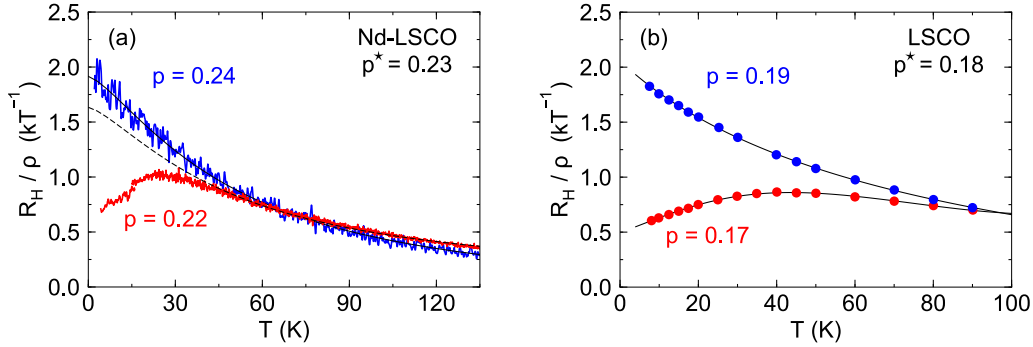


FIGURE 9.10 – **Panneau a** : dépendance en température de l'angle de Hall, R_H/ρ pour deux dopages de part et d'autre de p^* dans Nd-LSCO à partir des données de résistivité et de coefficient de Hall rapportés dans cette thèse. Les lignes pointillées sont des fits de la forme $f(T) = (a + bT)^{-1}$, réalisés sur toute la gamme de température pour $p = 0.24$ et pour $T > T^* = 50$ K pour $p = 0.22$. **Panneau b** : même quantité que panneau **a** mais pour LSCO et tracé à partir de données de R_H [254] et ρ [233, 237] trouvées dans la littérature. Les lignes pleines sont des "guides pour les yeux".

9.4 Effet Seebeck

A partir des mesures d'effet Hall et de résistivité nous avons vu qu'en plus d'une chute de porteurs à p^* , des poches d'électrons émergeaient entre $p = 0.23$ et $p = 0.20$. Dans ce contexte, les différents scénarios en accords avec ces deux points (la chute de n et l'apparition de poches d'électrons) prédisent un effet Seebeck changeant de signe (bien que de différentes manières suivant les théories) entre p^* et p_0 , où p_0 est le dopage auquel les poches d'électrons disparaissent [236] (voir section 7.1.3). Mesurer l'effet Seebeck présente en ce sens un intérêt important pour pouvoir discriminer ces différents scénarios.

Naïvement, S/T est proportionnel à l'inverse de la température de Fermi T_F , ainsi si les poches d'électrons deviennent de plus en plus petites à mesure que l'on s'approche de p_0 , elle devrait contribuer de plus en plus au signal. Le signe de l'effet Seebeck ne dépend que du type de porteur et non de la courbure de la surface de Fermi comme pour R_H , ainsi, si les poches d'électrons contribuent de plus en plus on s'attend à trouver, au moins, une réduction de l'effet Seebeck proche de p_0 . La contribution des différentes poches est néanmoins pondérée par leur mobilité, si la mobilité des poches d'électrons est faible devant celle des poches de trous, la diminution de S/T à p_0 sera amoindrie. Etant donné que la singularité de van Hove n'est pas visible dans les mesures de transport pour Nd-LSCO, la mobilité aux régions anti-nodale doit être bien inférieure au reste de la surface de Fermi, or c'est dans ces régions que les différents scénario montrent l'apparition de poches d'électrons.

En plus de ces considérations sur le signe de l'effet Seebeck, nous avons vu partie 7.2.2, que la chaleur spécifique présente un important maximum à p^* [93, 247], or à basse température, l'effet Seebeck est proportionnel au ratio de la chaleur spécifique sur la densité de porteurs [221]. Ces deux quantités chutent simultanément à p^* [figure 9.11(a)], en traçant leur ratio en fonction du dopage tel que présenté figure 9.11(b),

on obtient donc une estimation de ce que devrait nous donner l'effet Seebeck si la règle de Behnia *et al.* est vérifiée. On voit donc que dans ce contexte on s'attend à une augmentation de S/T quand p devient inférieur à p^* . On remarque de plus sur cette figure que le nombre de Hall, n_H , chute presque trois fois plus rapidement que la chaleur spécifique, C/T . Or rappelons qu'à deux dimension, $C/T \propto m^* \propto DOS$, où DOS est la densité d'états. Ainsi la perte de densité d'états, considérée pendant 20 ans comme la signature de la phase pseudogap est finalement moins marquée que la perte de densité de porteurs.

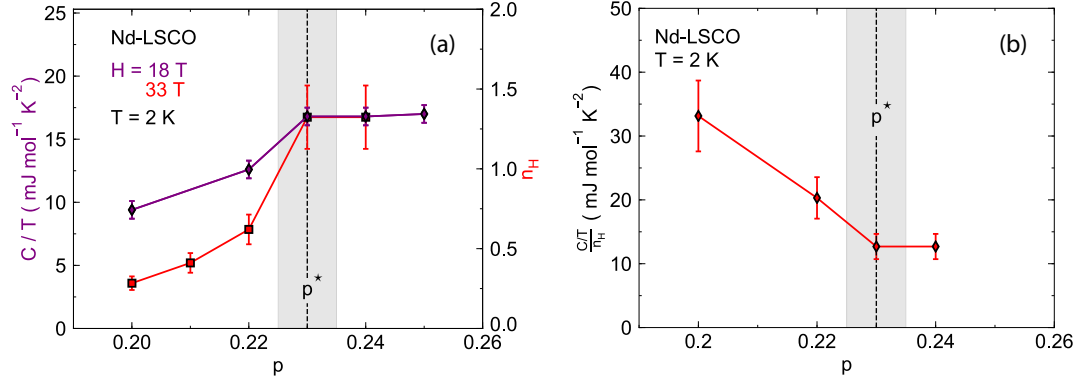


FIGURE 9.11 – **Panneau a** : dépendance en dopage à $T = 2$ K de la chaleur spécifique (diamants violets) et du nombre de Hall (carrés rouges). **Panneau b** : dépendance en dopage du ratio de la chaleur spécifique sur le nombre de porteurs déterminé par effet Hall : $\frac{C/T}{n_H}$. Cette quantité nous donne une idée de la dépendance en dopage de S/T puisque d'après Behnia *et al.*, dans la limite basse température $\frac{1}{N_{ave}} \left| \frac{C/T}{S/T} \right| = n$ [221].

Nous mesurons six échantillons de Nd-LSCO : les cinq précédents en plus du dopage le plus élevé $p = 0.25$. Des rampes en champ, jusqu'à $H = 18$ T, ont été d'abord effectuées à Sherbrooke pour tous les échantillons. À l'exception de $p = 0.24$, ils ont ensuite été mesurés à Nimègue par des rampes en champs jusqu'à $H = 35$ T. Notons que les échantillons $p = 0.20$ et 0.24 ont déjà été mesurés par Daou *et al.* en 2009 [218], l'accord entre les données auparavant publiées et les notre est excellent.

9.4.1 Dépendance en champ magnétique

Les dépendances en champ magnétique pour $p = 0.20$ à 0.25 sont présentées figure 9.12. Nous avons mesuré les six échantillons pour des isothermes variées de 2 à 40 K tel qu'indiqué sur la figure. La phase normale est atteinte au plus basses isothermes, $T \sim 2 - 3$ K, à $H = 35$ T pour tous les échantillons.

Les $S/T(H)$ sont quantitativement comparables aux données prises à Sherbrooke jusqu'à $H = 18$ T. Notez la différence d'échelle entre les panneaux de droite, où sont tracés les dopages tels que $p < p^*$, et de gauche, où $p > p^*$. Nous voyons déjà que l'effet Seebeck augmente rapidement quand p est descendu sous p^* avec S/T passant d'environ $0.4 \mu\text{V} / \text{K}^2$ à $p = 0.23$, à environ $2 \mu\text{V} / \text{K}^2$ à $p = 0.20$, soit une augmentation d'un facteur 5, c'est à dire du même ordre que le ratio de $1 + p$ porteurs à $p = 0.23$ sur p porteurs à 0.20 $[(1 + 0.23)/0.2 = 6.15]$. La variation de S/T à p^* reflète donc la quasi-totalité de la chute de porteurs, ceci semble ainsi suggérer que la variation de l'effet Seebeck à p^* est dominée par celle-ci, et est donc peu sensible à la diminution de C/T . Remarquons ensuite que le signal est positif à tous les dopages contrairement à ce qui est prédit par chacun des scénarios que nous avons discuté section 7.1.3. Ceci

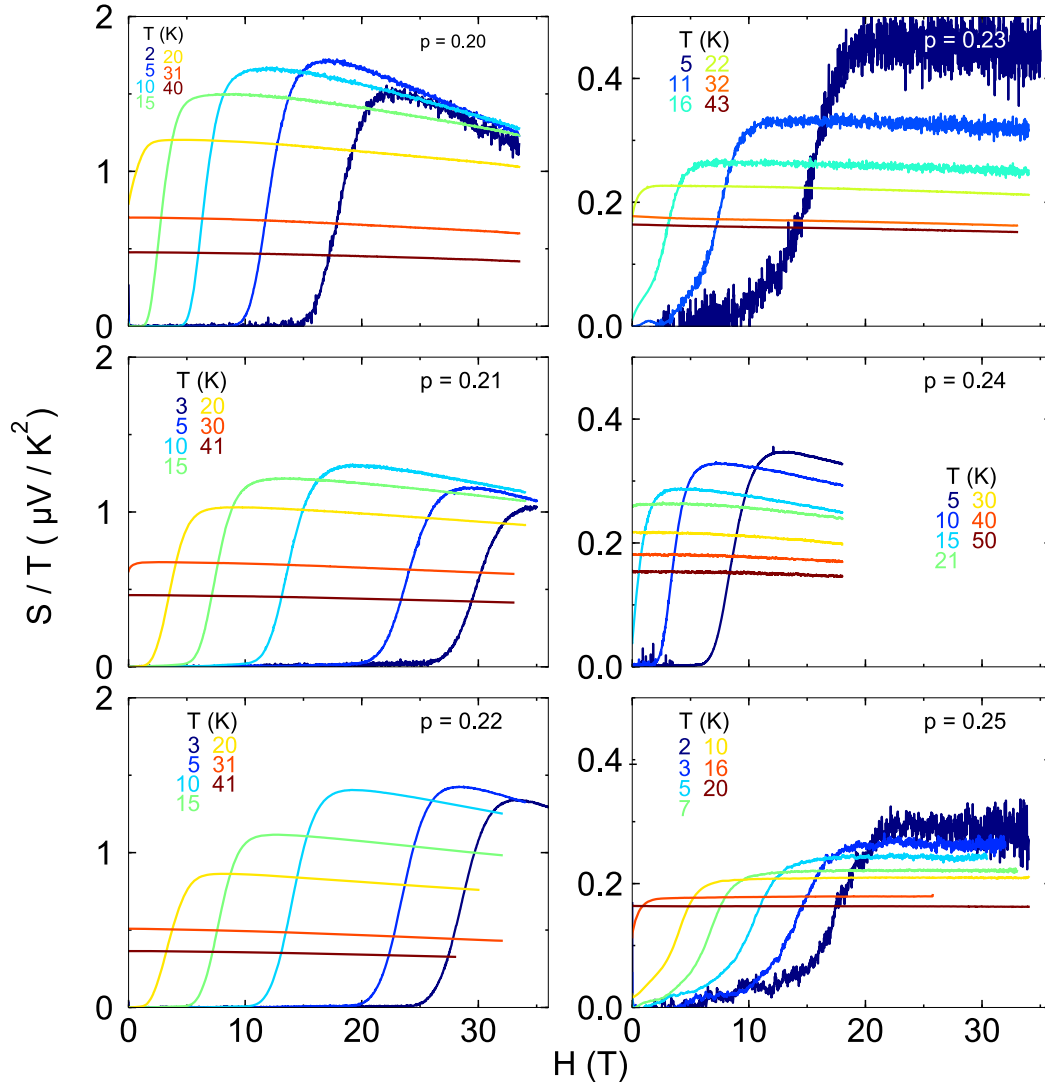


FIGURE 9.12 – Rampe en champ magnétique de l’effet Seebeck tracé en S/T en fonction de H pour $p = 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24$ et 0.25 . Les échantillons ont été mesurés de $H = 0$ à 35 T sauf pour $p = 0.24$ qui a uniquement été mesuré à Sherbrooke, jusqu’à 18 T. S/T présente une magnétorésistance non négligeable sauf pour $p = 0.23$ et $p = 0.25$. Les données prises à Sherbrooke jusqu’à $H = 18$ T pour $T > 50$ K ne sont pas tracées pour plus de clarté.

montre de plus que la mobilité des poches d’électrons est négligeable devant celle des poches de trous.

A partir des rampes en champ, nous pouvons déduire la dépendance en température de l’effet Seebeck. Cependant, on peut voir figure 9.12 que le champ magnétique ne fait pas que détruire la supraconductivité, S/T présente en effet une magnétorésistance négative assez prononcée (sauf pour $p = 0.23$ et 0.25). En suivant les différents isothermes pour $p = 0.20$, on voit par exemple qu’à $H = 20$ T, S/T croît continûment d’un isotherme à l’autre, tandis qu’à $H = 35$ T, un maximum est atteint à $T = 10$ K et S/T diminue en dessous de cette température (voir annexe C).

Pour extraire les valeurs pertinentes de S/T , nous devons donc extrapoler les données depuis les forts champs magnétiques vers $H = 0$. On peut voir qu’à $T \simeq 40$ K, loin de T_c , S/T décroît quasiment linéairement avec le champ magnétique. La même

remarque peut être faite à plus basse température et à fort champ magnétique, loin de H_{c2} . Nous utiliserons donc un fit linéaire sur les données à fort champ afin d'extraire la valeur à champ nul. De cette manière, l'erreur sur la détermination de S/T dans la limite $H \rightarrow 0$ sera au pire systématique.

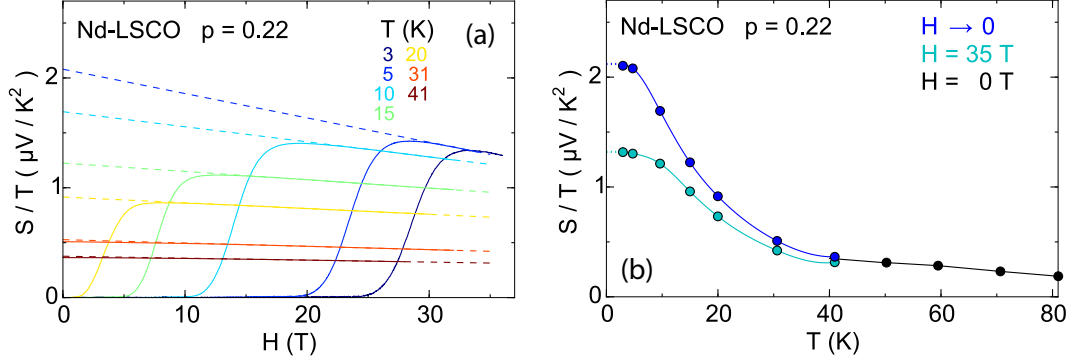


FIGURE 9.13 – **Panneau a** : exemple d'extrapolation de S/T à champ nul pour $p = 0.22$. Les lignes pointillées sont des fits linéaires sur les données à fort champ. **Panneau b** : dépendance en température de S/T pour $p = 0.22$, obtenue à partir de coupes à $H = 35$ T des dépendances en champ de S/T visibles figure 9.12 (en cyan), à partir des extrapolations visibles panneau a (en bleu), et mesurées à Sherbrooke à champ nul (en noir). Les données se reconnectent bien à $T = 40$ K.

Un exemple d'extrapolation est donné pour $p = 0.22$ figure 9.13, où on peut voir, panneau (b), que les valeurs prises à $H = 35$ T sous-estiment S/T . L'origine de cette magnétorésistance reste énigmatique, le fait que celle-ci soit relativement importante à $p = 0.24$ mais quasiment nulle pour $p = 0.23$ et 0.25 laisse suggérer quelle serait liée au taux de diffusion. Les dopages $p = 0.23$ et 0.25 présentent en effet des ρ_0 respectivement 2 et 4 fois plus élevés que $p = 0.24$ (voir tableau 9.1 et annexe B).

9.4.2 Dépendance en température

$S(T)/T$ dans la limite champ nul

A partir des rampes en champ magnétique montrées figure 9.12 et des extrapolations discutées dans la section précédente (voir exemple figure 9.13), nous pouvons déduire la dépendance en température de l'effet Seebeck dans la limite où $H \rightarrow 0$. Les données prises à Sherbrooke et à Nimègue se reconnectent sans nécessiter d'ajustement comme on peut le voir figure 9.13(b). La dépendance en température entre 0 et 80 K, dans la limite $H \rightarrow 0$ et pour les six échantillons est présentée figure 9.14(a). à titre de comparaison nous traçons également S/T à $H = 33$ T [figure 9.14(b)].

Les données semblent se répartir en deux groupes : pour $p = 0.25$ à 0.23 , S/T est à peu près plat et est inférieur à $0.5 \mu V/K^2$ tandis que pour $p = 0.22$ à 0.20 , une large remontée apparaît aux environs de T^* et S/T sature vers $2 \mu V/K^2$ à basse température. Ceci confirme donc ce que nous avons rapidement remarqué dans la section précédente, S/T à basse température augmente d'un facteur 5 de part et d'autre de p^* ce qui correspond au même facteur 5 trouvé dans n_H et n_ρ .

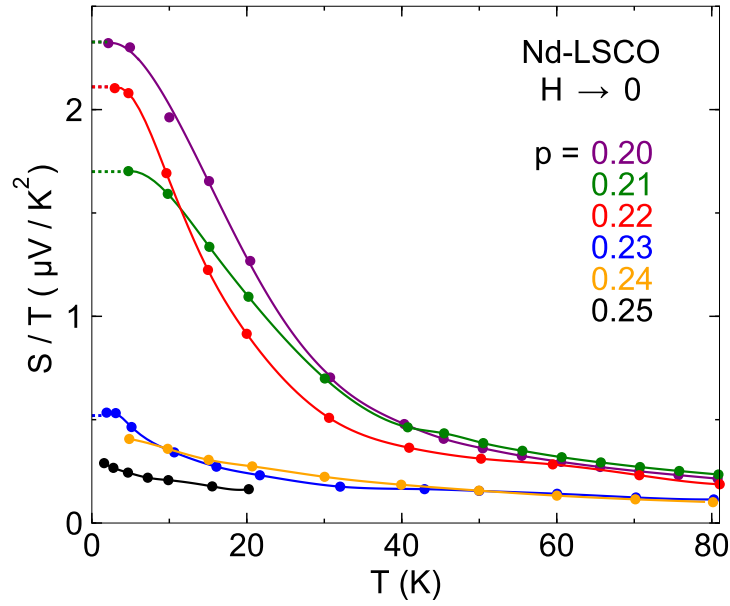


FIGURE 9.14 – Dépendance en température dans la limite champ nul de l'effet Seebeck tracé en S/T vs T pour nos six dopages tel qu'indiqué sur la figure. Les valeurs de S/T sont déduites des dépendances en champ magnétique présentées figure 9.12. Les dépendances à $H = 35$ T sont visibles dans l'annexe C.

Comparaison à la résistivité

Notons ensuite que le comportement de l'effet Seebeck dans Nd-LSCO est étrangement similaire à celui observé dans la résistivité : avec pour $p > p^*$ un signal monotone jusqu'à basse température et pour $p < p^*$, une remontée débutant à $T \simeq T^*$. De plus, la valeur de S/T à basse température pour $p = 0.21$ est plus basse que pour ses deux plus proches dopages $p = 0.20$ et 0.22 , ce qui fait écho au comportement de n_ρ , dont la valeur est plus élevée à $p = 0.21$.

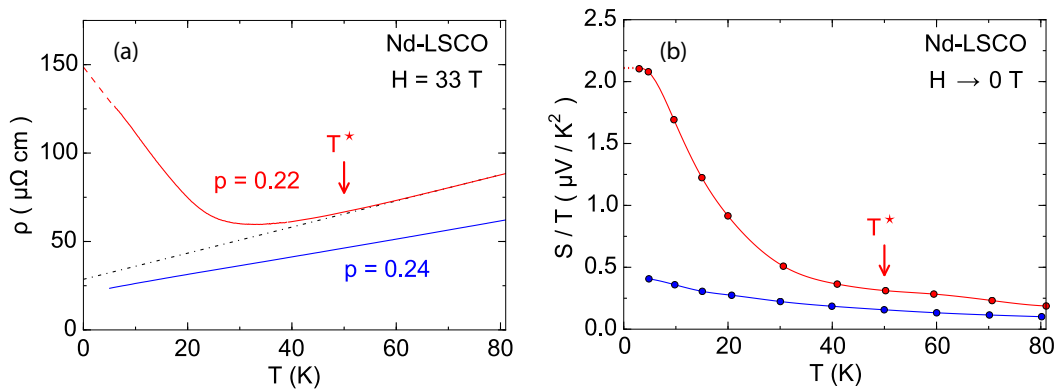


FIGURE 9.15 – Comparaison de la dépendance en température de la résistivité, panneau a, et de l'effet Seebeck, panneau b, pour deux dopages de part et d'autre de p^* : $p = 0.22$ (en rouge) et $p = 0.24$ (en bleu). Dans les deux cas le signal est monotone pour $p > p^*$ et il présente une large remontée pour $p < p^*$.

La comparaison est encore plus frappante en traçant ρ et S/T pour deux dopages de part et d'autre de p^* tel que présenté figure 9.15. La résistivité est parfaitement linéaire

pour $p = 0.24 > p^*$, elle est similaire pour $p = 0.22 < p^*$, quand la température est supérieure à T^* et présente ensuite une large remontée [figure 9.15(a)]. L'effet Seebeck, lui, est relativement plat pour $p = 0.24 > p^*$, il est similaire pour $p = 0.22 < p^*$ quand la température est supérieure à T^* et présente lui aussi une large remontée quand T devient inférieur à T^* [figure 9.15(a)]. Cette forte ressemblance entre les deux signaux avait déjà été mise en évidence par Daou *et al.* [218].

Criticalité quantique

Nous avons vu section 6.3.5 que, proche d'un point critique quantique, la chaleur spécifique et par conséquent l'effet Seebeck divergent en $S(T)/T \propto \log(T)$. Cette divergence est par exemple observée dans la chaleur spécifique du fermion lourd $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ [220] et a été mise en évidence dans l'effet Seebeck de Nd-LSCO par Daou *et al.* [218]. Cette divergence observée suggère que le point critique de la phase pseudogap p^* est finalement un point critique quantique. En traçant la dépendance en température sur une échelle logarithmique de notre échantillon $p = 0.24$ (donc proche de p^*) on observe effectivement que S/T croît linéairement avec $\log(T)$. Nos données obtenues pour Eu-LSCO au même dopage (voir annexe D) sont également tracées, on observe également une divergence en $\log(T)$, mais le signal commence à saturer à basse température, signe que nous sommes sûrement encore légèrement en dessous de p^* , on observe d'ailleurs une légère remontée dans la résistivité (voir annexe D).

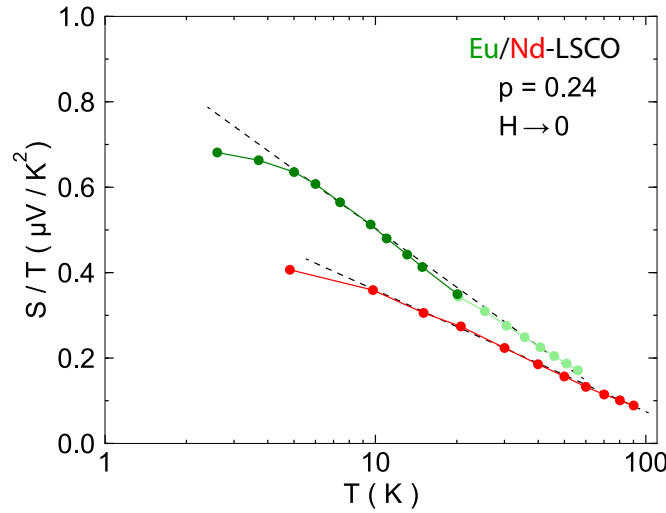


FIGURE 9.16 – Dépendance en température de l'effet Seebeck tracé en S/T vs $\log(T)$ pour Nd-LSCO (en rouge) et Eu-LSCO (en vert) à $p = 0.24 \sim p^*$. Les données ont été soustraites de leur magnétorésistance. Les disques verts pâle sont tirés de [255].

9.4.3 Dépendance en dopage

En relevant les valeurs de S/T à basse température figure 9.14 nous pouvons tracer sa dépendance en dopage dans la limite à champ nul. Celle-ci est présentée figure 9.17. A fort dopage, au dessus de p^* , S/T augmente lentement quand p diminue. Lorsque p passe de p^* à $p = 0.20$, S/T augmente d'un facteur 5, ce qui est en accord avec une chute de la densité de porteurs de $1 + p$ à p , comme nous l'avons déjà énoncé. En revenant sur la figure 9.11(a), nous voyons que lorsque le nombre de Hall diminue d'un facteur 5 entre $p = 0.24$ et $p = 0.20$, la chaleur spécifique baisse d'un facteur 1.7. En

suyant la règle de Behnia *et al.*, on s'attendrait donc plutôt à une augmentation de l'effet Seebeck d'un facteur 3.

S/T , bien que positif à tous les dopages, montre à $p = 0.21$ une diminution relativement prononcée qui pourrait être le signe de la présence de poches d'électrons dont la densité de porteurs associée deviendrait faible à ce dopage. $p = 0.21$ serait ainsi proche de p_0 , le dopage critique où les poches d'électrons disparaissent.

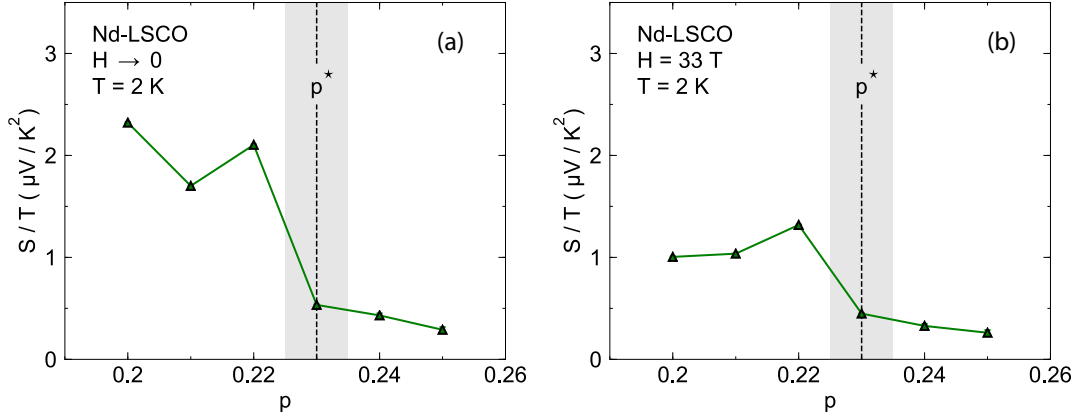


FIGURE 9.17 – **Panneau a** : dépendance en dopage de l'effet Seebeck à $T = 2$ K et dans la limite champ nul : on a soustrait la magnétorésistance. Le signal augmente fortement au passage de p^* , ce qui est cohérent avec une chute de la densité de porteurs. **Panneau b** : idem que le panneau **a** mais les valeurs sont cette fois prise à $H = 33$ T. Les valeurs de S/T sont réduites par le champ magnétique.

Pour résumer, nous tirons de l'effet Seebeck les mêmes conclusions que pour la résistivité et l'effet Hall : l'entrée dans la phase pseudogap est marquée par une chute de la densité de porteurs. Le fait qu'il soit positif à tous les dopages impose que la mobilité des poches d'électrons soit négligeable devant celle des poches de trous. Enfin l'amplitude de la variation observée est proche de celle de n_ρ ou n_H et semble ainsi ignorer la chute dans C/T .

9.5 Interprétation combinée des trois propriétés de transport

Résumons brièvement les trois dernières sections avant de confronter les différentes mesures. Nous avons mesuré trois propriétés de transport, $R_H(T)$, $\rho(T)$ et $S(T)/T$, pour cinq à six dopages répartis autour de p^* . Dans les trois cas, on observe un signal monotone pour $p > p^*$. Pour $p < p^*$, les trois signaux montrent une remontée graduelle débutant à $T \simeq T^*$. L'amplitude de cette remontée est dans les trois cas de l'ordre de $(1 + p)/p$ donc en accord avec le fait qu'une chute de la densité de porteurs a lieu à l'entrée dans la phase pseudogap.

A basse température, la dépendance en dopage de ces trois propriétés de transport montre également une variation importante quand p est diminué sous p^* . Celles-ci sont tracées figure 9.18, panneau (a), (c) et (d) à la même température $T = 2$ K. Pour la résistivité, nous choisissons de tracer $\sigma(0)/\sigma_0 = \rho_0/\rho(0)$ afin de ne faire aucune hypothèse sur la densité de porteurs au dessus de p^* . La variation de ces propriétés rend quantitativement compte, dans les trois cas, de la chute de la densité de porteurs de $1 + p$ au-dessus de p^* , à p en-dessous. Dans les trois types de mesure, tandis que la transition est graduelle en fonction de la température à un dopage fixé, elle est abrupte en fonction du dopage à température nulle. Ceci suppose donc que l'entrée dans la

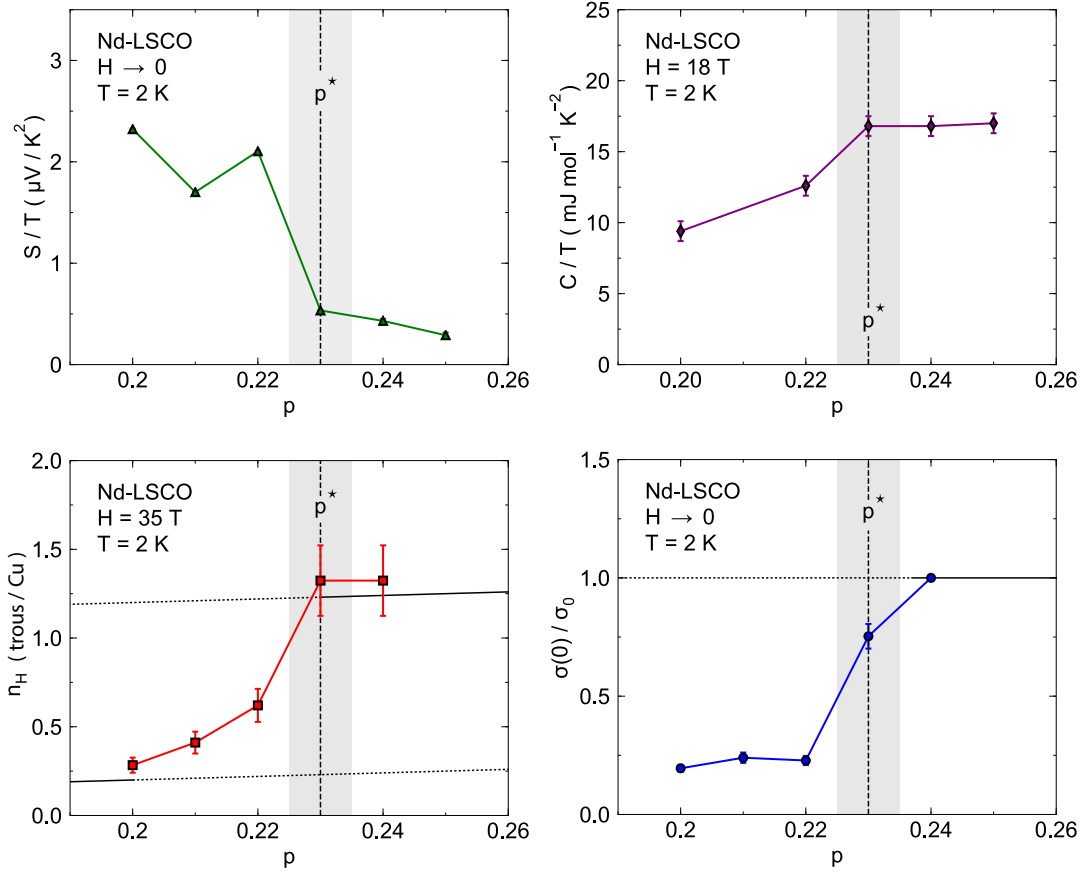


FIGURE 9.18 – Evolution en fonction du dopage des trois propriétés de transport mesurées lors de cette thèse : effet Seebeck (panneau **a**), effet Hall (panneau **c**) et résistivité (panneau **d**). La chaleur spécifique tirée de [247] est également tracée (panneau **b**). Les quatre quantités sont déterminées à la même température $T = 2$ K. Pour les données de résistivité et Seebeck la magnétorésistance a été soustraite. La ligne pointillée noire et la zone grise représentent respectivement le dopage critique p^* et ses barres d'erreurs. Dans les quatre cas, une large variation est observée à p^* : une augmentation dans l'effet Seebeck, un pic dans la chaleur spécifique et une diminution dans l'effet Hall et la conductivité.

phase pseudogap est un crossover en fonction de la température et une transition à température nulle en fonction du dopage. La comparaison de la largeur de la transition vue par effet Hall et par la résistivité suggère l'existence de poches d'électrons entre $p = 0.20$ et $p = 0.23$, et étant donné que l'effet Seebeck est positif dans cette même gamme de dopage, la mobilité associée à ces poches doit être négligeable devant celle des poches de trous.

Enfin on notera que la variation de l'effet Seebeck à p^* est de l'ordre de grandeur de la variation de n_H et n_ρ ce qui implique que la chute dans la chaleur spécifique ne se retrouve pas dans la dépendance en dopage de S/T .

Nous allons maintenant comparer quantitativement ces valeurs.

Le lien exact entre la chaleur spécifique, l'effet Seebeck et le nombre de porteurs

établi par Behnia *et al.* est donné par la formule suivante :

$$\frac{1}{N_a e} \frac{C/T}{S/T} = n \quad (9.5.1)$$

Où n est le nombre de porteurs par cellule unité, e la charge de l'électron et N_a le nombre d'Avogadro. Pour Nd-LSCO, $p = 0.33$, $C/T = 7$ mJ/mol/K² [247]. A ce dopage, on a dépassé la singularité de van Hove, le nombre de porteurs est donc donné par $n = 1 - p = 0.67$. En appliquant l'équation 9.5.1, on obtient $\frac{1}{N_a e} \frac{C/T}{n} \simeq 0.10$ μ V/K² en excellent accord avec la valeur mesurée : $S/T = 0.12$ μ V/K² [218]. Pour Nd-LSCO, $p = 0.25$, $C/T = 17$ mJ/mol/K² [247]. A $p = 0.25$, nous sommes près de la singularité de van Hove mais celle-ci est à priori dépassée [156] on a donc $n = 1 - p = 0.75$. On obtient ainsi $\frac{1}{N_a e} \frac{C/T}{n} \simeq 0.24$ μ V/K², là aussi en excellent accord avec la valeur que nous avons mesurée : $S/T = 0.29$ μ V/K². Cependant, sous p^* le lien entre ces deux quantités ne semble plus tenir, à $p = 0.20$ nous avons par exemple $C/T = 9.4$ mJ/mol/K² et $n = 0.20$ soit $\frac{1}{N_a e} \frac{C/T}{n} \simeq 0.49$ μ V/K², une valeur presque cinq fois plus faible que ce que nous mesurons : $S/T = 2.32$ μ V/K².

Pour essayer de comprendre d'où vient cette déviation, revenons à ce que nous avons remarqué dans la section précédente : la dépendance en température et en dopage de l'effet Seebeck et de la résistivité paraît similaire. En traçant en fonction du dopage le ratio $\rho(0)/\rho_0$ et l'effet Seebeck S/T à la même température et dans la limite $H \rightarrow 0$ (figure 9.19), nous remarquons que la similarité entre ces deux sondes est quantitative : non seulement l'ampleur de l'augmentation est la même dans les deux signaux lorsque p devient inférieure à p^* , mais la structure même de la transition est identique : la diminution observée dans l'effet Seebeck à $p = 0.21$ est également visible dans la résistivité.

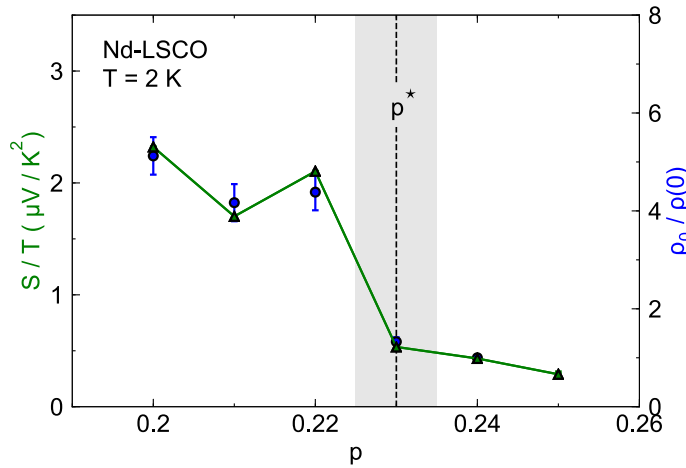


FIGURE 9.19 – Effet Seebeck (triangles verts), S/T et ratio des résistivités résiduelle $\rho_0/\rho(0)$ (ronds bleus) en fonction du dopage à $T = 2$ K. La magnétorésistance a été soustraite des données dans les deux cas. Les deux quantités montrent la même structure au passage de p^* symbolisé par la ligne pointillée.

Cette observation rejette donc l'hypothèse que nous avons formulée précédemment, à savoir que ce creux soit causé par la disparition progressive de la poche d'électrons : il n'y a en effet aucune raison pour que cela entraîne une diminution de la conductivité. L'accord quantitatif entre la variation de l'effet Seebeck et de la résistivité pose donc des contraintes importantes sur les processus de diffusion mis en jeu puisque cela

semble suggérer que, autour de p^* , les mesures de transport ne voient pas de variation de la masse effective.

Le seul moyen de réconcilier ces deux observations est de supposer que la divergence de la masse effective, observée par chaleur spécifique, provient des poches d'électrons. Cette hypothèse est de plus cohérente avec une mobilité plus faible aux régions anti-nodales. Ainsi, les mesures de transport seront insensibles à la variation de la masse effective observée à p^* ce qui explique l'incroyable accord entre les variations en p de l'effet Seebeck et de la résistivité.

Pour mieux comprendre ce scénario, regardons la figure 9.20. Les points violets représentent les régions de la zone de Brillouin où la masse effective serait la plus élevée. A partir de p^* , la majorité de la divergence de la masse effective, observée par chaleur spécifique, est portée par les poches d'électrons. L'effet Seebeck étant insensible à ces poches de par leur faible mobilité, cette sonde ne voit pas l'effet de l'augmentation moyenne de la masse effective, sa variation est donc seulement déterminée par les variations de la densité de porteurs des poches de trous et elle suit donc les variations de $\rho(0)/\rho_0$. Lorsque les poches d'électrons disparaissent, l'effet Seebeck devrait à nouveau suivre $C/T n$.

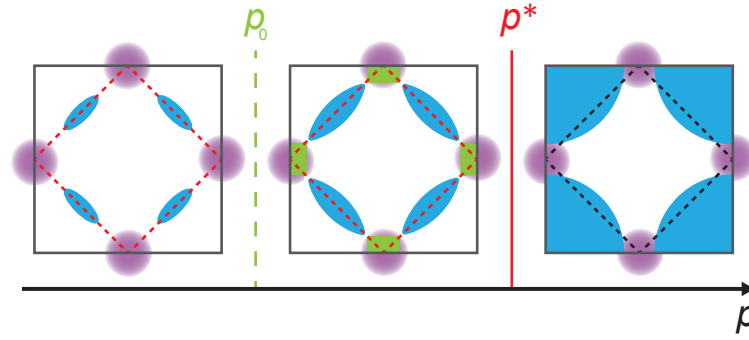


FIGURE 9.20 – Reconstruction de la surface de Fermi dans le scénario antiferromagnétique. Les points violets indiquent les régions de la zone de Brillouin où la masse effective est maximale. A p^* , des poches d'électrons apparaissent aux régions anti-nodales et la masse effective moyenne, vu par exemple par chaleur spécifique, diverge. Les poches d'électrons très peu mobiles participent peu dans l'effet Seebeck qui ne voit donc pas cette variation importante de la masse effective. La variation en dopage de S/T est donc uniquement gouvernée par $1/n$. A p_0 les poches d'électrons disparaissent, la masse effective moyenne devrait chuter brusquement et l'effet Seebeck devrait à nouveau suivre $C/T n$.

9.6 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre nous avons exposé trois mesures de transports, R_H , ρ et S/T , dans six échantillons de Nd-LSCO pour des dopages étroitement répartis autour de p^* .

Nous avons à chaque fois établi la dépendance en température de la phase normale et lorsque c'était nécessaire nous avons estimé et soustrait les effets magnétorésistifs. Les trois sondes utilisées montrent toutes un comportement similaire : pour des dopages au-dessus de p^* celles-ci varient de manière monotone avec la température tandis qu'une remontée est vue dans les trois sondes pour des dopages en-dessous de p^* . L'amplitude de cette remontée est d'un facteur environ 5, et elle débute à $T \sim T^*$. L'observation de cette remontée, en-dessous de T^* , pour les trois coefficients $\rho(T)$, $R_H(T)$ et $S(T)/T$ prouve définitivement que la densité de porteurs chute en dessous de T^* . La remontée dans la résistivité, auparavant attribuée à une transition métal-isolant [232–234], s'avère donc être une transition d'un métal de densité de porteurs $n = 1 + p$ à un métal possédant $n = p$ porteurs.

A partir des mesures de résistivité, nous avons pu voir que la mobilité n'évolue pas à l'entrée dans la phase pseudogap. Nous avons en effet vu que celle-ci était identique pour $p = 0.22 < p^*$ et $p = 0.24 > p^*$, et pour $p = 0.22$ celle-ci est identique au-dessus et en-dessous de T^* . Cette observation implique de fortes contraintes sur les processus de diffusion dans la phase pseudogap.

A partir des valeurs à basse température des trois sondes utilisées, nous en déduisons leur dépendance en dopage. Nous observons deux points importants dans la compréhension de la phase pseudogap : d'abord en comparant la chute de la densité de porteurs aux mesures de chaleur spécifique [247, 248], nous observons que la chute de la densité de porteurs est environ trois fois plus rapide que la chute de la densité d'états qui a été considérée comme la signature de la phase pseudogap depuis vingt ans. Ensuite, en comparant cette diminution de la densité de porteurs vu par effet Hall et résistivité nous concluons à l'éventuelle présence de poches d'électrons, en-dessous de p^* , dans les régions anti-nodales de la zone de Brillouin. Ces poches permettraient d'expliquer l'anomalie, encore non résolue, dans l'effet Hall de LSCO [254] et Bi2201 [256] vue par Balakirev *et al.*

Notons que, les trois coefficients, dans la limite $T \rightarrow 0$, varient rapidement en fonction du dopage en-dessous de p^* , tandis que la remontée observée en fonction de la température commence graduellement à T^* . L'entrée dans la phase pseudogap est donc une transition à température nulle, en fonction du dopage et un crossover à dopage fixe, en fonction de la température.

Enfin nous avons pu voir que l'effet Seebeck présenté un comportement relativement atypique. Nous observons en effet une étrange magnétorésistance négative dans l'effet Seebeck, présente pour $p = 0.20, 0.21, 0.22$ et 0.24 mais quasiment absente pour $p = 0.23$ et 0.25 . Il est possible que celle-ci puisse être expliquée à partir du niveau de désordre dans un échantillon. La dépendance en dopage de l'effet Seebeck est également particulièrement intrigante. D'abord S/T est positif sur toute la gamme de dopage étudiée, alors que la théorie prévoit un S/T négatif [236]. Les calculs théoriques présentés n'incluent pas les interactions, peut être que leur prise en compte permettrait de résoudre cette contradiction. Ensuite la chute de la masse effective en-dessous de p^* n'est pas vue par l'effet Seebeck, nous proposons qu'une anisotropie de la renormalisation

de la masse effective pourrait expliquer ce phénomène. Finalement la valeur de S/T à $p = 0.21$ est plus faible que pour ses deux dopages voisins, $p = 0.20$ et 0.22 . Cet effet est également visible dans le ratio des résistivités $\rho(0)/\rho_0$. La transition en-dessous de p^* paraît donc montrer une structure en fonction de p qui est peut-être le résultat de l'apparition et disparition de poches d'électrons anti-nodales.

Chapitre 10

Conclusion de la seconde partie

Dans le second volet de cette thèse, sur les cuprates dopés en trous nous avons réalisé trois différentes mesures de transport dans le cuprate Nd-LSCO que nous avons mises en perspective par rapport aux différents résultats déjà obtenus par effet Hall dans YBCO [104] et par résistivité dans LSCO [217].

La signature que nous avons suivie tout au long de cette seconde partie est la chute de la densité de porteurs de $1 + p$ à p due à la phase pseudogap, déjà mise en évidence dans YBCO et LSCO. Etudier cette même physique dans Nd-LSCO a un avantage certain, notamment celui d'une supraconductivité plus faible et donc d'un état normal plus facilement accessible. Nous confirmons alors dans notre cuprate les résultats déjà obtenus (ce qui est déjà intéressant en soit) et nous mettons en avant de nouvelles propriétés de la phase pseudogap. Nos différentes observations sont résumées ci-dessous :

- Le pseudogap entraîne une chute de la densité de porteurs de $1 + p$ à p .
- Cette chute de $1 + p$ à p est environ trois fois plus rapide que la chute observée dans la densité d'états par chaleur spécifique [247, 248]. Or la diminution de la DOS est considéré comme la signature du pseudogap depuis vingt ans.
- La chute de la densité de porteurs est un crossover à $T \neq 0$, et une transition à température nulle en fonction du dopage.
- La remontée dans la résistivité est une transition métal-métal et non métal-isolant comme précédemment supposé [232–234].
- T^* chute brusquement de 40 à 0 K à p^* .
- p^* est un point critique quantique.
- Il y a une claire séparation (d'au moins $p = 0.04$) entre le point critique $p_{CDW,2} <$ de l'ordre de charge et le point critique quantique p^* . La phase pseudogap n'est donc pas un précurseur à haute température de l'onde de densité de charge.
- La mobilité n'est pas affectée par la phase pseudogap.
- En dessous de p^* et jusqu'à $p = 0.20$, nos mesures sont cohérentes avec la présence de poches d'électrons anti-nodales, expliquant la dépendance étrange observée dans l'effet Hall de LSCO et Bi2201 [254].
- L'effet Seebeck est positif, ce qui est contraire aux prédictions théoriques : nous nous demandons si la prise en charge des interactions peut résoudre ce désaccord.
- L'effet Seebeck n'est pas sensible à la chute de m^* : nous suggérons qu'une anisotropie de la renormalisation de la masse pourrait expliquer cette observation.
- La transition à basse température, à p^* , présente une structure : S/T et $\rho(0)/\rho_0$

sont tous deux plus élevés à $p = 0.21$ qu'à $p = 0.22$ et 0.20 .

— La dépendance en champ de l'effet Seebeck est étrange.

Suite aux mesures d'effet Hall dans YBCO, de nombreuses théories ont vu le jour pour expliquer la chute de la densité de porteurs à p^* . Nos mesures dans Nd-LSCO offrent pour la première fois la possibilité de comparer directement différentes sondes pour les mêmes échantillons. Nous espérons ainsi que nos nombreuses observations permettront d'affiner les différents modèles et surtout d'en invalider. Ces résultats ont déjà donné lieu à quelques réflexions de la part des théoriciens, notamment S. Chatterjee [243], J. Storey [244] qui tentent d'expliquer la chute observée dans n_p et S. Verret [236] qui après des discussions fructueuses s'est penché sur l'effet Seebeck et la chaleur spécifique¹.

Finalement, pour conclure cette seconde partie, notons que la prise en compte des interactions via la physique de Mott-Hubbard impose que la densité de porteurs soit p à bas dopage et $1 + p$ à fort dopage lorsque la répulsion sur site U cesse de devenir pertinente, comme nous avons pu le voir chapitre 6. Le fait que ce passage de $1 + p$ à p porteurs apparaisse à l'entrée dans la phase pseudogap met en avant un lien important entre la phase isolante de Mott à demi-remplissage et la phase pseudogap. Naïvement, le mécanisme privilégié pour la reconstruction de la surface de Fermi à p^* semble donc être étroitement lié à l'antiferromagnétisme. De surcroît, la confirmation récente du rôle de l'antiferromagnétisme dans la phase pseudogap des dopés aux électrons me semble nous encourager à aller dans cette direction. Cette vision n'est bien sûr que mon point de vue, la nature suit parfois des chemins plus compliqués qu'on ne le pense au premier abord.

1. Il est finalement allé plus vite que nous dans la publication des résultats

Chapitre 11

Conclusion Générale

Etant donné que les deux parties de cette thèse sont relativement indépendantes et ont déjà été résumées et conclues, cette conclusion générale sera brève.

Lors de cette thèse nous nous sommes intéressés à deux systèmes dont les enjeux associés sont différents. Quelques similitudes, certes anecdotiques entre les deux sujets peuvent être cependant observées. Nous avons mesuré deux oxydes dont nous avons évalué pour l'un la densité superfluide et pour l'autre la densité de porteurs dans l'état normal. Dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{TiO}_3$ la densité superfluide s'effondre à cause du désordre, lorsqu'on augmente le dopage. Dans $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ la densité normale chute à cause d'une reconstruction de la surface de Fermi, lorsqu'on diminue le dopage.

Notons également que deux des propriétés que nous avons mesurées sont finalement reliées aux mêmes valeurs : le premier champ critique évalue le ratio de la densité superfluide sur la masse effective, $H_{c1} \propto n_s/m^*$, tandis que l'effet Seebeck évalue le ratio de la densité normale sur la masse effective, $S/T \propto m^*/n$.

Mises à part ces similitudes, cette thèse s'est avérée être en un grand voyage tant géographique (entre la France et le Québec) que dans la physique des sujets abordés : un facteur 30 entre les températures critiques de ces deux supraconducteurs, un facteur 10^5 dans les champs magnétiques utilisés, un système quasi-2D contre un système 3D, un métal proche d'une phase antiferromagnétique contre un système proche d'une instabilité ferroélectrique. Et les voyages forment la jeunesse.

Bibliographie

- [1] J. File and R. G. Mills, “Observation of Persistent Current in a Superconducting Solenoid,” [Phys. Rev. Lett.](#) **10**, 93 (1963).
- [2] C. A. Reynolds, B. Serin, and L. B. Nesbitt, “The Isotope Effect in Superconductivity. I. Mercury,” [Phys. Rev.](#) **84**, 691 (1951).
- [3] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, “A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface,” [Nature](#) **427**, 423 (2004).
- [4] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, and J. Mannhart, “Tunable Quasi-Two-Dimensional Electron Gases in Oxide Heterostructures,” [Science](#) **313**, 1942 (2006).
- [5] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone, and J. Mannhart, “Superconducting Interfaces Between Insulating Oxides,” [Science](#) **317**, 1196 (2007).
- [6] A. Brinkman, M. Huijben, M. van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Hilgenkamp, “Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides,” [Nature Materials](#) **6**, 493 (2007).
- [7] L. Li, C. Richter, J. Mannhart, and R. C. Ashoori, “Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces,” [Nature Physics](#) **7**, 762 (2011).
- [8] B. Burganov, C. Adamo, A. Mulder, M. Uchida, P. D. C. King, J. W. Harter, D. E. Shai, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie, R. Uecker, M. Bruetzam, M. R. Beasley, C. J. Fennie, D. G. Schlom, and K. M. Shen, “Strain Control of Fermiology and Many-Body Interactions in Two-Dimensional Ruthenates,” [Phys. Rev. Lett.](#) **116**, 197003 (2016).
- [9] P. Chaudhari, R. H. Koch, R. B. Laibowitz, T. R. McGuire, and R. J. Gambino, “Critical-current measurements in epitaxial films of YBa₂Cu₃O_{7-x} compound,” [Phys. Rev. Lett.](#) **58**, 2684 (1987).
- [10] R. W. Simon, C. E. Platt, A. E. Lee, G. S. Lee, K. P. Daly, M. S. Wire, J. A. Luine, and M. Urbanik, “Low-loss substrate for epitaxial growth of high-temperature superconductor thin films,” [Applied Physics Letters](#) **53**, 2677 (1988).
- [11] W. Qing-Yan, L. Zhi, Z. Wen-Hao, Z. Zuo-Cheng, Z. Jin-Song, L. Wei, D. Hao, O. Yun-Bo, D. Peng, C. Kai, W. Jing, S. Can-Li, H. Ke, J. Jin-Feng, J. Shuai-Hua, W. Ya-Yu, W. Li-Li, C. Xi, M. Xu-Cun, and X. Qi-Kun, “Interface-Induced

- High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO₃,” [Chinese Physics Letters](#) **29**, 037402 (2012).
- [12] G. J. Holton, *The scientific imagination : with a new introduction* (Harvard University Press, 1998).
- [13] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Perovskite-type oxides : The new approach to *high* – T_c superconductivity,” [Nobel Lecture](#) (1987).
- [14] J. F. Schooley, W. R. Hosler, and M. L. Cohen, “Superconductivity in Semiconducting SrTiO₃,” [Phys. Rev. Lett.](#) **12**, 474 (1964).
- [15] G. Binnig, A. Baratoff, H. E. Hoenig, and J. G. Bednorz, “Two-Band Superconductivity in Nb-Doped SrTiO₃,” [Phys. Rev. Lett.](#) **45**, 1352 (1980).
- [16] J. F. Schooley, W. R. Hosler, E. Ambler, J. H. Becker, M. L. Cohen, and C. S. Koonce, “Dependence of the Superconducting Transition Temperature on Carrier Concentration in Semiconducting SrTiO₃,” [Phys. Rev. Lett.](#) **14**, 305 (1965).
- [17] F. W. Lytle, “X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate,” [Journal of Applied Physics](#) **35**, 2212 (1964).
- [18] H. Unoki and T. Sakudo, “Electron Spin Resonance of Fe³⁺ in SrTiO₃ with Special Reference to the 110K Phase Transition,” [Journal of the Physical Society of Japan](#) **23**, 546 (1967).
- [19] P. A. Fleury, J. F. Scott, and J. M. Worlock, “Soft Phonon Modes and the 110K Phase Transition in SrTiO₃,” [Phys. Rev. Lett.](#) **21**, 16 (1968).
- [20] K. A. Müller, W. Berlinger, and F. Waldner, “Characteristic Structural Phase Transition in Perovskite-Type Compounds,” [Phys. Rev. Lett.](#) **21**, 814 (1968).
- [21] C. W. Rischau, X. Lin, C. P. Grams, D. Finck, S. Harms, J. Engelmayer, T. Lorenz, Y. Gallais, B. Fauqué, J. Hemberger, and K. Behnia, “A ferroelectric quantum phase transition inside the superconducting dome of Sr_{1-x}Ca_xTiO_{3-δ},” [Nature Physics](#) **13**, 643 (2017).
- [22] B. S. de Lima, M. S. da Luz, F. S. Oliveira, L. M. S. Alves, C. A. M. dos Santos, F. Jomard, Y. Sidis, P. Bourges, S. Harms, C. P. Grams, J. Hemberger, X. Lin, B. Fauqué, and K. Behnia, “Interplay between antiferrodistortive, ferroelectric, and superconducting instabilities in Sr_{1-x}Ca_xTiO_{3-δ},” [Phys. Rev. B](#) **91**, 045108 (2015).
- [23] M. Cardona, “Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃,” [Phys. Rev.](#) **140**, A651 (1965).
- [24] N. Shanthi and D. D. Sarma, “Electronic structure of electron doped SrTiO₃ : SrTiO_{3-δ} and Sr_{1-x}La_xTiO₃,” [Phys. Rev. B](#) **57**, 2153 (1998).
- [25] D. van der Marel, J. L. M. van Mechelen, and I. I. Mazin, “Common Fermi-liquid origin of T^2 resistivity and superconductivity in *n*-type SrTiO₃,” [Phys. Rev. B](#) **84**, 205111 (2011).
- [26] A. Spinelli, M. A. Torija, C. Liu, C. Jan, and C. Leighton, “Electronic transport in doped SrTiO₃ : Conduction mechanisms and potential applications,” [Phys. Rev. B](#) **81**, 155110 (2010).

- [27] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “ $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$: : An XY Quantum Ferroelectric with Transition to Randomness,” *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2289 (1984).
- [28] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y.-J. Shan, and T. Nakamura, “Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite,” *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3540 (1999).
- [29] J. Son, P. Moetakef, B. Jalan, O. Bierwagen, N. J. Wright, R. Engel-Herbert, and S. Stemmer, “Epitaxial SrTiO_3 films with electron mobilities exceeding $30000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,” *Nature Materials* **9**, 482 (2010).
- [30] L. F. Mattheiss, “Energy Bands for KNiF_3 , SrTiO_3 , KMoO_3 , and KTaO_3 ,” *Phys. Rev. B* **6**, 4718 (1972).
- [31] B. Gregory, J. Arthur, and G. Seidel, “Measurements of the Fermi surface of $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$,” *Phys. Rev. B* **19**, 1039 (1979).
- [32] X. Lin, B. Fauqué, and K. Behnia, “Scalable T^2 resistivity in a small single-component Fermi surface,” *Science* **349**, 945 (2015).
- [33] X. Lin, G. Bridoux, A. Gourgout, G. Seyfarth, S. Krämer, M. Nardone, B. Fauqué, and K. Behnia, “Critical Doping for the Onset of a Two-Band Superconducting Ground State in $\text{SrTiO}_{3-\delta}$,” *Phys. Rev. Lett.* **112**, 207002 (2014).
- [34] H. Uwe, R. Yoshizaki, T. Sakudo, A. Izumi, and T. Uzumaki, “Conduction Band Structure of SrTiO_3 ,” *Japanese Journal of Applied Physics* **24**, 335 (1985).
- [35] X. Lin, Z. Zhu, B. Fauqué, and K. Behnia, “Fermi Surface of the Most Dilute Superconductor,” *Phys. Rev. X* **3**, 021002 (2013).
- [36] S. J. Allen, B. Jalan, S. Lee, D. G. Ouellette, G. Khalsa, J. Jaroszynski, S. Stemmer, and A. H. MacDonald, “Conduction-band edge and Shubnikov–de Haas effect in low-electron-density SrTiO_3 ,” *Phys. Rev. B* **88**, 045114 (2013).
- [37] Q. Tao, B. Loret, B. Xu, X. Yang, C. W. Rischau, X. Lin, B. Fauqué, M. J. Verstraete, and K. Behnia, “Nonmonotonic anisotropy in charge conduction induced by antiferrodistortive transition in metallic SrTiO_3 ,” *Phys. Rev. B* **94**, 035111 (2016).
- [38] Y. J. Chang, A. Bostwick, Y. S. Kim, K. Horn, and E. Rotenberg, “Structure and correlation effects in semiconducting SrTiO_3 ,” *Phys. Rev. B* **81**, 235109 (2010).
- [39] X. Lin, A. Gourgout, G. Bridoux, F. m. c. Jomard, A. Pourret, B. Fauqué, D. Aoki, and K. Behnia, “Multiple nodeless superconducting gaps in optimally doped $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$,” *Phys. Rev. B* **90**, 140508 (2014).
- [40] K. A. Müller and H. Burkard, “ SrTiO_3 : An intrinsic quantum paraelectric below 4 K,” *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [41] N. F. Mott, *Metal-insulator transitions*, 2nd ed. (Taylor & Francis, London, 1990).
- [42] P. P. Edwards and M. J. Sienko, “Universality aspects of the metal-nonmetal transition in condensed media,” *Phys. Rev. B* **17**, 2575 (1978).

- [43] K. Behnia, “On mobility of electrons in a shallow Fermi sea over a rough seafloor,” *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 375501 (2015).
- [44] T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, and Y. Tokura, “Large thermoelectric response of metallic perovskites : $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.1$),” *Phys. Rev. B* **63**, 113104 (2001).
- [45] X. Lin, C. W. Rischau, L. Buchauer, A. Jaoui, B. Fauqué, and K. Behnia, “Metallicity without quasi-particles in room-temperature strontium titanate,” *npj Quantum Materials* **2**, 41 (2017).
- [46] “Non-crystalline, Amorphous and Liquid Electronic Semiconductors, author=Ioffe, AF and Regel, AR, journal=Prog. Semicond, volume=4, pages=237–291, year=1960, url=https://elibrary.ru/item.asp?id=21765390,” .
- [47] N. F. Mott, “Conduction in non-crystalline systems IX. the minimum metallic conductivity,” *Philosophical Magazine* **26**, 1015 (1972).
- [48] N. Hussey, K. Takenaka, and H. Takagi, “Universality of the Mott-Ioffe-Regel limit in metals,” *Philosophical Magazine* **84**, 2847 (2004).
- [49] K. A. Müller, “Electron Paramagnetic Resonance of Manganese IV in SrTiO_3 ,” *Phys. Rev. Lett.* **2**, 341 (1959).
- [50] E. F. Steigmeier, “Field Effect on the Cochran Modes in SrTiO_3 and KTaO_3 ,” *Phys. Rev.* **168**, 523 (1968).
- [51] G. Shirane and Y. Yamada, “Lattice-Dynamical Study of the 110 K Phase Transition in SrTiO_3 ,” *Phys. Rev.* **177**, 858 (1969).
- [52] R. Cowley, W. Buyers, and G. Dolling, “Relationship of normal modes of vibration of strontium titanate and its antiferroelectric phase transition at 110 K,” *Solid State Communications* **7**, 181 (1969).
- [53] D. Bäuerle and W. Rehwald, “Structural phase transitions in semiconducting SrTiO_3 ,” *Solid State Communications* **27**, 1343 (1978).
- [54] S. Tsunekawa, H. F. J. Watanabe, and H. Takei, “Linear thermal expansion of SrTiO_3 ,” *physica status solidi (a)* **83**, 467 (1984).
- [55] E. K. H. Salje, M. C. Gallardo, J. Jiménez, F. J. Romero, and J. del Cerro, “The cubic-tetragonal phase transition in strontium titanate : excess specific heat measurements and evidence for a near-tricritical, mean field type transition mechanism,” *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 5535 (1998).
- [56] J. F. Scott, E. K. H. Salje, and M. A. Carpenter, “Domain Wall Damping and Elastic Softening in SrTiO_3 : Evidence for Polar Twin Walls,” *Phys. Rev. Lett.* **109**, 187601 (2012).
- [57] E. K. H. Salje, O. Aktas, M. A. Carpenter, V. V. Laguta, and J. F. Scott, “Domains within Domains and Walls within Walls : Evidence for Polar Domains in Cryogenic SrTiO_3 ,” *Phys. Rev. Lett.* **111**, 247603 (2013).
- [58] R. Viana, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, R. Böhmer, and A. Loidl, “Dielectric spectroscopy in SrTiO_3 ,” *Phys. Rev. B* **50**, 601 (1994).

- [59] B. Kalisky, E. M. Spanton, H. Noad, J. R. Kirtley, K. C. Nowack, C. Bell, H. K. Sato, M. Hosoda, Y. Xie, Y. Hikita, C. Woltmann, G. Pfanzelt, R. Jany, C. Richter, H. Y. Hwang, J. Mannhart, and K. A. Moler, “Locally enhanced conductivity due to the tetragonal domain structure in LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerfaces,” *Nature Materials* **12**, 1091 (2013).
- [60] M. Honig, J. A. Sulpizio, J. Drori, A. Joshua, E. Zeldov, and S. Ilani, “Local electrostatic imaging of striped domain order in LaAlO₃/SrTiO₃,” *Nature Materials* **12**, 1112 (2013).
- [61] J. Appel, “Soft-Mode Superconductivity in SrTiO_{3-x},” *Phys. Rev.* **180**, 508 (1969).
- [62] J. B. Hastings, S. M. Shapiro, and B. C. Frazer, “Central-Peak Enhancement in Hydrogen-Reduced SrTiO₃,” *Phys. Rev. Lett.* **40**, 237 (1978).
- [63] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, and D. G. Schlom, “Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃,” *Nature* **430**, 758 (2004).
- [64] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Viana, R. Böhmer, and A. Loidl, “Electric-field-dependent dielectric constant and nonlinear susceptibility in SrTiO₃,” *Phys. Rev. B* **52**, 13159 (1995).
- [65] M. J. Lancaster, J. Powell, and A. Porch, “Thin-film ferroelectric microwave devices,” *Superconductor Science and Technology* **11**, 1323 (1998).
- [66] A. von Hippel, “Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate,” *Rev. Mod. Phys.* **22**, 221 (1950).
- [67] C. Ang, A. S. Bhalla, and L. E. Cross, “Dielectric behavior of paraelectric KTaO₃, CaTiO₃, and (Ln_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ under a dc electric field,” *Phys. Rev. B* **64**, 184104 (2001).
- [68] W. Kleemann, F. J. Schäfer, K. A. Müller, and J. G. Bednorz, “Domain state properties of the random-field xy-model system Sr_{1-x}Ca_xTiO₃,” *Ferroelectrics* **80**, 297 (1988).
- [69] U. Bianchi, W. Kleemann, and J. G. Bednorz, “Raman scattering of ferroelectric Sr_{1-x}Ca_xTiO₃, x=0.007,” *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, 1229 (1994).
- [70] W. Kleemann, A. Albertini, M. Kuss, and R. Lindner, “Optical detection of symmetry breaking on a nanoscale in SrTiO₃:Ca,” *Ferroelectrics* **203**, 57 (1997).
- [71] W. Kleemann, J. Dec, Y. Wang, P. Lehnen, and S. Prosandeev, “Phase transitions and relaxor properties of doped quantum paraelectrics,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 167 (2000).
- [72] Y. G. Wang, W. Kleemann, W. L. Zhong, and L. Zhang, “Impurity-induced phase transition in quantum paraelectrics,” *Phys. Rev. B* **57**, 13343 (1998).
- [73] C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, and E. R. Pfeiffer, “Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting SrTiO₃,” *Phys. Rev.* **163**, 380 (1967).

- [74] X. Lin *et al.*, unpublished .
- [75] Y. Takada, “Theory of Superconductivity in Polar Semiconductors and Its Application to n-Type Semiconducting SrTiO₃,” [Journal of the Physical Society of Japan](#) **49**, 1267 (1980).
- [76] J. Ruhman and P. A. Lee, “Superconductivity at very low density : The case of strontium titanate,” [Phys. Rev. B](#) **94**, 224515 (2016).
- [77] C. Richter, H. Boschker, W. Dietsche, E. Fillis-Tsirakis, R. Jany, F. Loder, L. F. Kourkoutis, D. A. Muller, J. R. Kirtley, C. W. Schneider, and J. Mannhart, “Interface superconductor with gap behaviour like a high-temperature superconductor,” [Nature](#) **502**, 528 (2013).
- [78] M. Thiemann, M. H. Beutel, M. Dressel, N. R. Lee-Hone, D. M. Broun, E. Fillis-Tsirakis, H. Boschker, J. Mannhart, and M. Scheffler, “Single gap superconductivity in doped SrTiO₃,” [arXiv preprint arXiv:1703.04716](#) (2017).
- [79] D. Eagles, “Published tunneling results of Binnig et al interpreted as related to surface superconductivity in SrTiO₃,” [Journal of Superconductivity and Novel Magnetism](#) , 1 (2017).
- [80] X. Lin, C. W. Rischau, C. J. van der Beek, B. Fauqué, and K. Behnia, “s-wave superconductivity in optimally doped SrTi_{1-x}Nb_xO₃ unveiled by electron irradiation,” [Phys. Rev. B](#) **92**, 174504 (2015).
- [81] A. Buckley, J. P. Rivera, and E. K. H. Salje, “Twin structures in tetragonal SrTiO₃ : The ferroelastic phase transition and the formation of needle domains,” [Journal of Applied Physics](#) **86**, 1653 (1999).
- [82] U. Aschauer and N. A. Spaldin, “Competition and cooperation between antiferrodistortive and ferroelectric instabilities in the model perovskite SrTiO₃,” [Journal of Physics: Condensed Matter](#) **26**, 122203 (2014).
- [83] Y. Shi, Y. Guo, X. Wang, A. J. Princep, D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Michiue, A. Sato, K. Tsuda, S. Yu, M. Arai, Y. Shirako, M. Akaogi, N. Wang, K. Yamamura, and A. T. Boothroyd, “A ferroelectric-like structural transition in a metal,” [Nature Materials](#) **12**, 1024 (2013).
- [84] N. A. Benedek and T. Birol, “‘Ferroelectric’ metals reexamined : fundamental mechanisms and design considerations for new materials,” [Journal of Materials Chemistry C](#) **4**, 4000 (2016).
- [85] T. Kolodiazny, M. Tachibana, H. Kawaji, J. Hwang, and E. Takayama-Muromachi, “Persistence of Ferroelectricity in BaTiO₃ through the Insulator-Metal Transition,” [Phys. Rev. Lett.](#) **104**, 147602 (2010).
- [86] A. Stucky, G. W. Scheerer, Z. Ren, D. Jaccard, J.-M. Poumirol, C. Barreteau, E. Giannini, and D. v. d. Marel, “Isotope effect in superconducting n-doped SrTiO₃,” [Scientific Reports](#) **6**, srep37582 (2016).
- [87] L. P. Gor’kov, “Phonon mechanism in the most dilute superconductor n-type SrTiO₃,” [Proceedings of the National Academy of Sciences](#) **113**, 4646 (2016).

- [88] J. M. Edge, Y. Kedem, U. Aschauer, N. A. Spaldin, and A. V. Balatsky, “Quantum Critical Origin of the Superconducting Dome in SrTiO_3 ,” *Phys. Rev. Lett.* **115**, 247002 (2015).
- [89] S. E. Rowley, L. J. Spalek, R. P. Smith, M. P. M. Dean, M. Itoh, J. F. Scott, G. G. Lonzarich, and S. S. Saxena, “Ferroelectric quantum criticality,” *Nature Physics* **10**, 367 (2014).
- [90] D. P. Karim, J. B. Ketterson, and G. W. Crabtree, “A de Haas-van Alphen study of niobium : Fermi surface, cyclotron effective masses, and magnetic breakdown effects,” *Journal of Low Temperature Physics* **30**, 389 (1978).
- [91] C. Varmazis and M. Strongin, “Inductive transition of niobium and tantalum in the 10-MHz range. I. Zero-field superconducting penetration depth,” *Phys. Rev. B* **10**, 1885 (1974).
- [92] I. Božović, X. He, J. Wu, and A. T. Bollinger, “Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density,” *Nature* **536**, 309 (2016).
- [93] N. Momono, M. Ido, T. Nakano, M. Oda, Y. Okajima, and K. Yamaya, “Low-temperature electronic specific heat of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$. Evidence for a d-wave superconductor,” *Physica C: Superconductivity* **233**, 395 (1994).
- [94] Y. Ando, Y. Kurita, S. Komiya, S. Ono, and K. Segawa, “Evolution of the Hall Coefficient and the Peculiar Electronic Structure of the Cuprate Superconductors,” *Phys. Rev. Lett.* **92**, 197001 (2004).
- [95] J. I. G. Gilchrist and J.-C. Vallier, “Hall Effect in Superconducting Niobium and Alloys,” *Phys. Rev. B* **3**, 3878 (1971).
- [96] B. B. Jin, T. Dahm, C. Iniotakis, A. I. Gubin, E.-M. Choi, H. J. Kim, S.-I. Lee, W. N. Kang, S. F. Wang, Y. L. Zhou, A. V. Pogrebnyakov, J. M. Redwing, X. X. Xi, and N. Klein, “Dependence of penetration depth, microwave surface resistance and energy gap of MgB_2 thin films on their normal-state resistivity,” *Superconductor Science and Technology* **18**, L1 (2005).
- [97] E. A. Yelland, J. R. Cooper, A. Carrington, N. E. Hussey, P. J. Meeson, S. Lee, A. Yamamoto, and S. Tajima, “de Haas-van Alphen Effect in Single Crystal MgB_2 ,” *Phys. Rev. Lett.* **88**, 217002 (2002).
- [98] Y. Eltsev, K. Nakao, S. Lee, T. Masui, N. Chikumoto, S. Tajima, N. Koshizuka, and M. Murakami, “Anisotropic resistivity and Hall effect in MgB_2 single crystals,” *Phys. Rev. B* **66**, 180504 (2002).
- [99] J. E. Sonier, R. F. Kiefl, J. H. Brewer, J. Chakhalian, S. R. Dunsiger, W. A. MacFarlane, R. I. Miller, A. Wong, G. M. Luke, and J. W. Brill, “Muon-Spin Rotation Measurements of the Magnetic Field Dependence of the Vortex-Core Radius and Magnetic Penetration Depth in NbSe_2 ,” *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1742 (1997).
- [100] E. Steep, S. Rettenberger, F. Meyer, A. Jansen, W. Joss, W. Biberacher, E. Bucher, and C. Oglesby, “dHvA studies of NbSe_2 using the torque method,” *Physica B: Condensed Matter* **204**, 162 (1995).

- [101] D. J. Huntley and R. F. Frindt, “Transport Properties of NbSe₂,” [Canadian Journal of Physics](#) **52**, 861 (1974).
- [102] T. Pereg-Barnea, P. J. Turner, R. Harris, G. K. Mullins, J. S. Bobowski, M. Raudsepp, R. Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, “Absolute values of the London penetration depth in YBa₂Cu₃O_{6+y} measured by zero field ESR spectroscopy on Gd doped single crystals,” [Phys. Rev. B](#) **69**, 184513 (2004).
- [103] 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-T_c superconductor,” [Science](#) **348**, 317 (2015).
- [104] S. Badoux, W. Tabis, F. Laliberté, G. Grissonnache, 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](#) **531**, 210 (2016).
- [105] D. M. Broun, W. A. Huttema, P. J. Turner, S. Özcan, B. Morgan, R. Liang, W. N. Hardy, and D. A. Bonn, “Superfluid Density in a Highly Underdoped YBa₂Cu₃O_{6+y} Superconductor,” [Phys. Rev. Lett.](#) **99**, 237003 (2007).
- [106] S. C. Riggs, O. Vafek, J. Kemper, J. Betts, A. Migliori, F. Balakirev, W. Hardy, R. Liang, D. Bonn, and G. Boebinger, “Heat capacity through the magnetic-field-induced resistive transition in an underdoped high-temperature superconductor,” [Nature Physics](#) **7**, 332 (2011).
- [107] K. Segawa and Y. Ando, “Intrinsic Hall response of the CuO₂ planes in a chain-plane composite system of YBa₂Cu₃O_y,” [Phys. Rev. B](#) **69**, 104521 (2004).
- [108] L. H. Palmer and M. Tinkham, “Far-Infrared Absorption in Thin Superconducting Lead Films,” [Phys. Rev.](#) **165**, 588 (1968).
- [109] M. Tinkham and R. A. Ferrell, “Determination of the Superconducting Skin Depth from the Energy Gap and Sum Rule,” [Phys. Rev. Lett.](#) **2**, 331 (1959).
- [110] R. A. Ferrell and R. E. Glover, “Conductivity of Superconducting Films : A Sum Rule,” [Phys. Rev.](#) **109**, 1398 (1958).
- [111] C. C. Homes, S. V. Dordevic, T. Valla, and M. Strongin, “Scaling of the superfluid density in high-temperature superconductors,” [Phys. Rev. B](#) **72**, 134517 (2005).
- [112] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity* (Courier Corporation, 1996).
- [113] A. Abrikosov, “Influence of the gap anisotropy on superconducting properties,” [Physica C: Superconductivity](#) **214**, 107 (1993).
- [114] R. J. Radtke, K. Levin, H.-B. Schüttler, and M. R. Norman, “Predictions for impurity-induced T_c suppression in the high-temperature superconductors,” [Phys. Rev. B](#) **48**, 653 (1993).
- [115] Y. Sun and K. Maki, “Transport Properties of D -Wave Superconductors with Impurities,” [EPL \(Europhysics Letters\)](#) **32**, 355 (1995).

- [116] Y. Sun and K. Maki, “Impurity effects in d-wave superconductors,” [Phys. Rev. B **51**, 6059 \(1995\)](#).
- [117] S. K. Tolpygo, J.-Y. Lin, M. Gurvitch, S. Y. Hou, and J. M. Phillips, “Universal T_c suppression by in-plane defects in high-temperature superconductors : Implications for pairing symmetry,” [Phys. Rev. B **53**, 12454 \(1996\)](#).
- [118] F. London and H. London, “The Electromagnetic Equations of the Supraconductor,” [Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **149**, 71 \(1935\)](#).
- [119] F. London, *Superfluids : Vol. I.* (Wiley, 1950).
- [120] J. R. Clem and M. W. Coffey, “Vortex dynamics in a type-II superconducting film and complex linear-response functions,” [Phys. Rev. B **46**, 14662 \(1992\)](#).
- [121] A. L. Schawlow and G. E. Devlin, “Effect of the Energy Gap on the Penetration Depth of Superconductors,” [Phys. Rev. **113**, 120 \(1959\)](#).
- [122] P. Pincus, A. Gossard, V. Jaccarino, and J. Wernick, “NMR measurements of the flux distribution in type II superconductors,” [Physics Letters **13**, 21 \(1964\)](#).
- [123] Y. J. Uemura, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, J. H. Brewer, J. F. Carolan, W. N. Hardy, R. Kadono, J. R. Kempton, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, P. Mulhern, T. M. Riseman, D. L. Williams, B. X. Yang, S. Uchida, H. Takagi, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, C. L. Chien, M. Z. Cieplak, G. Xiao, V. Y. Lee, B. W. Statt, C. E. Stronach, W. J. Kossler, and X. H. Yu, “Universal Correlations between T_c and $\frac{n_s}{m^*}$ (Carrier Density over Effective Mass) in High- T_c Cuprate Superconductors,” [Phys. Rev. Lett. **62**, 2317 \(1989\)](#).
- [124] A. A. Abrikosov, “Magnetic properties of superconductors of the second group,” [Sov. Phys.-JETP \(Engl. Transl.\);\(United States\) **5** \(1957\)](#).
- [125] C.-R. Hu, “Numerical Constants for Isolated Vortices in Superconductors,” [Phys. Rev. B **6**, 1756 \(1972\)](#).
- [126] J. Harden and V. Arp, “The lower critical field in the Ginzburg-Landau theory of superconductivity,” [Cryogenics **3**, 105 \(1963\)](#).
- [127] R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and D. Broun, “Lower Critical Field and Superfluid Density of Highly Underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ Single Crystals,” [Phys. Rev. Lett. **94**, 117001 \(2005\)](#).
- [128] R. Okazaki, M. Shimozawa, H. Shishido, M. Konczykowski, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, Y. Yanase, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, “Anomalous Temperature Dependence of Lower Critical Field in Ultraclean URu2Si2,” [Journal of the Physical Society of Japan **79**, 084705 \(2010\)](#).
- [129] C. Putzke, P. Walmsley, J. D. Fletcher, L. Malone, D. Vignolles, C. Proust, S. Badoux, P. See, H. E. Beere, D. A. Ritchie, S. Kasahara, Y. Mizukami, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and A. Carrington, “Anomalous critical fields in quantum critical superconductors,” [Nature Communications **5** \(2014\), 10.1038/ncomms6679](#).
- [130] V. Karasik and I. Y. Shebalin, “Superconducting properties of pure niobium,” [SOV PHYS JETP **30**, 1068 \(1970\)](#).

- [131] O. Klein, E. J. Nicol, K. Holczer, and G. Grüner, “Conductivity coherence factors in the conventional superconductors Nb and Pb,” *Phys. Rev. B* **50**, 6307 (1994).
- [132] A. V. Pronin, M. Dressel, A. Pimenov, A. Loidl, I. V. Roshchin, and L. H. Greene, “Direct observation of the superconducting energy gap developing in the conductivity spectra of niobium,” *Phys. Rev. B* **57**, 14416 (1998).
- [133] Y. J. Uemura, L. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, W. D. Wu, J. H. Brewer, T. M. Riseman, C. L. Seaman, M. B. Maple, M. Ishikawa, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, G. Saito, and H. Yamochi, “Basic similarities among cuprate, bismuthate, organic, Chevrel-phase, and heavy-fermion superconductors shown by penetration-depth measurements,” *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2665 (1991).
- [134] C. Bernhard, C. Niedermayer, U. Binniger, A. Hofer, C. Wenger, J. L. Tallon, G. V. M. Williams, E. J. Ansaldo, J. I. Budnick, C. E. Stronach, D. R. Noakes, and M. A. Blankson-Mills, “Magnetic penetration depth and condensate density of cuprate high- T_c superconductors determined by muon-spin-rotation experiments,” *Phys. Rev. B* **52**, 10488 (1995).
- [135] Y. Zuev, M. Seog Kim, and T. R. Lemberger, “Correlation between Superfluid Density and T_C of Underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ Near the Superconductor-Insulator Transition,” *Phys. Rev. Lett.* **95**, 137002 (2005).
- [136] I. Hetel, T. R. Lemberger, and M. Randeria, “Quantum critical behaviour in the superfluid density of strongly underdoped ultrathin copper oxide films,” *Nature Physics* **3**, 700 (2007).
- [137] T. R. Lemberger, I. Hetel, A. Tsukada, M. Naito, and M. Randeria, “Superconductor-to-metal quantum phase transition in overdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$,” *Phys. Rev. B* **83**, 140507 (2011).
- [138] C. C. Homes, “Scaling of the superfluid density in strongly underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$: Evidence for a Josephson phase,” *Phys. Rev. B* **80**, 180509 (2009).
- [139] E. H. Brandt, “Irreversible magnetization of pin-free type-II superconductors,” *Phys. Rev. B* **60**, 11939 (1999).
- [140] C. P. Bean and J. D. Livingston, “Surface Barrier in Type-II Superconductors,” *Phys. Rev. Lett.* **12**, 14 (1964).
- [141] R. Liang, P. Dosanjh, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and A. J. Berlinsky, “Lower critical fields in an ellipsoid-shaped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ single crystal,” *Phys. Rev. B* **50**, 4212 (1994).
- [142] L. Burlachkov, Y. Yeshurun, M. Konczykowski, and F. Holtzberg, “Explanation for the low-temperature behavior of H_{c1} in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$,” *Phys. Rev. B* **45**, 8193 (1992).
- [143] C. P. Bean, “Magnetization of High-Field Superconductors,” *Rev. Mod. Phys.* **36**, 31 (1964).

- [144] R. Okazaki, M. Konczykowski, C. J. van der Beek, T. Kato, K. Hashimoto, M. Shimozawa, H. Shishido, M. Yamashita, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, “Lower critical fields of superconducting PrFeAsO_{1-y} single crystals,” *Phys. Rev. B* **79**, 064520 (2009).
- [145] E. J. Nicol and J. P. Carbotte, “Properties of the superconducting state in a two-band model,” *Phys. Rev. B* **71**, 054501 (2005).
- [146] J. D. Jorgensen, H. B. Schüttler, D. G. Hinks, D. W. Capone II, K. Zhang, M. B. Brodsky, and D. J. Scalapino, “Lattice instability and high- T_c superconductivity in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$,” *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1024 (1987).
- [147] N. Barišić, M. K. Chan, Y. Li, G. Yu, X. Zhao, M. Dressel, A. Smontara, and M. Greven, “Universal sheet resistance and revised phase diagram of the cuprate high-temperature superconductors,” *Proceedings of the National Academy of Sciences* **110**, 12235 (2013).
- [148] S. Verret, M. Charlebois, D. Sénéchal, and A.-M. S. Tremblay, “Subgap structures and pseudogap in cuprate superconductors : Role of density waves,” *Phys. Rev. B* **95**, 054518 (2017).
- [149] J. M. Luttinger and J. C. Ward, “Ground-State Energy of a Many-Fermion System. II,” *Phys. Rev.* **118**, 1417 (1960).
- [150] L. Van Hove, “The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal,” *Phys. Rev.* **89**, 1189 (1953).
- [151] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen, “Doping a Mott insulator : Physics of high-temperature superconductivity,” *Rev. Mod. Phys.* **78**, 17 (2006).
- [152] D. C. Johnston, J. P. Stokes, D. P. Goshorn, and J. T. Lewandowski, “Influence of oxygen defects on the physical properties of $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$,” *Phys. Rev. B* **36**, 4007 (1987).
- [153] Y. J. Uemura, W. J. Kossler, X. H. Yu, J. R. Kempton, H. E. Schone, D. Opie, C. E. Stronach, D. C. Johnston, M. S. Alvarez, and D. P. Goshorn, “Antiferromagnetism of $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ studied by muon-spin rotation,” *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1045 (1987).
- [154] D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton, D. C. Johnston, J. M. Newsam, C. R. Safinya, and H. E. King, “Antiferromagnetism in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$,” *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2802 (1987).
- [155] A. P. Mackenzie, S. R. Julian, D. C. Sinclair, and C. T. Lin, “Normal-state magnetotransport in superconducting $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ to millikelvin temperatures,” *Phys. Rev. B* **53**, 5848 (1996).
- [156] 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 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: An angle-resolved photoemission spectroscopy study,” *Phys. Rev. B* **92**, 134524 (2015).

- [157] R. Coldea, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring, C. D. Frost, T. E. Mason, S.-W. Cheong, and Z. Fisk, “Spin Waves and Electronic Interactions in La_2CuO_4 ,” *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5377 (2001).
- [158] H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels, “ ^{89}Y MR evidence for a fermi-liquid behavior in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$,” *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1700 (1989).
- [159] S. Kawasaki, C. Lin, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, and G.-q. Zheng, “Carrier-Concentration Dependence of the Pseudogap Ground State of Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ Revealed by $^{63,65}\text{Cu}$ -Nuclear Magnetic Resonance in Very High Magnetic Fields,” *Phys. Rev. Lett.* **105**, 137002 (2010).
- [160] G.-q. Zheng, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, B. Liang, and C. T. Lin, “Critical Point and the Nature of the Pseudogap of Single-Layered Copper-Oxide $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ Superconductors,” *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047006 (2005).
- [161] M. Takigawa, A. P. Reyes, P. C. Hammel, J. D. Thompson, R. H. Heffner, Z. Fisk, and K. C. Ott, “Cu and O NMR studies of the magnetic properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.63}$ ($T_c=62$ K),” *Phys. Rev. B* **43**, 247 (1991).
- [162] Y. Wang, Z. A. Xu, T. Kakeshita, S. Uchida, S. Ono, Y. Ando, and N. P. Ong, “Onset of the vortexlike Nernst signal above T_c in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{CuO}_6$,” *Phys. Rev. B* **64**, 224519 (2001).
- [163] Y. Wang, S. Ono, Y. Onose, G. Gu, Y. Ando, Y. Tokura, S. Uchida, and N. P. Ong, “Dependence of Upper Critical Field and Pairing Strength on Doping in Cuprates,” *Science* **299**, 86 (2003).
- [164] N. Ong, Y. Wang, S. Ono, Y. Ando, and S. Uchida, “Vorticity and the Nernst effect in cuprate superconductors,” *Annalen der Physik* **13**, 9 (2004).
- [165] Y. Wang, L. Li, and N. P. Ong, “Nernst effect in high- T_c superconductors,” *Phys. Rev. B* **73**, 024510 (2006).
- [166] K. Behnia and H. Aubin, “Nernst effect in metals and superconductors : a review of concepts and experiments,” *Rep. Prog. Phys.* **79**, 046502 (2016).
- [167] K. Behnia, “The Nernst effect and the boundaries of the Fermi liquid picture,” *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 113101 (2009).
- [168] K. Behnia, *Fundamentals of Thermoelectricity* (Oxford University Press, 2015).
- [169] R. Daou, J. Chang, D. LeBoeuf, O. Cyr-Choinière, F. Laliberté, N. Doiron-Leyraud, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and L. Taillefer, “Broken rotational symmetry in the pseudogap phase of a high- T_c superconductor,” *Nature* **463**, 519 (2010).
- [170] O. Cyr-Choinière, R. Daou, F. Laliberté, C. Collignon, S. Badoux, D. LeBoeuf, J. Chang, B. Ramshaw, D. Bonn, W. Hardy, *et al.*, “Pseudogap temperature T^* of cuprate superconductors from the Nernst effect,” *arXiv preprint arXiv:1703.06927* (2017).
- [171] M. E. Simon and C. M. Varma, “Symmetry considerations for the detection of second-harmonic generation in cuprates in the pseudogap phase,” *Phys. Rev. B* **67**, 054511 (2003).

- [172] C. M. Varma, “Non-Fermi-liquid states and pairing instability of a general model of copper oxide metals,” *Phys. Rev. B* **55**, 14554 (1997).
- [173] B. Fauqué, Y. Sidis, V. Hinkov, S. Pailhès, C. T. Lin, X. Chaud, and P. Bourges, “Magnetic Order in the Pseudogap Phase of High-Tc Superconductors,” *Phys. Rev. Lett.* **96**, 197001 (2006).
- [174] Y. Sidis and P. Bourges, “Evidence for Intra-Unit-Cell magnetic order in the pseudo-gap state of high-Tc cuprates,” *Journal of Physics: Conference Series* **449**, 012012 (2013).
- [175] L. Mangin-Thro, Y. Sidis, A. Wildes, and P. Bourges, “Intra-unit-cell magnetic correlations near optimal doping in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$,” *Nature communications* **6**, 7705 (2015).
- [176] L. Mangin-Thro, Y. Li, Y. Sidis, and P. Bourges, “ $a - b$ Anisotropy of the Intra-Unit-Cell Magnetic Order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$,” *Phys. Rev. Lett.* **118**, 097003 (2017).
- [177] L. Zhao, C. A. Belvin, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, N. P. Armitage, and D. Hsieh, “A global inversion-symmetry-broken phase inside the pseudogap region of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$,” *Nature Physics* **13**, 250 (2017).
- [178] Y. Ando, K. Segawa, S. Komiya, and A. N. Lavrov, “Electrical Resistivity Anisotropy from Self-Organized One Dimensionality in High-Temperature Superconductors,” *Phys. Rev. Lett.* **88**, 137005 (2002).
- [179] O. Cyr-Choinière, G. Grissonnanche, S. Badoux, J. Day, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, “Two types of nematicity in the phase diagram of the cuprate superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$,” *Phys. Rev. B* **92**, 224502 (2015).
- [180] Y. Ando, S. Komiya, K. Segawa, S. Ono, and Y. Kurita, “Electronic Phase Diagram of High- T_c Cuprate Superconductors from a Mapping of the In-Plane Resistivity Curvature,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 267001 (2004).
- [181] J. G. Storey, “Hall effect and Fermi surface reconstruction via electron pockets in the high-Tc cuprates,” *EPL (Europhysics Letters)* **113**, 27003 (2016).
- [182] K.-Y. Yang, T. M. Rice, and F.-C. Zhang, “Phenomenological theory of the pseudogap state,” *Phys. Rev. B* **73**, 174501 (2006).
- [183] G. Grissonnanche, O. Cyr-Choinière, F. Laliberté, S. R. d. Cotret, A. Juneau-Fecteau, S. Dufour-Beauséjour, M.-. 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* **5**, ncomms4280 (2014).
- [184] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley, “Pairing symmetry in cuprate superconductors,” *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969 (2000).
- [185] N. Miyakawa, P. Guptasarma, J. F. Zasadzinski, D. G. Hinks, and K. E. Gray, “Strong Dependence of the Superconducting Gap on Oxygen Doping from Tunneling Measurements on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$,” *Phys. Rev. Lett.* **80**, 157 (1998).

- [186] C. Bernhard, J. L. Tallon, C. Bucci, R. De Renzi, G. Guidi, G. V. M. Williams, and C. Niedermayer, “Suppression of the Superconducting Condensate in the High- T_c Cuprates by Zn Substitution and Overdoping : Evidence for an Unconventional Pairing State,” *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2304 (1996).
- [187] J. L. Tallon, C. Bernhard, G. V. M. Williams, and J. W. Loram, “Zn-induced T_c Reduction in High- T_c Superconductors : Scattering in the Presence of a Pseudogap,” *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5294 (1997).
- [188] J. Mesot, M. R. Norman, H. Ding, M. Randeria, J. C. Campuzano, A. Paramakanti, H. M. Fretwell, A. Kaminski, T. Takeuchi, T. Yokoya, T. Sato, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki, “Superconducting Gap Anisotropy and Quasiparticle Interactions : A Doping Dependent Photoemission Study,” *Phys. Rev. Lett.* **83**, 840 (1999).
- [189] I. M. Vishik, W. S. Lee, F. Schmitt, B. Moritz, T. Sasagawa, S. Uchida, K. Fujita, S. Ishida, C. Zhang, T. P. Devereaux, and Z. X. Shen, “Doping-Dependent Nodal Fermi Velocity of the High-Temperature Superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Revealed Using High-Resolution Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.* **104**, 207002 (2010).
- [190] L. Taillefer, B. Lussier, R. Gagnon, K. Behnia, and H. Aubin, “Universal Heat Conduction in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$,” *Phys. Rev. Lett.* **79**, 483 (1997).
- [191] C. Proust, E. Boaknin, R. W. Hill, L. Taillefer, and A. P. Mackenzie, “Heat Transport in a Strongly Overdoped Cuprate : Fermi Liquid and a Pure d -Wave BCS Superconductor,” *Phys. Rev. Lett.* **89**, 147003 (2002).
- [192] M. Hücker, N. B. Christensen, A. T. Holmes, E. Blackburn, E. M. Forgan, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, O. Gutowski, M. v. Zimmermann, S. M. Hayden, and J. Chang, “Competing charge, spin, and superconducting orders in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$,” *Phys. Rev. B* **90**, 054514 (2014).
- [193] S. Blanco-Canosa, A. Frano, E. Schierle, J. Porras, T. Loew, M. Minola, M. Bluschke, E. Weschke, B. Keimer, and M. Le Tacon, “Resonant x-ray scattering study of charge-density wave correlations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$,” *Phys. Rev. B* **90**, 054513 (2014).
- [194] T. Wu, H. Mayaffre, S. Krämer, M. Horvatić, 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,” *Nat. Commun.* **4**, 3113 (2013).
- [195] E. Pavarini, I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen, and O. K. Andersen, “Band-Structure Trend in Hole-Doped Cuprates and Correlation with $T_{c\text{max}}$,” *Phys. Rev. Lett.* **87**, 047003 (2001).
- [196] 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$,” *Nat. Phys.* **8**, 871 (2012).

- [197] O. Cyr-Choinière, S. Badoux, G. Grissonnanche, B. Michon, S. Afshar, S. Fortier, D. LeBoeuf, D. Graf, J. Day, D. Bonn, *et al.*, “Anisotropy of the Seebeck Coefficient in the Cuprate Superconductor $\text{YBa}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-y}$: Fermi-Surface Reconstruction by Bidirectional Charge Order,” [arXiv preprint arXiv:1704.03829 \(2017\)](#).
- [198] S. Gerber, H. Jang, H. Nojiri, S. Matsuzawa, H. Yasumura, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, Z. Islam, A. Mehta, S. Song, M. Sikorski, D. Stefanescu, Y. Feng, S. A. Kivelson, T. P. Devereaux, Z.-X. Shen, C.-C. Kao, W.-S. Lee, D. Zhu, and J.-S. Lee, “Three dimensional charge density wave order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ at high magnetic fields,” [Science](#) **350**, 949 (2015).
- [199] 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$,” [Nature Communications](#) **7**, ncomms11494 (2016).
- [200] 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](#) **113**, 14645 (2016).
- [201] D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, J. Levallois, R. Daou, J.-B. Bonnemaïson, N. E. Hussey, L. Balicas, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, S. Adachi, C. Proust, and L. Taillefer, “Electron pockets in the Fermi surface of hole-doped high-Tc superconductors,” [Nature](#) **450**, 533 (2007).
- [202] D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, B. Vignolle, M. Sutherland, B. J. Ramshaw, J. Levallois, R. Daou, F. Laliberté, O. Cyr-Choinière, J. Chang, Y. J. Jo, L. Balicas, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, C. Proust, and L. Taillefer, “Lifshitz critical point in the cuprate superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ from high-field Hall effect measurements,” [Phys. Rev. B](#) **83**, 054506 (2011).
- [203] 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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$,” [Phys. Rev. X](#) **6**, 021004 (2016).
- [204] N. Doiron-Leyraud, C. Proust, D. LeBoeuf, J. Levallois, J.-B. Bonnemaïson, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and L. Taillefer, “Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high-Tc superconductor,” [Nature](#) **447**, 565 (2007).
- [205] A. F. Bangura, J. D. Fletcher, A. Carrington, J. Levallois, M. Nardone, B. Vignolle, P. J. Heard, N. Doiron-Leyraud, D. LeBoeuf, L. Taillefer, S. Adachi, C. Proust, and N. E. Hussey, “Small Fermi Surface Pockets in Underdoped High Temperature Superconductors : Observation of Shubnikov–de Haas Oscillations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$,” [Phys. Rev. Lett.](#) **100**, 047004 (2008).
- [206] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, “Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors,” [Rev. Mod. Phys.](#) **75**, 473 (2003).

- [207] O. Cyr-Choinière, D. LeBoeuf, S. Badoux, S. Dufour-Beauséjour, D. Bonn, W. Hardy, R. Liang, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, “Suppression of charge order by pressure in the cuprate superconductor $\text{YBa}_{1-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$: Restoring the full superconducting dome,” [arXiv preprint arXiv:1503.02033 \(2015\)](#).
- [208] 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$,” [New Journal of Physics](#) **12**, 105006 (2010).
- [209] 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 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$,” [Phys. Rev. Lett.](#) **78**, 338 (1997).
- [210] 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 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and related 214 cuprates,” [Phys. Rev. B](#) **58**, 8760 (1998).
- [211] R. Daou, N. Doiron-Leyraud, D. LeBoeuf, S. Y. Li, F. Laliberté, O. Cyr-Choinière, 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- T_c superconductor,” [Nat. Phys.](#) **5**, 31 (2009).
- [212] N. Ichikawa, S. Uchida, J. M. Tranquada, T. Niemöller, P. M. Gehring, S.-H. Lee, and J. R. Schneider, “Local Magnetic Order vs Superconductivity in a Layered Cuprate,” [Phys. Rev. Lett.](#) **85**, 1738 (2000).
- [213] J. Chang, C. Niedermayer, R. Gilardi, N. B. Christensen, H. M. Rønnow, D. F. McMorrow, M. Ay, J. Stahn, O. Sobolev, A. Hiess, S. Pailhes, C. Baines, N. Momono, M. Oda, M. Ido, and J. Mesot, “Tuning competing orders in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ cuprate superconductors by the application of an external magnetic field,” [Phys. Rev. B](#) **78**, 104525 (2008).
- [214] M. Kofu, S.-H. Lee, M. Fujita, H.-J. Kang, H. Eisaki, and K. Yamada, “Hidden Quantum Spin-Gap State in the Static Stripe Phase of High-Temperature $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Superconductors,” [Phys. Rev. Lett.](#) **102**, 047001 (2009).
- [215] S. Blanco-Canosa, A. Frano, T. Loew, Y. Lu, J. Porras, G. Ghiringhelli, M. Minola, C. Mazzoli, L. Braicovich, E. Schierle, E. Weschke, M. Le Tacon, and B. Keimer, “Momentum-Dependent Charge Correlations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ Superconductors Probed by Resonant X-Ray Scattering : Evidence for Three Competing Phases,” [Phys. Rev. Lett.](#) **110**, 187001 (2013).
- [216] 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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$,” [Science](#) (2008), 10.1126/science.1165015.
- [217] F. Laliberté, W. Tabis, S. Badoux, B. Vignolle, D. Destraz, N. Momono, T. Kurosawa, K. Yamada, H. Takagi, N. Doiron-Leyraud, C. Proust, and L. Taillefer,

- “Origin of the metal-to-insulator crossover in cuprate superconductors,” [arXiv 1606.04491](#) (2016).
- [218] 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 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: Evidence for a quantum critical point in a hole-doped high- T_c superconductor,” [Phys. Rev. B **79**, 180505 \(2009\)](#).
 - [219] H. v. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, and P. Wölfle, “Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions,” [Rev. Mod. Phys. **79**, 1015 \(2007\)](#).
 - [220] H. von Löhneysen, “Non-Fermi-liquid behaviour in the heavy-fermion system $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$,” [Journal of Physics: Condensed Matter **8**, 9689 \(1996\)](#).
 - [221] K. Behnia, D. Jaccard, and J. Flouquet, “On the thermoelectricity of correlated electrons in the zero-temperature limit,” [Journal of Physics: Condensed Matter **16**, 5187 \(2004\)](#).
 - [222] N. Doiron-Leyraud and L. Taillefer, “Quantum critical point for stripe order : An organizing principle of cuprate superconductivity,” [Physica C: Superconductivity **481**, 161 \(2012\)](#).
 - [223] C. Bourbonnais and A. Sedeki, “Link between antiferromagnetism and superconductivity probed by nuclear spin relaxation in organic conductors,” [Phys. Rev. B **80**, 085105 \(2009\)](#).
 - [224] A. Chubukov, “Pairing Mechanism in Fe-Based Superconductors,” [Annual Review of Condensed Matter Physics **3**, 57 \(2012\)](#).
 - [225] L. Fang, H. Luo, P. Cheng, Z. Wang, Y. Jia, G. Mu, B. Shen, I. I. Mazin, L. Shan, C. Ren, and H.-H. Wen, “Roles of multiband effects and electron-hole asymmetry in the superconductivity and normal-state properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$,” [Phys. Rev. B **80**, 140508 \(2009\)](#).
 - [226] T. Vuletić, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, S. Tomić, D. Jérôme, M. Héritier, and K. Bechgaard, “Coexistence of superconductivity and spin density wave orderings in the organic superconductor $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$,” [The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems **25**, 319 \(2002\)](#).
 - [227] B. Salameh, P. Auban-Senzier, N. Kang, C. Pasquier, and D. Jérôme, “Precise texture determination of the spin density wave/superconductivity mixture in the phase separation regime of $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$,” [Physica B: Condensed Matter **404**, 476 \(2009\)](#).
 - [228] N. Doiron-Leyraud, P. Auban-Senzier, S. René de Cotret, C. Bourbonnais, D. Jérôme, K. Bechgaard, and L. Taillefer, “Correlation between linear resistivity and T_c in the Bechgaard salts and the pnictide superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$,” [Phys. Rev. B **80**, 214531 \(2009\)](#).
 - [229] 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 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$,” [Nature **445**, 186 \(2007\)](#).
 - [230] B. Kyung, V. Hankevych, A.-M. Daré, and A.-M. S. Tremblay, “Pseudogap and Spin Fluctuations in the Normal State of the Electron-Doped Cuprates,” [Phys. Rev. Lett. **93**, 147004 \(2004\)](#).

- [231] J. G. Storey, J. L. Tallon, and G. V. M. Williams, “Pseudogap ground state in high-temperature superconductors,” *Phys. Rev. B* **78**, 140506 (2008).
- [232] Y. Ando, G. S. Boebinger, A. Passner, T. Kimura, and K. Kishio, “Logarithmic Divergence of both In-Plane and Out-of-Plane Normal-State Resistivities of Superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ in the Zero-Temperature Limit,” *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4662 (1995).
- [233] 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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Near Optimum Doping,” *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5417 (1996).
- [234] F. Rullier-Albenque, H. Alloul, F. Balakirev, and C. Proust, “Disorder, metal-insulator crossover and phase diagram in high- T_c cuprates,” *EPL (Europhysics Letters)* **81**, 37008 (2008).
- [235] J. Tallon and J. Loram, “The doping dependence of T^* – what is the real high- T_c phase diagram?” *Physica C* **349**, 53 (2001).
- [236] S. Verret, O. Simard, M. Charlebois, D. Sénéchal, and A. Tremblay, “Phenomenological theories of the low-temperature pseudogap : Hall number, specific heat and Seebeck coefficient,” *arXiv preprint arXiv:1707.04632* (2017).
- [237] R. A. Cooper, Y. Wang, B. Vignolle, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, Y. Tanabe, T. Adachi, Y. Koike, M. Nohara, H. Takagi, i. Proust, and N. E. Hussey, “Anomalous Criticality in the Electrical Resistivity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$,” *Science* **323**, 603 (2009).
- [238] A. Eberlein, W. Metzner, S. Sachdev, and H. Yamase, “Fermi Surface Reconstruction and Drop in the Hall Number due to Spiral Antiferromagnetism in High- T_c Cuprates,” *Phys. Rev. Lett.* **117**, 187001 (2016).
- [239] C. Morice, X. Montiel, and C. Pépin, “Evolution of spectral and transport quantities with doping in the SU(2) theory of cuprates,” *arXiv preprint arXiv:1704.06557* (2017).
- [240] S. Chatterjee and S. Sachdev, “Fractionalized Fermi liquid with bosonic chargons as a candidate for the pseudogap metal,” *Phys. Rev. B* **94**, 205117 (2016).
- [241] A. V. Maharaj, I. Esterlis, Y. Zhang, B. J. Ramshaw, and S. A. Kivelson, “Hall number across a van Hove singularity,” *Phys. Rev. B* **96**, 045132 (2017).
- [242] I. Tsukada and S. Ono, “Negative Hall coefficients of heavily overdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$,” *Phys. Rev. B* **74**, 134508 (2006).
- [243] S. Chatterjee, S. Sachdev, and A. Eberlein, “Thermal and electrical transport in metals and superconductors across antiferromagnetic and topological quantum transitions,” *Phys. Rev. B* **96**, 075103 (2017).
- [244] J. Storey, “Simultaneous drop in mean free path and carrier density at the pseudogap onset in high- T_c cuprates,” *Superconductor Science and Technology* (2017).
- [245] J. D. Axe and M. K. Crawford, “Structural instabilities in lanthanum cuprate superconductors,” *Journal of Low Temperature Physics* **95**, 271 (1994).

- [246] O. Cyr-Choinière, R. Daou, J. Chang, F. Laliberté, N. Doiron-Leyraud, D. LeBoeuf, Y. J. Jo, L. Balicas, J.-Q. Yan, J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, and L. Taillefer, “Zooming on the quantum critical point in Nd-LSCO,” [Physica C **470**, S12 \(2010\)](#), proceedings of the 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity.
- [247] B. Michon, C. Girod, S. Badoux, J. Kacmarcik, K. Q. Ma, B. D. Gaulin, J.-S. Zhou, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, N. Doiron-Leyraud, C. Marcenat, L. Taillefer, and K. T., “Thermodynamic signature of quantum criticality in cuprates,” Submitted.
- [248] B. Michon, Ph.D. thesis, Université Grenoble Alpes, Université de Sherbrooke (2017).
- [249] 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 **72**, 054519 \(2005\)](#).
- [250] O. Cyr-Choinière, R. Daou, F. Laliberté, D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, J. Chang, J.-Q. Yan, J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, Y. Tanaka, and L. Taillefer, “Enhancement of the Nernst effect by stripe order in a high- T_c superconductor,” [Nature **458**, 743 \(2009\)](#).
- [251] T. Fujii, T. Matsushima, T. Maruoka, and A. Asamitsu, “Effect of stripe order strength for the Nernst effect in single crystals,” [Physica C **470**, S21 \(2010\)](#), proceedings of the 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity.
- [252] Z. A. Xu, N. P. Ong, Y. Wang, T. Kakeshita, and S. Uchida, “Vortex-like excitations and the onset of superconducting phase fluctuation in underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$,” [Nature **406**, 486 \(2000\)](#).
- [253] N. P. Ong, “Geometric interpretation of the weak-field Hall conductivity in two-dimensional metals with arbitrary Fermi surface,” [Phys. Rev. B **43**, 193 \(1991\)](#).
- [254] F. F. Balakirev, J. B. Betts, A. Migliori, I. Tsukada, Y. Ando, and G. S. Boebinger, “Quantum Phase Transition in the Magnetic-Field-Induced Normal State of Optimum-Doped High- T_c Cuprate Superconductors at Low Temperatures,” [Phys. Rev. Lett. **102**, 017004 \(2009\)](#).
- [255] F. Laliberté, J. Chang, N. Doiron-Leyraud, E. Hassinger, R. Daou, M. Rondeau, B. Ramshaw, R. Liang, D. Bonn, W. 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,” [Nat. Commun. **2**, 432 \(2011\)](#).
- [256] F. F. Balakirev, J. B. Betts, A. Migliori, S. Ono, Y. Ando, and G. S. Boebinger, “Signature of optimal doping in Hall-effect measurements on a high-temperature superconductor,” [Nature **424**, 912 \(2003\)](#).

Annexes

Chapitre A

Anomalie dans la mesure de résistivité de Nd-LSCO $p = 0.20$

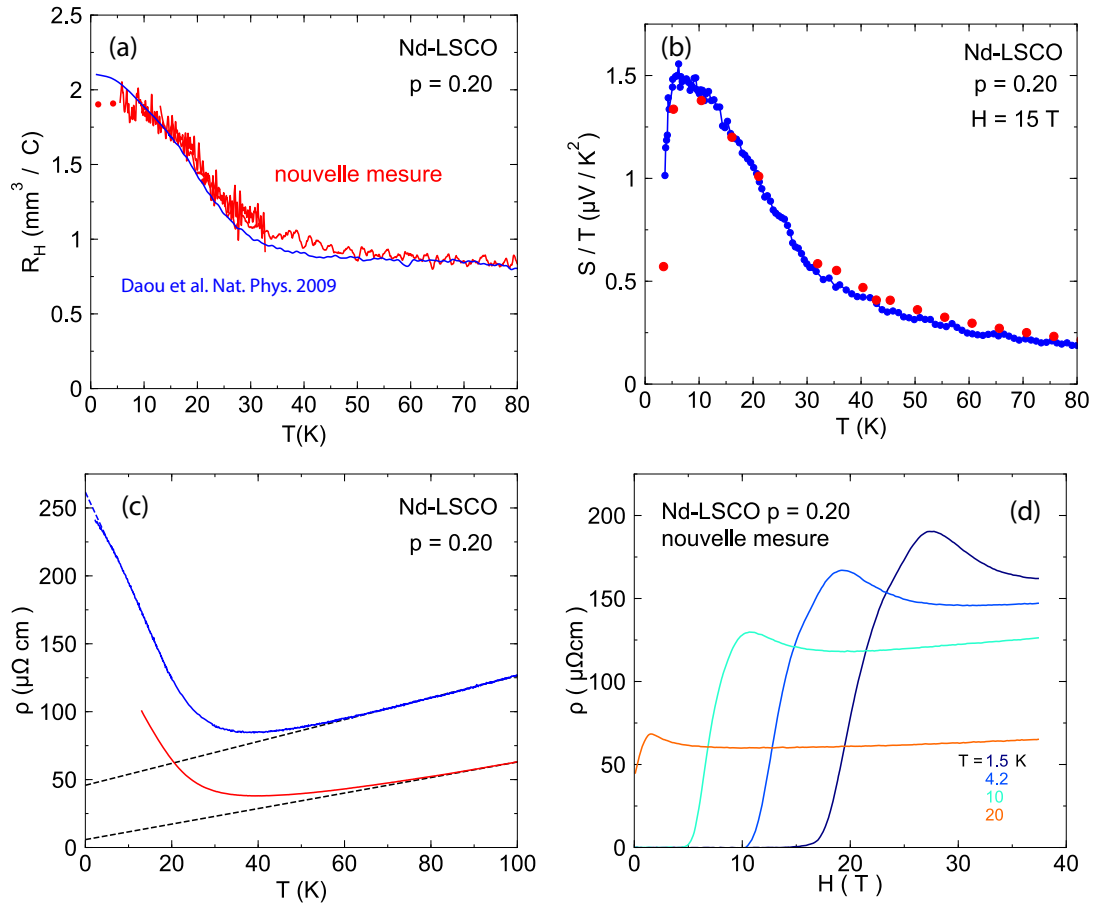


FIGURE A.1 – L'échantillon $p = 0.20$ que nous mesurons est celui déjà utilisé en 2009 par Daou *et al.* [211, 218]. Si l'effet Hall (panneau a) et l'effet Seebeck (panneau b) sont en excellent accord 18 ans plus tard, nos mesures de résistivité semblent anormales : d'abord la résistivité extrapolée à partir des données à haute température est extrêmement faible (panneau c), ensuite les dépendances en champ magnétique présentent un pic juste au dessus de la transition supraconductrice (panneau d). Etant donné l'allure baroque des $\rho(T)$ et $\rho(H)$ pour $p = 0.20$, nous choisissons d'utiliser, pour la résistivité, les données de la référence [211].

Chapitre B

Dépendance en température de la résistivité

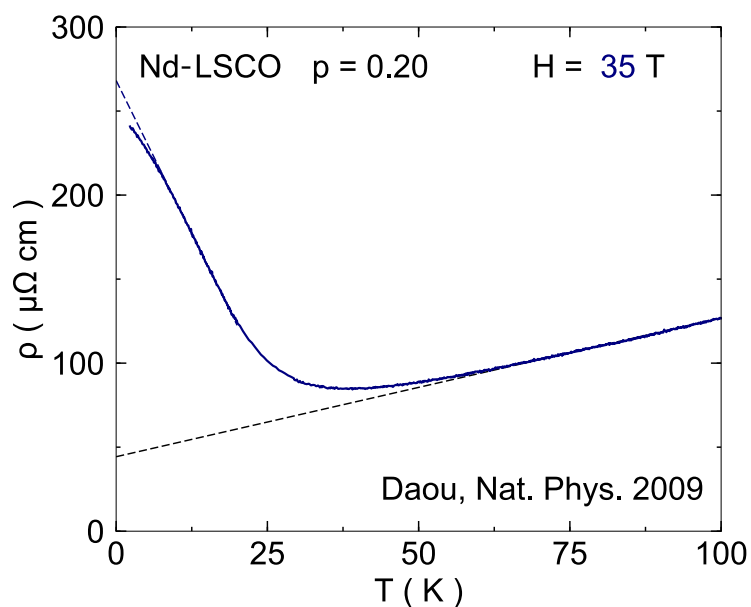


FIGURE B.1 – Dépendance en température de la résistivité à $H = 35$ T, pour Nd-LSCO, $p = 0.20$. Données tirées de [211]. Le fit linéaire depuis les données à haute température donne $\rho_0 = 45.8 \mu\Omega \text{ cm}$ et $A = 0.83 \mu\Omega \text{ cm/K}$. L'extrapolation linéaire à partir des données à basse température donne $\rho(0) = 268.2 \mu\Omega \text{ cm}$.

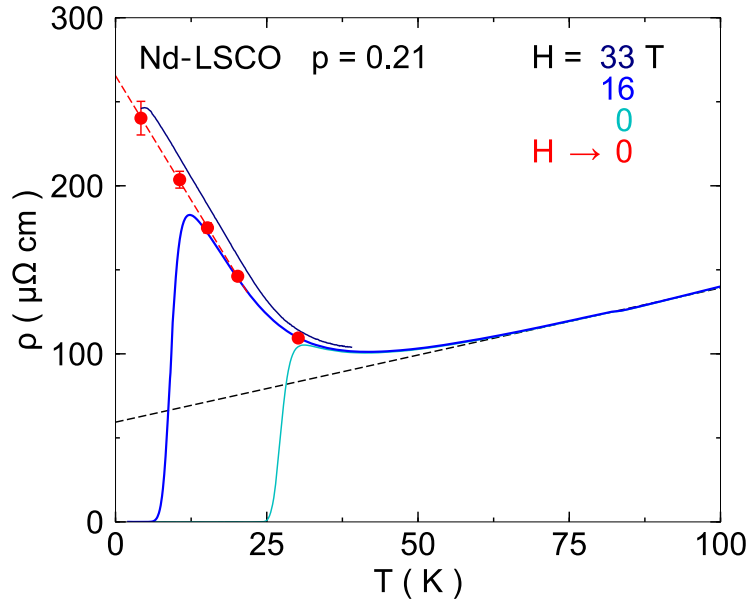


FIGURE B.2 – Dépendance en température de la résistivité pour Nd-LSCO, $p = 0.21$. $\rho(T)$ a été mesuré à $H = 33, 16$ et 0 T , tel qu'indiqué sur la figure. Les disques rouges sont déduits des fits de $\rho(H)$ [figure 9.5(a)]. Le fit linéaire depuis les données à haute température donne $\rho_0 = 59.4 \mu\Omega\text{cm}$ et $A = 0.80 \mu\Omega\text{cm/K}$. L'extrapolation linéaire à partir des données à basse température donne à $H = 33 \text{ T}$, $\rho(0) = 281.3 \mu\Omega\text{cm}$ et, dans la limite $H \rightarrow 0$, $\rho(0) = 265.5 \mu\Omega\text{cm}$.

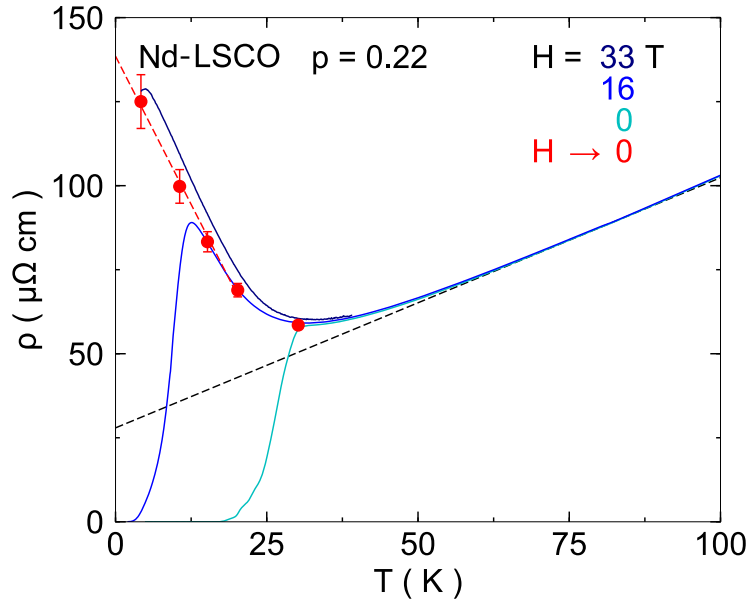


FIGURE B.3 – Dépendance en température de la résistivité pour Nd-LSCO, $p = 0.22$. $\rho(T)$ a été mesuré à $H = 33, 16$ et 0 T , tel qu'indiqué sur la figure. Les disques rouges sont déduits des fits de $\rho(H)$ [figure 9.5(b)]. Le fit linéaire depuis les données à haute température donne $\rho_0 = 27.9 \mu\Omega\text{cm}$ et $A = 0.74 \mu\Omega\text{cm/K}$. L'extrapolation linéaire à partir des données à basse température donne à $H = 33 \text{ T}$, $\rho(0) = 150.4 \mu\Omega\text{cm}$ et, dans la limite $H \rightarrow 0$, $\rho(0) = 138.5 \mu\Omega\text{cm}$.

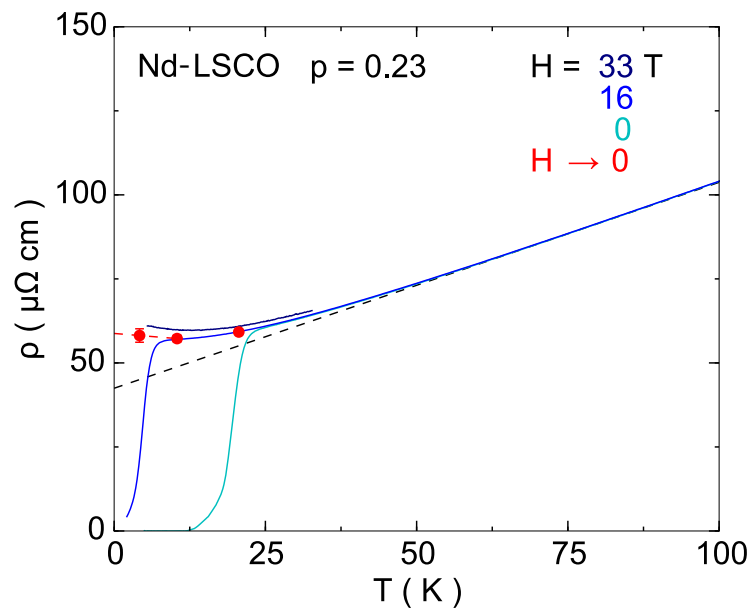


FIGURE B.4 – Dépendance en température de la résistivité pour Nd-LSCO, $p = 0.23$. $\rho(T)$ a été mesuré à $H = 33, 16$ et 0 T , tel qu'indiqué sur la figure. Les disques rouges sont déduits des fits de $\rho(H)$ [figure 9.5(c)]. Le fit linéaire depuis les données à haute température donne $\rho_0 = 42.5 \mu\Omega\text{cm}$ et $A = 0.61 \mu\Omega\text{cm/K}$. L'extrapolation linéaire à partir des données à basse température donne à $H = 33 \text{ T}$, $\rho(0) = 62.6 \mu\Omega\text{cm}$ et, dans la limite $H \rightarrow 0$, $\rho(0) = 58.8 \mu\Omega\text{cm}$

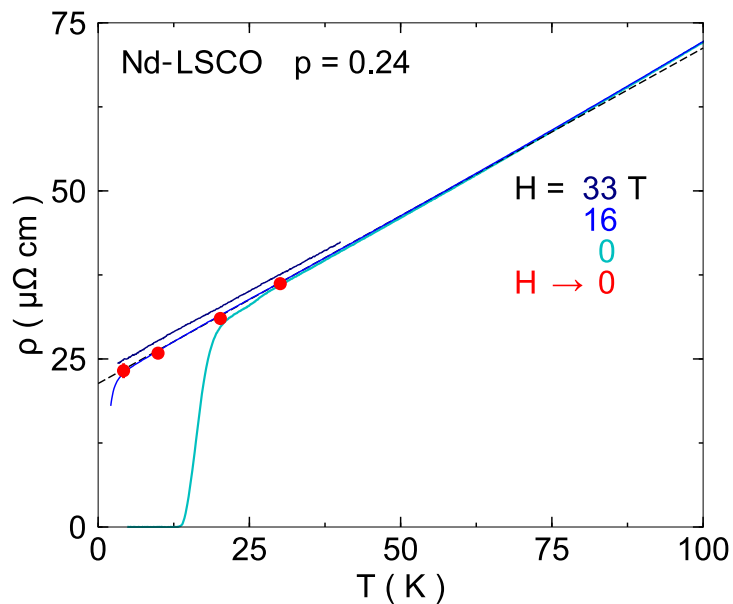


FIGURE B.5 – Dépendance en température de la résistivité pour Nd-LSCO, $p = 0.24$. $\rho(T)$ a été mesuré à $H = 33, 16$ et 0 T , tel qu'indiqué sur la figure. Les disques rouges sont déduits des fits de $\rho(H)$ [figure 9.5(d)]. Le fit linéaire depuis les données à champ nul donne $\rho_0 = \rho(0) = 21.3 \mu\Omega\text{cm}$ et $A = 0.5 \mu\Omega\text{cm/K}$.

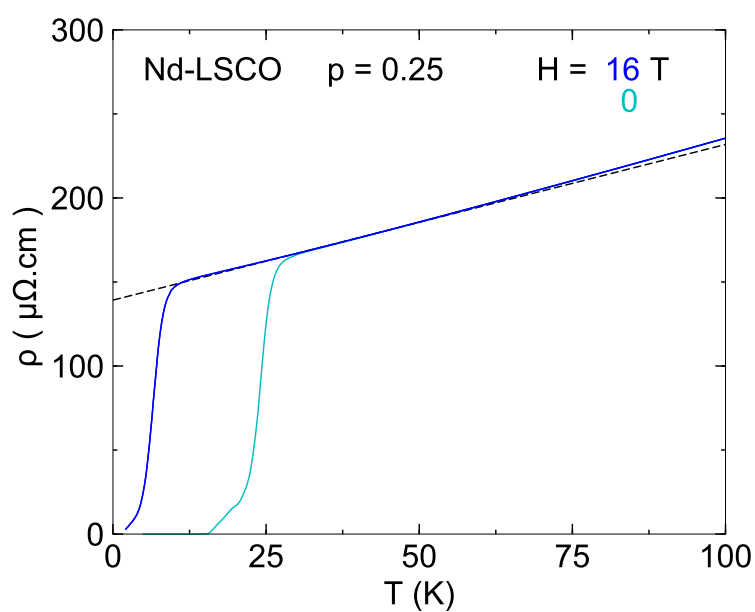


FIGURE B.6 – Dépendance en température de la résistivité pour Nd-LSCO, $p = 0.25$. $\rho(T)$ a été mesuré à $H = 16$ et 0 T, tel qu'indiqué sur la figure. Le fit linéaire depuis les données à champ nul donne $\rho_0 = \rho(0) = 139.2 \mu\Omega\text{cm}$ et $A = 0.93 \mu\Omega\text{cm/K}$.

Chapitre C

Dépendance en température de S/T à $H = 35 \text{ T}$

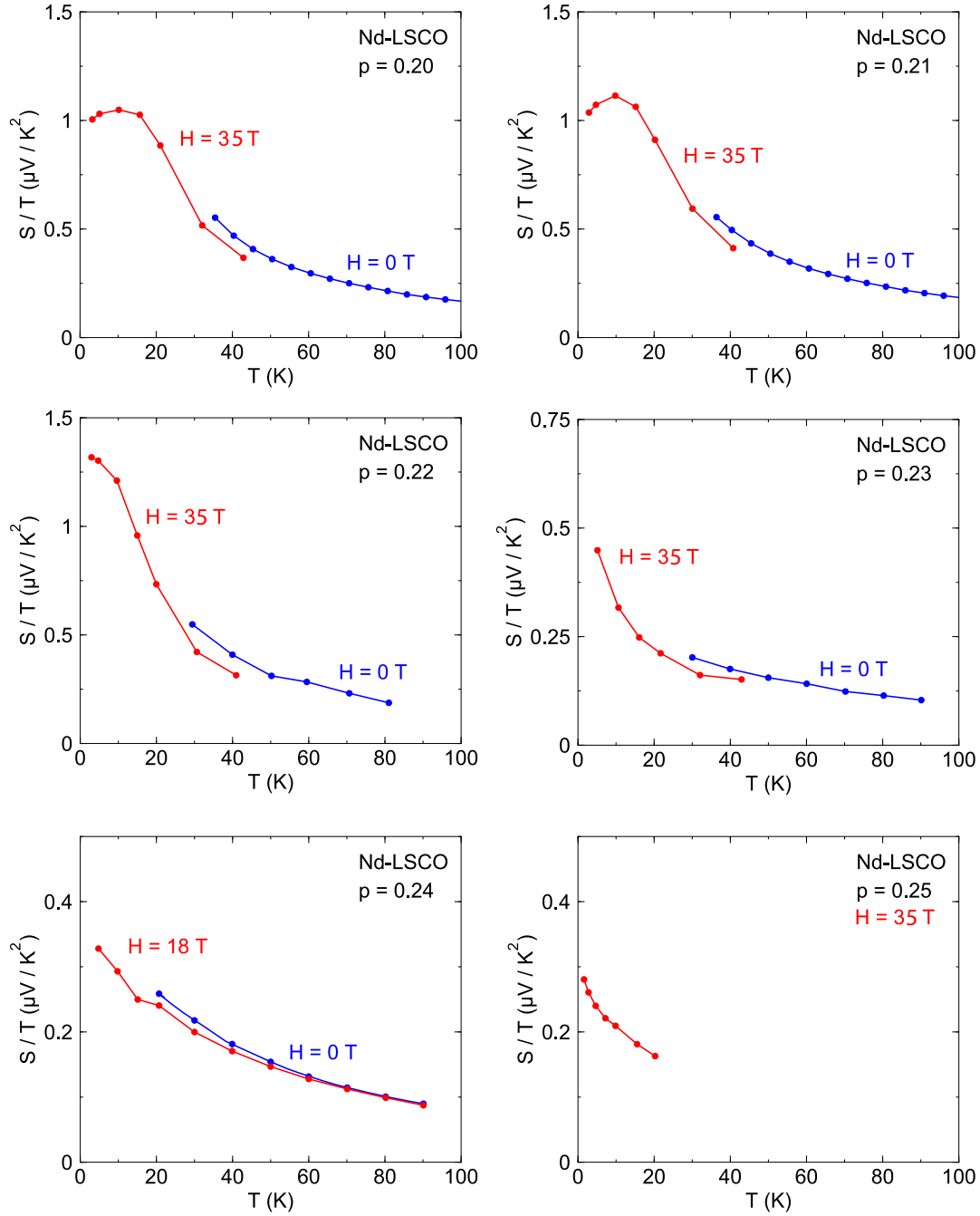


FIGURE C.1 – Dépendance en température de S/T entre 0 et 100 K pour $p = 0.20$ à 0.25 à $H = 0$ T (disques rouges) et $H = 35$ T (disques bleus), tous les points sont dans l'état normal. La magnéto-résistance négative dans S/T entraîne une disparité entre les signaux à bas et fort champ magnétique. Celle-ci crée également l'apparition d'un pic dans S/T à $p = 0.20$ et $p = 0.21$.

Chapitre D

Résistivité et effet Seebeck dans Eu-LSCO

En plus de Nd-LSCO, nous avons également mesuré la résistivité et l'effet Seebeck du cuprate Eu-LSCO à fort champ magnétique au Maglab de Tallahassee. Les résultats obtenus pour deux dopages $p = 0.21$ et 0.24 sont présentés dans les deux sections suivantes.

D.1 Résistivité

Comme pour Nd-LSCO nous mesurons les dépendances en champ magnétique de la résistivité (figure D.1). Nous fittons les $\rho(H)$ en H^2 afin d'extraire la valeur dans la limite $H \rightarrow 0$. La valeur de la magnétorésistance estimée à $H = 37.5$ T pour les deux dopages à $T = 4.2$ K est de l'ordre de 10%, comme dans Nd-LSCO. La mobilité de Eu-LSCO et Nd-LSCO est donc similaire.

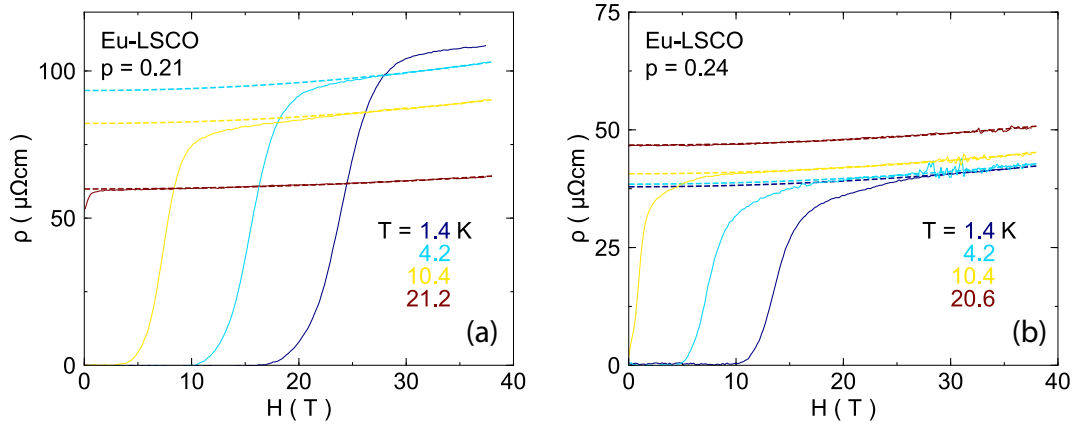


FIGURE D.1 – Dépendance en champ magnétique de la résistivité de Eu-LSCO, à différents isothermes allant de $T = 20$ à 1.5 K tel qu'indiqué sur la figure, pour $p = 0.21$ (panneau a) et $p = 0.24$ (panneau b). Les lignes pointillées sont des fits en H^2 à partir des données à fort champ magnétique.

Nous avons également mesuré des dépendances en température de la résistivité à $H = 0$ et 16 T. Celles-ci sont tracées pour les deux dopages figure D.2. Les points obtenus en soustrayant la magnétorésistance sont ajoutés à ces courbes. On observe une large remontée dans $p = 0.21$ débutant à $T^* \simeq 60$ K (donc identique à celle

observée dans Nd-LSCO au même dopage). Une légère remontée est également visible pour $p = 0.24$ donnant $T^* \simeq 30$ K, cette valeur prolonge donc parfaitement la ligne décrite par les T^* de LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO (voir figure 7.8).

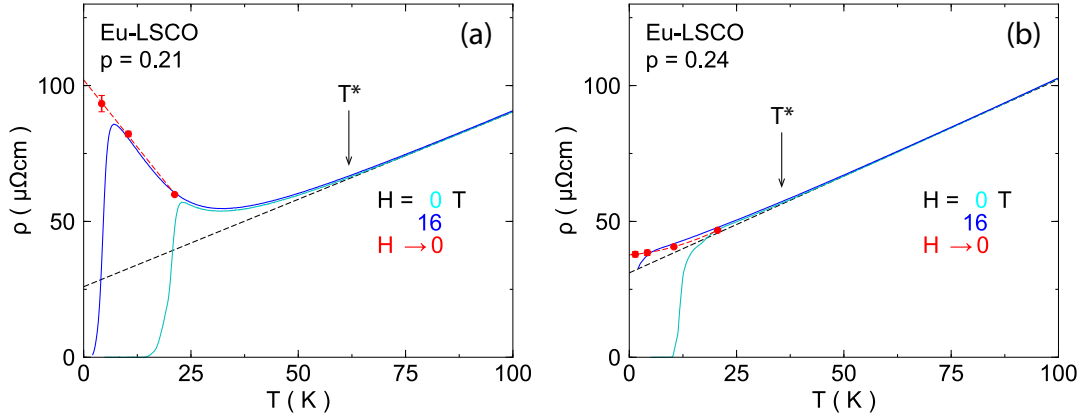


FIGURE D.2 – Dépendance en température de la résistivité pour $p = 0.21$ (panneau a) et 0.24 (panneau a), déterminé par rampe en température à $H = 16$ T (courbe cyan) et à $H = 16$ T (courbe bleu). Les disques rouges sont issus les valeurs à $H = 0$ des fits présentés figure D.1. Un fit linéaire depuis les données à haute température, $\rho = \rho_0 + AT$ donne la résistivité résiduelle en absence de pseudogap, ρ_0 , et la pente, A . Un fit linéaire à partir des données à basse température donne $\rho(0)$ la valeur réelle de la résistivité dans la limite $T \rightarrow 0$. Ces valeurs sont listées dans le tableau D.1. La température à laquelle la courbe commence à dévier de la linéarité donne T^* , indiqué par la flèche noire sur la courbe. On obtient $T^* \simeq 60$ K pour $p = 0.21$ et $T^* \simeq 30$ K pour $p = 0.24$, deux valeurs qui tombent sur la ligne de T^* dans LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO figure 7.8.

Les valeurs de n_{rho} déduites des dépendances en température sont listées tableau D.1. On obtient, dans la limite $H \rightarrow 0$, $n_\rho = 0.31$ pour $p = 0.21$ et $n_\rho = 1.03$ pour $p = 0.24$. Ces n_ρ sont comparés aux valeurs obtenues dans Nd-LSCO figure D.3.

p	$\rho(0, H \rightarrow 0)$ ($\mu\Omega\text{cm}$)	ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)	A ($\mu\Omega\text{cm} / \text{K}$)	n_ρ
0.21	102.0	26.0	0.64	0.31
0.24	37.6	31.1	0.71	1.03

Table D.1 – Valeurs obtenues à partir des différents fits sur les données : $\rho(0, H \rightarrow 0)$, la valeur de la résistivité après avoir soustrait la magnétorésistance quand $T \rightarrow 0$, ρ_0 la valeur de la résistivité résiduelle estimée à partir d'un fit linéaire à haute température et A la pente de ce fit. n_ρ est calculé à partir de l'équation 9.2.1 et des valeurs $\rho(0, H \rightarrow 0)$ et ρ_0

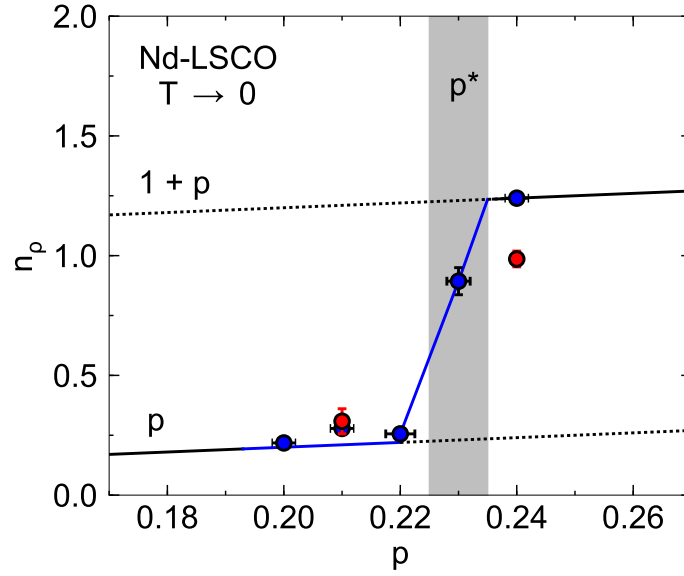


FIGURE D.3 – Dépendance en dopage de n_ρ pour Eu-LSCO (en rouge) et Nd-LSCO (en bleu) déduite à partir de l'équation 9.2.1 et des données de résistivité présentées figure 9.6(b) et D.2. La magnétorésistance a été soustraite des valeurs de $\rho(0)$. La bande grisée représente l'incertitude sur p^* pour Nd-LSCO.

D.2 Seebeck

Les rampes en champ magnétique de l'effet Seebeck sont tracées figure D.4. Comme dans le cas de Nd-LSCO, nous observons une magnétorésistance négative et assez importante, celle-ci semble parfaitement linéaire à toutes les températures mesurées.

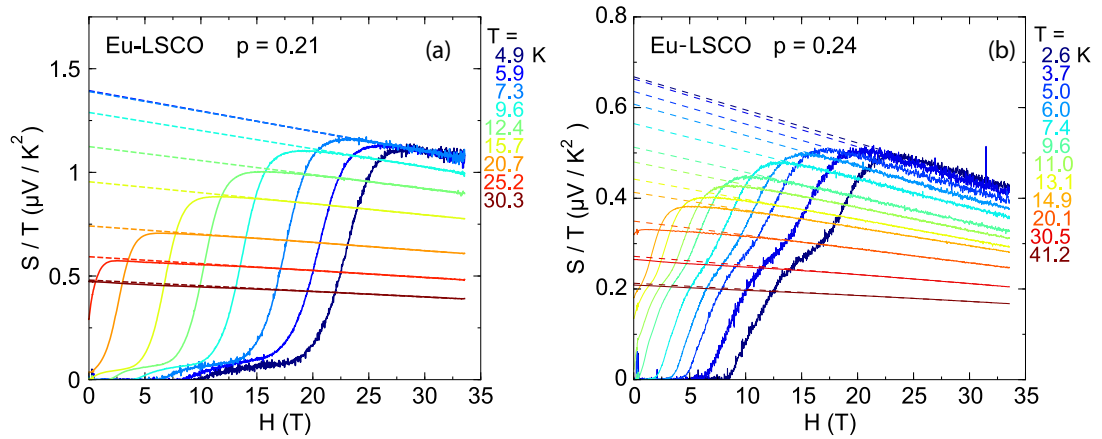


FIGURE D.4 – Rampe en champ magnétique de l'effet Seebeck tracé en S/T en fonction de H pour Eu-LSCO $p = 0.21$ (panneau a) et 0.24 (panneau b). S/T présente une magnétorésistance négative et linéaire, non négligeable. Nous avons effectué des isothermes pour $T = 2.6$ à 40 K tel qu'indiqué sur la figure.

A partir de ces dépendances en champ, nous évaluons la dépendance en température de S/T à $H = 33$ T et dans la limite $T \rightarrow 0$ (figure D.5). On observe une que S/T à

$p = 0.21$ est environ deux fois plus grand qu'à $p = 0.24$. Une saturation est obtenue dans $p = 0.21$ en-dessous de 7 K.

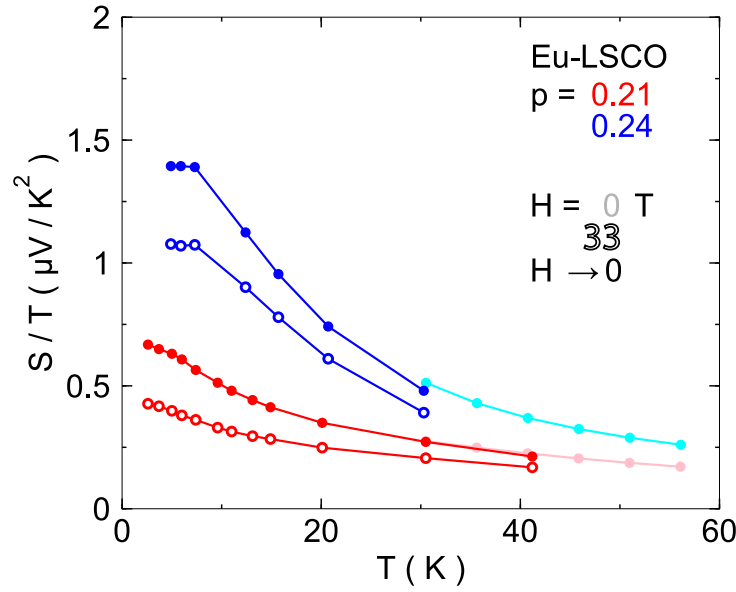


FIGURE D.5 – Dépendance en température de S/T à $H = 33$ T (cercles) et dans la limite $H \rightarrow 0$ (disques). Les courbes plus claires sont mesurées à $H = 0$ T et sont tirées de [255].

A partir de la valeur à basse température, on peut en déduire la dépendance en dopage de S/T dans Eu-LSCO, celle-ci est tracée en comparaison de Nd-LSCO figure D.6 à $H = 33$ T et à dans la limite à champ nul. On peut constater que les valeurs de S/T dans Nd-LSCO et Eu-LSCO sont relativement similaires. L'augmentation de S/T à p^* semble être légèrement moins importante : un facteur 2 uniquement comparé au facteur 3 vu dans la résistivité.

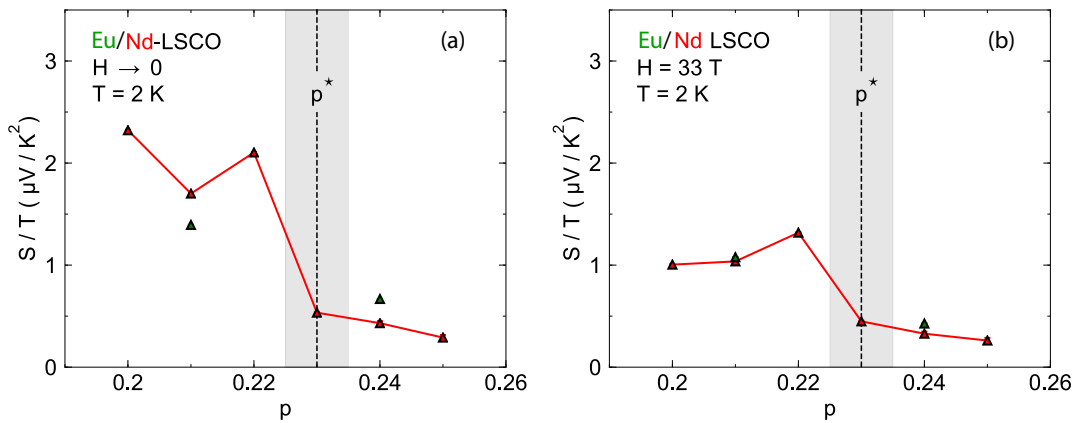


FIGURE D.6 – Dépendance en dopage de S/T à $T \simeq 2$ K dans la limite $H \rightarrow 0$ (panneau a) et à $H = 33$ T (panneau b). Le p^* indiqué est celui de Nd-LSCO.