



**HAL**  
open science

# Étude en transport de la phase pseudogap des cuprates supraconducteurs : point critique, limite Planckienne et transformation de la surface de Fermi

Anaëlle Legros

► **To cite this version:**

Anaëlle Legros. Étude en transport de la phase pseudogap des cuprates supraconducteurs : point critique, limite Planckienne et transformation de la surface de Fermi. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Paris Saclay (COMUE); Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2018. Français. NNT : 2018SACLS482 . tel-02020139

**HAL Id: tel-02020139**

**<https://theses.hal.science/tel-02020139>**

Submitted on 15 Feb 2019

**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.

# Etude en transport de la phase pseudogap des cuprates supraconducteurs : point critique, limite Planckienne et transformation de la surface de Fermi

Thèse de doctorat de l'Université de Sherbrooke et de l'Université  
Paris-Saclay, préparée au Département de Physique de l'Université  
de Sherbrooke et à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°564 Physique en Ile-de-France (EDPIF)  
Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 11 décembre 2018, par

**Anaëlle Legros**

Composition du Jury :

Claude Bourbonnais Professeur, Université de Sherbrooke	Président
Marc-Henri Julien Directeur de recherche, LNCMI Grenoble	Rapporteur
Thierry Klein Professeur, Université Grenoble-Alpes – Institut Néel	Rapporteur
Catherine Pépin Chercheur CEA, Université Paris-Saclay – IPhT – CEA	Examinatrice
Louis Taillefer Professeur, Université de Sherbrooke	Directeur de thèse
Dorothee Colson Directeur de recherche, Université Paris-Saclay – SPEC – CEA	Co-Directrice de thèse
Alain Sacuto Professeur, Université Paris-Diderot – MPQ	Invité





À Samuel,



# Remerciements

Cette thèse aura été source d'enthousiasme, de belles découvertes et de passionnants voyages, mais aussi de travail acharné, de déconfitures et de frustration. J'ai beaucoup aimé travailler avec de nombreux collègues et amis, mais cette richesse était encore plus appréciée dans les moments de difficulté.

Je souhaiterais commencer par remercier mes deux directeurs de thèse, qui ont toujours été très humains et qui m'ont permis de travailler dans un environnement stimulant et bienveillant. Je remercie Dorothée pour son aide précieuse dans l'apprentissage des premiers mois et dans l'organisation de mon travail, ainsi que pour ses bons mots lors des déceptions passagères, qui remontaient toujours le moral. Je remercie Louis pour son immense appui dans mon développement professionnel et dans l'avancée de mes recherches, pour toutes ces belles opportunités d'apprentissage et de découverte.

Je remercie bien sûr tous mes collègues des deux équipes de recherche dans lesquelles j'ai travaillé, à savoir l'équipe du Laboratoire Nanomagnétisme et Oxydes (Service de Physique de l'Etat Condensé - CEA Saclay) et celle de Louis Taillefer à l'Université de Sherbrooke (Sherbrooke, QC, Canada). Je remercie tout particulièrement Anne Forget du LNO qui m'a énormément aidée à tous les niveaux pendant ma thèse, et Bastien Lorent, étudiant en thèse avec Dorothée, avec qui j'ai pu partager mes impressions et mes doutes, blaguer et décompresser régulièrement. Merci à Jean-Baptiste Moussy, Pierre Bonville et Nadine Genand-Riondet pour leur aide dans mes expériences, et à Myriam Pannetier-Lecoeur pour

son aide fort appréciée dans les méandres de l'organisation de la thèse et de l'orientation post-diplôme. Merci à notre chef d'équipe Claude Fermon et bien évidemment à tous les autres. Je remercie également mon parrain Yannick Dappe et mon tuteur Denis Vion pour avoir pris le temps de faire partie de mon comité de suivi.

De l'autre côté de l'Atlantique, un merci tout spécial à Maude Lizaire, étudiante à la maîtrise dans le groupe de Louis, avec qui j'ai bravé les déconvenues du projet Bi2201. Cette expérience dans l'adversité (mais aussi dans les moments de réconfort gastronomique qui ont suivi) aura pour sûr soudé des liens forts ! Un grand merci à Nicolas Doiron-Leyraud, un très bon pédagogue et une personne extrêmement sympathique avec qui je garde de très bons souvenirs d'expériences en champ magnétique intense. Merci évidemment à tous les membres du groupe de Louis, avec qui j'ai passé beaucoup de temps au laboratoire et en vadrouille. Du côté des professeurs, je souhaiterais remercier Claude Bourbonnais pour ses cours soigneux sur les symétries brisées, ainsi que André-Marie Tremblay pour son accueil chaleureux dans le Département de Physique et sa grande gentillesse.

Je souhaiterais également remercier différents collaborateurs qui m'ont beaucoup apporté personnellement et professionnellement : Cyril Proust, dont les encouragements ont toujours ravivé ma motivation ; Brad Ramshaw et Paul Goddard, avec qui j'ai appris la technique d'ADMR et qui m'ont offert une autre vision du domaine et du métier de chercheur ; mais aussi Siham Benhabib, Wojciech Tabis, David Graf, David Leboeuf, Steffen Wiedmann et Salvatore Licciardello, avec qui nous aurons longuement travaillé et plaisanté pendant les expériences de champ magnétique intense.

J'aimerais ensuite remercier les différents membres du jury : Marc-Henri Julien et Thierry Klein pour leur travail de rapporteurs et leurs judicieuses remarques, Catherine Pépin, Claude Bourbonnais et Alain Sacuto pour leur participation et l'intérêt qu'ils ont montré pour ce travail de thèse.

Passons maintenant aux remerciements plus personnels, en commençant pas mes co-

locataires à Sherbrooke : je remercie donc Shaheen Acheche, Pierre Rinkel, Simon Bertrand et Alexis Reymbaut pour tous ces bons moments de réconfort après le travail et de franche rigolade, les bons repas, les jeux, les soirées TV... Merci à toute ma famille, qui m'a toujours soutenue dans mes choix et souhaité m'apporter le plus de réconfort et d'aide possible. Merci à mes amis, compréhensifs malgré le manque de courriels (ils se reconnaîtront...), ils auront toujours été dans mes pensées pendant ces trois années de thèse.

Et enfin, merci à toi Samuel, merci pour ta confiance, ta patience, ton affection, ton humour, ton amour et ton soutien indéfectibles. Merci d'avoir toujours été présent, malgré la distance, et d'avoir bravé plusieurs fois cette même distance pour venir me retrouver en vacances de l'autre côté de l'océan.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>1 Les cuprates supraconducteurs</b>	<b>9</b>
1.1 Les supraconducteurs aux températures critiques les plus élevées (à pression ambiante)	10
1.2 Structure cristalline et diagramme de phases	12
1.2.1 Structure cristalline	12
1.2.2 Diagramme de phases	15
1.3 Surface de Fermi et supraconductivité <i>d</i> -wave	21
1.3.1 Evolution de la surface de Fermi dans l'état normal	21
1.3.2 Etat supraconducteur des cuprates	23
1.4 Le pseudogap	24
1.4.1 Définition et signatures expérimentales	24
1.4.2 Pseudogap et symétries brisées	28
1.4.3 Scénarios pour le pseudogap	30
1.5 Intérêt des mesures de transport dans les cuprates et motivation du projet de thèse	38
<b>2 Mesures de transport et méthodes expérimentales</b>	<b>43</b>
2.1 Transport électrique	45
2.1.1 Résistivité $\rho$	45
2.1.2 Effet Hall $R_H$	49
2.2 Transport thermique	51



2.2.1	Conductivité thermique $\kappa_{xx}$ . . . . .	51
2.2.2	Effet Hall thermique $\kappa_{xy}$ . . . . .	55
2.2.3	Loi de Wiedemann-Franz . . . . .	57
2.3	La magnétorésistance en angle ou ADMR . . . . .	58
2.3.1	Transport perpendiculaire aux plans $\text{CuO}_2$ . . . . .	58
2.3.2	La technique d'ADMR . . . . .	59
2.3.3	Oscillations quantiques et ADMR . . . . .	62
2.4	Champs magnétiques intenses : suppression de la supraconductivité pour les mesures de transport à $T < T_c$ . . . . .	63
<b>3</b>	<b>Contexte et but de la thèse : les signatures en transport de la phase pseudo- dogap</b> . . . . .	<b>67</b>
3.1	Point critique pseudogap $p^*$ : résistivité linéaire en température à basse tem- pérature . . . . .	69
3.2	La phase pseudogap ( $p < p^*$ ) . . . . .	72
3.2.1	Remontée de la résistivité à $T < T^*$ : une transition métal vers isolant ?	72
3.2.2	Loi de Wiedemann-Franz à $T \rightarrow 0$ et nature métallique du pseudogap	75
3.2.3	Chute du nombre de Hall $n_H$ à $T \rightarrow 0$ et perte de porteurs de charge	79
3.3	Conclusion . . . . .	83
3.4	But de la thèse . . . . .	84
<b>4</b>	<b>Synthèse et contrôle du dopage de monocristaux des composés <math>\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}</math> et <math>\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}</math></b> . . . . .	<b>89</b>
4.1	Difficultés liées à la synthèse des cuprates . . . . .	92
4.2	Le composé $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . . . . .	94
4.2.1	Présentation du composé $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ : cuprate monocouche possé- dant la plus haute $T_{c,max}$ . . . . .	94
4.2.2	Synthèse des monocristaux de $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . . . . .	97
4.2.3	Caractérisation magnétique des monocristaux $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et contrôle du dopage . . . . .	102

4.2.4	Etude structurale des monocristaux $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ par diffraction des rayons X . . . . .	108
4.2.5	Mesures par spectroscopie Raman des phonons dans les monocristaux $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . . . . .	110
4.2.6	Futurs projets de mesures sur $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . . . . .	113
4.3	Le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . . . . .	114
4.3.1	Présentation du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ : cuprate bicouche lamellaire à haute $T_c$ , favori des sondes de surface . . . . .	114
4.3.2	Synthèse des monocristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . . . . .	116
4.3.3	Caractérisation magnétique des monocristaux $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et contrôle du dopage . . . . .	118
4.4	Présentation des autres cuprates étudiés . . . . .	120
4.4.1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . . . . .	120
4.4.2	La famille $\text{La}_{2-y-x}(\text{Eu}_y, \text{Nd}_y)\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . . . . .	124
4.5	Conclusion . . . . .	126
<b>5</b>	<b>Nouvelles signatures en transport de la phase pseudogap des cuprates et universalité des signatures</b> . . . . .	<b>129</b>
5.1	Au-delà du point critique pseudogap : résistivité linéaire en température et dissipation Planckienne dans les cuprates surdopés . . . . .	134
5.1.1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ : à la recherche d'une universalité . . . . .	136
5.1.2	Comparaison de différents cuprates surdopés . . . . .	142
5.1.3	Résistivité linéaire en température et dissipation Planckienne . . . . .	144
5.1.4	Test dans le cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . . . . .	154
5.1.5	Conclusion du projet . . . . .	156
5.2	Transition au point critique $p^*$ et transformation de la surface de Fermi : la surface de Fermi sondée par ADMR . . . . .	159
5.2.1	Surface de Fermi dans la phase pseudogap et intérêt du composé $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . . . . .	160
5.2.2	Résistivité selon l'axe $\vec{c}$ dans $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ près de $p^*$ . . . . .	164

5.2.3	Nouvelle signature en transport de la transition à $p^*$ . . . . .	165
5.2.4	Simulations du signal ADMR et surface de Fermi . . . . .	170
5.2.5	Conclusion du projet . . . . .	171
5.3	Au sein de la phase pseudogap, jusqu'au composé parent isolant : une nouvelle lumière sur la nature de la phase pseudogap apportée par l'effet Hall thermique	173
5.3.1	L'effet Hall thermique pour sonder le pseudogap . . . . .	174
5.3.2	Très forts dopages, au-delà du point critique pseudogap ( $p > p^*$ ) . . . . .	176
5.3.3	Traversée du point critique $p^*$ . . . . .	176
5.3.4	Très faibles dopages, vers l'isolant électrique . . . . .	182
5.3.5	Dopage nul, dans la phase isolante magnétique . . . . .	185
5.3.6	Conclusion du projet . . . . .	186
5.4	Projets en cours et mesures complémentaires . . . . .	189
5.4.1	Recherche de l'universalité des signatures du pseudogap en résistivité et effet Hall . . . . .	191
5.4.2	Recherche de l'universalité des signatures du pseudogap en conducti- vité thermique . . . . .	195
5.5	Conclusion . . . . .	199
<b>Conclusion générale et perspectives</b>		<b>202</b>
<b>A Elaboration de contacts électriques sur les composés à base de bismuth et de mercure</b>		<b>209</b>
A.1	Famille BSCCO . . . . .	210
A.2	Hg1201 . . . . .	212
<b>B Données supplémentaires de résistivité en champ magnétique intense sur des films minces <math>\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}</math> surdopés</b>		<b>215</b>
<b>C Premières données de conductivité thermique à très basse <math>T</math> sur des cris- taux <math>\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}</math> très surdopés</b>		<b>217</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>217</b>





# Introduction

Les supraconducteurs ont déjà de nombreuses applications dans divers domaines comme l'imagerie médicale, les réseaux de distribution électriques, l'électronique, les accélérateurs de particules et même les transports en commun. Ils constituent ainsi une importante source d'innovations technologiques et permettent de grandes avancées dans le domaine de la recherche, une fois refroidis en-dessous de leur température critique  $T_c$ .

Les cuprates sont les composés supraconducteurs possédant les plus hautes températures critiques connues à ce jour (à pression ambiante). Le record de  $T_c$  est détenu par le composé  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  [1], avec  $T_c = 133$  K, soit pratiquement à mi-chemin de la température ambiante ! Tous les supraconducteurs possédant des températures critiques au-dessus de la température de l'azote liquide (77 K), les rendant ainsi relativement faciles d'utilisation, font partie de la famille des cuprates. Cependant, le mécanisme d'appariement des électrons dans l'état supraconducteur de ces matériaux demeure un mystère. De plus, la coexistence de phases très différentes au sein de leur diagramme température-dopage (isolant et métal, ou encore supraconductivité et magnétisme se côtoient) ne facilite pas la compréhension des propriétés observées expérimentalement. Comprendre l'origine de la supraconductivité et celle des hautes  $T_c$  dans les cuprates pourrait pourtant permettre un jour d'obtenir des  $T_c$  encore plus élevées, menant alors à de nouvelles perspectives pour les applications des supraconducteurs.

Le but de cette thèse est l'étude d'une phase particulière du diagramme des cuprates :

la phase pseudogap. Source de nombreux débats, cette phase se termine à  $T = 0$  en un point critique noté  $p^*$ . Les expériences menées ont été motivées, entre autres, par de récentes mesures de transport près de ce point critique [2–4], révélant de nouvelles signatures à l’entrée dans la phase pseudogap dans la limite  $T \rightarrow 0$ . Mes projets se sont divisés en deux groupes : tester l’universalité de ces signatures dans d’autres familles de cuprates d’une part, et utiliser de nouvelles sondes de transport pour étudier le point critique et la phase pseudogap d’autre part.

J’ai donc travaillé sur huit cuprates différents :  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  et  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.9}$ . Pour certains de ces matériaux, j’ai moi-même fait croître des monocristaux, contrôlé leur dopage et les ai caractérisés (par des mesures d’aimantation). Ces travaux de synthèse ont été effectués au Service de Physique de l’Etat Condensé du CEA Saclay, sous la direction de Dorothée Colson (Laboratoire Nanomagnétisme et Oxydes). J’ai également mesuré sept propriétés de transport différentes : la résistivité, l’effet Hall, la conductivité thermique, l’effet Hall thermique, l’effet Seebeck, l’effet Nernst et l’ADMR (*Angle-Dependent MagnetoResistance*). Les mesures de transport ont été effectuées au Département de Physique de l’Université de Sherbrooke, sous la direction du Pr. Louis Taillefer (avec des mesures préliminaires au SPEC). Ainsi, cette thèse s’est déroulée en cotutelle entre le CEA-Saclay et l’Université de Sherbrooke.

Pour les mesures de transport, je me suis essentiellement intéressée à l’état normal des cuprates. Certaines mesures ont donc nécessité des champs magnétiques intenses pour supprimer la supraconductivité en-dessous de  $T_c$ . J’ai effectué pour cela de nombreuses expériences dans des laboratoires nationaux de champs statiques et pulsés : au LNCMI-Toulouse, France<sup>1</sup> (champs pulsés), au LNCMI-Grenoble, France<sup>2</sup>, au HFML, Nijmegen, Pays-Bas<sup>3</sup> et au NHMFL, Tallahassee, Floride<sup>4</sup> (champs statiques).

---

1. En mars 2016, mars et septembre 2017.

2. En octobre 2017.

3. En juin et décembre 2016.

4. En novembre 2016, novembre 2017 et août 2018.

---

Cette thèse m’aura ainsi apporté le grand plaisir de réaliser toutes les étapes entre les pots d’oxydes réactifs nécessaires à la synthèse des matériaux et une courbe de résistivité à 90 T! Cela s’est avéré être une grande aventure entre différents pays, différents groupes de recherche, différents composés et différentes techniques expérimentales.

Toutes les mesures effectuées au cours de cette thèse ne sont pas présentées dans ce manuscrit. Un travail important a par exemple été fourni sur des mesures de thermoélectricité dans les composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  et (Nd,Eu)-LSCO (une partie de ce travail peut être trouvé dans la thèse de Clément Collignon [5]). Par ailleurs, les cristaux synthétisés au SPEC-CEA ne constituent pas le sujet d’étude principal des mesures de transport à l’Université de Sherbrooke ou en laboratoire de champ magnétique intense. En effet, l’obtention de cristaux adéquats à des dopages très élevés et l’élaboration de contacts électriques de bonne qualité permettant des mesures de transport fiables ont pris beaucoup de temps, ne permettant pas d’aboutir à des résultats exploitables pour l’étude de la phase pseudogap pour le moment. Ces cristaux font néanmoins partie de projets en cours ou futurs tels que des mesures d’ADMR ou de résistivité à très fort champ magnétique dans le but d’observer des oscillations quantiques. J’ai eu par ailleurs l’opportunité de mesurer en transport des échantillons d’autres composés dont nous connaissions déjà, pour certains, le protocole précis pour l’élaboration de contacts.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres. Dans le premier chapitre, j’introduis les cuprates supraconducteurs en décrivant leur diagramme de phases et tout particulièrement la phase pseudogap qui nous intéresse ici. Le but de ce chapitre est de familiariser le lecteur avec les notions nécessaires pour la suite et d’éclaircir le contexte dans lequel cette thèse s’est déroulée. Je présente dans le second chapitre les différentes mesures de transport (électriques et thermiques) que nous mentionnons dans les autres chapitres afin de saisir les notions techniques associées aux mesures ainsi que les informations que celles-ci peuvent apporter. La dernière section est consacrée aux conditions spécifiques des champs magnétiques intenses et aux difficultés supplémentaires qui y sont liées. Le troisième chapitre passe en revue les différentes signatures en transport de la phase pseudogap et de son point critique connues à ce jour, qui sont le point de départ de mes études dans d’autres cuprates ou avec de nouvelles



sondes. Les résultats de cette thèse sont enfin présentés en deux parties. La synthèse de monocristaux, les mesures de caractérisation et le contrôle du dopage constituent le quatrième chapitre (j'y introduis également les différents cuprates étudiés). Les résultats obtenus en mesures de transport sont détaillés dans le cinquième chapitre.





# Chapitre 1

## Les cuprates supraconducteurs

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Les supraconducteurs aux températures critiques les plus élevées (à pression ambiante)</b>	<b>10</b>
<b>1.2</b>	<b>Structure cristalline et diagramme de phases</b>	<b>12</b>
1.2.1	Structure cristalline	12
1.2.2	Diagramme de phases	15
<b>1.3</b>	<b>Surface de Fermi et supraconductivité <i>d</i>-wave</b>	<b>21</b>
1.3.1	Evolution de la surface de Fermi dans l'état normal	21
1.3.2	Etat supraconducteur des cuprates	23
<b>1.4</b>	<b>Le pseudogap</b>	<b>24</b>
1.4.1	Définition et signatures expérimentales	24
1.4.2	Pseudogap et symétries brisées	28
1.4.3	Scénarios pour le pseudogap	30
<b>1.5</b>	<b>Intérêt des mesures de transport dans les cuprates et motivation du projet de thèse</b>	<b>38</b>

---

Les cuprates font partie de la grande famille des matériaux dits "quantiques". Ces derniers sont définis comme les matériaux dont on ne peut comprendre les propriétés qu'en prenant en compte les effets collectifs des électrons à l'échelle microscopique (comme les matériaux topologiques ou les matériaux magnétiques frustrés par exemple). Leur émergence a récemment été soulignée dans l'éditorial du journal *Nature Physics* en février 2016. Les cuprates sont des supraconducteurs non conventionnels, découverts dans les années 1980, mais qui suscitent encore de nombreux débats au sein de la communauté scientifique, malgré l'étude poussée dont ils font l'objet auprès d'expérimentateurs et de théoriciens. Pourquoi des étudiants en thèse travaillent-ils encore sur ces matériaux après trente années de recherche intensive ? Qu'avons-nous encore à apprendre de ces oxydes dont les applications sont déjà largement étendues, dans l'industrie comme dans la recherche ? Nous allons dans ce chapitre tenter d'éclaircir l'état actuel de ce sujet de recherche, afin de comprendre les motivations de cette thèse et la portée des réponses (aussi infimes soient-elles, en comparaison avec la masse bibliographique existante) que celle-ci apporte au domaine.

## 1.1 Les supraconducteurs aux températures critiques les plus élevées (à pression ambiante)

---

Les cuprates sont des supraconducteurs dits non conventionnels. La supraconductivité non conventionnelle peut être définie par deux critères : 1) un appariement des électrons qui n'est pas médié par l'interaction électron-phonon et 2) un gap supraconducteur de symétrie non *s-wave* (fonction d'onde singulet), comme nous le verrons plus tard. Parmi les supraconducteurs non conventionnels, on peut également citer les supraconducteurs à fermions lourds (par exemple les composés  $\text{CeCuSi}_2$  et  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  [6]), les supraconducteurs organiques (par exemple les molécules BEDT-TTF et  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [7]) ou encore les supraconducteurs à base de fer (par exemple le composé  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  [8]).

Bednorz et Muller découvrirent en 1986 la supraconductivité dans les cuprates [9], plus spécifiquement dans le composé  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (LBCO) à  $x = 0.75$ , à des températures bien plus élevées que ce qui était observé alors dans les autres matériaux (la température critique  $T_c$  révélée était de 35 K dans LBCO, bien plus élevée que la  $T_c$  maximale de l'époque détenue par l'alliage  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ , égale à 23 K), ce qui leur valut le Prix Nobel un an plus tard. Cette découverte raviva la recherche de nouveaux matériaux aux  $T_c$  encore plus hautes. Ainsi, quelques mois plus tard, le premier matériau supraconducteur au-dessus de la température de l'azote liquide (77 K) est découvert : il s'agit du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (YBCO), de  $T_c = 93$  K [10]. L'intérêt de cette découverte est le coût très bas du liquide cryogénique servant à refroidir le matériau en-dessous de  $T_c$ , comparativement à l'hélium liquide. La révélation de ce nouveau supraconducteur changea radicalement l'étendue des applications possibles pour ces matériaux. Aujourd'hui encore, les cuprates demeurent les supraconducteurs présentant les plus hautes  $T_c$  à pression ambiante (la  $T_c$  record de 133 K étant détenue par le composé  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  [1]).

Dans ces composés, une théorie basée sur les interactions électron-phonon pour expliquer l'existence de paires de Cooper (comme dans la théorie BCS<sup>1</sup>, pour les supraconducteurs conventionnels) ne fonctionne pas. Le mécanisme d'appariement mis en jeu reste un mystère aujourd'hui encore. Le nombre d'études théoriques et expérimentales sur les différents cuprates est colossal (le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  étant le plus largement étudié), et cette diversité de résultats, entre les composés et les techniques utilisées, ne facilite pas l'établissement d'un consensus.

Alors que la théorie de la mécanique quantique avait décrit avec succès une grande variété de métaux, isolants, supraconducteurs et semiconducteurs, la découverte des cuprates a provoqué une secousse dans le domaine de la matière condensée. La théorie reposait alors sur la supposition que l'état d'un grand nombre d'électrons peut être décrit par des méthodes dans lesquelles chaque électron ressent un environnement qui peut être moyenné sur les positions de tous les autres électrons. En effet, la plupart des métaux ou les semi-conducteurs

---

1. Nommée ainsi d'après ses auteurs Bardeen, Cooper et Schrieffer.

par exemple peuvent être considérés comme possédant des électrons libres sans interaction. Cette approche est valide car l'interaction Coulombienne entre les électrons est très faible devant leur énergie cinétique. Ces trente dernières années ont permis de réaliser que cette hypothèse d'électrons indépendants ne fonctionne pas du tout dans de nombreuses situations. En effet, dans certains matériaux comme les cuprates, les fortes interactions de nombreux électrons peuvent jouer un rôle majeur dans les propriétés de ces systèmes, et mener à l'apparition de diverses propriétés exotiques : ce sont les phénomènes collectifs. On appelle ces systèmes particuliers des systèmes aux électrons fortement corrélés.

Dans les prochaines sections, nous allons détailler la structure cristalline et le diagramme de phases des cuprates. Nous nous concentrerons ensuite plus spécifiquement sur les cuprates dopés en trous, leur surface de Fermi dans les différentes régions du diagramme ainsi que sur les spécificités de la supraconductivité dans ces matériaux. Nous nous attarderons enfin plus particulièrement sur la région du diagramme de phases qui nous intéresse le plus dans cette thèse, à savoir la phase pseudogap.

## 1.2 Structure cristalline et diagramme de phases

---

### 1.2.1 Structure cristalline

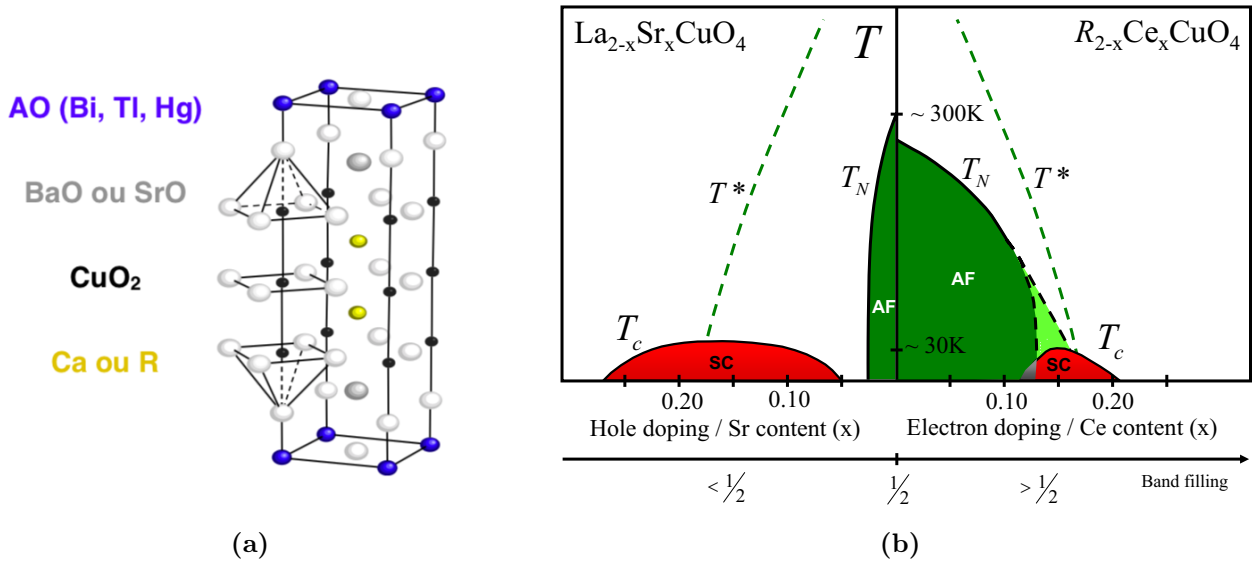
Les cuprates font partie de la famille des oxydes de métaux de transition. Ce sont des oxydes de cuivre, présentant tous dans leur structure cristalline des couches (ou plans)  $\text{CuO}_2$ . Il existe plusieurs sortes de cuprates, en fonction des autres éléments impliqués dans la structure (Bi, Tl, Hg, Ca, Ba, Y,...). Ce sont les couches  $\text{CuO}_2$  qui sont responsables de la supraconductivité dans ces matériaux et les corrélations électroniques y sont très fortes. En effet, les porteurs de charge sont confinés dans ces couches, la longueur de cohérence selon l'axe perpendiculaire aux couches étant seulement égale au paramètre cristallin de la maille [11]. Il y a très peu d'interactions entre les couches  $\text{CuO}_2$  et on observe donc une

grande anisotropie dans les propriétés électroniques des cuprates : ces derniers sont par exemple bien meilleurs conducteurs parallèlement aux couches  $\text{CuO}_2$  que perpendiculairement à ces couches, le rapport  $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$  pouvant aller jusqu'à  $10^5$ - $10^6$  dans la famille BSCCO ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ) [12, 13] ! Il est donc essentiel d'avoir à disposition des monocristaux plutôt que des poudres ou céramiques pour l'étude des propriétés électroniques de ces matériaux.

La structure cristalline des cuprates dérive de la structure pérovskite de formule générale  $\text{ABO}_3$  (comme par exemple  $\text{BaTiO}_3$ ). Elle est représentée Fig.1.1a. C'est une structure orthorhombique ou tétragonale suivant les composés, quasi-2D, composée d'un empilement de couches dans la direction de l'axe  $\vec{c}$  : les couches  $\text{CuO}_2$ , en réseau carré, ainsi que des couches dites réservoirs de charge, permettant de faire varier le nombre d'électrons (ou de la même façon de trous) des couches  $\text{CuO}_2$  par transfert de charge. Chaque famille de cuprates possède son propre mécanisme de transfert de charge. Dans les plans  $\text{CuO}_2$ , les porteurs sont couplés via un mécanisme de super-échange entre les sites Cu (orbitale  $3d$ ) et O (orbitale  $2p$ ) [14]. Le nombre de porteurs de charge dans les plans supraconducteurs est une quantité capitale car elle est à l'origine des différentes propriétés supraconductrices et magnétiques des cuprates.

Il existe différentes façons de faire varier cette quantité. Par exemple, la majorité des cuprates étant non-stœchiométriques en oxygène, on peut ainsi faire varier le nombre de porteurs dans les plans  $\text{CuO}_2$  en contrôlant la quantité d'oxygène excédentaire. En effet, en ajoutant de l'oxygène dans les couches réservoirs de charge, on extrait des électrons aux plans  $\text{CuO}_2$  : on parle de dopage en trous. On peut également ajouter des trous aux plans  $\text{CuO}_2$  en effectuant des substitutions cationiques hétérovalentes. Il est possible dans le cas de certains cuprates de doper en contrôlant à la fois l'oxygène excédentaire et les substitutions cationiques (comme par exemple dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  [16]). La majorité des cuprates sont dopés en trous, à l'exception des composés  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (PCCO),  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (LCCO) et  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (NCCO) qui sont eux dopés en électrons (dopage via des substitutions cationiques).





**FIGURE 1.1** (a) Exemple de maille élémentaire des cuprates à base de Bi, de Hg et de Tl. R est une terre rare. (b) Diagramme de phases température-dopage générique des cuprates (figure de [15]) : à gauche, le diagramme des cuprates dopés en trous (le composé  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  est pris comme exemple) et à droite, celui des cuprates dopés aux électrons (R étant une terre rare).  $T_c$  délimite la phase supraconductrice,  $T_N$  la phase ordonnée antiferromagnétique et  $T^*$  la phase pseudogap.

La maille élémentaire des cuprates représentée en Fig.1.1a est composée de trois couches  $\text{CuO}_2$ . Ce nombre de couches  $n$  peut varier de un à trois (voire plus) par cellule unité. Pour  $n \geq 2$ , les  $n$  plans  $\text{CuO}_2$  sont séparés par  $n - 1$  couches de calcium. Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent donc être en coordinence octaédrique (6), pyramidale (5) ou carrée (4) selon leur position dans le réseau. Le reste de la structure reste inchangé. Il a été observé dans les familles de cuprates à base de bismuth, de thallium ou de mercure, que le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  influe sur la valeur maximale que la  $T_c$  peut atteindre. En effet, plus il y a de plans  $\text{CuO}_2$  dans la maille unité, plus la  $T_c$  est élevée, la  $T_c$  maximale étant atteinte pour  $n = 3$  [17, 18]. Ainsi, alors que  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Hg1201) a une  $T_c$  maximale de 94 K,  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  (Hg1212) a par exemple une  $T_c$  maximale de 126 K et  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (Hg1223) détient la  $T_c$  record des cuprates, avec  $T_{c,max} = 133$  K à pression ambiante [17] et  $T_{c,max} = 160$  K sous  $P = 30$  GPa [19, 20].

## 1.2.2 Diagramme de phases

### Composé parent et dopage

Les diagrammes de phases des systèmes aux électrons fortement corrélés sont généralement tracés en température, en fonction d'un paramètre variable comme la pression, la concentration d'un élément chimique, le dopage en trous, le champ magnétique etc. Dans le cas des cuprates, ce paramètre est soit le dopage en trous noté  $p$ , soit le dopage en électrons noté  $x$  (Fig.1.1b).

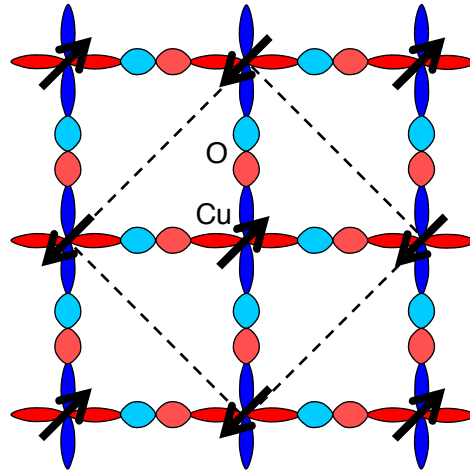
Ce dopage est lié au remplissage d'électrons sur les sites de cuivre dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Ainsi, le composé à dopage nul ( $p = x = 0$ ), appelé composé parent, correspond à un électron (ou un trou) par site de cuivre (configuration  $3d^9$ )<sup>2</sup>. En théorie, lorsque l'on dope en électrons, on peut atteindre jusqu'à deux électrons par atome de cuivre ( $x = 1$ ), et, lorsque l'on dope en trous, on peut descendre jusqu'à zéro électron par atome de cuivre, soit un trou par atome de cuivre ( $p = 1$ ). Si par exemple  $p = 0.2$ , cela signifie donc qu'il y a 20 % de trous dans les plans supraconducteurs, on a donc enlevé des électrons au système à dopage nul.

La Figure 1.1b) présente les diagrammes de phases des cuprates, dopés soit en électrons (partie droite), soit en trous (partie gauche). On peut voir dans ces diagrammes qu'il existe plusieurs phases. Le composé à dopage nul, commun aux deux diagrammes et possédant un électron par site de cuivre, est antiferromagnétique (Fig.1.2). Un simple calcul de structure de bande prévoit un état métallique à ce dopage nul [21, 22], cependant, il s'agit en réalité d'un isolant. En effet, dans ce composé, l'interaction coulombienne domine et gêne le déplacement des électrons. Ces derniers sont donc localisés sur les sites du cuivre : c'est ce que l'on appelle un isolant de Mott. Il est étonnant d'avoir une phase isolante comme composé de départ pour un supraconducteur, alors qu'il s'agit plutôt d'une phase métallique dans d'autres supraconducteurs possédant un dôme en  $T_c$  dans leur diagramme (comme les

---

2. On parle aussi de demi-remplissage.

supraconducteurs à base de fer par exemple). La phase antiferromagnétique isolante dans les cuprates se poursuit ensuite en dopage, délimitée par la température de Néel  $T_N$  (de l'ordre de quelques centaines de Kelvin à dopage nul [23–25]).

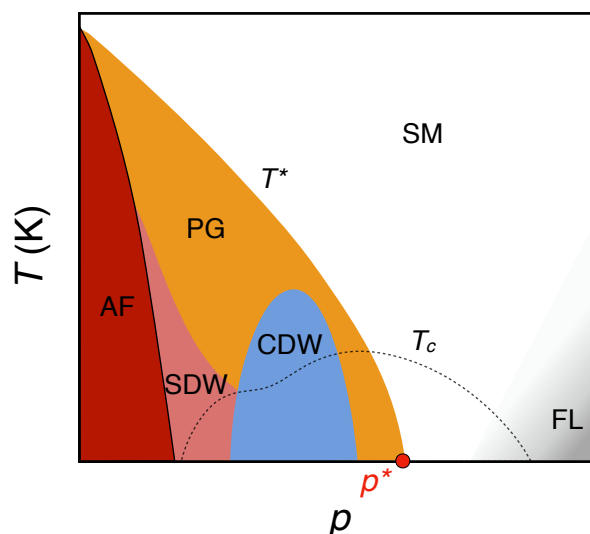


**FIGURE 1.2** Etat ordonné antiferromagnétique des plans  $\text{CuO}_2$  dans les cuprates supraconducteurs (figure de [26]).

A de plus grandes valeurs de dopage, en trous ou en électrons (suivant les composés), on obtient ensuite un dôme supraconducteur délimité par la température critique  $T_c$ . Ce dôme apparaît vers  $p \simeq 0.05$  dans les cuprates dopés en trous. Nous parlerons plus en détail de la phase supraconductrice des cuprates dans la section 1.3.2. On appelle dopage optimal (noté OP pour *optimally doped*) le dopage correspondant à la  $T_c$  maximale d'un cuprate. Ce dopage est généralement situé près de 16%, mais varie d'un composé à l'autre. On appellera par la suite sous-dopés (notés UD pour *underdoped*) les échantillons présentant un dopage inférieur au dopage optimal, et surdopés (notés OD pour *overdoped*) les échantillons de dopage supérieur au dopage optimal. Le dôme supraconducteur ne s'étend en général pas plus loin que  $p \approx 0.3$  dans les dopés en trous.

Les cuprates dopés en trous ou dopés en électrons constituent deux diagrammes de phases quelque peu différents. On remarque que la phase antiferromagnétique est plus étendue et la phase supraconductrice moins étendue pour les dopés aux électrons, en comparaison avec les dopés en trous. La différence sur la place occupée en dopage par la phase antiferro-

magnétique est importante : dans les cuprates dopés aux électrons, cette phase se termine au dopage  $x = 0.15$ , près du dopage optimal, tandis que dans les dopés en trous, elle se termine pour certains composés à  $p \leq 0.02$ , soit bien avant le dopage optimal. Dans cette thèse, nous nous intéressons aux cuprates dopés en trous, soit la partie gauche du diagramme de la figure 1.1b. Un diagramme plus détaillé des cuprates dopés en trous est représenté figure 1.3.



**FIGURE 1.3** Diagramme de phases générique schématisé des cuprates dopés en trous (le dopage en trous est noté  $p$ ). On retrouve la phase supraconductrice (délimitée par la courbe en pointillés), la phase isolante antiferromagnétique (notée AF) et la phase pseudogap (délimitée par  $T^*$  en température et  $p^*$  en dopage). La couleur grise représente l'état liquide de Fermi et la couleur blanche l'état de métal étrange. CDW et SDW correspondent respectivement aux ondes de densité de charge et aux ondes de densité de spin. La phase supraconductrice n'est pas représentée par une phase en couleur pleine car, dans cette thèse, nous nous intéressons essentiellement à l'état normal des cuprates dopés en trous et utilisons des champs magnétiques élevés pour supprimer cette phase.

Dans le cas des supraconducteurs à base de fer, de fermions lourds ou organiques, le diagramme de phases comporte également un dôme supraconducteur, ainsi qu'une phase antiferromagnétique pour certains. En revanche, contrairement aux cuprates dopés en trous, lorsque cette phase antiferromagnétique est présente, elle coupe alors le dôme supraconducteur près de la  $T_c$  maximale. De plus, si la phase supraconductrice est supprimée, la ligne  $T_N$  délimitant la phase AF se termine par un point critique quantique à  $T = 0$ , situé près

du centre du dôme supraconducteur supprimé<sup>3</sup>. Nous définirons le point critique quantique et ses propriétés par la suite (section 1.4.3).

### Liquide de Fermi et métal étrange

A très fort dopage, une fois en-dehors du dôme supraconducteur, les cuprates possèdent un état métallique de type liquide de Fermi, dont les propriétés sont entre autres une résistivité en  $\rho(T) \sim T^2$  [27] et une surface de Fermi circulaire et bien définie [28], en accord avec les calculs de structure de bande. La présence de cette phase, associée aux phases isolante et supraconductrice, fait des cuprates des matériaux très intéressants à étudier, car se mêlent des états très différents les uns des autres.

A dopage intermédiaire et aux hautes températures, on trouve un autre état dit de "métal étrange", c'est-à-dire un état métallique ne présentant pas les caractéristiques attendues pour un liquide de Fermi. A noter que le passage en température entre le métal étrange et le métal type liquide de Fermi est un *crossover* : il n'y a pas de signature d'une transition de phase. Cet état métallique atypique présente entre autres une résistivité linéaire en température (observée à  $T > T_c$  dès le premier article de Bednorz et Muller de 1986 [9]), parfois dans un régime de très basse température pour des dopages particuliers, et même jusqu'à  $T \rightarrow 0$  en l'absence de supraconductivité (voir chapitre 3 section 3.1). Ce comportement  $\rho(T) \sim T$  peut être observé à haute température dans les métaux ordinaires en raison de la diffusion électron-phonon (comme dans le cuivre par exemple) ; en revanche, un tel phénomène à basse  $T$  est une indication d'un état électronique tout à fait particulier.

Autre particularité de l'état métallique des cuprates, il a été montré expérimentalement que la résistivité dans ces matériaux peut dépasser la limite de Mott-Ioffe-Regel des métaux conventionnels [29]. Dans ces derniers, la résistivité sature en température lorsque le libre parcours moyen  $l$  des quasi-particules s'approche de la distance interatomique ( $l < 2\pi/k_F$ , où  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi). Dans les cuprates en revanche, la résistivité

---

3. Dans le cas d'un diagramme de phases température-pression ou température-dopage.

continue d'augmenter au-delà de cette limite, jusqu'à très haute température [30,31]. On peut observer un ralentissement de l'augmentation de la résistivité avec  $T$  au-delà d'une certaine température, faisant écho à la saturation observée dans les métaux conventionnels, mais ce changement de comportement apparaît à des valeurs de résistivité anormalement élevées, pour lesquelles le concept même de quasi-particule peut être remis en question [32,33].

D'autres propriétés marginales, en comparaison avec des métaux ordinaires comme le cuivre ou l'argent, sont observées dans les cuprates, en transport mais aussi dans des sondes spectroscopiques (comme la présence d'un continuum électronique dans la réponse Raman s'étendant au-delà de 1 eV [34] par exemple, ou encore la conductivité optique déviant du pic de Drude habituel des métaux [35]), d'où le terme métal étrange.

Depuis son observation en 1986 dans LBCO [9], l'état de métal étrange a été retrouvé dans d'autres cuprates [36–39], mais il est aussi observé dans divers matériaux quantiques dominés par les interactions électron-électron [40,41]. A partir de toutes ces mesures, il a été établi que le comportement de métal étrange était en fait dû à la forte corrélation des électrons. Dans les métaux ordinaires, le flux de courant électrique peut être compris comme le flux d'électrons individuels, chaque électron se déplaçant de façon autonome. Dans un métal étrange en revanche, les électrons perdent toute individualité à cause de leur intrication avec les autres électrons. Le courant ne correspond alors plus à un courant porté par une quelconque particule, mais plutôt à un liquide quantique dans lequel les électrons intriqués se meuvent de façon collective.

### Pseudogap et ondes de densité

Dans le diagramme de la figure 1.3 apparaissent également des phases d'ondes de densité (ondes de densité de charge et ondes de densité de spin), à faible dopage, qui ajoutent un peu de complexité au tableau et dont nous parlerons très peu dans cette thèse. La partie du diagramme qui nous intéresse le plus concerne le pseudogap, état particulier que nous décrirons en détail dans la section suivante, délimité par  $T^*$ .

Les ondes de densité de charge (notées CDW pour *Charge Density Wave*, aussi appelées ordre de charge) et de spin (notées SDW pour *Spin Density Wave*) sont des modulations de la densité et du spin électronique respectivement. Lorsque les deux types de modulation coexistent, cela constitue un ordre dit de *stripes* : ces modulations de spin et de charge sont telles que les spins antiferromagnétiques sont séparés par des parois périodiques de trous [42]. La prédiction théorique de l'existence de cet ordre particulier dans les cuprates, suivie par sa découverte expérimentale dans  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  par diffraction de neutrons [43], a motivé nombre d'études sur les ondes de densité de charge dans ces matériaux.

La première indication de modulations de charge dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  a été fournie par l'observation d'oscillations quantiques dans la résistivité à  $p \simeq 0.1$  [44]. Ces oscillations indiquaient la présence de petites poches d'électrons dans la surface de Fermi (voir plus loin section 1.3.1), rapidement confirmée par des mesures d'effet Hall [45]. L'existence de ces poches est aisément interprétée par une reconstruction de la surface de Fermi due à une onde de densité modifiant la périodicité du système. Des mesures RMN ont également dévoilé un ordre de charge stabilisé par un champ magnétique dans ce composé [46]. Diverses sondes ont ainsi révélé des CDW dans YBCO (comme la diffraction de rayons X [47–50] et les mesures d'ultrasons [51] par exemple), mettant en évidence différents types de CDW avec différentes propriétés (températures en-dessous desquelles l'ordre apparaît, sous champ ou à champ nul, dimensionnalités différentes, périodicités différentes, ...). Elles sont en revanche toujours centrées autour du dopage  $p \simeq 0.12$ . Enfin, la découverte de CDW dans  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  [52],  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) [53,54],  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) [55,56] et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (Bi2201) [57,58], par diffraction de rayons X et/ou par STM, a démontré le caractère universel de l'ordre de charge dans les cuprates sous-dopés.

Les ondes de densité de spin, ordre à courte portée, sont dues aux corrélations antiferromagnétiques et présentent certaines particularités d'un état verre de spins (c'est-à-dire un état présentant des spins gelés dans des directions aléatoires, que l'on rencontre dans des systèmes magnétiques frustrés). Ces ondes de densité de spin ont été détectées dans les cuprates par des mesures de  $\mu\text{SR}$  [59], de diffusion inélastique de neutrons [60–62] et

RMN [63]. Elles sont incommensurables, c'est-à-dire que leur périodicité n'est pas dans un rapport rationnel avec les paramètres de la maille cristalline. Comme les ondes de densité de charge, elles se trouvent le plus souvent confinées aux bas dopages et à basse température. Dans la famille (Nd,Eu)-LSCO en revanche, on peut observer des ondes de densité de spin jusqu'à de très forts dopages (dans  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  par exemple, les SDW sont observées par diffraction de neutrons jusqu'à au moins  $p = 0.20$ , soit près de la fin de la phase pseudogap [64]!).

## 1.3 Surface de Fermi et supraconductivité *d*-wave

---

### 1.3.1 Evolution de la surface de Fermi dans l'état normal

La surface de Fermi de l'état normal des cuprates varie en fonction de la région du diagramme de phases étudiée. Dans la région très surdopée, des mesures de magnétorésistance en angle dans le composé  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (Tl2201) [65] ont montré que la surface de Fermi est bien définie et correspond à une large poche de trous (Fig.1.4). Cette observation dans Tl2201 a été confirmée par la suite par des mesures d'ARPES [28] et d'oscillations quantiques [66]. L'aire de cette grande surface de Fermi, obtenue via les différentes mesures ci-dessus, permet de bien déterminer la densité de porteurs de charge grâce au théorème de Luttinger. En effet, d'après ce théorème, l'aire totale de la première zone de Brillouin correspond à deux porteurs par maille élémentaire, donc par plan  $\text{CuO}_2$  dans le cas des cuprates monocouches [67]<sup>4</sup>.

A plus bas dopage, dans la phase pseudogap ( $T < T^*$ ), on observe en ARPES une perte de poids spectral à certains endroits de la zone de Brillouin : ce qu'il reste de la

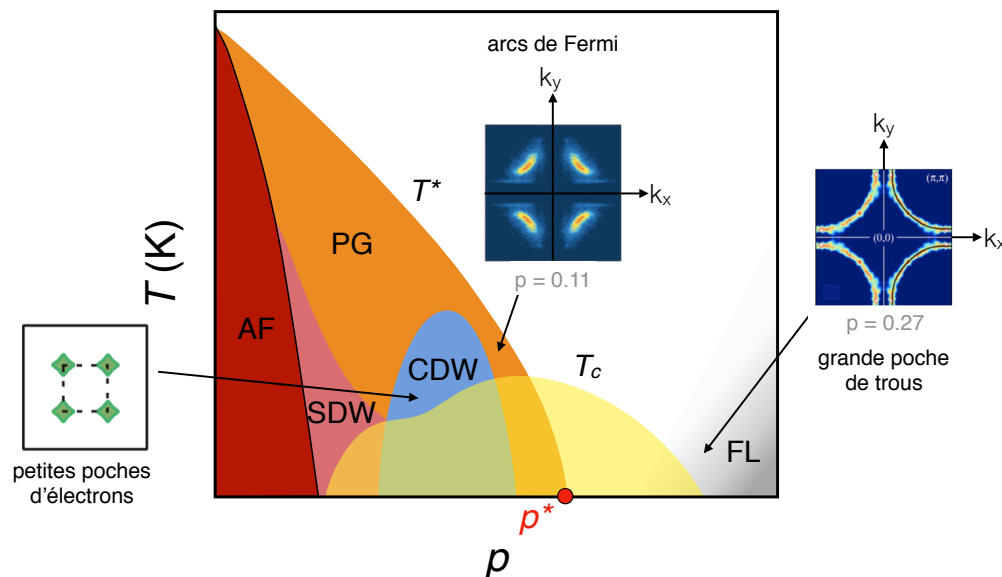
---

4. A noter que dans le cas de certains cuprates, la région surdopée peut être marquée par une transformation topologique de la surface de Fermi : la transition de Lifshitz fait passer la surface de Fermi d'une surface de type trou à une surface de type électron (qui est alors en général en forme de diamant [68]). La connexion de deux poches de trous au niveau des anti-nœuds crée un pic dans la densité d'états en ces points ; c'est la singularité de van Hove.



surface de Fermi forme des arcs de cercle appelés arcs de Fermi (Fig.1.4). Nous parlerons plus amplement de ces arcs dans la section 1.4. A noter que, dans la phase pseudogap, en l'absence d'ordre de charge et de supraconductivité, la surface de Fermi à  $T = 0$  fait encore débat.

Enfin, dans la région sous-dopée, un changement drastique apparaît dans la phase d'ordre de charge, car la présence d'une nouvelle périodicité dans le réseau implique un changement de zone de Brillouin : c'est ce que l'on appelle une reconstruction de la surface de Fermi (notée FSR pour *Fermi Surface Reconstruction*). Cette transformation à l'entrée dans l'ordre de charge fait apparaître des petites poches d'électrons (Fig.1.4). Cette FSR peut ainsi être détectée via différentes sondes (comme l'effet Hall) grâce, entre autres, au changement de signe des porteurs de charge.



**FIGURE 1.4** Diagramme de phases schématisé des cuprates dopés en trous, représentant la surface de Fermi dans l'état normal de différentes phases. La surface de Fermi dans le régime très surdopé (grande poche de trous) provient de la réf. [28] et celle dans la phase pseudogap (arcs de Fermi) de la réf. [69]. La représentation de la zone de Brillouin dans la phase CDW est schématisée et l'emplacement des poches d'électrons fait encore débat (le choix de leur position dans cette figure correspond au scénario de la réf. [70]).

### 1.3.2 Etat supraconducteur des cuprates

Dans les cuprates comme dans les supraconducteurs conventionnels, les porteurs de charge de l'état supraconducteur sont des paires de Cooper. A noter que tous les cuprates sont des supraconducteurs de type II. La principale preuve de l'aspect non conventionnel de la supraconductivité dans ces matériaux vient de la symétrie du gap. En effet, le gap  $\Delta$  peut avoir une symétrie différente en fonction du mécanisme d'appariement des électrons, la symétrie du mécanisme induisant la symétrie du gap [71]. Il peut être isotrope dans l'espace des  $k$  sur toute la surface de Fermi, ou anisotrope. Ainsi, au lieu d'une valeur constante pour  $\Delta$  comme dans les supraconducteurs conventionnels (symétrie *s-wave*), le gap supraconducteur peut avoir une amplitude et une phase variables dans l'espace réciproque, avec, en certains points appelés nœuds, des annulations de l'amplitude. Ces symétries anisotropes sont appelées symétries *d-wave*, *p-wave*, etc. (car elles correspondent aux symétries des orbitales atomiques correspondantes) en fonction de l'anisotropie du mécanisme d'appariement.

Il est possible de déterminer expérimentalement le type de symétrie. Par exemple, l'une des signatures d'une symétrie anisotrope est la sensibilité de la  $T_c$  au taux de désordre. En effet, le désordre, comme la température, induit pour le gap un effet de moyennage sur la surface de Fermi, affectant donc seulement des gaps anisotropes [72]. Ainsi, des impuretés non-magnétiques comme le zinc par exemple ne devraient pas affecter un gap supraconducteur isotrope (*s-wave*), seules des impuretés magnétiques pouvant affecter cette supraconductivité. Or, il a été observé que l'ajout de zinc dans les cuprates faisait baisser la  $T_c$  [73, 74] : les cuprates n'ont donc pas un gap isotrope.

Certaines sondes sont par ailleurs sensibles à l'amplitude du gap supraconducteur ou encore à sa phase. Ainsi, des mesures de longueur de pénétration [75], d'ARPES [76], de spectroscopie Raman [77], de chaleur spécifique [78–81] et de conductivité thermique [82–84], sensibles à l'amplitude de  $\Delta$ , ont toutes révélé des signatures de nœuds dans le gap supraconducteur des cuprates<sup>5</sup>. En effet, l'observation d'une dépendance linéaire en

5. L'existence de nœuds dans le gap est généralement la signature d'une supraconductivité non conven-

$T$  de la longueur de pénétration (au lieu d'une dépendance exponentielle dans le cas conventionnel), ou encore la présence d'un terme résiduel non nul dans  $\kappa_{xx} / T$  à  $T = 0$  ( $\kappa_{xx}$  est la notation pour la conductivité thermique), signifie que certaines paires de Cooper peuvent être brisées facilement (voir chapitre 2 section 2.2.1 pour la conductivité thermique). Cela implique que le gap supraconducteur s'annule en certains endroits.

Ainsi, les différentes observations expérimentales semblaient révéler une symétrie anisotrope, et plus particulièrement de type *d-wave*. Cette symétrie a été confirmée par des mesures sensibles à la phase du gap supraconducteur, comme l'interférométrie SQUID ou la modulation de jonction Josephson [85, 86]. La géométrie du gap est plus précisément celle d'une orbitale  $d_{x^2-y^2}$  [76]. La figure 1.5a représente schématiquement la symétrie du gap supraconducteur des cuprates. Dans la zone de Brillouin,  $\Delta$  s'annule en 4 points (nœuds), pour  $k = (\pm\pi/2, \pm\pi/2)$ , où il change alors de signe (Fig.1.5b). Les points de la zone de Brillouin où l'amplitude du gap est maximale, pour  $k = (0, \pm\pi)$  et  $(\pm\pi, 0)$ , sont appelés les anti-nœuds. Les termes de régions nodales et anti-nodales nous servent à nous repérer sur la surface de Fermi.

## 1.4 Le pseudogap

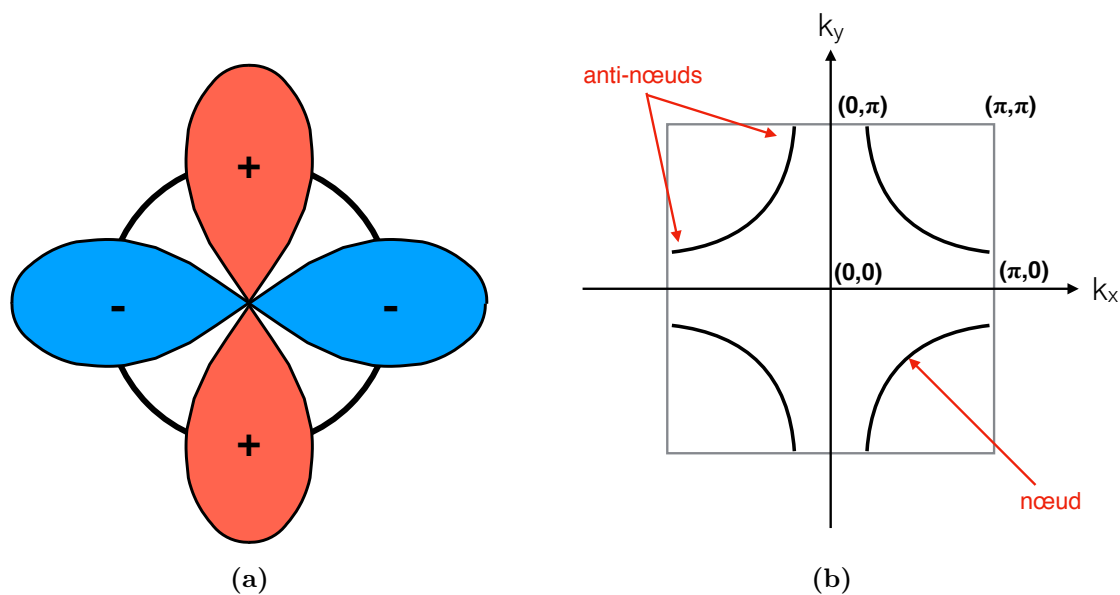
---

### 1.4.1 Définition et signatures expérimentales

Le pseudogap est un état des cuprates caractérisé par une chute partielle de la densité d'états électronique. Il peut également être défini comme un gap partiel dans la fonction spectrale. Ce pseudogap est présent au-dessus de  $T_c$  majoritairement dans la région sous-dopée. Le terme pseudogap regroupe en réalité plusieurs observations de propriétés expérimentales atypiques, correspondant essentiellement à la perte de plusieurs excitations de basse énergie.

---

tionnelle (c'est-à-dire un gap de symétrie non *s-wave*), mais il peut aussi exister des nœuds accidentels dans un gap de symétrie *s-wave*, si le gap croise la surface de Fermi.



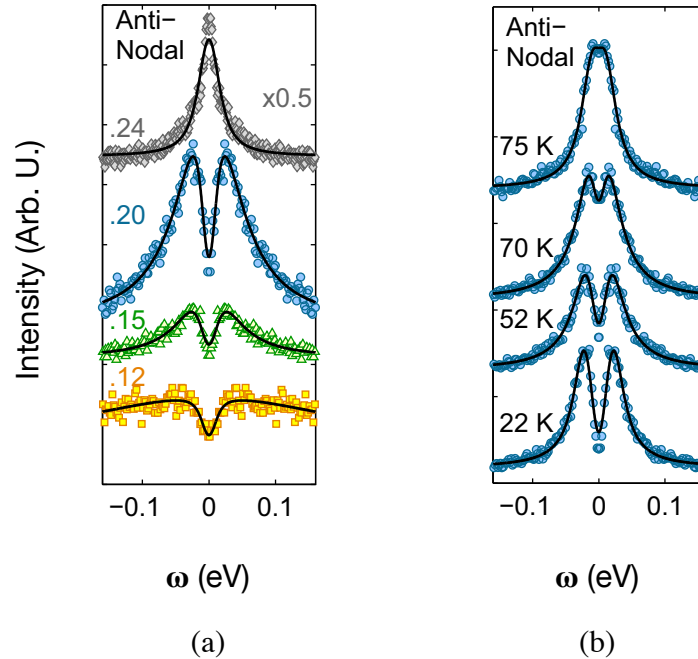
**FIGURE 1.5** (a) Représentation schématique d'un gap de symétrie  $d_{x^2-y^2}$ , la surface de Fermi de type grande poche de trous dans le plan  $(xy)$  étant représentée par le cercle noir. (b) Zone de Brillouin et surface de Fermi d'un cuprate dopé en trous dans le régime très surdopé (de type grande poche de trous). Les nœuds du gap supraconducteur sont en positions  $k = (\pm\pi/2, \pm\pi/2)$  et les anti-nœuds en positions  $k = (0, \pm\pi)$  et  $(\pm\pi, 0)$ .

Cela s'oppose à un véritable gap qui supprime toutes les excitations au niveau de Fermi, d'où le terme pseudogap. Malheureusement, la cause de l'ouverture du pseudogap ainsi que le mécanisme qui y est associé demeurent aujourd'hui encore incertains [38, 87].

Cette phase pseudogap est délimité dans le diagramme par une température notée  $T^*$ , qui diminue lorsque le dopage augmente (Fig.1.3), et à  $T = 0$  par le dopage critique  $p^*$ , appelé point critique pseudogap. La première mise en évidence expérimentale provient de mesures RMN [88, 89] : ces données ont montré une diminution de la susceptibilité électronique en-dessous de  $T^*$  (grandeur proportionnelle à la densité d'états dans le cas d'un métal standard).

La signature la plus traditionnelle de l'entrée dans le pseudogap est l'observation de l'ouverture d'un gap spectral partiel dans les mesures d'ARPES (Fig.1.6). La perte de poids spectral apparaît en fait seulement dans les régions anti-nodales de la zone de Brillouin

[90–92]. Dans la phase pseudogap, les états électroniques au niveau de Fermi sont donc situés près des nœuds du gap supraconducteur, résultant en l'apparition d'arcs de Fermi [93] (Fig.1.4). Ces arcs sont par exemple observés en-dessous de  $p \approx 0.2$  dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  [94]. Ils sont également observés par STM (plus précisément par la méthode QPI pour *Quasi-Particle scattering Interference*) dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  [95].

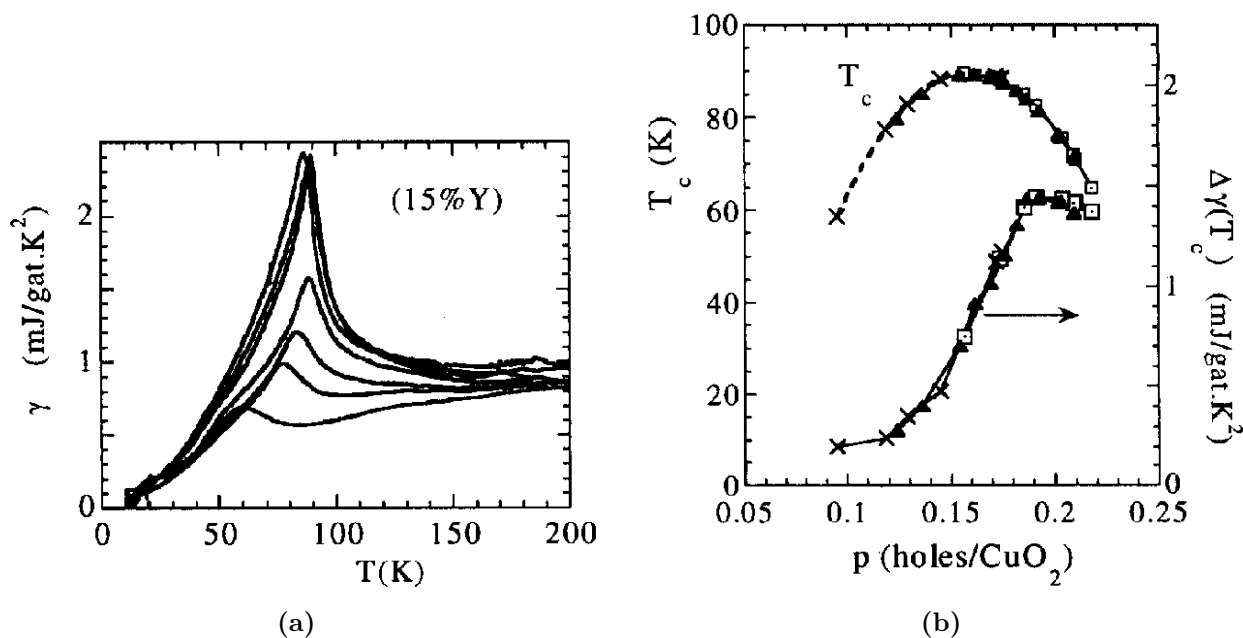


**FIGURE 1.6** Mesures d'ARPES aux régions anti-nodales de la zone de Brillouin, dans le composé  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , (a) à différents dopages et (b) pour  $p = 0.20$  à différentes températures (figures adaptées de [68]). On observe l'ouverture du pseudogap dans (a) pour  $p < 0.24$  et dans (b) pour  $p = 0.20$  à  $T < 75$  K.

Cette observation est particulièrement troublante : la fin abrupte de la surface de Fermi diffère totalement de ce qui est observé pour un liquide de Fermi. Dans ce dernier, la surface de Fermi délimite la frontière entre les états de quasiparticules occupés et les états inoccupés, et ne peut donc pas disparaître brutalement. Ainsi, l'existence des arcs de Fermi est débattue par certains [90, 96].

On observe également l'effet du pseudogap de façon claire dans les mesures de chaleur spécifique. Le coefficient  $\gamma$  dans la chaleur spécifique électronique ( $C_{el} = \gamma T$ ) est une

grandeur thermodynamique qui permet de mesurer la densité d'états au niveau de Fermi. La figure 1.7a présente ainsi les données de chaleur spécifique dans le composé Bi2212, à différents dopages, en fonction de la température. Le pic dans le coefficient  $\gamma$  correspond à la transition supraconductrice à  $T_c$ . Le saut de chaleur spécifique  $\Delta\gamma(T_c)$ , tracé en fonction du dopage dans la figure 1.7b, est proportionnel à la densité d'états. La diminution de ce saut quand  $p$  diminue est donc attribuée à l'entrée dans la phase pseudogap, permettant ainsi de déterminer la valeur de  $p^*$ .



**FIGURE 1.7** (a) Coefficient de la chaleur spécifique électronique  $\gamma$  en fonction de la température pour plusieurs dopages dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (substitué avec de l'yttrium), chaque courbe correspondant à un dopage différent. Le saut observé à  $T_c$  est la signature thermodynamique de la transition vers l'état supraconducteur. (b)  $T_c$  et saut  $\Delta\gamma(T_c)$  en fonction du dopage  $p$  dans les mêmes échantillons Bi2212 (croix). La chute de  $\Delta\gamma(T_c)$  est observée à  $p = 0.19(1)$  et est interprétée comme l'entrée dans le pseudogap (figures de [97]).

Le pseudogap est ainsi largement étudié depuis sa découverte via différentes techniques de mesure (transport, mesures thermodynamiques ou bien spectroscopiques) [98–100]. Il affecte de nombreuses propriétés de l'état normal et détient sans doute des informations capitales sur le mécanisme d'appariement dans les cuprates supraconducteurs, et donc sur l'origine des hautes températures critiques dans ces matériaux. Nous détaillerons différentes

signatures du pseudogap et de son point critique dans les mesures de transport dans le chapitre 3, après avoir décrit les différents coefficients de transport dans le chapitre 2.

### 1.4.2 Pseudogap et symétries brisées

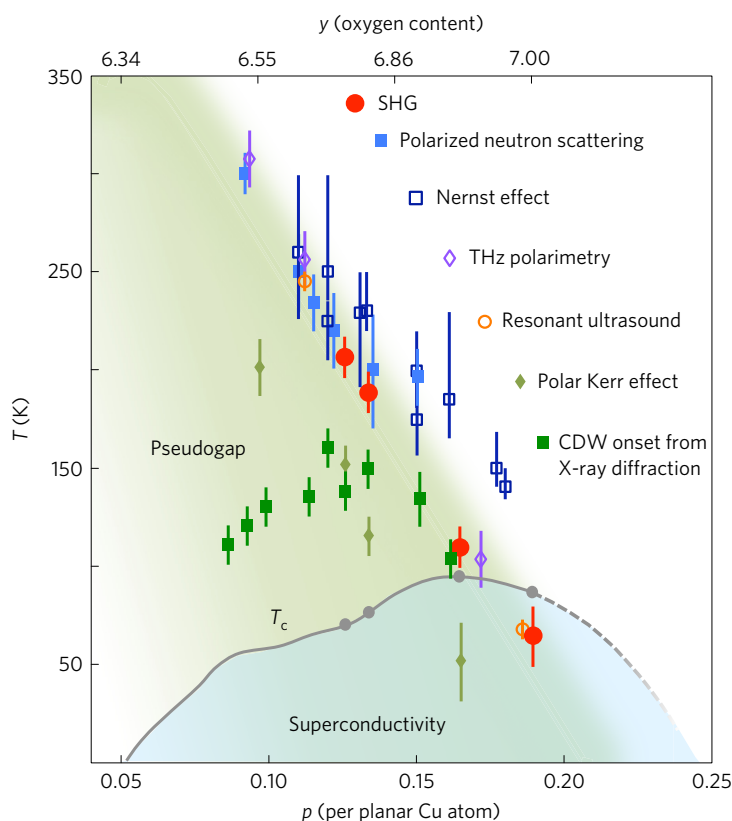
Au cours des trente dernières années, la communauté scientifique a pu accumuler un certain nombre d'informations sur le pseudogap des cuprates. Entre autres, il existe dans les cuprates dopés en trous plusieurs signatures de brisures de symétries dans la phase pseudogap.

Une brisure de symétrie par rotation  $C_4$  a été sondée entre autres par des mesures d'effet Nernst dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  [101]. Une anisotropie dans le plan (ab) a également été détectée dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  par diffraction de neutrons [102] et par magnétométrie torque [103]. Ces observations expérimentales supportent l'existence d'un ordre de type nématique ou *stripe* [104].

Récemment, Zhao *et al.* [105] ont utilisé une technique de mesure de génération de seconde harmonique (effet optique non-linéaire, noté SHG pour *Second Harmonic Generation*) afin de sonder la symétrie détaillée du réseau (groupe ponctuel) de différents matériaux quantiques, dont le cuprate YBCO, révélant ainsi une brisure de symétrie par rotation  $C_2$ , ainsi qu'une brisure de symétrie par inversion dans la phase pseudogap.

Une brisure de symétrie par renversement du temps a enfin été sondée par différents types de mesures. Tout d'abord par des mesures de diffraction de neutrons polarisés, mais à des températures très différentes selon les mesures [106–109]. Ensuite, par des mesures d'effet Kerr polaire, par plusieurs groupes (dans YBCO [110], Bi2201 [111] et LBCO [112, 113]) et enfin par ARPES [114]. Cette brisure de symétrie a parfois été associée à un ordre de type boucles de courant [115] (voir section suivante).

La figure 1.8 résume l'observation de plusieurs brisures de symétries dans la phase pseudogap, via différentes sondes [105]. La question demeure : ces brisures de symétrie sont-elles la cause ou simplement une conséquence du pseudogap ? Aucune d'entre elles ne peut fournir une description adéquate de la structure électronique du pseudogap telle qu'étudiée par les sondes spectroscopiques. Les ordres de type boucles de courant ou nématique ne peuvent causer l'ouverture d'un gap ni la chute de la densité de porteurs (voir chapitre 3 section 3.2.3). Ainsi, ils ne peuvent pas être le mécanisme déclencheur de l'apparition du pseudogap, mais peuvent en être des conséquences (instabilités), comme pourrait éventuellement l'être l'ordre de charge. Il serait possible que l'explication vienne de l'existence d'un ordre topologique par exemple [116, 117].



**FIGURE 1.8** Diagramme de phases du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (figure de [105]). La légende décrit les différentes mesures révélant une brisure de symétrie près de  $T^*$  dans ce composé (excepté pour les carrés verts qui délimitent la phase d'ordre de charge).



### 1.4.3 Scénarios pour le pseudogap

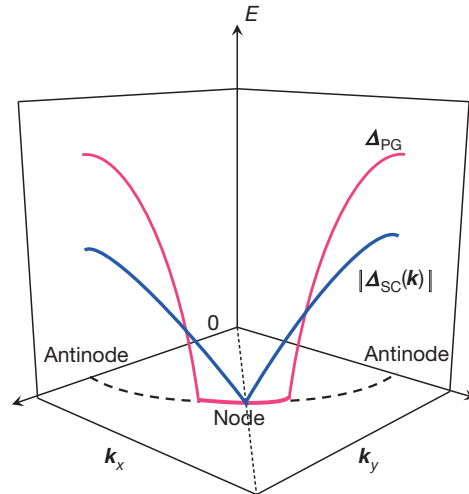
Cette section présente différents scénarios pour la phase pseudogap qui ont été proposés au fil des années. Cette énumération n'est pas exhaustive, étant donnée la grande variété des scénarios et des modèles théoriques qui y sont associés.

#### Pourquoi un dôme supraconducteur ?

Depuis la découverte du pseudogap, de nombreuses hypothèses se sont accumulées pour tenter d'expliquer ce phénomène, son origine ainsi que sa relation avec les autres phases du diagramme des cuprates. Le premier débat sur le pseudogap concerne le simple terme de "phase pseudogap". En effet, l'un des premiers modèles théoriques établissait que le pseudogap correspond en fait à des paires supraconductrices préformées [118–120] et qu'il n'existe donc pas de véritable phase pseudogap. Il ne s'agirait donc que de fluctuations de phase de la supraconductivité.

Le fait que, d'un point de vue spectral, le pseudogap transite de façon douce vers le gap supraconducteur (panneau b de la figure 1.6) et qu'il n'apparaisse qu'aux anti-nœuds, soit là où le gap supraconducteur est maximal (Fig.1.9), est cohérent avec ce scénario. Cela suggérerait donc qu'aux températures d'ouverture du pseudogap  $T^*$ , particulièrement élevées dans la région sous-dopée, des paires supraconductrices commencent déjà à se former. Les fluctuations de phase empêcheraient alors la transition vers l'état supraconducteur, jusqu'à des températures bien plus basses. Si ces fluctuations supraconductrices ont une cohérence de phase suffisante, même à courte portée, elles devraient alors avoir une signature mesurable.

Or, certaines signatures de fluctuations supraconductrices ont en effet été rapportées jusqu'à des températures bien supérieures à  $T_c$ . Les premières mesures ayant corroboré ce type de scénario sont des mesures d'effet Nernst [121–124]. En effet, l'effet Nernst d'un supraconducteur présente un pic qui commence à se manifester au-dessus de  $T_c$ , alors que les paires



**FIGURE 1.9** Représentation schématique de l'amplitude du gap supraconducteur (courbe bleue) et de celle du pseudogap (courbe rose) dans la zone de Brillouin (figure de [38]). Les deux amplitudes sont maximales aux anti-nœuds.

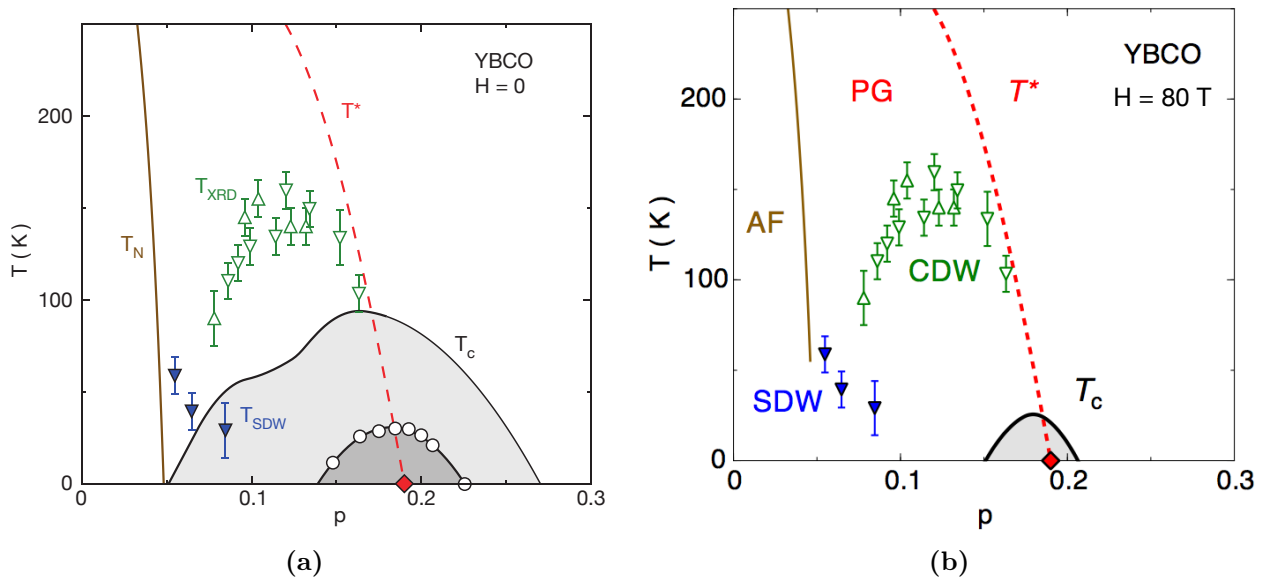
de Cooper commencent à se former sans être dans l'état de condensat macroscopique [125]. Ainsi, l'observation d'un tel pic dans l'effet Nernst de LSCO près de  $T^*$  a suggéré l'existence de paires préformées à l'entrée dans le pseudogap [122]. Cependant, cette interprétation a depuis été revue en se basant sur les travaux récents de K. Behnia [125–127] : le pic serait alors plutôt la conséquence d'une diminution de la densité de porteurs de charge à  $T^*$  [128].

D'autres mesures présentent néanmoins des fluctuations de phase supraconductrice. Un comportement diamagnétique a en effet été observé jusqu'à 150 K dans les composés LSCO, Bi2201 et YBCO [129], suggérant la présence de fluctuations supraconductrices jusqu'à ces hautes températures. D'autres mesures, de type pompe-sonde, ont également montré la présence de fluctuations jusqu'à  $T^*$  [130].

En opposition à ce premier scénario, il existe un autre scénario présentant le pseudogap comme une véritable phase au sens thermodynamique, en compétition avec la supraconductivité<sup>6</sup>. L'observation de nombreuses brisures de symétries à l'intérieur du pseudogap supporte

6. Ce second type de scénario peut être en fait décomposé en deux sous-types : le premier correspondant à un pseudogap qui brise une symétrie, le second à un pseudogap s'ouvrant à cause des corrélations, sans brisure de symétrie, et présentant une transition du premier ordre à  $T = 0$ .

l'idée d'une véritable phase pseudogap. De plus, l'hypothèse d'un pseudogap en compétition avec la supraconductivité pourrait expliquer la forme en dôme de la phase supraconductrice dans le diagramme température-dopage [131]. On observe en effet que si l'on ajoute 6% d'impuretés de Zn dans le composé YBCO, affectant ainsi la supraconductivité, le dôme supraconducteur devient un petit dôme centré autour du point critique pseudogap  $p^* = 0.19$  (Fig.1.10a),  $p^*$  étant inchangé par rapport à la valeur originelle sans zinc [132]. De plus, appliquer un champ magnétique de 50 T pour supprimer la supraconductivité a le même effet que l'ajout de Zn [2] (Fig.1.10b).



**FIGURE 1.10** (a) Diagramme de phases du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  à champ nul. Le dôme  $T_c$  gris foncé correspond au dôme supraconducteur obtenu pour une substitution de 6% des atomes de Cu par des atomes de Zn et le dôme gris clair au dôme sans substitution (figure de [2]). Le diamant rouge sur la ligne  $T = 0$  correspond à  $p^*$ . (b) Diagramme de phases du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  sous champ magnétique intense  $H = 80$  T. Le dôme supraconducteur est centré autour de  $p^*$ .

Ces deux types de scénario mènent à deux types de diagrammes de phases différents (Fig.1.11) : dans le premier cas, la ligne  $T^*$  délimitant le pseudogap se terminerait à la fin du dôme supraconducteur (le pseudogap correspondant à des fluctuations de la phase supraconductrice), tandis que dans le deuxième cas, la ligne  $T^*$  se terminerait à l'intérieur du dôme supraconducteur (pseudogap et supraconductivité étant en compétition). Or, les figures

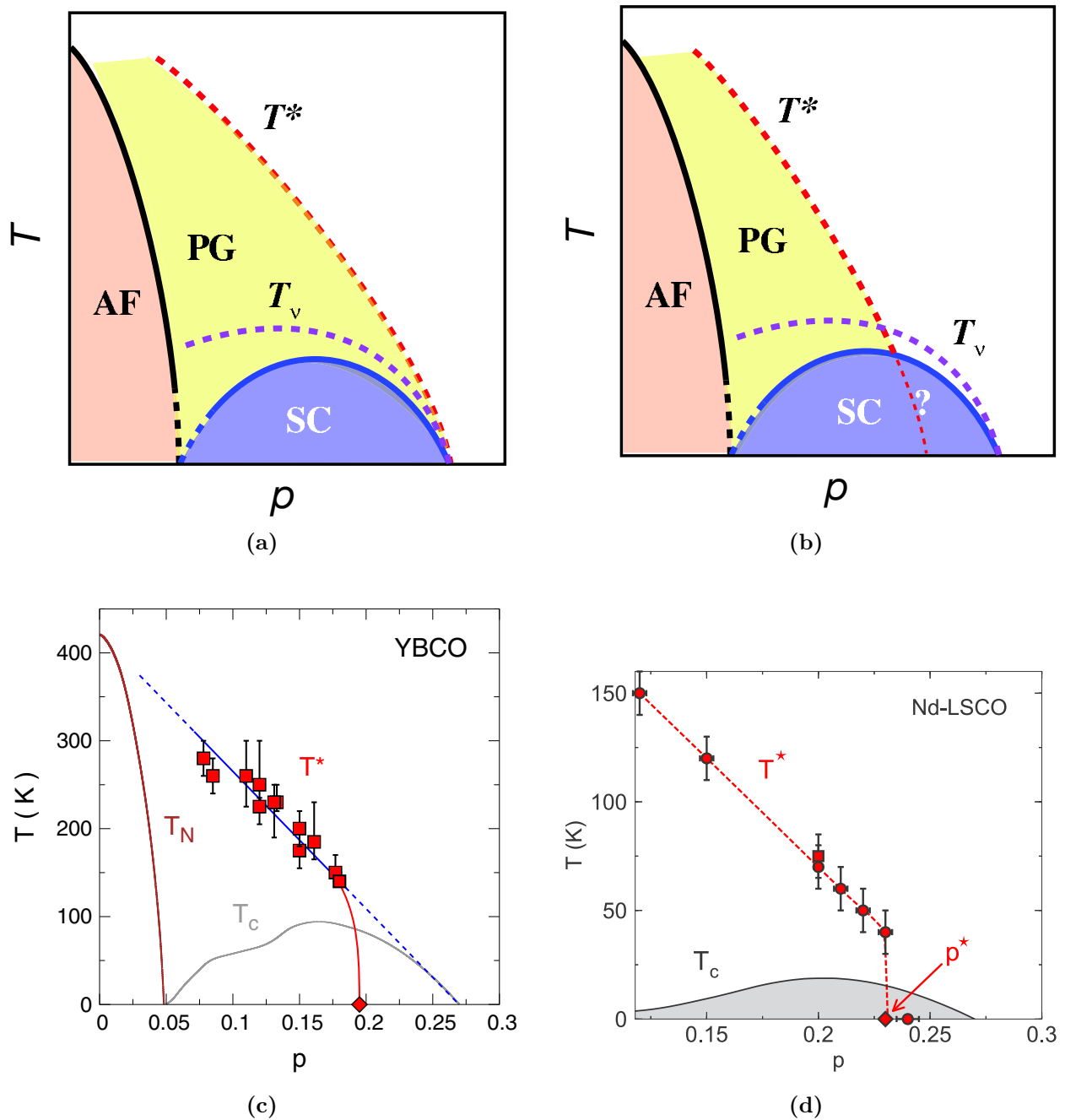
1.11c et 1.11d présentant les diagrammes de phases de YBCO et de Nd-LSCO respectivement démontrent que la ligne  $T^*$  se termine dans le dôme supraconducteur. La présence de  $p^*$  à l'intérieur du dôme, et non pas à la fin du dôme, est donc compatible avec le second type de scénario [133]. A noter que la plupart des scénarios pour le pseudogap décrivent le passage vers celui-ci comme un *crossover* plutôt qu'une vraie transition de phase. Nous allons voir dans le chapitre 3 que les données expérimentales semblent confirmer un *crossover* en fonction de la température, à dopage fixe, mais plutôt une transition de phase en dopage, à  $T = 0$ .

### Point critique pseudogap et criticalité quantique

Les théories supportant l'idée que le pseudogap est une réelle phase prédisent l'existence d'un point critique quantique (noté QCP pour *Quantum Critical Point*) dans le dôme supraconducteur [134–137]. Un point critique quantique est un point dans le diagramme de phases d'un matériau où a lieu une transition de phase continue à  $T = 0$ . Les fluctuations ne sont alors plus thermiques mais quantiques. Ce QCP doit être lié à une transition de phase du second ordre vers une phase ordonnée et ne peut apparaître que s'il existe des phénomènes collectifs dans le matériau. Ainsi, les systèmes aux électrons fortement corrélés sont de bons candidats pour l'existence d'un QCP. La présence d'un QCP a déjà été observée expérimentalement dans des matériaux supraconducteurs (comme dans les fermions lourds [138] ou les pnictures [139] par exemple).

Où se situe exactement le point critique pseudogap  $p^*$  dans les différents cuprates? S'agit-il d'un point critique quantique? Pour répondre à ces questions, il est important d'étudier le régime très surdopé des cuprates, où se termine la phase pseudogap à  $T \rightarrow 0$  [140].

Les fluctuations quantiques ont un impact sur les propriétés thermodynamiques et de transport du matériau et modifient leur dépendance en température [141–144]. Une récente étude de la chaleur spécifique près de  $p^*$  dans la famille (Nd,Eu)-LSCO a permis d'étudier



**FIGURE 1.11** Diagrammes de phases schématiques attendus dans le cas (a) d'un scénario où le pseudogap correspond à des paires supraconductrices préformées et (b) d'un scénario où le pseudogap est une phase en compétition avec la supraconductivité (figures de [131]). La ligne  $T_v$  délimite l'apparition des fluctuations supraconductrices. (c) Diagramme de phases de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (figure de [128]). (d) Diagramme de phases de  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (figure de [3]).

la question de la criticalité quantique d'un point de vue thermodynamique dans les cuprates [145]. Ces mesures, effectuées dans l'état normal et dans la limite basse température, sur différents dopages près du point critique pseudogap, ont ainsi révélé la présence d'un pic dans  $C_{el}/T$  à  $p^*$ . Ce pic est associé à la divergence logarithmique en  $T$  de la chaleur spécifique électronique ( $C_{el} \propto -T \log T$ ) quand  $T \rightarrow 0$  au même dopage  $p^*$ , observée dans Eu-LSCO et Nd-LSCO. Ce pic étroit dans  $C_{el}/T(p)$  pourrait être la signature thermodynamique d'un QCP. Un pic très similaire a en effet été observé dans  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  au niveau du QCP où l'ordre AF se termine ( $x \approx 0.30$ ) [139]. La divergence logarithmique en  $T$  a également été observée dans les composés fermions lourds au niveau du QCP où l'ordre AF se termine [146].

Nous verrons également dans le chapitre 3 (section 3.1) que des mesures de résistivité à  $p^*$  pourraient également correspondre à la signature d'un point critique quantique (AF 2D), par analogie à ce qui est observé dans des supraconducteurs organiques ou des supraconducteurs à base de fer par exemple : il s'agit de la résistivité linéaire en température [147].

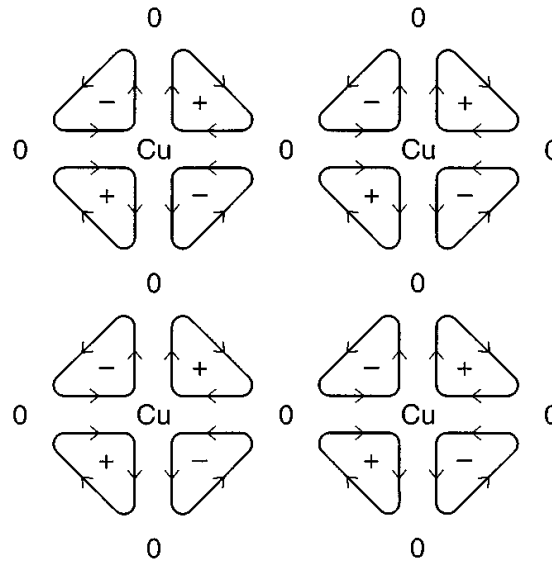
La question de la nature du point critique  $p^*$  et de son éventuelle criticalité quantique est encore débattue, d'autant plus que certaines observations vont à l'encontre des propriétés connues d'un QCP, comme la résistivité linéaire observée dans LSCO sur une large gamme de dopages et non pas seulement à  $p^*$  (voir chapitre 3 section 3.1). De plus, les comportements observés en chaleur spécifique et en résistivité qui pourraient être la signature d'un QCP sont pour le moment limités à la famille (Nd,Eu)-LSCO.

### Quelques pistes particulières

Il existe de nombreux modèles pour le pseudogap des cuprates dopés en trous. Certains d'entre eux impliquent des brisures de symétrie, mais ce n'est pas le cas de tous. Les différents modèles élaborés au cours des années cherchent parfois à établir un lien entre le pseudogap et les autres phases du diagramme de l'état normal, étudiant les connexions que pourrait avoir le pseudogap par exemple avec l'isolant de Mott aux faibles dopages [148] ou l'ordre de charge, qui reconstruit la surface de Fermi à dopage intermédiaire [95, 149–151].

L'un de ces modèles est le modèle YRZ (pour Yang, Rice et Zhang [152]), lié à la physique de Mott. C'est un modèle phénoménologique basé sur un modèle de RVB (pour *Resonating Valence Bond*) : proposé par P. Anderson [153, 154], le modèle RVB correspond à un appariement des spins en état singulet macroscopique. Dans le cas des cuprates, cela correspondrait à des paires de Cooper dans un état de superposition de différentes combinaisons d'appariement. Le modèle YRZ reconstruit à  $p^*$  la surface de Fermi de sorte qu'un gap s'ouvre et que de petites poches de trous et d'électrons se forment [152]. Il existe d'autres modèles décrivant le pseudogap comme une conséquence des fortes corrélations associées à la physique de Mott [155, 156].

Un autre modèle pour le pseudogap, lié cette fois-ci à un ordre à longue portée, est celui proposé par C. Varma, décrivant l'état pseudogap comme un état dans lequel de petites boucles de courant apparaissent à l'intérieur de la maille élémentaire [137, 157, 158]. Ces boucles de courant circulent le long des atomes des plans  $\text{CuO}_2$  (Fig.1.12) et induisent une brisure de symétrie par renversement du temps (génération d'un champ magnétique).



**FIGURE 1.12** Distribution schématique des courants dans l'état fondamental du modèle de C. Varma pour le pseudogap (figure de [137]). Le courant circulant à l'intérieur de la maille élémentaire est représenté pour quatre mailles, le signe + ou - indiquant un champ magnétique orienté parallèlement ou anti-parallèlement à l'axe  $\vec{z}$ .

Enfin, l'une des hypothèses pour expliquer l'origine microscopique de la phase pseudogap qui nous intéresse tout particulièrement dans cette thèse est l'hypothèse de fluctuations de spin antiferromagnétiques à courte portée, que nous détaillons ci-dessous.

### Le scénario antiferromagnétique

Certaines signatures du pseudogap décrites plus haut, ainsi que des signatures en transport qui seront développées dans le chapitre 3, font écho à un scénario d'ordre antiferromagnétique dans les cuprates dopés en trous, par analogie avec d'autres supraconducteurs non conventionnels présentant un dôme supraconducteur. En effet, les mêmes signatures que celles du pseudogap dans les cuprates dopés en trous sont observées près d'un QCP antiferromagnétique dans ces autres supraconducteurs. Mais alors que dans ces derniers la phase magnétique est à proximité de la supraconductivité, la phase ordonnée antiferromagnétique des cuprates dopés en trous se termine en revanche bien avant le dôme supraconducteur en dopage. S'il existe un QCP à l'origine de la supraconductivité dans ces cuprates, ce serait donc plutôt la phase pseudogap (dont le point critique  $p^*$  se situe à l'intérieur du dôme) qui serait mise en jeu. Cette analogie entre point critique pseudogap et QCP magnétique soutient le scénario d'un pseudogap s'ouvrant à partir de fluctuations magnétiques.

Dans les cuprates dopés aux électrons, le scénario d'un QCP AF laisse peu de doutes. En effet, dans ce diagramme de phases en  $x$ , la longueur de corrélation AF mesurée par diffraction de neutrons [159] augmente rapidement juste en-dessous du QCP détecté en transport [160] et en ARPES [161]. Ainsi, du côté dopés aux électrons, le pseudogap a été interprété comme un précurseur (fluctuations) de l'ordre antiferromagnétique à longue portée qui apparaît à plus basse température ( $T_N < T^*$ ) [159].

Pour les cuprates dopés en trous, le principal contre-argument au scénario QCP AF est qu'aucune corrélation AF à longue portée n'a été détectée de façon universelle près de  $p^*$ . En effet, l'existence de SDW dans Nd-LSCO pratiquement jusqu'à  $p^*$  [64] appuie le scénario AF pour le pseudogap, mais ce n'est pas une observation générale. La question qui demeure



aujourd'hui est la suivante : existe-t-il des fluctuations de spin AF ou des corrélations AF de façon plus générale (magnétisme local) à  $T = 0$  dans la phase pseudogap, une fois les phases supraconductrice et d'ordre de charge supprimées ?

## 1.5 Intérêt des mesures de transport dans les cuprates et motivation du projet de thèse

---

En résumé, l'état normal des cuprates comporte nombre d'anomalies qui le rendent particulièrement intéressant à étudier. La phase supraconductrice, en soi non conventionnelle, réserve finalement moins de mystère que la phase pseudogap, délimitée en température par  $T^*$  et en dopage par le point critique  $p^*$ . Il est souvent affirmé que comprendre l'origine microscopique de l'ouverture du pseudogap permettrait de déduire le mécanisme d'appariement des électrons dans les cuprates, et par conséquent la cause des hautes températures critiques dans ces matériaux.

Malheureusement, il n'y a toujours pas aujourd'hui de consensus sur la nature de cette phase mystérieuse. L'un des scénarios prometteurs serait un scénario de fluctuations antiferromagnétiques à courte portée, faisant écho aux autres systèmes d'électrons fortement corrélés présentant un dôme supraconducteur (celui-ci pouvant alors être centré autour d'un QCP antiferromagnétique). Le point critique pseudogap des cuprates dopés en trous démontre lui-même des signatures potentielles de criticalité quantique.

Alors que l'étude des signatures du pseudogap près du point critique est nécessaire à la confirmation ou l'infirmité de l'existence d'un QCP AF, les études sur le pseudogap portent plus rarement sur la transition en dopage que sur la transition en température à  $T^*$ , à plus faible dopage. Cela est dû entre autres à la difficulté d'obtenir des échantillons suffisamment surdopés. Or, il est capital de comprendre le comportement des cuprates à basse température lorsque  $p$  traverse  $p^*$ . C'est dans cette optique que nous nous sommes

avant tout intéressés aux échantillons fortement surdopés dans cette thèse. Un important volet de ma thèse a consisté à obtenir des échantillons de cuprates surdopés nécessaires à ce type d'études, en synthétisant des monocristaux et en contrôlant leur dopage en oxygène (voir chapitre 4).

L'un des intérêts majeurs du diagramme de phases des cuprates étant de pouvoir passer d'un bon métal à un isolant simplement en faisant varier le dopage, il est approprié d'étudier l'état normal des cuprates par des mesures de transport (la résistivité étant par exemple une sonde typique pour étudier les propriétés d'un métal). Les mesures de transport permettent de sonder la surface de Fermi et les différents coefficients longitudinaux et transverses peuvent fournir des informations complémentaires sur les mécanismes de diffusion dans le matériau. Ainsi, trouver la cause de ces propriétés particulières de l'état normal nous aiderait à mieux comprendre la supraconductivité à haute température dans les cuprates, de la même façon que les processus de diffusion révélés dans la résistivité des supraconducteurs conventionnels ont pu mettre en évidence l'importance du couplage électron-phonon.

De plus, les anomalies dans les différents coefficients de transport des cuprates ont un intérêt qui s'étend au-delà du domaine des supraconducteurs à haute température critique, car ils sous-tendent des mécanismes de diffusion atypiques pour lesquels les théories en matière condensée actuelles n'ont pas encore de réponse claire. On peut ainsi citer la résistivité linéaire en température (voir chapitre 3 section 3.1) [30, 31, 36, 162], la magnétorésistance non-quadratique [163] ou encore la dépendance en température de la résistance de Hall [164]. La résistivité linéaire en température, sur une large gamme en température, est l'un des phénomènes les plus troublants observés dans les cuprates (et dans d'autres systèmes d'électrons fortement corrélés), et difficilement réconciliable avec un modèle conventionnel basé sur un couplage électron-phonon [30]. Enfin, l'absence de saturation de la résistivité dans LSCO optimalement dopé, et ce jusqu'à 1000 K, laisse également penser que les interactions électron-phonon ne sont pas le mécanisme dominant [30, 31].

Afin d'étudier la région près de  $p^*$  via des mesures de transport, nous utilisons dans

cette thèse des champs magnétiques intenses, permettant la mesure de l'état normal jusqu'à des températures inférieures à  $T_c$ . La suppression de la supraconductivité par le champ magnétique (destruction des paires de Cooper) rend ainsi possible l'étude du pseudogap dans une large gamme de températures et de dopages. La supraconductivité étant très robuste dans les cuprates, la briser nécessite des champs magnétiques particulièrement élevés : nous avons fait au cours de cette thèse des mesures allant jusqu'à  $H \approx 90$  T, soit près du champ magnétique le plus grand au monde<sup>7</sup>.

Ces mesures s'inscrivent dans la poursuite des projets du groupe Taillefer à l'Université de Sherbrooke, le but premier étant de tester l'universalité des signatures du pseudogap déjà observées en transport près de  $p^*$  (voir chapitre 3). D'autres mesures ont eu pour but d'étendre la recherche de signatures du pseudogap en transport à l'aide de nouvelles sondes (effet Hall thermique et magnétorésistance en angle).

Cette thèse étant donc le résultat d'un travail de recherche expérimental, avant de dresser les différentes signatures du pseudogap en transport qui ont motivé ces projets, je présente tout d'abord dans le chapitre suivant les différents coefficients de transport et la façon dont ils sont mesurés au laboratoire.

---

7. De nos jours, le champ magnétique maximal accessible dans les laboratoires nationaux est de  $\sim 100$  T pour les champs pulsés et  $\sim 45$  T pour les champs statiques, pour des mesures non-destructives.





## Chapitre 2

# Mesures de transport et méthodes expérimentales

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Transport électrique</b> . . . . .	<b>45</b>
2.1.1	Résistivité $\rho$ . . . . .	45
2.1.2	Effet Hall $R_H$ . . . . .	49
<b>2.2</b>	<b>Transport thermique</b> . . . . .	<b>51</b>
2.2.1	Conductivité thermique $\kappa_{xx}$ . . . . .	51
2.2.2	Effet Hall thermique $\kappa_{xy}$ . . . . .	55
2.2.3	Loi de Wiedemann-Franz . . . . .	57
<b>2.3</b>	<b>La magnétorésistance en angle ou ADMR</b> . . . . .	<b>58</b>
2.3.1	Transport perpendiculaire aux plans $\text{CuO}_2$ . . . . .	58
2.3.2	La technique d'ADMR . . . . .	59
2.3.3	Oscillations quantiques et ADMR . . . . .	62
<b>2.4</b>	<b>Champs magnétiques intenses : suppression de la supraconduc- tivité pour les mesures de transport à <math>T &lt; T_c</math></b> . . . . .	<b>63</b>

---

Dans cette thèse, nous nous servons de différentes mesures de transport pour sonder la phase pseudogap des cuprates supraconducteurs. Avant de présenter les signatures près de  $p^*$  préexistantes dans la littérature (chapitre 3), je décris dans ce chapitre les différents coefficients de transport que nous allons rencontrer plusieurs fois par la suite, ainsi que les informations qu'ils peuvent chacun apporter.

Dans le groupe Taillefer à l'Université de Sherbrooke, nous nous intéressons à six coefficients de transport différents, pouvant être répartis en trois catégories : la résistivité  $\rho$  et le coefficient de Hall  $R_H$  (transport électrique), la conductivité thermique  $\kappa_{xx}$  et l'effet Hall thermique  $\kappa_{xy}$  (transport thermique) et enfin les coefficients Seebeck  $S$  et Nernst  $\nu$  (effets thermoélectriques). Dans chaque catégorie de transport, les deux coefficients correspondent à l'existence d'effets longitudinaux et transverses au courant appliqué (courant qui peut être un courant électrique ou un courant de chaleur). La table 2.1 résume les différents coefficients longitudinaux et transverses détaillés dans ce chapitre.

Courant imposé	Mesure	Coefficient longitudinal	Coefficient transverse
Electrique	$\Delta V$	Résistivité $\rho$	Résistance de Hall $R_H$
Thermique	$\Delta T$	Conductivité thermique $\kappa_{xx}$	Effet Hall thermique $\kappa_{xy}$
Thermique	$\Delta V$ et $\Delta T$	Coefficient Seebeck $S$	Coefficient Nernst $\nu$

**TABLE 2.1** Coefficients de transport en fonction du type de courant appliqué à l'échantillon et de la différence mesurée (potentiel électrique ou température). Les coefficients transverses apparaissent seulement lors de l'application d'un champ magnétique  $H$  perpendiculairement au courant.

Je présente dans ce chapitre les quatre premiers coefficients, qui sont les seuls auxquels nous nous intéresserons par la suite. Je présente également dans la section 2.3 une dernière mesure de transport électrique qui est en fait une mesure particulière de la résistivité : la magnétorésistance en angle (notée ADMR pour *Angle-Dependent Magneto-Resistance*).

Cette technique mise à part, nous ne mesurons ici que le transport dans le plan (ab), c'est-à-dire que nous envoyons les courants électriques ou de chaleur dans les plans  $\text{CuO}_2$

responsables de la supraconductivité.

Je mentionne également à la fin de ce chapitre quelques détails techniques concernant les champs magnétiques intenses utilisés pour mesurer l'état normal des cuprates étudiés.

## 2.1 Transport électrique

---

### 2.1.1 Résistivité $\rho$

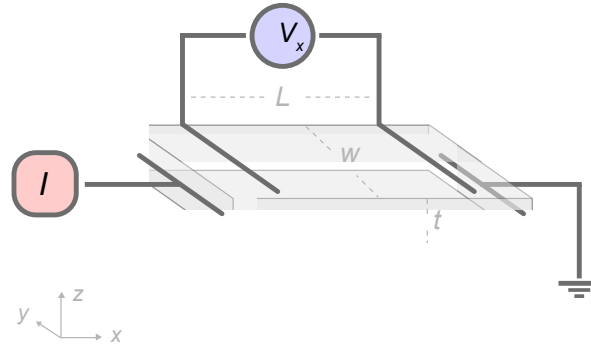
Le transport électrique est la mesure de transport la plus commune. Pour effectuer ce type de mesures, on applique un courant électrique  $I$  le long de l'échantillon (axe  $x$  sur la figure 2.1), afin d'induire une différence de potentiel électrique, due à la réponse des porteurs de charge au courant. Dans chaque mesure de transport, on appelle contacts les points sur l'échantillon où les fils nécessaires à la mesure sont fixés. Ainsi, en mesurant la tension le long de notre échantillon  $\Delta V_x$ , à l'aide des contacts longitudinaux, on obtient la résistivité de notre cristal grâce à l'équation suivante :

$$\rho_{xx} = \frac{\Delta V_x}{I} \frac{wt}{L} \quad (2.1)$$

où  $w$  est la largeur de l'échantillon,  $t$  son épaisseur et  $L$  la longueur entre les deux contacts longitudinaux (Fig.2.1). On remarque que les contacts utilisés pour faire passer le courant dans l'échantillon sont différents de ceux utilisés pour mesurer la tension. C'est ce que l'on appelle une mesure quatre points, permettant ainsi de s'affranchir de la résistance des contacts et de celle des fils de mesure, qui, dans le cas des cuprates, peut être bien plus élevée que la résistance de notre échantillon.

La résistivité permet avant tout de mettre en évidence la transition supraconductrice. En effet, c'est la première sonde expérimentale à avoir révélé l'état supraconducteur. On peut





**FIGURE 2.1** Schéma de mesure de la résistivité (adapté de [165]).  $I$  représente un courant électrique (l'autre extrémité de l'échantillon étant connectée à la masse) et  $V_x$  la tension mesurée aux bornes des contacts longitudinaux.  $L$ ,  $w$  et  $t$  correspondent respectivement à la longueur entre les contacts longitudinaux, la largeur et l'épaisseur de l'échantillon.

ainsi mesurer  $T_c$  ( $\rho = 0$ ) en faisant varier différents paramètres comme le champ magnétique ou la pression. Cela permet de tracer par exemple le diagramme de phase  $H - T$  d'un supraconducteur.

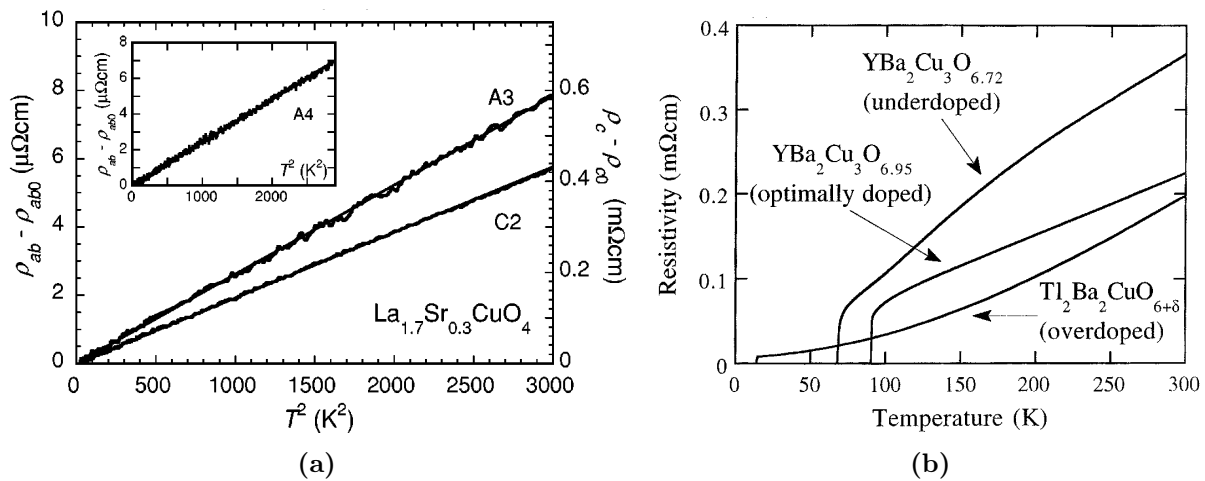
L'un des inconvénients pour les mesures de transport électrique est la possibilité d'un court-circuit dans l'échantillon dû à des inhomogénéités en  $T_c$  : si une petite portion de l'échantillon possède une  $T_c$  plus élevée que le volume, et que le courant peut passer à travers cette portion de l'échantillon, alors la résistance tombera à zéro avant que le volume ne soit devenu supraconducteur. La valeur de  $T_c$  alors obtenue pour  $\rho = 0$  ne correspond donc pas au dopage moyen de l'échantillon.

### Dépendance en température

Dans les métaux conventionnels, la résistivité  $\rho(T)$  varie normalement en  $T^2$  dans la limite  $T \rightarrow 0$ , où la diffusion électron-électron est le mécanisme dominant, en accord avec la théorie des liquides de Fermi. Dans le cas des cuprates, à  $T > T_c$ , la dépendance en température de la résistivité est très variée et dépend de la région du diagramme de phases (Fig.2.2). Ainsi, l'état normal (non supraconducteur) des cuprates est tout aussi intéressant

à étudier, voire même plus, que l'état supraconducteur car il regorge de diversité et ne se comporte pas toujours comme un métal conventionnel.

Par exemple, aux dopages très élevés, les cuprates se comportent comme des liquides de Fermi avec une résistivité  $\rho \sim T^2$  (Fig.2.2a) [27], tandis que près du dopage optimal et à haute température, on observe un régime de résistivité linéaire en température (Fig.2.2b) [162] [12]. A noter que l'extrapolation de la résistivité à  $T = 0$  à partir du régime linéaire à plus haute température permet de déterminer le niveau de désordre d'un échantillon [166].

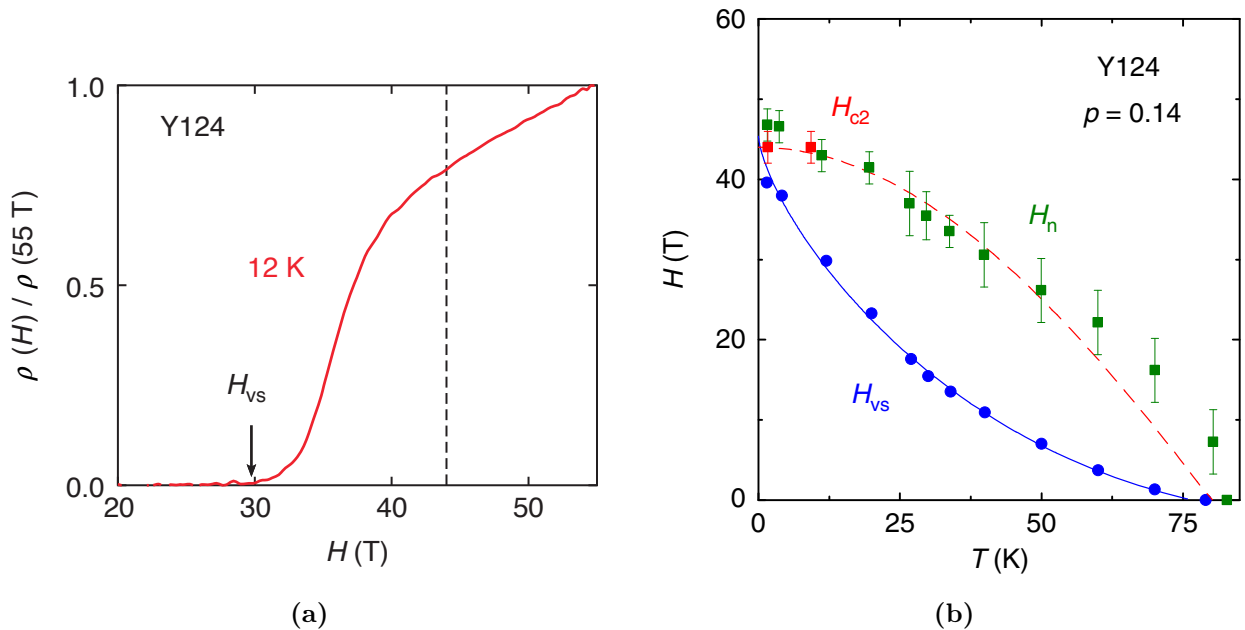


**FIGURE 2.2** (a) Partie dépendante de la température de la résistivité en fonction de  $T^2$  dans LSCO, pour différents échantillons de même composition, dans le plan (échantillons A3 et A4) et selon l'axe  $\vec{c}$  (échantillon C2). Figure de [27]. (b) Résistivité en fonction de la température pour différents cuprates dans différentes régions du diagramme de phases (figure de [167]).

La résistivité est sensible à la fois à la densité de porteurs de charge  $n$  et au taux de diffusion  $\Gamma$ . Ainsi, si une transition de phase se produit, elle peut être perçue grâce à des mesures de résistivité. Nous verrons dans le chapitre suivant comment ce coefficient de transport permet de détecter l'entrée dans la phase pseudogap.

### Dépendance en champ magnétique

Lorsque l'on mesure la résistivité en fonction du champ magnétique (à température fixe) dans les cuprates, la résistivité est nulle dans l'état supraconducteur, puis devient non nulle à partir d'un certain champ noté  $H_{vs}$ , et atteint un dernier régime au champ  $H_{c2}$ , correspondant à l'état normal (Fig.2.3a). Le champ  $H_{vs}$  marque la transition du solide de vortex vers un liquide de vortex. Le champ  $H_{c2}$  quant à lui délimite la fin du régime de liquide de vortex. Dans l'état normal, il peut y avoir une magnétorésistance, c'est-à-dire une dépendance de la résistivité en champ magnétique, dont la nature est encore débattue dans les cuprates. Si on trace ces deux champs magnétiques particuliers dans le diagramme  $H - T$ , on obtient les courbes bleue et rouge de la figure 2.3b. On remarquera que les valeurs des deux champs convergent à  $T \rightarrow 0$ .



**FIGURE 2.3** (a) Résistivité normalisée à 55 T en fonction du champ magnétique dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (Y124) à  $T = 12\text{ K}$  [168]. La flèche noire désigne le champ  $H_{vs}$  et la ligne en pointillé le champ  $H_{c2}$ . (b) Dépendance en température des champs  $H_{vs}$  et  $H_{c2}$  pour Y124. Le champ noté  $H_n$  correspond au champ  $H_{c2}$  estimé à partir des données de résistivité (fin du régime de liquide de vortex), et le champ noté  $H_{c2}$  le champ  $H_{c2}$  déterminé par des mesures de conductivité thermique. La courbe rouge (en pointillé) est un guide pour l'œil et la courbe bleue un *fit* basé sur la théorie de fusion du réseau de vortex [169] (figures adaptées de [170]).

### 2.1.2 Effet Hall $R_H$

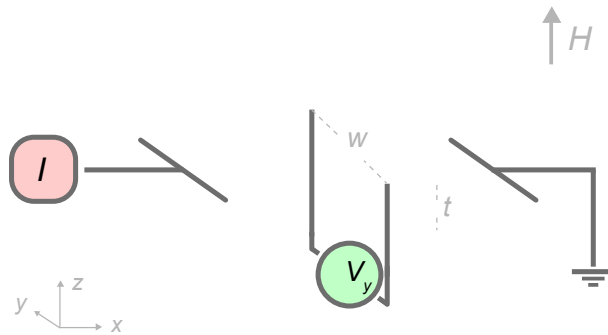
Si on applique maintenant un champ magnétique  $H$  à notre échantillon, perpendiculaire au courant électrique (direction  $z$  sur la Figure 2.4), on peut mesurer cette fois-ci une tension sur les contacts transverses du cristal  $\Delta V_y$ , et en déduire le coefficient de Hall  $R_H$  grâce à l'équation

$$R_H = \frac{\rho_{xy}}{H} \quad (2.2)$$

où

$$\rho_{xy} = \frac{\Delta V_y t}{I} \quad (2.3)$$

est la résistivité transverse.



**FIGURE 2.4** Schéma de mesure du coefficient de Hall (adapté de [165]).  $I$  représente un courant électrique (l'autre extrémité de l'échantillon étant connectée à la masse) et  $V_y$  la tension mesurée aux bornes des contacts transverses. Un champ magnétique  $H$  est appliqué le long de l'axe  $z$ .  $w$  et  $t$  correspondent respectivement à la largeur et l'épaisseur de l'échantillon.

L'apparition de cette tension transverse vient du fait que les particules chargées, mises en mouvement par le courant électrique  $I_x$ , sont déviées de leur trajectoire par la force de Lorentz  $\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{H})$ , où  $q$  est la charge électrique,  $\mathbf{v}$  la vitesse et  $\mathbf{H}$  le champ magnétique. Ainsi, les particules chargées vont s'accumuler sur un côté du matériau, générant une différence de potentiel selon l'axe  $y$ . La résistance de Hall  $R_H$  dépend donc entre autres de la densité de porteurs de charge et du signe de ces porteurs (dans le cas d'un système à une bande,  $R_H$  est positif si les porteurs sont des trous, négatif si ce sont des électrons).  $R_H$

dépend également de la courbure de la surface de Fermi, contrairement à la résistivité. A noter que  $R_H$  est nul dans l'état supraconducteur et normalement indépendant de  $H$  dans l'état normal. On s'intéressera essentiellement dans cette thèse à la limite  $T \rightarrow 0$  pour l'effet Hall.

### Nombre de Hall et densité de porteurs

Le nombre de Hall est défini par la relation

$$n_H = \frac{V}{eR_H} \quad (2.4)$$

où  $V$  est le volume par atome de cuivre dans les plans  $\text{CuO}_2$  et  $e$  la charge de l'électron. Cette grandeur peut nous apporter des informations sur la densité de porteurs  $n$  car, dans la limite  $T = 0$ , le nombre de Hall d'un métal à une bande circulaire est tel que  $n_H = n$ .

Ainsi, si on mesure l'effet Hall dans les cuprates très surdopés, dans la phase liquide de Fermi (comme  $\text{Tl2201}$  à  $p = 0.25$  ou  $p = 0.3$ ), on obtient un nombre de Hall à basse température  $n_H = 1 + p$  [37, 167]. Cette valeur  $1 + p$  correspond bien à la densité de porteurs donnée par la surface de Fermi mesurée par ARPES [28] ou par les oscillations quantiques [66].

A faible dopage en revanche, on trouve à  $T \rightarrow 0$   $n_H = p$  [171] [172]. Les cuprates sont alors des isolants de Mott dopés avec une faible densité de porteurs de charge  $n$  égale à la concentration en trous.

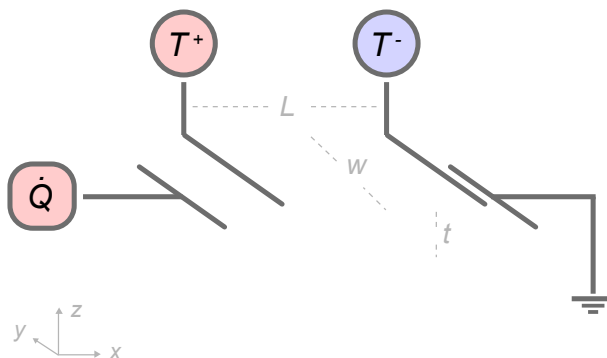
## 2.2 Transport thermique

### 2.2.1 Conductivité thermique $\kappa_{xx}$

Dans le cas du transport thermique, on applique cette fois-ci un courant de chaleur  $\dot{Q}$  le long de l'échantillon plutôt qu'un courant électrique. Nous mesurons alors, à la place d'une différence de potentiel électrique, un gradient de température  $\Delta T_x$ , grâce à des thermomètres connectés aux contacts longitudinaux de notre cristal le long de l'axe  $x$  (voir schéma Fig.2.5). On obtient alors la conductivité thermique  $\kappa_{xx}$  de notre échantillon via l'équation

$$\kappa_{xx} = \frac{\dot{Q}}{\Delta T_x} \frac{L}{wt} \quad (2.5)$$

où  $L$ ,  $w$  et  $t$  sont là encore les dimensions de l'échantillon.



**FIGURE 2.5** Schéma de mesure de la conductivité thermique (adapté de [165]).  $\dot{Q}$  représente un courant de chaleur (l'autre extrémité de l'échantillon étant connectée à la masse thermique, soit un bloc de cuivre dans notre cas) et  $T^+$  et  $T^-$  les températures mesurées aux bornes des contacts longitudinaux.  $L$ ,  $w$  et  $t$  correspondent respectivement à la distance entre les contacts, la largeur et l'épaisseur de l'échantillon.

D'un point de vue pratique, dans cette thèse, lors des mesures thermiques, on colle les échantillons sur une masse froide (bloc de cuivre) et on chauffe l'autre extrémité de l'échantillon avec une source de chaleur (une jauge de contrainte, soit une résistance dans

laquelle on fait passer un courant électrique, le matériau générant alors de la chaleur via l'effet Joule).

Les phonons et les électrons sont la source principale de conductivité thermique. Cependant, d'autres types d'excitations mobiles dans le matériau peuvent transporter de la chaleur (si elles transportent de l'entropie). Ainsi, les coefficients longitudinal et transverse  $\kappa_{xx}$  et  $\kappa_{xy}$  ( $\kappa_{xy}$  est défini dans la section suivante) permettent de détecter des excitations exotiques de la matière.

Dans l'état supraconducteur, les électrons du condensat se trouvant dans leur état fondamental, les paires ne transportent pas d'entropie. Ainsi, elles ne contribuent pas à la conductivité thermique. Les supraconducteurs sont donc des conducteurs électriques parfaits mais de mauvais conducteurs thermiques :  $\kappa_{xx}$  est finie (à  $T \neq 0$ ) et on peut la mesurer en-dessous de  $T_c$  sans avoir recours à des champs magnétiques, contrairement à la résistivité.

Un autre avantage par rapport aux mesures électriques vient du fait que les mesures thermiques sont plus sensibles au volume que les mesures électriques (nous ne sommes pas soumis au problème de courant court-circuité par une petite portion de l'échantillon comme dans la résistivité par exemple).

### Dépendance en température de $\kappa_{xx}$

Dans les cuprates, la conductivité thermique est donnée par la somme des contributions électronique et phononique :  $\kappa_{xx} = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$ . La conductivité électronique  $\kappa_{el}$  est linéaire en  $T$ , tandis que la conductivité thermique phononique  $\kappa_{ph}$  varie en  $\kappa_{ph} \sim T^\alpha$ , avec  $\alpha = 2$  quand le système est un bon métal et que les phonons sont principalement diffusés par les électrons et  $2 < \alpha < 3$  quand le système est bien plus résistif [173].

On s'intéresse dans cette thèse aux données  $\kappa_{xx}$  à très basse température. La plupart des données de conductivité thermique sur des cuprates en-dessous de 0.4 K donnent des

comportements du type

$$\frac{\kappa_{xx}}{T} = \frac{\kappa_0}{T} + BT^{\alpha-1}, \quad (2.6)$$

où  $\kappa_0 / T$  est le terme électronique et  $B T^{\alpha-1}$  le terme phononique. En extrapolant les données  $\kappa_{xx} / T$  à très basse température jusqu'à  $T = 0$ , on peut donc isoler la contribution électronique de la conductivité thermique  $\kappa_0 / T$  (appelée terme résiduel), d'où l'importance de mesures à très basse température (dans des cryostats à dilution) pour permettre cette extrapolation.

Rappelons que dans l'état supraconducteur, les paires de Cooper ne conduisent pas la chaleur car les électrons sont dans leur état fondamental. Par conséquent, dans le cas d'un supraconducteur conventionnel avec un gap de symétrie *s-wave*, il n'y aura pas de contribution électronique à la conductivité thermique. Ainsi, il n'y aura pas de terme résiduel ( $\kappa_0 / T = 0$ ) [174].

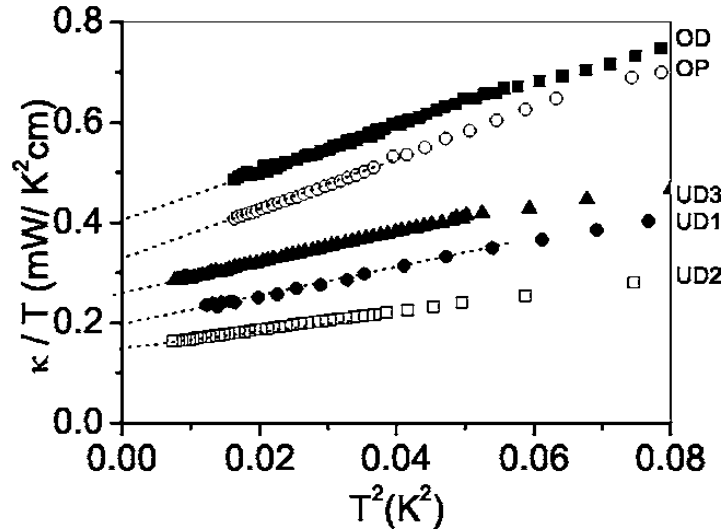
En revanche, si on observe un terme résiduel non nul dans  $\kappa_{xx} / T$  quand  $T \rightarrow 0$ , cela implique qu'il existe des excitations électroniques dans la limite d'énergie nulle. Or, cela n'est possible que si le gap supraconducteur disparaît à certains endroits de la surface de Fermi (existence de nœuds dans le gap). Dans les cuprates, on observe bien un terme résiduel non nul (Fig.2.6).

### Etat supraconducteur et état normal

Dans l'état supraconducteur des cuprates, le champ magnétique excite les quasiparticules au travers du gap supraconducteur  $\Delta$ , augmentant ainsi le terme résiduel  $\kappa_0 / T$ , jusqu'à  $H = H_{c2}$ . Une fois dans l'état normal, la valeur de  $\kappa_0 / T$  sature en champ (Fig.2.7a).

Dans l'état supraconducteur des cuprates, l'existence d'un terme résiduel  $\kappa_0 / T$  fini est due au transport par les quasiparticules nodales *d-wave*. Les défauts dans le matériau peuvent affecter ce terme résiduel. Le schéma 2.7b représente la variation de  $\kappa_0 / T$  avec le



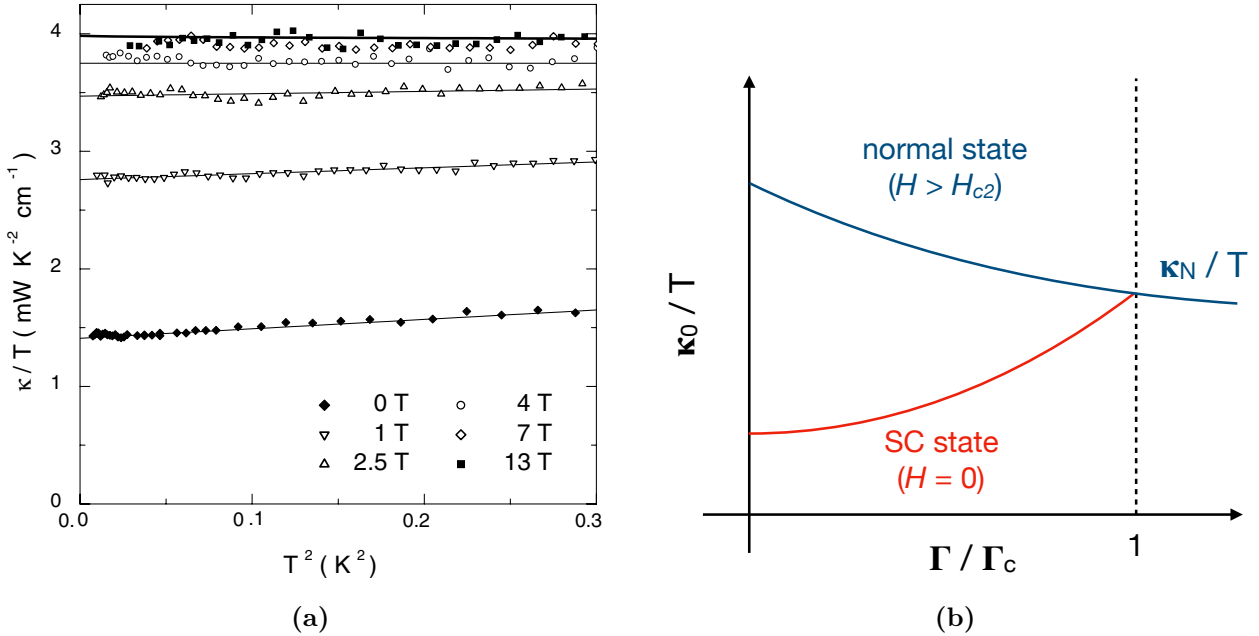


**FIGURE 2.6**  $\kappa / T$  en fonction de  $T^2$  dans le cuprate  $Bi_{2+x}Sr_{2-x}CuO_6 + \delta$  à différents dopages (le dopage étant ici contrôlé par  $x$  dans la composition chimique). Figure de [175].

taux de diffusion  $\Gamma$ , dans l'état supraconducteur et dans l'état normal (pour lequel on notera alors le terme résiduel  $\kappa_N / T$ ). Le taux de diffusion est normalisé par  $\Gamma_c$ , taux de diffusion critique pour lequel il n'existe plus de supraconductivité (les courbes  $\kappa_0 / T$  et  $\kappa_N / T$  se rejoignent pour  $\Gamma = \Gamma_c$ ).

On peut distinguer deux cas limites pour le taux de diffusion : la limite propre pour laquelle  $\hbar\Gamma \ll \Delta_0$  ( $\Delta_0$  étant le maximum du gap supraconducteur) et la limite sale pour laquelle  $\hbar\Gamma \gg \Delta_0$ . La théorie prédit dans la limite propre des cuprates que  $\kappa_0 / T$  est indépendant du taux de diffusion [178–180] (Fig.2.7b). Ceci a été vérifié expérimentalement dans YBCO en augmentant le niveau de désordre avec différents taux d'impureté de Zn [82]. Cependant, si le taux de désordre augmente trop, le système n'est alors plus dans la limite propre (aux alentours de  $\hbar\Gamma \simeq 0.5 k_B T_c$ ).

En-dehors de la limite propre, lorsque  $\Gamma$  augmente, la valeur de  $\kappa_0 / T$  dans l'état supraconducteur augmente, tandis que celle de  $\kappa_N / T$  (obtenue pour  $H > H_{c2}$ ), diminue et varie comme  $1 / \Gamma$  (Fig.2.7b). Ainsi,  $\kappa_0 / T$  devient alors une fraction importante de  $\kappa_N / T$ ,



**FIGURE 2.7** (a)  $\kappa / T$  en fonction de  $T^2$  dans le composé Tl2201 à différents champs magnétiques (figure de [176]). Le courant de chaleur est appliqué dans le plan (ab) et le champ magnétique selon l'axe  $\vec{c}$ . Les lignes fines sont des fits linéaires aux données et la ligne épaisse la valeur  $L_0 / \rho(T)$  à  $H = 13$  T (voir section 2.2.3 sur la loi de Wiedemann-Franz). (b) Schéma représentant l'influence du taux de diffusion  $\Gamma$  (normalisé par  $\Gamma_c$ , taux de diffusion critique pour lequel la supraconductivité est détruite) sur le terme résiduel électronique  $\kappa_0 / T$  [177]. La courbe rouge représente l'état supraconducteur et la bleue l'état normal (pour lequel on note  $\kappa_0 / T \equiv \kappa_N / T$ ). On peut passer du premier au second en appliquant un champ magnétique supérieur à  $H_{c2}$ .

lorsque  $\Gamma$  devient comparable à  $\Delta_0$  : c'est la limite sale [177].  $\kappa_0 / T$  et  $\kappa_N / T$  sont alors très similaires et le champ magnétique a moins d'effet sur le terme résiduel.

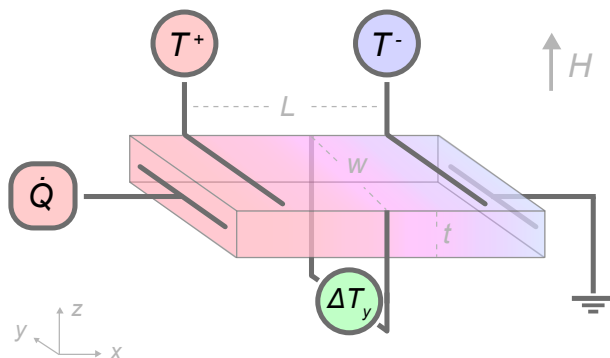
### 2.2.2 Effet Hall thermique $\kappa_{xy}$

Si on applique ensuite un champ magnétique perpendiculaire au courant de chaleur (selon l'axe  $z$ ), on peut alors mesurer un gradient thermique transverse  $\Delta T_y$  (voir Fig.2.8)

et obtenir l'effet Hall thermique  $\kappa_{xy}$  via l'équation

$$\kappa_{xy} = -\kappa_{yy} \frac{\Delta T_y L}{\Delta T_x w} \quad (2.7)$$

où  $\kappa_{yy}$  est la conductivité thermique longitudinale selon l'axe  $y$  de l'échantillon. Ainsi, si on mesure un système tétragonal, on prendra simplement  $\kappa_{yy} = \kappa_{xx}$ .



**FIGURE 2.8** Schéma de mesure de l'effet Hall thermique (adapté de [165]).

L'effet Hall thermique (appelé aussi effet Righi-Leduc), comme l'effet Hall électrique, présente l'avantage d'être sensible au signe des porteurs de charge. De plus, contrairement à  $\kappa_{xx}$ , les phonons ne peuvent contribuer seuls au signal car ils ne sont pas déviés par le champ magnétique. Dans cette thèse, nous nous intéressons essentiellement à la dépendance en température de  $\kappa_{xy}$ , sur une large gamme en  $T$  (entre 5 et 100 K environ).

D'un point de vue pratique, la mesure de  $\kappa_{xy}$  requiert une très bonne stabilité de la température. En effet, les gradients transverses  $\Delta T_y$  peuvent être seulement de quelques millikelvins ou quelques dizaines de millikelvins. Or, la sensibilité des thermocouples mesurant la différence  $\Delta T_y$  est limitée au millikelvin environ. Ce sont donc de très petits gradients, qui nécessitent des temps de thermalisation suffisamment longs pour s'assurer de mesurer une valeur intrinsèque à l'échantillon et non une fluctuation de  $T$ .

### 2.2.3 Loi de Wiedemann-Franz

La loi de Wiedemann-Franz est une loi reliant le transport de charge au transport de chaleur. Cette loi s'écrit

$$L_0 = \frac{\kappa}{\sigma T} \quad (2.8)$$

où  $L_0 = (\pi^2/3) (k_B/e)^2$  est le nombre de Lorenz, égal à  $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ ,  $\kappa$  la conductivité thermique et  $\sigma$  la conductivité électrique. Cette loi établit essentiellement que les conductivités de charge et de chaleur sont égales lorsqu'elles sont affectées par le même mécanisme de diffusion. Ceci ne peut être vérifié que dans la limite où la diffusion est élastique, soit quand  $T \rightarrow 0$ . Cette équation peut être alors réécrite comme suit

$$\frac{\kappa_0}{T} = \frac{L_0}{\rho(0)} \quad (2.9)$$

où  $\rho(0)$  et  $\kappa_0$  sont les valeurs de la résistivité et de la conductivité thermique extrapolées à  $T = 0$ .

Cette loi est une propriété fondamentale des métaux du type liquides de Fermi (c'est en fait l'un des tests les plus robustes du liquide de Fermi [181]). Mais elle est aussi vérifiée dans des matériaux aux électrons fortement corrélés. En effet, elle a par exemple été vérifiée dans des cuprates très surdopés, lorsque  $H \geq H_{c2}$  (la conductivité thermique électronique est alors celle de l'état normal, notée  $\kappa_N$ ) : dans  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  à  $p = 0.3$ , avec une précision de 1% [176] et dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  à  $p = 0.33$ , avec une précision de 20% [27].

Dans le canal transverse, la loi de Wiedemann-Franz s'écrit :

$$\frac{\kappa_{xy}}{T} = L_0 \sigma_{xy} \quad (2.10)$$

où  $\sigma_{xy}$  est la conductivité électrique transverse. Là encore, cette loi a déjà été vérifiée dans l'état normal des cuprates, dans YBCO au dopage  $p = 0.11$  [182].

Les conductivités électriques  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{xy}$  peuvent s'obtenir à partir de  $\rho$  et  $R_H$  via les équations

$$\sigma_{xx} = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2} \quad (2.11)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2}. \quad (2.12)$$

La vérification de la loi de Wiedemann-Franz à  $T \rightarrow 0$  dans un matériau indique donc que celui-ci se trouve dans un état métallique de type liquide de Fermi, sans indication de quasiparticules exotiques ou de séparation charge-spin. Ainsi, il est intéressant de tester cette loi dans les différentes phases des cuprates.

## 2.3 La magnétorésistance en angle ou ADMR

---

La technique de magnétorésistance en angle (ADMR pour *Angle-Dependent MagnetoResistance*) consiste à mesurer, à champ magnétique fixe, la valeur de la résistivité d'un matériau en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du cristal. Cela permet ainsi d'obtenir des informations sur la géométrie de la surface de Fermi, et ce en trois dimensions [183, 184].

### 2.3.1 Transport perpendiculaire aux plans $\text{CuO}_2$

Nous avons déjà évoqué le caractère quasi-2D des cuprates ainsi que la forte anisotropie  $\rho_c/\rho_{ab}$ . Cette différence quantitative entre les transports parallèle et perpendiculaire aux plans supraconducteurs nous incite à mesurer l'ADMR dans  $\rho_c$  plutôt que dans  $\rho_{ab}$  dans les cuprates. D'après la théorie de Boltzmann, on a la relation

$$\frac{\rho_c}{\rho_{ab}} = \frac{1}{2} \left( \frac{v_F}{v_{\perp}} \right)^2, \quad (2.13)$$

où  $v_{\perp}$  est le maximum de la composante de la vitesse selon l'axe  $\vec{c}$ . La vitesse de Fermi est donnée par le gradient de la dispersion électronique  $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = (1/\hbar) \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k})$  à l'énergie de Fermi.

D'un point de vue expérimental, on observe que la valeur de  $\rho_c$  dans les cuprates, au dopage optimal, dépend bien plus du composé que celle de  $\rho_{ab}$  : le facteur  $\rho_c/\rho_{ab}$  près de  $T_c$  varie de 30 environ dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  [185] à  $10^6$  dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  [12] ! De plus, la dépendance en  $T$  de  $\rho_c$  au dopage optimal varie également beaucoup d'un cuprate à l'autre, contrairement à  $\rho_{ab}$ . Normalement, une telle différence de comportement entre  $\rho_c$  et  $\rho_{ab}$  ne peut apparaître que si les deux résistivités sont contrôlées par différentes régions de la surface de Fermi, présentant des taux de diffusion différents [186].

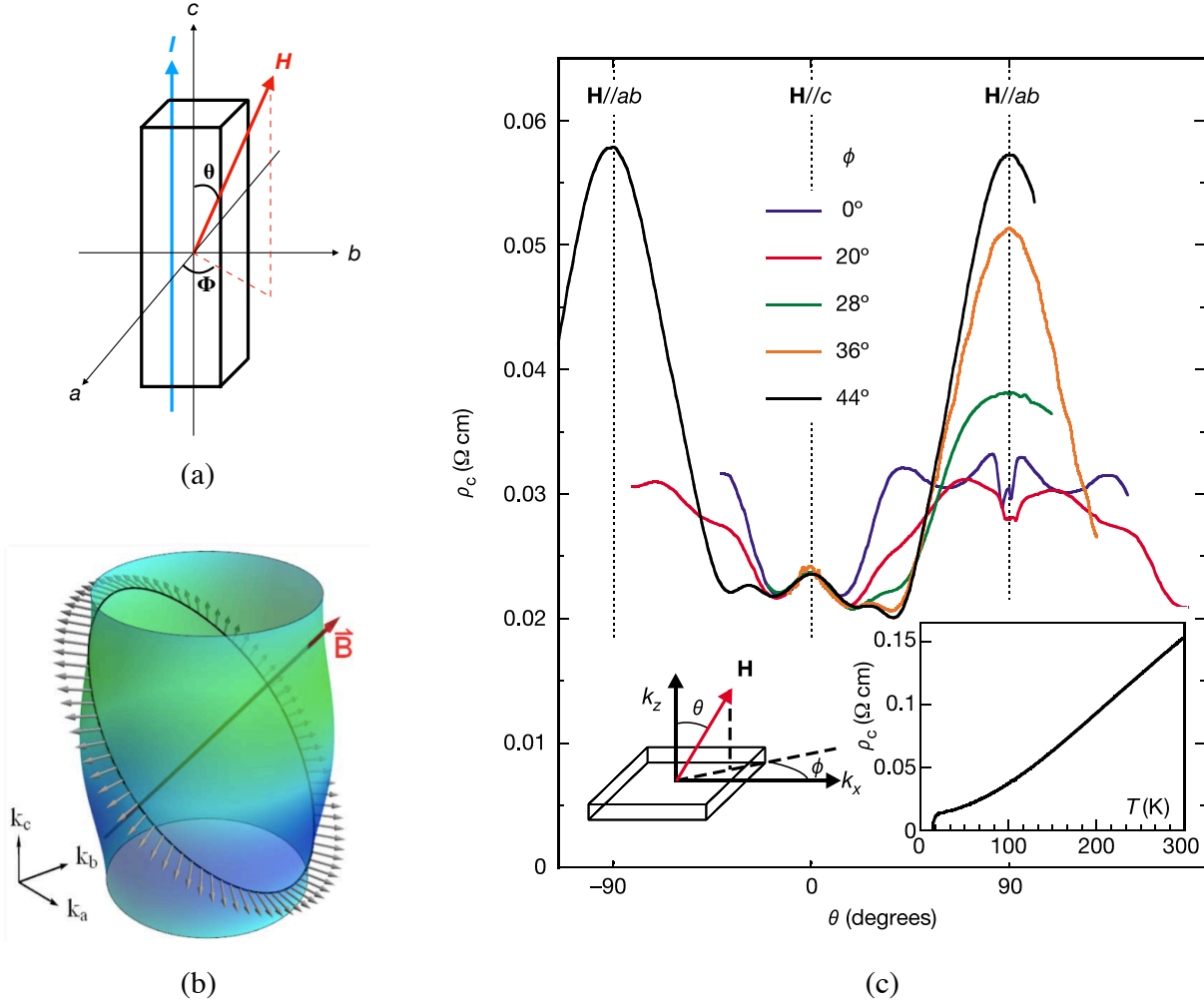
Dans les cuprates très surdopés, le rapport  $\rho_c/\rho_{ab}$  devient indépendant de  $T$ , suggérant un transport selon l'axe  $\vec{c}$  cohérent, ainsi qu'un état fondamental électronique à trois dimensions [27, 187, 188].

### 2.3.2 La technique d'ADMR

La technique d'ADMR correspond à la mesure de cette résistivité perpendiculaire aux plans supraconducteurs  $\rho_c$  (ou  $\rho_{zz}$ ), en champ magnétique, en faisant varier l'orientation de ce champ par rapport aux différents axes du cristal (notés  $\theta$  et  $\Phi$ , voir panneau (a) de la Fig.2.9). L'observation de la variation de la magnétorésistance en angle ne requiert pas forcément les basses températures nécessaires à l'observation d'oscillations quantiques. Elle peut de plus être révélée dans des systèmes relativement désordonnés ( $w_c\tau < 1$ ) [189]. D'un point de vue théorique, la formule généralement utilisée pour analyser et simuler des signaux ADMR est la formule de Chambers [190] :

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int d\mathbf{k} \left(-\frac{df_0}{d\varepsilon}\right) v_i(\mathbf{k}, 0) \int_{-\infty}^0 v_j(\mathbf{k}, t) e^{t/\tau} dt, \quad (2.14)$$

où  $\sigma_{ij}$  est une composante du tenseur de conductivité,  $f_0$  la fonction de distribution de Fermi-Dirac des quasiparticules sans champ magnétique,  $v_i$  et  $v_j$  les composantes de la vitesse et  $1/\tau$  le taux de diffusion (indépendant de  $\mathbf{k}$ ).



**FIGURE 2.9** (a) Schéma représentant la mesure de  $\rho_c$  dans une mesure d'ADMR. Le courant est appliqué selon l'axe  $\vec{c}$  et l'orientation du champ magnétique  $H$  par rapport aux axes du cristal est mesurée par les deux angles  $\theta$  et  $\Phi$ . (b) Surface de Fermi schématique à trois dimensions sur laquelle un champ magnétique est appliqué avec un certain angle  $\theta$  et  $\Phi$  (flèche rouge). La courbe noire représente une trajectoire (orbite cyclotronique) effectuée par les quasiparticules subissant ce champ sur la surface de Fermi. Les flèches grises indiquent la vitesse de Fermi en différents points de l'orbite (figure de [191]). (c) Courbes ADMR ( $\rho_c(\theta)$ ) à différents angles  $\Phi$  dans le composé  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $T_c \approx 20$  K), à  $T = 4.2$  K et  $H = 45$  T (figure de [65]). L'encart représente la dépendance en température de  $\rho_c$  de ce même échantillon à champ nul.

Cette formule résume les effets d'un champ magnétique sur la vitesse des quasiparticules en orbite autour de la surface de Fermi. En effet, le champ magnétique, via la force de Lorentz  $\hbar d\mathbf{k}/dt = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ , affecte le mouvement des quasiparticules sur la surface de Fermi, de telle sorte que ces quasiparticules présentent un mouvement orbital dans un plan perpendiculaire au champ. Durant leur mouvement, si la surface de Fermi est anisotrope, la vitesse des quasiparticules varie le long du contour de la surface. La formule de Chambers représente la sommation de la vitesse sur les différentes orbites sur toute la surface de Fermi : elle permet ainsi de constater que la conductivité dépend fortement de la trajectoire des orbites et de la géométrie de la surface de Fermi.

L'équation 2.14 se compose donc d'une sommation sur toute la surface de Fermi, ainsi que d'une sommation sur la durée de vie de la quasiparticule avant diffusion. L'introduction du taux de diffusion  $1/\tau$  dans l'exponentielle permet de prendre en compte le fait que les quasiparticules ne contribuent plus à la conductivité une fois diffusées dans le matériau.

La formule de Chambers est en fait la solution générale de l'équation semi-classique de Boltzmann pour le transport métallique, dans le cas de l'application d'un champ magnétique [190]. Le champ magnétique intervient dans la sommation sur le temps, car il détermine la distance que peut parcourir la quasiparticule avant d'être diffusée. Cette solution est exacte à tous les ordres en champ magnétique et donne la magnéto-résistance pour une dispersion électronique (surface de Fermi) et une orientation du champ arbitraires.

Ainsi, dans un matériau conducteur, la magnéto-résistance à champ magnétique fixe est très dépendante de la forme de la surface de Fermi et du taux de diffusion. La mesure de  $\rho_c$  dans les matériaux quasi-2D que sont les cuprates est particulièrement sensible à l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du cristal et à la géométrie détaillée de la surface de Fermi. La mesure d'ADMR est donc une bonne alternative aux mesures d'oscillations quantiques ou d'ARPES pour étudier la surface de Fermi des cuprates.

D'un point de vue pratique, la variation des deux angles  $\theta$  et  $\Phi$  est utilisée pour



étudier toute la surface de Fermi 3D. Selon le matériel disponible en laboratoire, on peut faire varier ces deux angles simultanément ou bien uniquement l'angle  $\theta$ , l'angle  $\Phi$  nécessitant de modifier le montage des échantillons sur la sonde. Mesurer  $\rho_c(\theta)$  à différentes températures et différents champs magnétiques permet de modifier la valeur de  $w_c\tau$ .

### 2.3.3 Oscillations quantiques et ADMR

Les oscillations quantiques (visibles dans la dépendance en champ de la résistivité par exemple) sont observées dans les systèmes métalliques dans lesquels les quasiparticules peuvent se mouvoir sur des orbites fermées. Ces oscillations permettent d'obtenir l'aire de la surface de Fermi, mais elles ne peuvent pas donner toutes les informations concernant la géométrie et les détails de la surface. Elles sont de plus insensibles aux parties de la surface de Fermi ouvertes (dans lesquelles les quasiparticules ne peuvent circuler sur des orbites fermées).

Dans le signal ADMR, de façon similaire, à champ magnétique fixe, lorsque le champ appliqué passe de perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$  ( $\theta = 90^\circ$ ) à parallèle ( $\theta = 0^\circ$ ), la résistance peut présenter des maxima et minima à certains angles  $\theta$  : ce sont les oscillations de la magnéto-résistance en angle [192]. L'observation de telles oscillations établit l'existence d'une surface de Fermi cohérente à trois dimensions (avec quelques subtilités concernant les métaux quasi-2D [193]). Les données à différents angles  $\Phi$  de ces oscillations permettent de reconstituer la géométrie de la surface de Fermi, comme dans le composé  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  par exemple [194], ou encore les conducteurs organiques [195–197]. Dans ces exemples, ce qui est obtenu alors grâce aux signaux ADMR est en accord avec ce qui est observé dans les oscillations quantiques.

Dans les cuprates dopés en trous, la technique d'ADMR a déjà été utilisée dans le composé Tl2201, pour obtenir la surface de Fermi détaillée du côté surdopé [65], ainsi que dans YBCO, afin d'étudier la reconstruction de la surface de Fermi par l'ordre de charge du côté sous-dopé [191]. L'observation d'oscillations dans le signal ADMR de Tl2201 soutient

donc l'hypothèse d'un transport cohérent selon l'axe  $\vec{c}$  du côté surdopé du diagramme de phase.

## 2.4 Champs magnétiques intenses : suppression de la supraconductivité pour les mesures de transport à $T < T_c$

---

Afin de mesurer les coefficients de transport dans l'état normal, et ce jusqu'aux basses températures, il faut supprimer la phase supraconductrice du diagramme. Pour ce faire, nous utilisons des champs magnétiques intenses, accessibles dans divers laboratoires nationaux.

Ces champs peuvent être statiques (champ magnétique constant, généré par un courant circulant dans des bobines résistives, supraconductrices ou hybrides) ou bien pulsés (pic de champ magnétique, généré par une grande quantité de courant envoyé dans une bobine résistive sur un laps de temps très court). Lorsque l'on utilise des champs pulsés, on n'a donc pas un champ constant, mais simplement un champ croissant puis décroissant pendant un bref instant (*pulse*), fournissant toutes les valeurs de champ magnétique du champ nul au champ maximal de la bobine.

Les champs magnétiques intenses ont beaucoup évolué ces dernières années, grâce à de nouvelles prouesses techniques permettant d'augmenter considérablement le champ maximal atteignable. L'existence de ces champs élevés pour faire des mesures jusqu'à basse température (dans un cryostat  $^3\text{He}$  par exemple) ont fortement contribué au renouveau des études de la phase normale des supraconducteurs non conventionnels. De nos jours, nous sommes ainsi capables d'atteindre l'état normal dans YBCO à  $p = 0.10-0.12$  [198] et dans NdLSCO à travers tout le diagramme de phase [3]. Cela a permis, entre autres, la découverte de signatures du point critique pseudogap  $p^*$  en transport électrique, décrites au chapitre 3.

Les champs magnétiques statiques utilisés dans cette thèse sont obtenus aux laboratoires LNCMI-Grenoble ( $H_{max} = 35$  T), HFML Nijmegen, Pays-Bas ( $H_{max} = 37$  T), et NHMFL Tallahassee, Floride, USA ( $H_{max} = 45$  T). Les champs magnétiques pulsés sont obtenus au laboratoire LNCMI-Toulouse ( $H_{max} \approx 100$  T).

Les champs pulsés permettent d'obtenir des champs magnétiques bien plus élevés que ceux obtenus en champ statique. Cependant, ils comportent quelques inconvénients.

- Tout d'abord, le premier problème évident est qu'il est impossible de faire une mesure à champ constant en faisant varier un paramètre comme la température ou l'angle entre le champ et l'axe  $\vec{c}$  (les mesures d'ADMR sont donc compromises).
- Ensuite, les mesures de transport développées au LNCMI-Toulouse se limitent pour le moment essentiellement à la résistivité et l'effet Hall. Les fréquences élevées de l'expérience (de l'ordre de la dizaine de kilohertz) ne facilitent pas les mesures thermiques ou thermoélectriques [199].
- Enfin, les contraintes techniques liées à l'élaboration des contacts et au montage des échantillons sont plus importantes que pour les champs statiques. 1) Le  $dB/dt$  étant très grand, il faut éviter toute boucle conductrice qui pourrait générer des tensions en présence d'un champ. 2) Les contacts électriques doivent être de très bonne qualité (résistance de seulement quelques Ohms) afin d'éviter les échauffements et d'éviter le signal hors-phase. 3) Les cristaux doivent être solidement fixés au porte-échantillon afin de ne pas être délogés par l'effet du torque magnétique important dans l'état supraconducteur.





## Chapitre 3

# Contexte et but de la thèse : les signatures en transport de la phase pseudogap

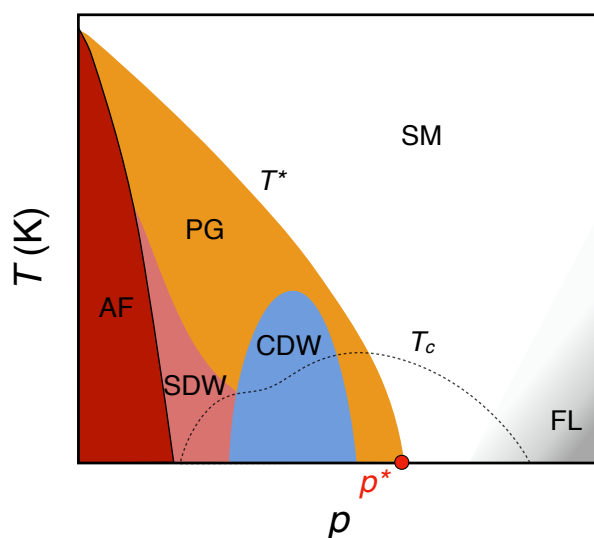
### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Point critique pseudogap <math>p^*</math> : résistivité linéaire en température à basse température . . . . .</b>	<b>69</b>
<b>3.2</b>	<b>La phase pseudogap (<math>p &lt; p^*</math>) . . . . .</b>	<b>72</b>
3.2.1	Remontée de la résistivité à $T < T^*$ : une transition métal vers isolant ? . . . . .	72
3.2.2	Loi de Wiedemann-Franz à $T \rightarrow 0$ et nature métallique du pseudogap	75
3.2.3	Chute du nombre de Hall $n_H$ à $T \rightarrow 0$ et perte de porteurs de charge	79
<b>3.3</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>83</b>
<b>3.4</b>	<b>But de la thèse . . . . .</b>	<b>84</b>

---

La nature de la phase pseudogap demeure une question fondamentale pour la physique des supraconducteurs à haute température [98, 200]. Cette phase, qui se situe entre le liquide de Fermi à très haut dopage et l'isolant de Mott à dopage nul (Fig.3.1), est associée à diverses signatures dans les mesures de transport qui ne sont pas celles d'un liquide de Fermi conventionnel. Ce chapitre a pour but de présenter différentes signatures de cette phase particulière du diagramme des cuprates dans plusieurs mesures de transport, décrites au chapitre 2. Ce sont entre autres ces découvertes expérimentales qui ont motivé le travail effectué dans cette thèse.



**FIGURE 3.1** Diagramme de phases générique et schématique des cuprates dopés en trous (le dopage en trous est noté  $p$ ). On retrouve la phase supraconductrice (délimitée par la courbe en pointillés), la phase isolante antiferromagnétique et la phase pseudogap (délimitée par  $T^*$  en température et  $p^*$  en dopage). La couleur grise représente l'état liquide de Fermi et la couleur blanche l'état de métal étrange. CDW et SDW correspondent respectivement aux ondes de densité de charge et aux ondes de densité de spin.

Dans ce chapitre, je traite essentiellement du pseudogap des cuprates dopés en trous, dans la région surdopée du diagramme de phase (proche du point critique  $p^*$  et en-dehors de la phase d'ordre de charge, voir Fig.3.1). Dans cette région, si on supprime la supraconductivité avec des champs magnétiques, on peut étudier l'effet du pseudogap seul sur les mesures de transport. Je décris tout d'abord ce qui est observé en résistivité au point critique  $p^*$ , là où le pseudogap apparaît dans la limite  $T = 0$ . Ensuite, je m'intéresse à la façon dont évoluent

plusieurs coefficients de transport à l'intérieur de la phase pseudogap, lorsque l'on diminue le dopage. Je présenterai les résultats de ma thèse de la même façon dans le chapitre 5. Les données présentées dans ce chapitre sont essentiellement des mesures du composé Nd-LSCO. A moins que je ne le mentionne, tous les coefficients de transport décrits dans ce chapitre concernent le transport dans le plan (ab) des cristaux.

### 3.1 Point critique pseudogap $p^*$ : résistivité linéaire en température à basse température

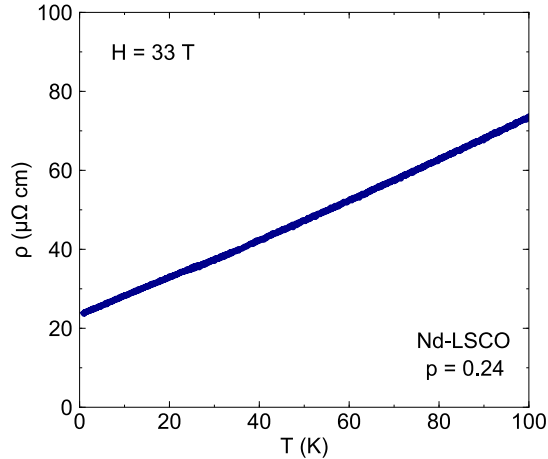
---

Nous avons déjà mentionné au chapitre 2 (section 2.1.1) que les cuprates, aux dopages très élevés, se comportent comme des liquides de Fermi : ils présentent une résistivité  $\rho \sim T^2$ . Si on diminue ensuite légèrement le dopage, jusqu'à  $p^*$ , on découvre quelque chose de tout à fait différent à basse  $T$  : en effet, Daou *et al.*, en 2009 [201], ont mis en évidence que lorsque l'on mesure la résistivité (dans l'état normal) de  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  au dopage  $p = 0.24 \approx p^*$ , on obtient une résistivité parfaitement linéaire à basse  $T$  (Fig.3.2). La supraconductivité est supprimée par des champs magnétiques intenses allant jusqu'à 33 T, afin de mesurer  $\rho$  jusqu'à 1 K.

*Remarque : Alors que la physique des cuprates est gouvernée par les plans  $\text{CuO}_2$ , définissant le plan (ab), il est intéressant de noter que la résistivité selon l'axe  $\vec{c}$  de Nd-LSCO à  $p = 0.24$  est également linéaire en température aux basses températures [201].*

Cette linéarité en température ne correspond plus à un comportement liquide de Fermi. Le phénomène  $\rho(T) \sim T$  quand  $T \rightarrow 0$  peut être la signature d'un point critique quantique [144]. En effet, près d'un point critique quantique magnétique, les propriétés d'un métal dévient de celles d'un liquide de Fermi conventionnel. Autour d'un point critique 2D antiferromagnétique, la dépendance peut varier en  $\rho(T) \sim T^n$ , avec  $n < 2.0$ , avec  $\rho$  parfaitement linéaire en  $T$  ( $n = 1$ ) au point critique [143].





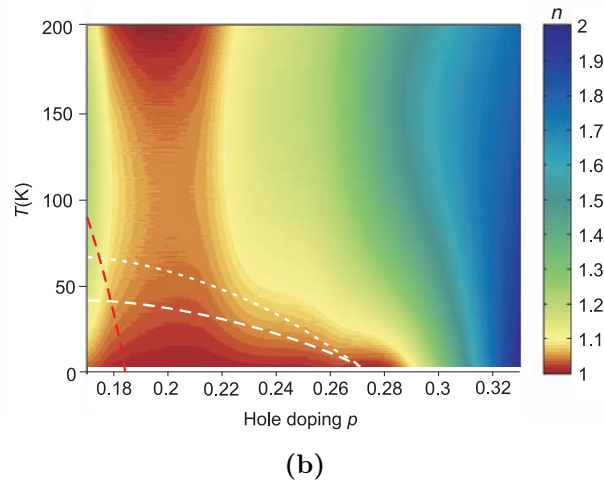
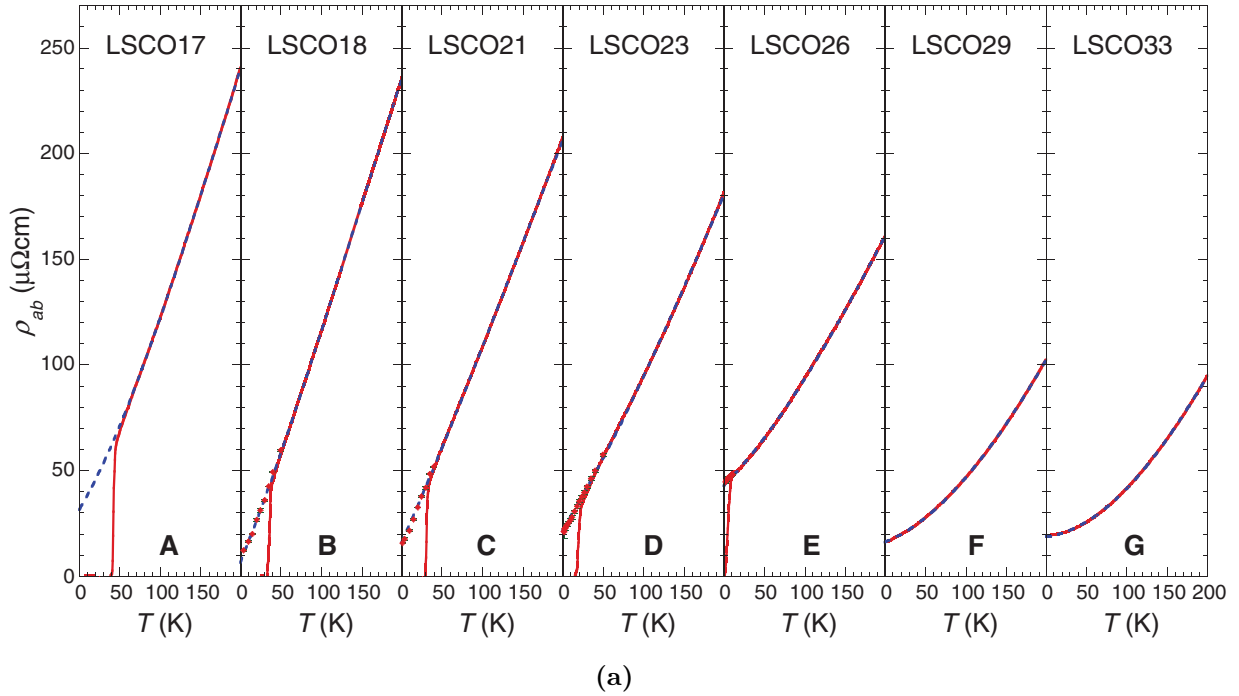
**FIGURE 3.2** Résistivité dans le plan (ab) en fonction de la température du composé Nd-LSCO  $p = 0.24$ , à  $H = 33$  T (données provenant de [201]).

La résistivité linéaire en température jusqu'aux basses températures est observée dans plusieurs matériaux très différents. On peut citer par exemple le conducteur organique quasi-1D  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [147], le ruthenate quasi-2D  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  [202] ou encore le métal fermion lourd 3D  $\text{CeCu}_6$  [146]. Leur point commun : un point critique quantique antiferromagnétique. Malheureusement, il n'existe pour l'instant pas de théorie faisant l'unanimité pour expliquer ce phénomène de résistivité linéaire en  $T$ .

L'apparition d'une résistivité linéaire en température à  $p^*$  dans les cuprates pourrait ainsi être due à un point critique quantique antiferromagnétique 2D (ou autre, éventuellement), mais pourrait également être expliquée par d'autres théories sur le pseudogap n'impliquant pas de brisure de symétrie. En effet, il a été proposé que l'on peut obtenir un taux de diffusion des particules qui soit linéaire en température au-dessus d'un tel point critique [203].

Dans le composé  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , on remarque que la résistivité linéaire en température apparaît sur une large gamme de dopage (voir Fig.3.3). On parle alors de criticalité anormale, car si  $p^*$  correspondait à un point critique quantique, la résistivité linéaire en  $T$  ne devrait exister qu'en un point bien précis (un seul dopage), et non sur toute une région du diagramme

de phase. Ainsi, cela ajoute à l'incompréhension du phénomène de résistivité linéaire en  $T$  dans les cuprates.



**FIGURE 3.3** (a) Résistivité en fonction de la température dans LSCO à plusieurs dopages, à  $H = 0$  (courbes rouge) et  $H \rightarrow 0$  (données fort champ extrapolées, diamants rouges). Les courbes bleues en pointillé sont des fits polynomiaux. (b) Diagramme de phases de LSCO.  $n$  correspond à la puissance de  $T$  de la partie dépendante en  $T$  de la résistivité  $\rho \propto \alpha_n T^n$ . On voit ainsi qu'à basse température,  $n = 1$  sur une large gamme de dopages (figures de [204]).

Dans les cuprates dopés aux électrons, la résistivité linéaire en  $T$  quand  $T \rightarrow 0$  est

également observée [160, 205–208]. Elle apparaît juste au-dessus du point critique quantique où l'ordre antiferromagnétique se termine en fonction du dopage  $x$  [159, 160], faisant ainsi écho aux autres systèmes aux électrons fortement corrélés (fermions lourds, organiques, pnictures).

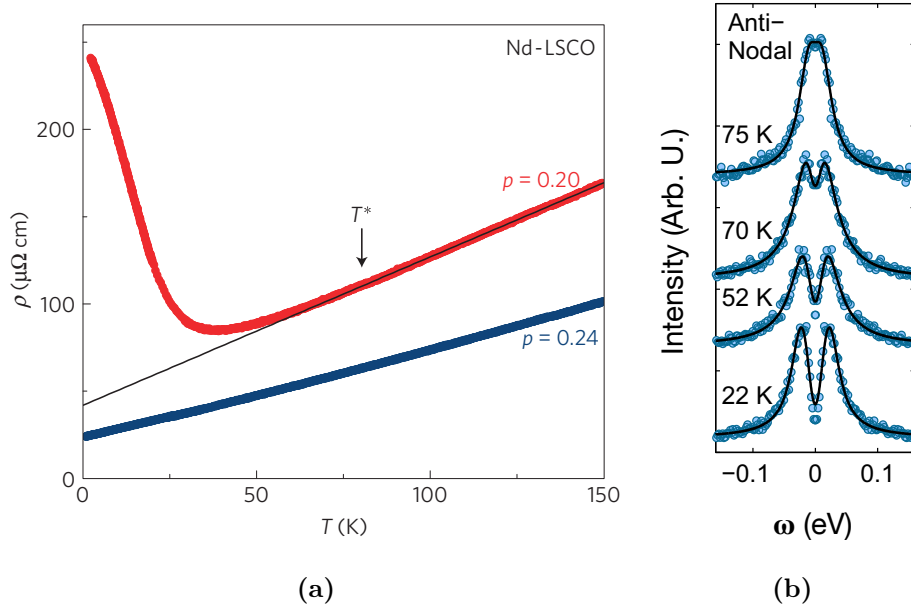
Cette linéarité de  $\rho(T)$  pourrait, d'après de récentes mesures sur le composé  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [163], s'accompagner d'une linéarité en fonction du champ magnétique  $H$ . Il y aurait donc une échelle commune entre température et champ magnétique au point critique pseudogap, comme observé dans le supraconducteur à base de fer  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  près du point critique quantique antiferromagnétique par exemple [40].

## 3.2 La phase pseudogap ( $p < p^*$ )

---

### 3.2.1 Remontée de la résistivité à $T < T^*$ : une transition métal vers isolant ?

Après la résistivité linéaire en  $T$  au point critique pseudogap, nous nous intéressons désormais à ce qui est obtenu en transport dans les dopages légèrement inférieurs à  $p^*$ . Prenons par exemple la résistivité (dans l'état normal) de Nd-LSCO à  $p = 0.20 < p^*$  (voir Fig.3.4a). Au-dessus d'une température  $T^* = 80$  K,  $\rho(T)$  possède une dépendance linéaire en température, caractéristique de tous les cuprates dopés en trous [209]. 35 T sont ensuite appliqués pour pouvoir mesurer  $\rho$  jusqu'à  $T = 1$  K. En-dessous de  $T^*$ , on observe alors que la résistivité dévie de son comportement linéaire et remonte aux basses températures. Cette remontée est en fait visible même en champ nul, au-dessus de  $T_c$  [210]. La magnétorésistance étant faible (voir Fig.S1 de réf. [201]), le champ magnétique sert donc essentiellement à révéler l'état normal de l'échantillon, sans altérer de façon significative la valeur de la résistivité.



**FIGURE 3.4** (a) Résistivité en fonction de la température dans Nd-LSCO à  $p = 0.24$  (bleu) et  $p = 0.20$  (rouge), à  $H = 35$  T.  $T^* = 80$  K correspond à la température en-dessous de laquelle  $\rho$  dévie du comportement linéaire (figure de [201]). La ligne noire est un fit linéaire des données  $p = 0.20$  au-dessus de  $T^*$ . (b) Mesures d'ARPES dans Nd-LSCO à  $p = 0.20$  à différentes températures, dans la région anti-nodale de la surface de Fermi. On remarque que le pseudogap commence à apparaître à 70 K (figure de [68]).

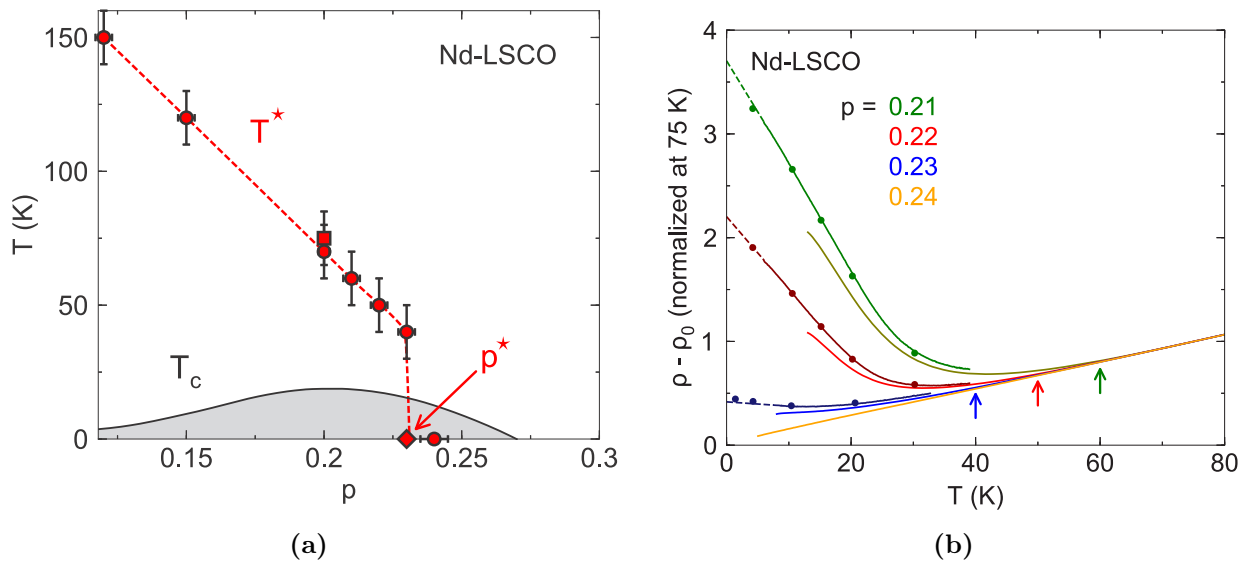
Quantitativement, ce n'est pas une remontée négligeable : Daou *et al.* observent un rapport  $\rho(T \rightarrow 0) / \rho_0 = 5.8$ , où  $\rho(T \rightarrow 0) = 245 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  est la résistivité mesurée à  $T = 1$  K et  $\rho_0 = 42 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  est la valeur extrapolée linéairement à  $T = 0$  depuis les températures supérieures à  $T^*$ .

$T^*$ , la température en-dessous de laquelle la résistivité  $\rho_{ab}(T)$  commence à dévier de la linéarité à haute température, définit alors l'entrée dans la phase pseudogap<sup>1</sup> [98, 209]. Dans le composé Nd-LSCO, la valeur de  $T^*$  déterminée ainsi par le transport correspond bien à ce qui est observé en ARPES (Fig.3.4b). Cela conforte l'interprétation de la remontée de  $\rho(T)$  à basse  $T$  comme l'entrée dans la phase pseudogap.

1. Cette déviation de la linéarité de  $\rho(T)$  peut être vers de plus hautes valeurs de résistivité, comme dans Nd-LSCO ou LSCO, mais aussi vers de plus basses valeurs, comme dans YBCO par exemple [209]. Nous en reparlerons dans la section 3.2.3.

Cette remontée en température est lente, indiquant un *crossover* plutôt qu'une transition de phase. Cela signifie donc que si l'ouverture du pseudogap correspond à l'apparition d'un ordre (associé à une brisure de symétrie), cet ordre doit être à courte portée ou bien fluctuant.

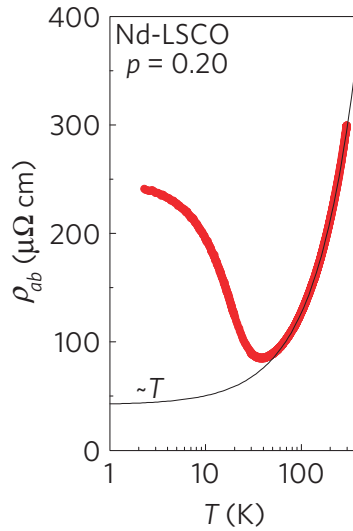
Dans la thèse de Clément Collignon [5], une étude fine en dopage sur Nd-LSCO révèle que cette remontée aux dopages  $p < p^*$  est graduelle en dopage (Fig.3.5b) [3]. Ainsi, plus on diminue  $p$  et plus la remontée dans  $\rho_{ab}$  est importante. Il est bon de noter que la ligne  $T^*$ , délimitée dans la figure 3.5a, ne bouge pas avec le champ magnétique. Cette remontée graduelle dans  $\rho_{ab}(T)$  à basse  $T$  est également vérifiée dans le composé  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [162,211], avec des valeurs de  $T^*$  comparables à celles de Nd-LSCO, suggérant une origine universelle.



**FIGURE 3.5** (a) Diagramme de phases de Nd-LSCO. (b) Partie dépendante en  $T$  de la résistivité, normalisée à 75 K, dans le composé Nd-LSCO à plusieurs dopages  $p$ . Les courbes claires correspondent à  $H = 16$  T, les courbes foncées à  $H = 33$  T et les points à  $H = 36$  T. Les flèches indiquent  $T^*$  pour les différents dopages  $p < 0.24$  (figures de [3])

Boebinger *et al.* [162] proposèrent que cette remontée de la résistivité aux basses températures soit due à un *crossover* d'un état métallique vers un état isolant. Il existe cependant plusieurs observations expérimentales qui vont à l'encontre de cette interprétation. Par

exemple, la résistivité sature à basse température dans Nd-LSCO à  $p = 0.20$  (Fig.3.6), allant à l'encontre d'un comportement isolant [201]. Une autre observation en transport, dans la conductivité thermique de Nd-LSCO, est en désaccord avec cette interprétation. C'est le sujet de la section suivante.



**FIGURE 3.6** Tracé semi-logarithmique de la résistivité en fonction de la température dans Nd-LSCO à  $p = 0.20$ . La courbe noire est un fit linéaire à  $T > 80$  K (figure de [201]).

### 3.2.2 Loi de Wiedemann-Franz à $T \rightarrow 0$ et nature métallique du pseudogap

Dans cette section, je décris la signature de l'entrée dans la phase pseudogap à  $T \rightarrow 0$  dans la conductivité thermique du composé Nd-LSCO. Cette étude, détaillée dans la thèse de Bastien Michon [212], a pour but d'isoler la contribution électronique à la conductivité thermique  $\kappa_{xx}$  à très basse température et d'étudier sa variation en dopage autour du point critique  $p^*$ . Ce dernier se trouvant à l'intérieur du dôme supraconducteur, l'un des avantages des mesures thermiques pour étudier le pseudogap est qu'elles peuvent être effectuées aussi bien dans l'état normal que dans l'état supraconducteur, permettant ainsi de comparer les signatures du pseudogap dans ces deux états.

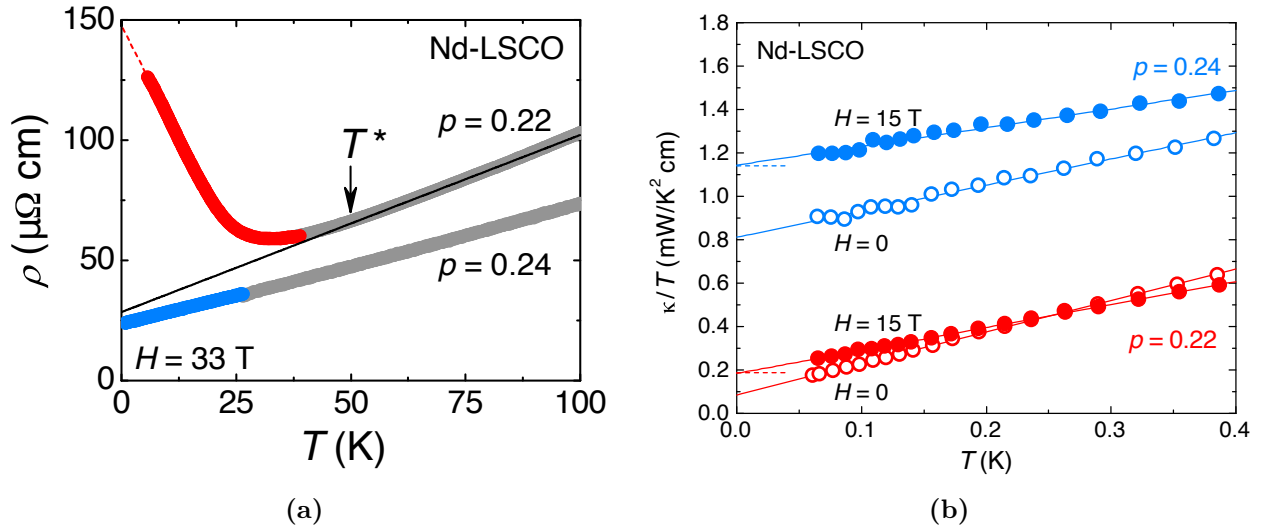
Michon *et al.* [4] ont donc mesuré la conductivité thermique  $\kappa_{xx}$  de sept dopages du composé Nd-LSCO, de  $p = 0.12$  à  $0.24$ , jusqu'à  $T = 50$  mK, à la fois dans l'état supraconducteur et dans l'état normal (en appliquant des champs magnétiques de  $15 \text{ T}^2$ ). La contribution électronique est obtenue en extrapolant linéairement à  $T = 0$  la grandeur  $\kappa_{xx}/T$  ( $T$ ) (Fig.3.7b) : le terme électronique résiduel est noté  $\kappa_0/T$  (voir chapitre 2 section 2.2.1). Les auteurs font alors l'observation d'une chute dans  $\kappa_0/T$  entre  $p = 0.24$  et  $p = 0.22$  (Fig.3.7b), que ce soit à champ nul ou sous  $H = 15 \text{ T}$ . Ayant atteint l'état normal sous champ, on peut donc comparer les valeurs à  $15 \text{ T}$  de  $\kappa_0 / T$  aux valeurs de résistivité dans l'état normal  $\rho(0)$  (Fig.3.7a) grâce à la loi de Wiedemann-Franz. En calculant pour les deux dopages  $L_0/\rho(0)$ , où  $L_0$  est la constante de Lorenz et  $\rho(0)$  la résistivité à  $T \rightarrow 0$  obtenue dans l'état normal, cela donne les valeurs attendues pour  $\kappa_0/T$  si la loi de Wiedemann-Franz est respectée. Ces valeurs estimées sont représentées en lignes pointillées dans la figure 3.7b. Elles correspondent exactement aux valeurs extrapolées à  $T = 0$  de  $\kappa_{xx}/T$  à  $15 \text{ T}$ . Cela signifie donc que  $\kappa_0/T = L_0/\rho(0)$  dans l'état normal. La loi de Wiedemann-Franz est donc satisfaite dans l'état normal de ce composé, aux dopages  $p = 0.24$  et  $p = 0.22$ .

Ainsi, la remontée de la résistivité entre  $p = 0.24$  et  $p = 0.22$  est corrélée à la chute de la conductivité thermique dans ces mêmes dopages (à noter que cette étude en transport thermique a été faite sur les mêmes échantillons que ceux de l'étude en résistivité de la section précédente).

Plus important encore, la vérification de la loi de Wiedemann-Franz dans la phase pseudogap (dans l'état normal), et ce même au point critique  $p^*$ , appuie l'hypothèse de la nature métallique du pseudogap. La vérification de cette loi signifie qu'il existe des quasiparticules bien définies dans la phase pseudogap, jusqu'au point critique où on observe  $\rho(T) \sim T$ . Michon *et al.* concluent que l'état fondamental non-supraconducteur à  $T = 0$  de la phase pseudogap est un métal, dont les excitations fermioniques transportent la charge et la chaleur comme le feraient des électrons conventionnels.

---

2. Les courbes à différents champs magnétiques ont révélé qu'à  $15 \text{ T}$  dans Nd-LSCO, en conductivité thermique, l'état normal est atteint (saturation en champ du terme résiduel  $\kappa_0/T$ ).



**FIGURE 3.7** (a) Résistivité en fonction de la température dans Nd-LSCO à  $p = 0.24$  et  $0.22$ , à  $H = 0$  (gris) à  $H = 33 \text{ T}$  (couleur). (b)  $\kappa / T$  en fonction de  $T$  dans les mêmes échantillons, à  $H = 0$  (cercles vides) et  $15 \text{ T}$  (cercles pleins). Les lignes en pointillé correspondent aux valeurs attendues de  $\kappa / T$  à  $T = 0$  si la loi de Wiedemann-Franz est vérifiée (figures de [4]).

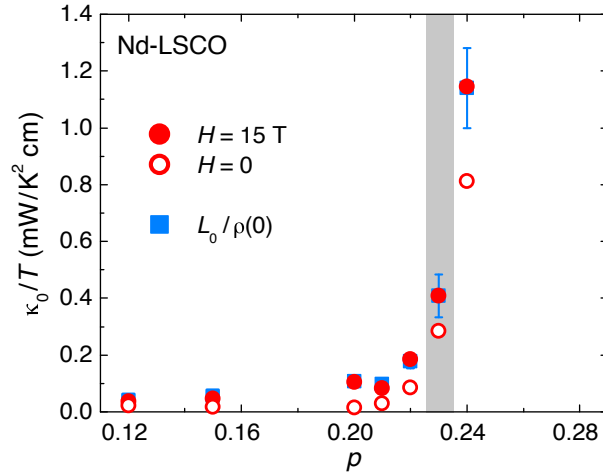
Il est intrigant de remarquer que malgré la vérification de la loi de Wiedemann-Franz à  $p^*$ , caractéristique d'un comportement conventionnel des électrons, on observe une résistivité linéaire en  $T$  quand  $T \rightarrow 0$ , déviant du comportement liquide de Fermi !

Dans l'état supraconducteur ( $H = 0$ ), l'existence d'un terme résiduel  $\kappa_0 / T$  fini est due au transport thermique par les quasiparticules nodales *d-wave* (voir chapitre 2 section 2.2.1). Les valeurs sont plus faibles que dans l'état normal (Fig.3.7b), ce qui n'est pas surprenant. C'est la limite sale qui s'applique ici, c'est pourquoi le terme résiduel  $\kappa_0 / T$  se comporte de façon similaire entre l'état normal et l'état supraconducteur, avec des valeurs semblables (voir chapitre 2 section 2.2.1).

L'étude approfondie en dopage donne la figure 3.8, où est tracé en fonction de  $p$  le terme résiduel  $\kappa_0 / T$ , en champ nul et à  $H = 15 \text{ T}$ , ainsi que la valeur de  $L_0 / \rho(0)$  à  $H = 15 \text{ T}$ . La loi de Wiedemann-Franz est vérifiée pour tous les dopages, dans les barres d'erreur (précision de 5%). Ces mesures révèlent une chute abrupte de  $\kappa_0 / T$  à  $p^*$ , visible à la fois



dans l'état normal ( $H = 15$  T) et dans l'état supraconducteur ( $H = 0$ ).



**FIGURE 3.8** Terme résiduel de la conductivité thermique  $\kappa_0/T$  en fonction du dopage dans Nd-LSCO, à  $H = 0$  (cercles rouges vides) et à  $H = 15$  T (cercles rouges pleins). Les carrés bleus correspondent à  $L_0/\rho(0)$  dans les mêmes échantillons. La zone grise correspond à  $p^*$  (figure de [4]).

Tout comme la saturation de  $\rho$  dans Nd-LSCO  $p = 0.20$  à basse  $T$ , la vérification de la loi de Wiedemann-Franz dans Nd-LSCO quand  $T \rightarrow 0$  indique un comportement métallique pour l'état fondamental de la phase pseudogap. Que se passe-t-il donc à l'entrée dans cette phase ?

La remontée de  $\rho$  suggère un changement dans la surface de Fermi. Cette remontée a été interprétée comme une perte de porteurs de charge [2, 3, 211].  $T^*$  marquerait donc un *crossover* d'un état métallique vers un autre état métallique, mais avec une plus faible densité de porteurs. Le comportement de  $\kappa_{xx}$  (chute de  $\kappa_0/T$  à  $p^*$ ) est en accord avec une chute dans la densité de porteurs au point critique. Nous allons maintenant nous intéresser à ce qui est obtenu en effet Hall dans ces mêmes échantillons de Nd-LSCO.

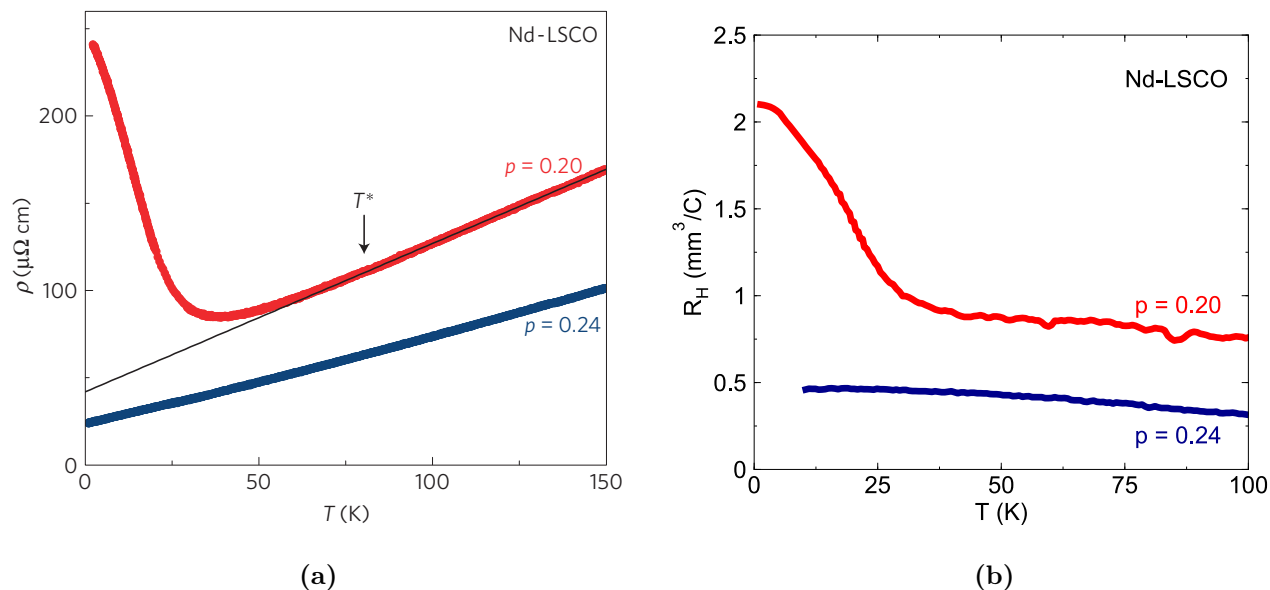
### 3.2.3 Chute du nombre de Hall $n_H$ à $T \rightarrow 0$ et perte de porteurs de charge

Rappelons que dans un modèle simple, le nombre de Hall  $n_H = V / (e R_H)$ , quand  $T \rightarrow 0$ , correspond à la densité de porteurs de charge (voir chapitre 2 section 2.1.2). Nous avons déjà mentionné dans le chapitre 2 (section 2.1.2) la différence importante dans la densité de porteurs  $n$  entre les cuprates très surdopés, dans la phase liquide de Fermi ( $n = 1 + p$ ), et les cuprates faiblement dopés ( $n = p$ ). L'étude de  $R_H$  dans plusieurs dopages permet donc d'étudier l'évolution de la densité de porteurs en fonction de  $p$ .

Dans la figure 3.9b, on trace maintenant la résistance de Hall en fonction de  $T$  dans le composé Nd-LSCO, aux deux dopages  $p = 0.24$  et  $p = 0.20$  présentés aux sections précédentes [4, 201]. Comme dans la résistivité, une remontée est également observée dans  $R_H$  à basse température, dans le composé de plus faible dopage  $p = 0.20$  ( $p < p^*$ ). Cette similitude entre les deux coefficients de transport suggère fortement que ces deux remontées à basse  $T$  sont dues à une modification de la surface de Fermi.

Dans la figure 3.10a est tracée  $R_H$  en fonction de  $T$  pour plusieurs dopages de Nd-LSCO autour de  $p^*$  [3]. Collignon *et al.* remarquent alors qu'à basse température,  $R_H$  augmente graduellement entre  $p = 0.24$  et  $p = 0.20$ .  $R_H$  est ensuite convertie en nombre de Hall. La figure 3.10b représente  $n_H(T \rightarrow 0)$  en fonction de  $p$  pour les mêmes échantillons : on constate que  $n_H$  chute brusquement de  $1 + p$  à  $p$  au dopage critique  $p^*$ . Le même résultat est également observé dans le composé YBCO, à son propre point critique  $p^*$  (Fig.3.10b) [2].

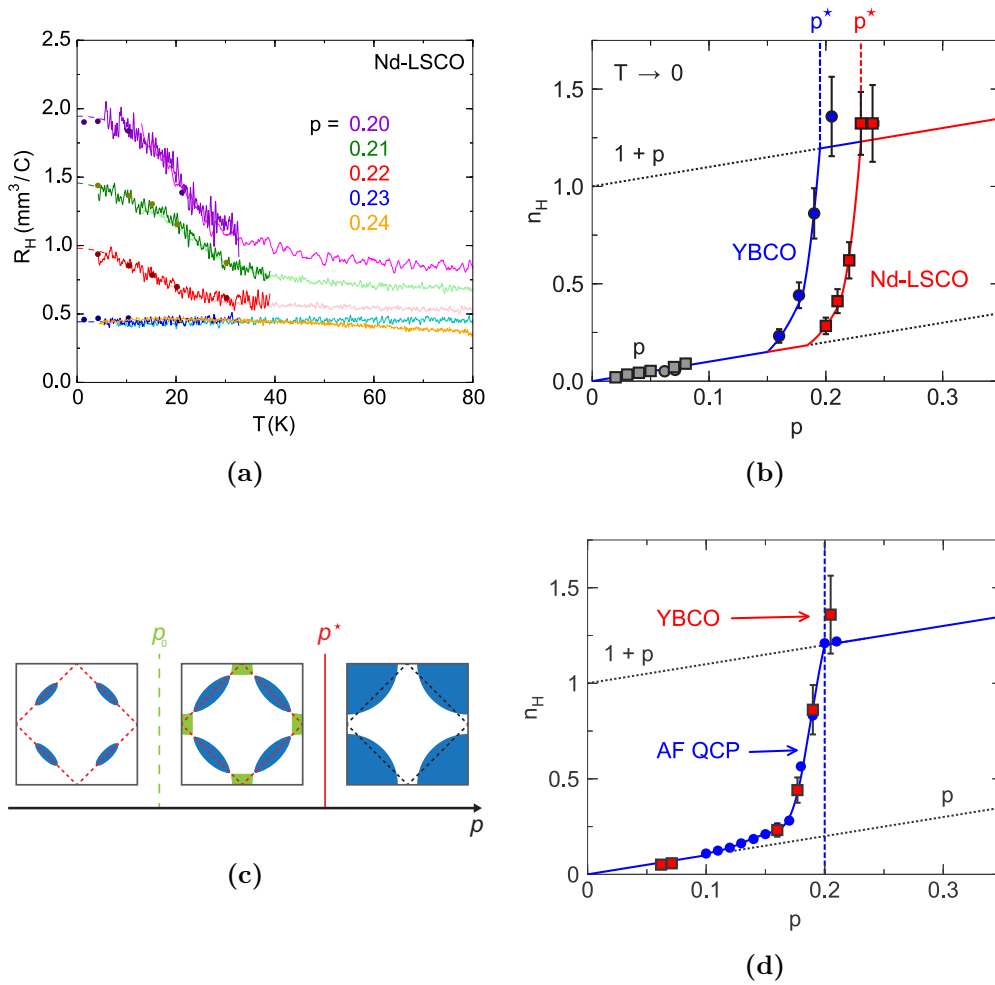
Ce résultat indique que l'entrée dans la phase pseudogap est associée à une perte de porteurs de charge, en accord avec la remontée de  $\rho$  à basse  $T$  pour  $p < p^*$  et la chute du terme résiduel de la conductivité thermique à  $p^*$ . Par ailleurs, cette chute abrupte de  $n_H$  en fonction de  $p$  est en accord avec l'idée d'une véritable transition de phase à  $T \rightarrow 0$  plutôt qu'un *crossover*. Rappelons également que la chute de  $\kappa_0/T$  à  $p^*$  est visible à la



**FIGURE 3.9** (a) Résistivité et (b) résistance de Hall en fonction de la température dans Nd-LSCO aux dopages  $p = 0.24$  (bleu) et 0.20 (rouge) (figures adaptées de [201]).

fois dans l'état normal ( $H = 15$  T) et dans l'état supraconducteur ( $H = 0$ ). Ainsi, le fait que la perte de densité de porteurs, observée dans l'état normal par la résistivité, l'effet Hall et la conductivité thermique, soit également visible dans la conductivité thermique de l'état supraconducteur démontre que le point critique pseudogap  $p^*$  et ses signatures ne sont pas affectés par le champ magnétique. Le point critique est donc bien présent dans l'état supraconducteur et au même dopage que dans l'état normal (confirmé par des mesures Raman dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  [213]).

Concernant les cuprates présentant une déviation de la linéarité vers de plus basses valeurs dans  $\rho(T)$  à basse  $T$ , comme YBCO, certains attribuaient cette chute de la résistivité à l'apparition de fluctuations de la phase supraconductrice [214], ou d'autres encore à un phénomène d'ordre de charge [215]. Il a alors été interprété que ces variations entre les cuprates pourraient en fait dépendre de l'amplitude relative de la diffusion inélastique par rapport à la diffusion élastique à  $T^*$ . En effet, à l'ouverture du pseudogap apparaîtraient à la fois une perte de porteurs de charge et une perte de diffusion. Selon les composés, l'une aurait plus d'effet que l'autre dans la résistivité et les deux types de déviations pourraient



**FIGURE 3.10** (a)  $R_H$  en fonction de la température dans Nd-LSCO à différents dopages. Les courbes pâles correspondent à  $H = 16$  T, les courbes foncées et les points à  $H = 33$  T. (b) Nombre de Hall en fonction du dopage dans la limite  $T \rightarrow 0$  pour Nd-LSCO (rouge) et YBCO (bleu). (c) Schéma d'une surface de Fermi de cuprate tétragonal monoplan en fonction du dopage dans le scénario d'une reconstruction par un vecteur  $Q = (\pi, \pi)$  à  $p^*$  (poches de trous en bleu et poches d'électrons en vert). Les poches d'électrons anti-nodales causées par la reconstruction disparaîtraient à plus bas dopage  $p_0$  à l'entrée dans la phase pseudogap. (d)  $n_H(T \rightarrow 0)$  en fonction de  $p$  pour YBCO (en rouge). En bleu est tracé le nombre de Hall théorique dans le cas d'un QCP antiferromagnétique (figures de [5]).

être observées [167]. YBCO étant un composé plus ordonné que Nd-LSCO ou LSCO, la perte de diffusion inélastique dans la phase pseudogap aurait un effet bien plus important que dans LSCO, et la résistivité chuterait au lieu de remonter [209]. Cette interprétation est en accord avec ce qui est observé dans YBCO lorsque l'on injecte volontairement des défauts

dans YBCO (comme par exemple en les irradiant ou en ajoutant du zinc à la place du cuivre dans les plans  $\text{CuO}_2$ ) : on observe en effet, pour une quantité suffisante de désordre, une remontée de  $\rho$  au lieu d'une chute [166, 216].

Quelle est l'origine de cette perte de porteurs ? Dans la figure 3.10d, la dépendance  $n_H(p)$  est tracée pour des calculs théoriques de Storey dans le cas d'un point critique quantique antiferromagnétique [217], en comparaison avec les données dans YBCO. On constate que la théorie, basée sur une reconstruction de la surface de Fermi par un vecteur  $Q = (\pi, \pi)$ , reproduit parfaitement les données dans ce composé. Il existe d'autres modèles pour le transport utilisant la transition de phase quantique vers un ordre antiferromagnétique qui reproduisent cette variation dans  $n_H$  [117, 218]. Cependant, dans YBCO, l'ordre antiferromagnétique est présent, à basse température et en champ nul, jusqu'à  $p \approx 0.06$ , et les SDW jusqu'à  $p \approx 0.08$  [61], mais il n'y a pas de trace de magnétisme à des dopages aussi élevés que ceux de la réf. [2]. D'autres scénarios encore pour le pseudogap, impliquant tous une reconstruction de la surface de Fermi, reproduisent également cette perte de porteurs dans l'effet Hall, comme, entre autres, la théorie YRZ [152, 219], la théorie de fluctuations  $\text{SU}(2)$  [220] ou encore la théorie  $\text{FL}^*$  [221].

Un ordre antiferromagnétique de vecteur  $Q = (\pi, \pi)$ , qui brise la symétrie de translation, reconstruirait la grande surface de Fermi de type trou des dopages élevés en quatre petites poches nodales de type trou, dont le volume total contiendrait alors  $p$  porteurs (Fig.3.10c). Cependant, ces mêmes poches nodales de type trou pourraient se développer même en l'absence de brisure de symétrie de translation [222, 223]. Mais la physique de Mott peut-elle être à l'origine de l'ouverture d'un pseudogap à des dopages si élevés que  $p = 0.19$  ? Dans tous les cas, la surface de Fermi subit une transformation à  $p^*$  impliquant une chute de son volume correspondant à la perte d'un trou par atome de cuivre.

Dans les cuprates dopés aux électrons, une chute abrupte dans la densité de porteurs à l'entrée dans leur phase pseudogap a également été observée (là encore déterminée par  $R_H$  dans l'état normal). Cette chute a été associée à un point critique quantique antiferromagné-

tique [160]. Il est plus facile d'attribuer le phénomène à un point critique magnétique dans les dopés aux électrons que dans les dopés en trous, et ce à cause du dopage auquel la phase ordonnée antiferromagnétique se termine : à  $x = 0.15$  dans les dopés aux électrons, près de là où est observée la résistivité linéaire en  $T$  à basse  $T$ , en comparaison avec les dopés en trous (à  $p \leq 0.02$  par exemple pour LSCO, soit bien avant le dopage optimal). Or, les signatures en transport du point critique pseudogap quand  $T \rightarrow 0$  sont les mêmes dans les dopés aux électrons que dans les dopés en trous : une résistivité linéaire en  $T$  au point critique [205] et une chute brutale dans  $n_H$  quand le dopage diminue [160].

### 3.3 Conclusion

---

La phase pseudogap est caractérisée par un point critique  $p^*$  présentant un comportement non-liquide de Fermi (résistivité linéaire en température à basse  $T$ ), mais obéissant à la loi de Wiedemann-Franz, qui décrit normalement un transport conventionnel de charge et de chaleur par les électrons.

A plus bas dopage, à l'intérieur de la phase pseudogap, la résistivité, l'effet Hall et la conductivité thermique concordent sur l'existence d'une chute dans la densité de porteurs à l'ouverture du pseudogap. Cette chute est progressive (douce) en température à dopage fixe (on parle de *crossover*), et abrupte en dopage à  $T \rightarrow 0$  (on parle alors de transition). La loi de Wiedemann-Franz y est encore vérifiée, contribuant ainsi à l'interprétation du pseudogap comme un état métallique possédant moins de porteurs de charge (le volume de la surface de Fermi est largement réduit), et non un état isolant.

### 3.4 But de la thèse

---

Ces différentes signatures, observées dans plusieurs cuprates dopés en trous selon le coefficient de transport (Nd-LSCO, LSCO et YBCO), apportent déjà bon nombre d'informations pour l'étude du pseudogap dans les cuprates, imposant des contraintes sur les mécanismes de diffusion inélastique et sur les modèles théoriques décrivant l'évolution de la surface de Fermi [135–137, 152, 224].

Cependant, elles sont vérifiées dans un nombre restreint de familles de cuprates. Or, chaque cuprate ayant ses propres spécificités (structure cristalline, diversité dans le diagramme de phases : taille et délimitation des phases, transitions structurales, dopages accessibles,  $T_c$  maximale, ...), il est important de tester l'universalité des propriétés énoncées dans ce chapitre dans différentes familles de cuprates et dans des cristaux à multiplicité de plans  $\text{CuO}_2$  différentes.

De plus, la géométrie de la surface de Fermi au point critique  $p^*$  et à l'intérieur de la phase pseudogap est encore débattue, et la cause de la chute de la densité de porteurs incertaine.

En résumé, je liste ci-dessous d'importantes questions ouvertes sur la nature de la phase pseudogap, auxquelles j'essaie d'apporter des éléments de réponse dans ce travail de thèse.

1. Aux dopages  $p > p^*$  :
  - (a) La résistivité linéaire en  $T$  quand  $T \rightarrow 0$  près du point critique est-elle bien une propriété universelle des cuprates ?
  - (b) Quel est le mécanisme responsable de cette résistivité linéaire en  $T$  ?
  - (c) Pourquoi cette résistivité linéaire en  $T$  est-elle anormale dans les cuprates, en étant observable sur une large gamme de dopages ?
2. Aux dopages  $p < p^*$  :

- (a) L'évolution de la densité de porteurs de charge de  $1 + p$  à  $p$  observée dans les mesures d'effet Hall est-elle bien universelle dans les cuprates dopés en trous ?
- (b) La vérification de la loi de Wiedemann-Franz est-elle bien retrouvée dans d'autres familles de cuprates dopés en trous ?
- (c) Quelle est la surface de Fermi dans la phase pseudogap et quelle transformation subit-elle au travers du point critique ?
- (d) Existe-t-il un ordre topologique dans la phase pseudogap ?

Ainsi, dans le but de tester l'universalité des signatures du pseudogap en transport (à  $p > p^*$  et  $p < p^*$ ), nous avons décidé de tenter de reproduire les mesures de ce chapitre dans différents cuprates : Bi2201, Bi2212 et Hg1201. Peu de mesures de transport à très fort dopage existent dans la littérature pour ces composés (voire aucune selon le cuprate). Ceci peut s'expliquer tout d'abord par la difficulté pour certains de ces cuprates d'obtenir des cristaux très surdopés (il est difficile de synthétiser des cristaux de Hg1201 de taille suffisante pour l'élaboration de contacts [225] ainsi que de surdoper des cristaux de Hg1201 et Bi2212 jusqu'à  $p > p^*$ ). Ensuite, il est également compliqué de faire de bons contacts permettant une mesure électrique fiable sur ces composés (voir annexe A).

Dans cette optique, des monocristaux de Hg1201 ont donc été synthétisés au SPEC (CEA Saclay), sous la direction de Dorothée Colson. Ils ont été caractérisés par des mesures de magnétométrie SQUID et leur dopage a été modifié afin d'étudier la région surdopée du diagramme de phases. Le même travail de caractérisation et de contrôle du dopage a été mené sur des cristaux de Bi2212. C'est le sujet du chapitre suivant (chapitre 4)<sup>3</sup>. Par ailleurs, des mesures de résistivité, d'effet Hall et de conductivité thermique ont été menées sur des cristaux de Bi2201 près de  $p^*$  (chapitre 5 section 5.4).

Ensuite, afin de tenter de répondre aux questions ci-dessus concernant les dopages  $p > p^*$ , nous avons mesuré la résistivité d'un film mince Bi2212 au-dessus de son point critique

---

3. Les autres cuprates dopés en trous étudiés dans cette thèse sont également présentés dans le chapitre 4 à la dernière section 4.4.



pseudogap jusqu'à basse  $T$  (en champ magnétique intense) et comparé les différents cuprates dopés en trous et en électrons présentant une résistivité linéaire en  $T$  à  $p^*$  (chapitre 5 section 5.1).

Enfin, dans le but d'apporter de nouvelles informations sur la phase pseudogap et aider à répondre aux dernières questions ci-dessus (à  $p < p^*$ ), nous avons mesuré le composé Nd-LSCO près de  $p^*$  avec deux nouvelles sondes de transport : la magnéto-résistance en angle (chapitre 5 section 5.2) et l'effet Hall thermique (chapitre 5 section 5.3).





## Chapitre 4

# Synthèse et contrôle du dopage de monocristaux des composés $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Difficultés liées à la synthèse des cuprates . . . . .</b>	<b>92</b>
<b>4.2</b>	<b>Le composé <math>\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}</math> . . . . .</b>	<b>94</b>
4.2.1	Présentation du composé $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ : cuprate monocouche pos- sédant la plus haute $T_{c,max}$ . . . . .	94
4.2.2	Synthèse des monocristaux de $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . . . . .	97
4.2.3	Caractérisation magnétique des monocristaux $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et contrôle du dopage . . . . .	102
4.2.4	Etude structurale des monocristaux $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ par diffraction des rayons X . . . . .	108
4.2.5	Mesures par spectroscopie Raman des phonons dans les monocris- taux $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . . . . .	110
4.2.6	Futurs projets de mesures sur $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . . . . .	113

<b>4.3 Le composé <math>\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}</math></b> . . . . .	<b>114</b>
4.3.1 Présentation du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ : cuprate bicouche lamellaire à haute $T_c$ , favori des sondes de surface . . . . .	114
4.3.2 Synthèse des monocristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . . . . .	116
4.3.3 Caractérisation magnétique des monocristaux $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et contrôle du dopage . . . . .	118
<b>4.4 Présentation des autres cuprates étudiés</b> . . . . .	<b>120</b>
4.4.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . . . . .	120
4.4.2 La famille $\text{La}_{2-y-x}(\text{Eu}_y, \text{Nd}_y)\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . . . . .	124
<b>4.5 Conclusion</b> . . . . .	<b>126</b>

---

---

Afin de mesurer les propriétés physiques des cuprates dans des régions particulières du diagramme de phases, par ailleurs complexe, il faut disposer d'échantillons à des dopages bien contrôlés. Au cours de ma thèse, j'ai étudié les propriétés de transport de différents cuprates sous forme de couches minces et de monocristaux. Les couches minces de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ont été synthétisées par Hélène Raffy (Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France). Les monocristaux de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  proviennent de Shimpei Ono (Central Research Institute of Electric Power Industry, Japon), certains monocristaux de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  de Genda Gu (Brookhaven National Laboratory, Etats-Unis), ceux de  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  de J.-S. Zhou (University of Texas, Austin, Etats-Unis), ceux de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et de  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  de H. Takagi (Department of Advanced Materials, University of Tokyo, Japon). Les monocristaux de  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  et la grande majorité des  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ont été synthétisés dans l'équipe de Dorothée Colson (SPEC, CEA Saclay, France). Une partie de mon travail de thèse (au SPEC) a été consacré à la synthèse et au contrôle du dopage de monocristaux pour les mesurer ensuite en transport à l'Université de Sherbrooke (Canada).

Dans ce chapitre, je discute tout d'abord des difficultés liées à l'élaboration de monocristaux de cuprates et de la méthode de croissance en flux que j'ai utilisée. Les détails de la synthèse, du contrôle du dopage ainsi que les résultats obtenus se décomposent ensuite en deux parties : la première traite du composé  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Hg1201) et la seconde partie du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212). Dans chacune de ces parties, je commence par présenter brièvement le composé étudié. Dans le cas de Hg1201, je décris ensuite la méthode que j'ai développée pour synthétiser des monocristaux. Je détaille également les méthodes expérimentales de contrôle de la teneur en oxygène excédentaire des échantillons que j'ai utilisées, puis les caractérisations magnétiques des échantillons, permettant de déterminer la température critique de chaque cristal et d'estimer le dopage. Enfin, la dernière section présente les autres cuprates dopés en trous que j'ai étudiés en transport et dont les résultats sont présentés dans le chapitre 5.

## 4.1 Difficultés liées à la synthèse des cuprates

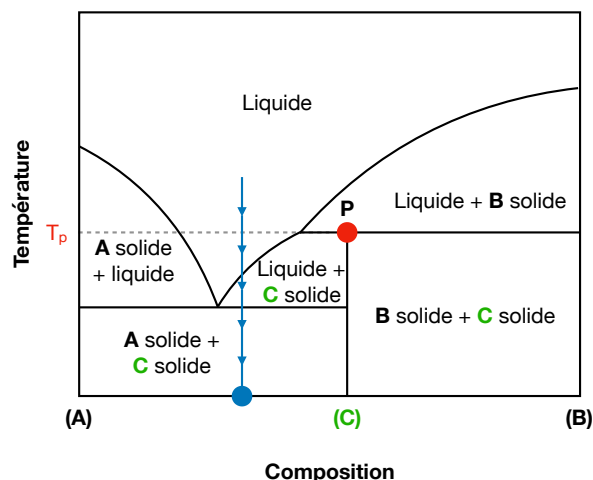
---

Il existe différentes méthodes de synthèse pour élaborer des monocristaux de cuprates supraconducteurs. Elles peuvent impliquer l'utilisation de hautes pressions [226], de flux [227], d'agents amalgamants [228] ainsi que des dispositifs expérimentaux plus ou moins sophistiqués (méthode de Bridgman [229], fusion de zone [230], ...). Cependant, ces techniques sont parfois difficiles à mettre en œuvre pour plusieurs raisons.

La première difficulté vient du fait qu'il n'existe pas toujours, pour les cuprates, de diagramme des phases chimique (ou diagrammes d'équilibre). Ces diagrammes définissent la nature des phases en fonction de la température et de la composition chimique. Ils renseignent donc sur les stœchiométries de départ ainsi que sur les températures à appliquer pour obtenir la phase désirée. Malheureusement dans le cas des cuprates, même lorsqu'il en existe, les diagrammes d'équilibre peuvent se révéler très complexes (composés à trois ou quatre éléments) ou incomplets.

Une autre difficulté vient du fait que les cuprates présentent un point de fusion dit non congruent (Fig.4.1), c'est-à-dire qu'ils se décomposent en une phase solide (de composition différente du cuprate souhaité) et une phase liquide au-dessus d'une certaine température dite péritectique  $T_p$ . On parle aussi de point péritectique (P). On ne peut donc pas simplement porter à la fusion un mélange de poudres de composition stœchiométrique et refroidir ensuite lentement pour obtenir des cristaux de la phase désirée. La méthode la plus utilisée pour obtenir des monocristaux possédant ce type de fusion est la méthode de croissance en flux. Dans cette technique, on ajoute un solvant ou flux (espèce chimique en excès), permettant d'obtenir la fusion du mélange à une température inférieure à la température de décomposition  $T_p$ .

Dans le cas des cuprates, le choix du flux est délicat, la moindre impureté dans le mélange de réactifs pouvant avoir des conséquences importantes sur la synthèse des cristaux



**FIGURE 4.1** Diagramme de phase binaire schématisé d'un composé C présentant une fusion non congruente. Dans ce diagramme, le point P (cercle rouge) représente le point péritectique à  $T_p$ . Le point (C) représente la composition stœchiométrique du composé à synthétiser, et les points (A) et (B) les réactifs purs. Afin de synthétiser C, on part des constituants A et B, avec un excès de A (composition correspondant au cercle bleu, le composé A correspond alors au flux). On chauffe le mélange, en général dans un creuset, à des températures pas trop élevées afin d'éviter une réaction avec le creuset, mais suffisamment élevées pour obtenir une fusion totale du mélange. Lorsque l'on refroidit le long de la ligne bleue, la vitesse de rampe doit être faible au début pour permettre au cristal souhaité de précipiter (phase "Liquide + C solide"), puis on peut accélérer le refroidissement une fois dans la phase "A solide + C solide".

et leurs propriétés supraconductrices. En outre, l'homogénéité du mélange initial est importante. Il est en effet fréquent d'obtenir des phases parasites à partir d'un mélange de poudres inhomogène traité thermiquement. La pureté des oxydes réactifs est également capitale. Il faut éviter toute contamination qui pourrait rendre la synthèse impossible ou bien créer des impuretés non désirées dans le matériau. On opte donc le plus souvent, lors de la croissance par flux, pour l'utilisation d'un excès de l'un des constituants de départ : on parle alors de technique d'auto-flux. C'est cette méthode de synthèse que j'ai utilisée pour faire croître des monocristaux de  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ .

Une autre difficulté pour la synthèse cristalline des cuprates vient du fait que certains oxydes précurseurs sont réactifs à l'air. En effet, certains d'entre eux, comme les oxydes BaO ou CaO, sont très hygroscopiques : ils absorbent l'humidité. Il peut également y avoir des



réactions avec le dioxyde de carbone présent dans l'air pour former des carbonates. Ceci impose de travailler en boîte à gants sèche sous atmosphère contrôlée (flux d'argon).

Enfin, lorsque l'on synthétise des cuprates à base de bismuth, de mercure ou de thallium, il est possible d'observer des phases d'intercroissance au sein d'un même cristal. Ces défauts d'empilement suivant l'axe  $\vec{c}$  dans le cristal, difficiles à éliminer, arrivent fréquemment dès que le nombre de plans  $\text{CuO}_2$   $n$  est supérieur à 1 et que l'on a du calcium dans la structure. D'autres difficultés propres à la croissance de certains cuprates peuvent être rencontrées, comme la toxicité et la volatilité des produits de décomposition de  $\text{HgO}$  à haute température (supérieure à 450 °C environ) lors de la synthèse des cuprates à base de mercure par exemple. Nous présentons dans la section suivante le composé  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  et les particularités liées à la synthèse de ce composé, ainsi que le protocole expérimental associé pour obtenir des monocristaux.

## 4.2 Le composé $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

### 4.2.1 Présentation du composé $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ : cuprate monocouche possédant la plus haute $T_{c,max}$

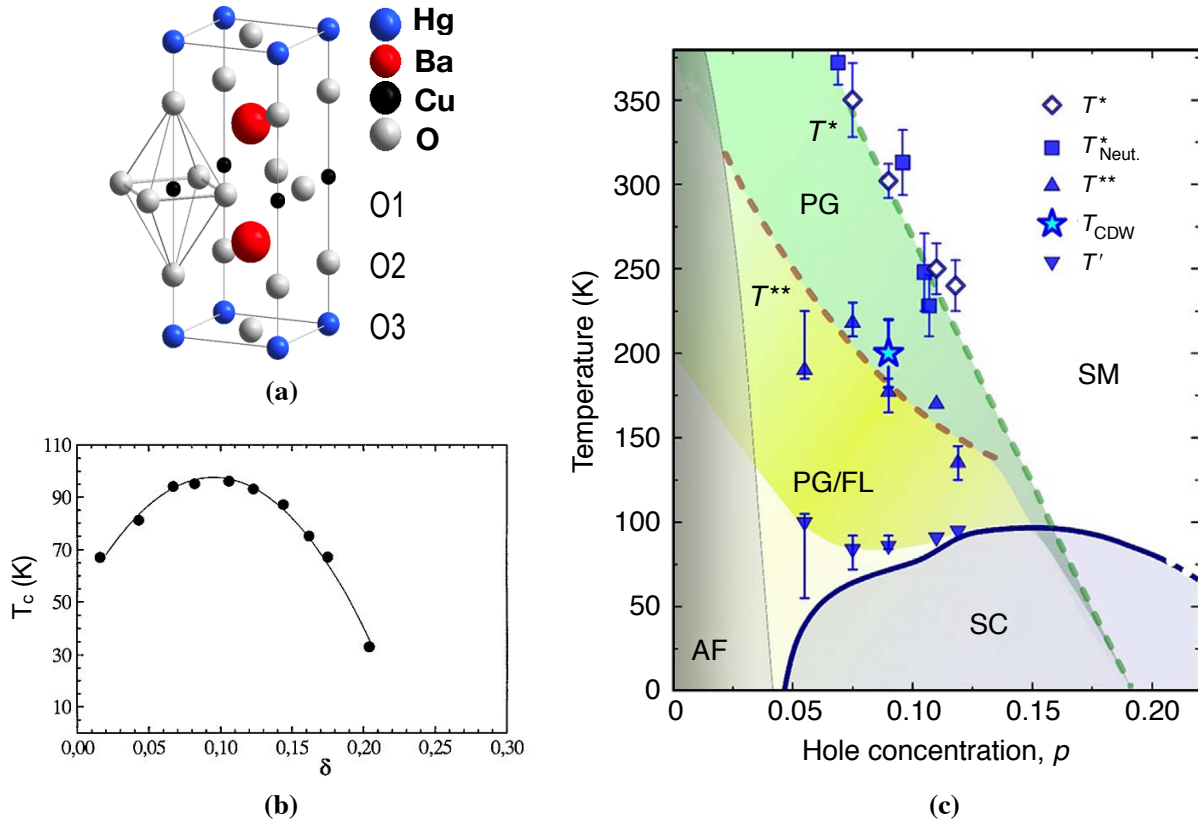
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  fut synthétisé la première fois par Putilin *et al.* en 1993 [231]. Malgré les progrès de ces dernières décennies dans la croissance de  $\text{Hg1201}$  [17, 225, 228, 232–236], peu de cristaux sont disponibles pour l'étude des propriétés physiques de ce composé.

**Structure cristallographique**  $\text{Hg1201}$  a une structure cristalline à symétrie purement tétragonale, de groupe d'espace  $P4/mmm$  ( $D4h$ ) (panneau (a) de la Fig.4.2), avec des paramètres de maille  $a = b = 3.8797(5)$  Å et  $c = 9.509(2)$  Å [231]. L'unique plan  $\text{CuO}_2$  est entouré de deux couches  $\text{BaO}$  et d'une couche  $\text{HgO}$  dans laquelle l'occupation d'oxygène est

très faible. Le cuivre est en coordination octaédrique. Lorsque l'on insère de l'oxygène dans ce matériau (dopage), l'oxygène excédentaire se positionne au milieu du plan basal  $\text{HgO}$  (l'occupation est notée  $\delta$ ). L'ajout d'un atome d'oxygène excédentaire dans le composé transfère deux porteurs de charge dans les plans  $\text{CuO}_2$  et est à l'origine du changement de  $T_c$ . La relation entre stœchiométrie de l'oxygène et  $T_c$  a été établie par plusieurs groupes [17, 237, 238] (voir panneau (b) de la figure 4.2). Pour une teneur optimale en oxygène, la température critique  $T_c$  est égale à 94 K. Cette valeur est élevée et inhabituelle pour un cuprate ne possédant qu'un seul plan  $\text{CuO}_2$ .

**Phase pseudogap** On remarque dans le diagramme de phases (panneau (c) de la Fig.4.2) que ce composé a été étudié jusqu'à présent essentiellement dans le régime sous-dopé. Des mesures de résistivité jusqu'à haute température (400 K) ont révélé un régime linéaire à haute  $T$  suivi d'une déviation de cette linéarité en-dessous d'une température dépendant du dopage [107, 242]. Cette déviation suggère que cette température correspond à l'ouverture du pseudogap soit  $T^*$ . Par ailleurs, un ordre magnétique a été détecté par diffraction de neutrons polarisés en spin en-dessous des mêmes températures (panneau (c) de Fig.4.2) [107, 240]. Il s'agit d'un ordre qui préserve la symétrie de translation du réseau, semblable à ce qui est observé dans YBCO sous-dopé [106, 108], et qui a été associé par les auteurs à des boucles de courant dans la cellule unité (ordre magnétique à  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ ).

**Intérêt du composé** Hg1201 est le cuprate comportant un seul plan  $\text{CuO}_2$  dans la maille élémentaire avec la plus grande  $T_{c,max}$  (94 K). Il comporte de plus une structure cristalline simple quadratique, ce qui en fait le cuprate modèle. De plus, le composé Hg1201 présente l'avantage d'être, comme YBCO, très ordonné. Cette propriété permet d'observer des oscillations quantiques. En effet, de telles oscillations ont permis de détecter une reconstruction de la surface de Fermi du côté sous-dopé [241], en accord avec des mesures d'effet Hall et d'effet Seebeck [243]. De plus, la simplicité de la structure de Hg1201, en comparaison avec celle d'YBCO (un seul plan  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire, pas de chaînes  $\text{CuO}$  conductrices suivant l'axe  $\vec{b}$ ), en fait un très bon candidat pour déterminer la surface de Fermi des différentes



**FIGURE 4.2** (a) Structure cristalline tétragonale de  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . Le processus de dopage consiste à insérer de l'oxygène sur le site O3, qui est donc partiellement occupé (l'occupation est notée  $\delta$ ). (b) Evolution de  $T_c$  en fonction de l'occupation  $\delta$  dans le composé Hg1201 (figure de [238]). (c) Diagramme de phases de Hg1201 (figure de [52]). La courbe bleue délimite  $T_c$  [239] et les triangles inversés l'apparition des fluctuations supraconductrices dans la résistivité. Les diamants vides correspondent à  $T^*$  mesurée par la résistivité (déviations de la linéarité), les carrés à  $T^*$  déterminée par l'apparition d'un magnétisme à  $\mathbf{q} = 0$  [107, 240]. Les données de résistivité proviennent de [52, 241]. L'ordre de charge est détecté à un dopage par diffraction de rayons X (étoile bleue) [52]. La phase antiferromagnétique correspond à une estimation basée sur le diagramme de phases de YBCO (il n'existe pas de données sur Hg1201 en-dessous de  $p = 0.05$ ).

phases, par oscillations quantiques ou ADMR<sup>1</sup> par exemple.

1. Technique décrite au chapitre 2 section 2.3.

### 4.2.2 Synthèse des monocristaux de $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Les premiers cristaux de cuprates de mercure submillimétriques ont été synthétisés dès 1994 dans l'équipe de D. Colson (SPEC-CEA) en utilisant une méthode d'amalgamation par l'or [17, 228, 232, 244]. Cette méthode a été ensuite optimisée puis abandonnée au profit d'une technique en flux dans des creusets moins coûteux en alumine, permettant un meilleur contrôle de la cristallisation grâce à la fusion totale des réactifs. J'ai donc repris cette procédure d'élaboration et optimisé les paramètres de synthèse pour obtenir des monocristaux de Hg1201 bien caractérisés utilisables pour des mesures de transport.

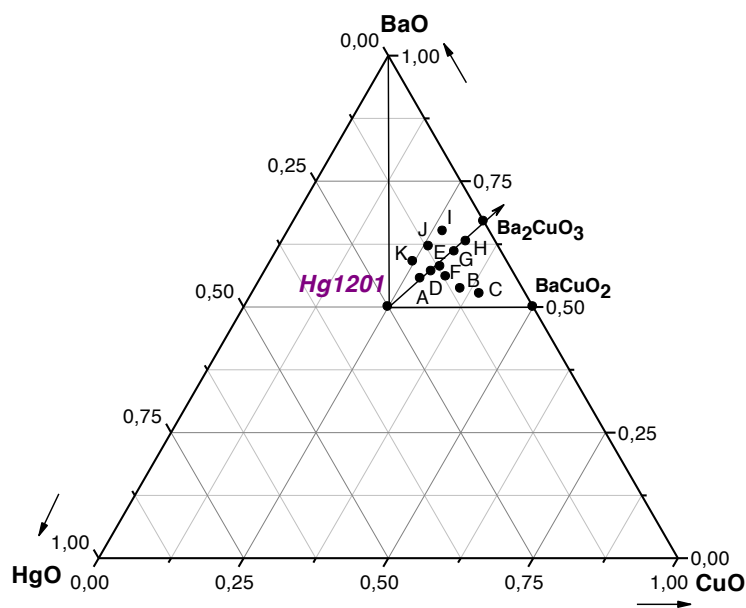
La première difficulté lorsque l'on souhaite synthétiser des cuprates à base de mercure est la toxicité et la volatilité des produits de décomposition de  $\text{HgO}$  :  $\text{HgO}(\text{s}) \rightarrow \text{Hg}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$  vers  $450^\circ\text{C}$  à pression ambiante, température bien inférieure à la température de formation de Hg1201 ( $\sim 750^\circ\text{C}$ ). Cela implique de chauffer le mélange initial dans un espace clos. Nous utilisons pour cela un tube de quartz scellé sous vide ( $6 \cdot 10^{-2}$  mbar) en forme d'ampoule.

De façon générale, la synthèse des cuprates à base de mercure est particulièrement délicate car la moindre variation d'un paramètre peut compromettre l'obtention de monocristaux ou donner des résultats très différents : le taux d'humidité de l'air plus élevé qu'à l'habitude, l'utilisation d'un nouveau pot d'oxydes de pureté identique et provenant du même fournisseur, l'utilisation d'un nouveau four, une variation de quelques degrés d'un palier en température. De plus, de nombreuses phases parasites peuvent se former lors de la synthèse, au détriment de Hg1201 ( $\text{BaHgO}_2$ ,  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{CuO}_3$  ou  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ ). La reproductibilité n'est donc pas toujours garantie.

De plus, dans le cas des cuprates à base de mercure, il n'existe pas de diagramme de stabilité des phases. Dans un premier temps, nous avons déterminé, dans le diagramme ternaire  $\text{HgO}$ - $\text{BaO}$ - $\text{CuO}$ , une région en composition favorable à la croissance de monocristaux de Hg1201. Pour cela, il a fallu tester un certain nombre de compositions de départ pour

obtenir des monocristaux de la phase souhaitée. J'ai ainsi réalisé un peu plus d'une vingtaine d'essais avant d'obtenir des cristaux de taille suffisante pour les étudier en transport. Les compositions testées présentent toutes un excès de BaO et CuO (Fig.4.3). Les phases parasites les plus fréquentes sont  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{Ba}_2\text{CuO}_3$ , phases limitrophes de Hg1201 dans la région du diagramme ternaire HgO-BaO-CuO où l'on se trouve, ainsi que l'hydroxyde de baryum.

Lors de ces divers essais, j'ai tenté d'optimiser autant que possible le protocole de synthèse des cristaux de Hg1201. Cette optimisation ne se limite pas à la composition de départ, mais comprend l'ensemble des paramètres contrôlables, soit également les températures et durées des différents paliers, ainsi que la vitesse des rampes en température.



**FIGURE 4.3** Diagramme ternaire HgO-CuO-BaO. Le point central noté Hg1201 correspond à la composition stœchiométrique du cuprate désiré. Les points notés de A à K correspondent aux différentes compositions de départ testées.

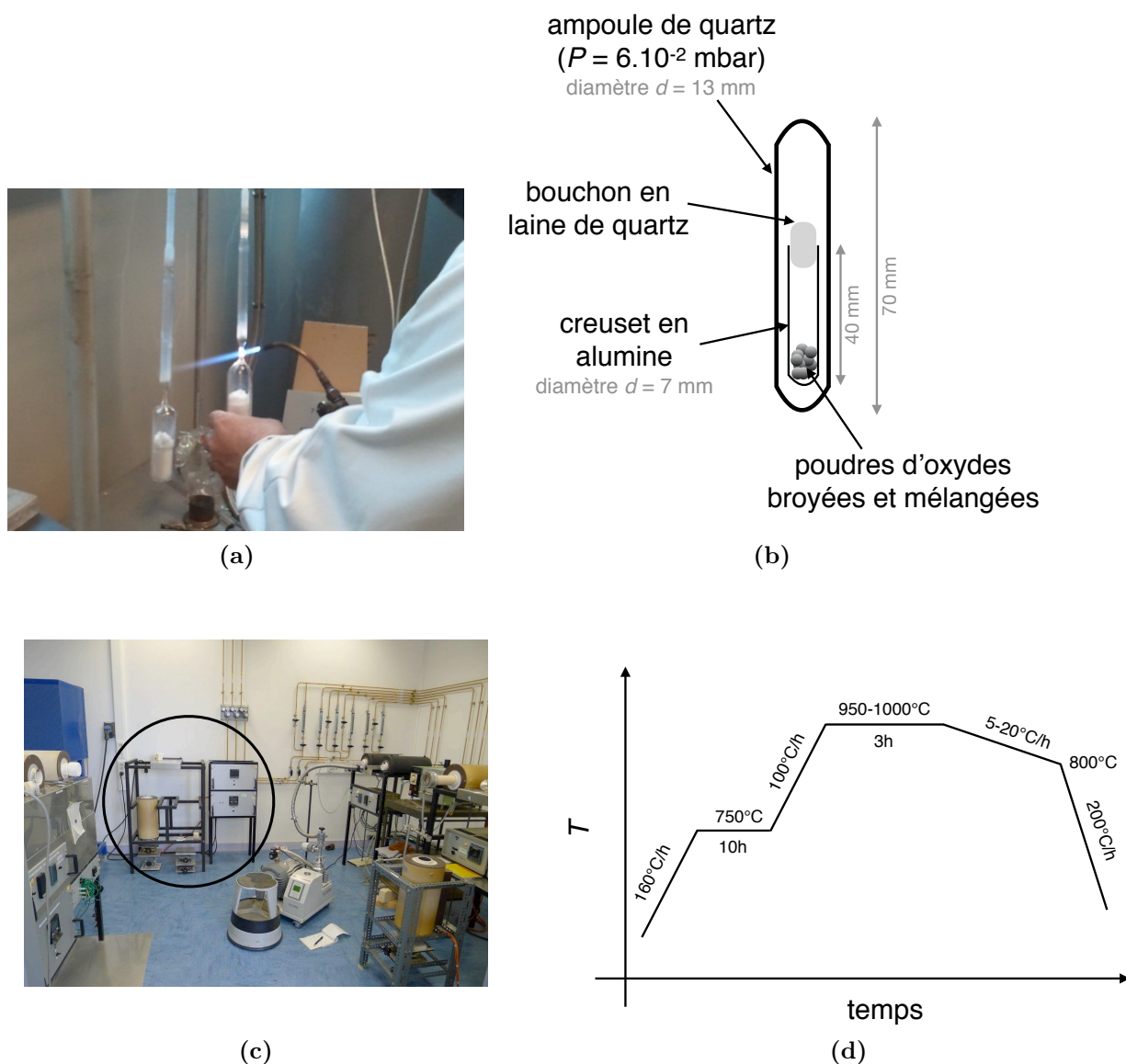
### Protocole pour la synthèse de Hg1201

Nous détaillons dans ce paragraphe le protocole pour la synthèse de monocristaux de Hg1201 par méthode d'auto-flux. On pèse tout d'abord, en boîte à gants sèche sous flux

d'argon, les différents oxydes réactifs : HgO de pureté 99 %, BaO de pureté 99.5 % et CuO de pureté 99.999 % (pour une masse totale de 2g de poudres). La plupart des compositions selon la ligne Hg1201- $\text{Ba}_2\text{CuO}_3$  ont été testées (Fig.4.3). La composition la plus favorable à l'obtention de monocristaux de Hg1201 dans les conditions de synthèse décrites ci-dessous se trouve être la composition notée K, correspondant à 16.2 % molaire de HgO, 59 % molaire de BaO et 24.8 % molaire de CuO.

Toujours en boîte à gants, les oxydes sont broyés et mélangés soigneusement, afin d'obtenir des poudres bien homogènes. On dépose le mélange dans un creuset en alumine, que l'on ferme avec un bouchon de laine de quartz. Le creuset est ensuite placé dans une boîte hermétique, sorti de la boîte à gants et placé dans un tube de quartz. Ce tube est enfin scellé en ampoule par fusion chez un verrier (Bruno Coltrinari, CEA Saclay), en prenant bien soin de ne pas chauffer l'intérieur du creuset lors de la manipulation du quartz (Fig.4.4a). L'ampoule n'est complètement scellée qu'après avoir fait un vide dans celle-ci (pression de  $6.10^{-2}$  mbar). Les dimensions de l'ampoule ainsi que le niveau de vide à l'intérieur vont fixer les pressions partielles d'oxygène et de mercure lors du chauffage, déterminantes pour obtenir des cristaux de Hg1201.

Pour des raisons de sécurité, l'ampoule contenant le creuset est ensuite placée dans un conteneur en acier inoxydable. Ce conteneur est inséré dans un four tubulaire vertical (Fig.4.4c). Le mélange est ensuite chauffé à l'aide d'un programme définissant la vitesse des rampes, les différents paliers en température et leurs durées. Un premier palier à 750 °C, maintenu plusieurs heures, permet de former la phase Hg1201, tandis qu'un second, à plus haute température et atteint rapidement, permet d'obtenir la fusion totale du mélange (Fig.4.4d). Différentes températures allant de 950 °C à 1000 °C ont été testées pour ce second palier, afin de déterminer une température de synthèse favorable pour chaque composition identifiée A à K de la figure 4.3. Un refroidissement lent (entre 5 et 20 °C/h) jusqu'à 800 °C permet enfin la cristallisation du mélange. Le refroidissement est ensuite plus rapide. La synthèse dure environ quatre jours.



**FIGURE 4.4** (a) Scellage par fusion de l'ampoule de quartz contenant le creuset, après avoir fait le vide. (b) Représentation schématique de l'ampoule. (c) Photographie d'un four tubulaire vertical typiquement utilisé pour la synthèse de Hg1201 (cercle noir). (d) Schéma du programme de chauffe pour la synthèse de Hg1201.

A la fin de la synthèse, les cristaux se trouvent pour la plupart au fond du creuset, dans le flux solidifié (voir Fig. 4.5a). Pour récupérer les cristaux, l'ampoule et le creuset sont cassés avec un marteau et les cristaux sont extraits mécaniquement du flux solide. Nous utilisons pour cela une pince fine et travaillons sous loupe binoculaire.

L'extraction des cristaux de Hg1201 est facilitée par la présence d'une gangue blanche (hydroxyde de baryum) se désagrégant par hydratation au bout de quelques jours. La surface des cristaux isolés est extrêmement propre, sans flux. Les cristaux une fois extraits se conservent très bien à l'air, dans une atmosphère sèche, et leur surface garde pour la plupart une excellente qualité.

Afin d'étudier l'influence de l'or sur le dopage (l'or se substituant au mercure), d'autres cristaux ont également été élaborés en introduisant de la poudre d'or parmi les réactifs de départ. Je n'ai pas participé à ce travail de synthèse spécifique. Les analyses chimiques effectuées sur les monocristaux ainsi obtenus ont montré que la composition moyenne est  $(\text{Hg}_{0.93}\text{Au}_{0.04})\text{Ba}_2\text{CuO}_z$ . La distribution en or est très homogène dans chaque cristal et d'un cristal à l'autre (une moyenne de 10 points de mesure ont été réalisés en surface et en profondeur pour chaque cristal). On observe une très légère sous-stœchiométrie  $(\text{Hg} + \text{Au}) \approx 0.97$ , qui se situe dans la limite de résolution du dispositif et indique un bon accord avec la formule attendue.

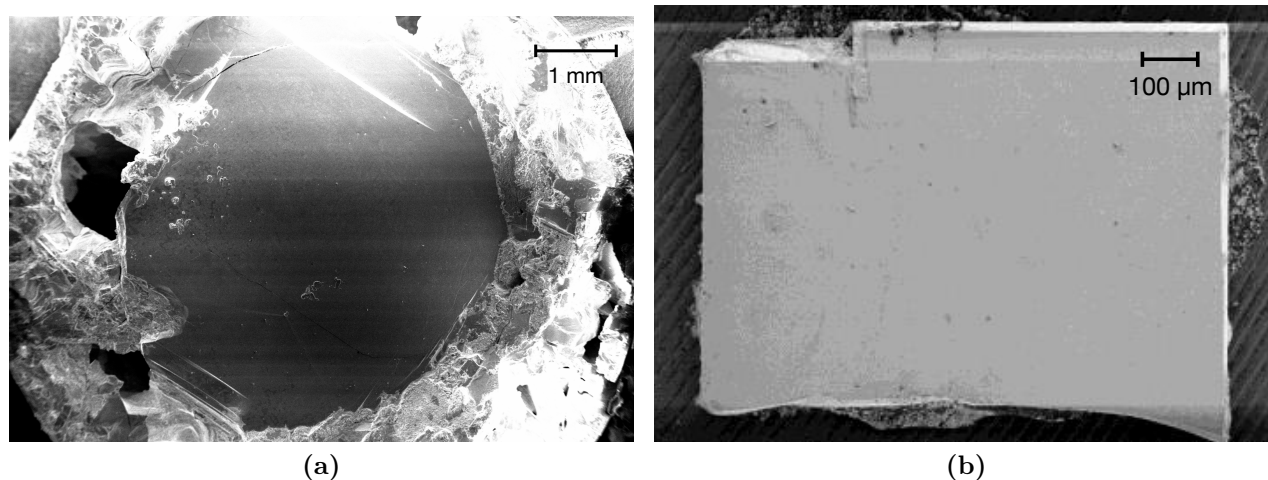
### Caractéristiques des cristaux

La méthode d'auto-flux en ampoule de quartz sous vide permet d'obtenir des cristaux purs millimétriques de Hg1201, avec une extraction mécanique relativement simple des cristaux du flux. La surface des cristaux est de très bonne qualité optique, idéale par exemple pour des mesures de STM ou de spectroscopie Raman.

Les cristaux de Hg1201 obtenus ressemblent généralement à des plaquettes d'environ 0.7 et 0.5 mm de côté (la longueur peut parfois aller jusqu'au millimètre) définissant le plan (ab) de la maille tétragonale, pour une épaisseur de 0.5 mm selon l'axe  $\vec{c}$  (Fig.4.5b). L'épaisseur dépend de la vitesse de la rampe de refroidissement utilisée (entre 5 et 20 °C/h). Plus le refroidissement est lent, plus les cristaux sont épais (jusqu'à 300  $\mu\text{m}$  environ).

L'analyse chimique des échantillons a été effectuée à l'aide d'une microsonde électro-





**FIGURE 4.5** (a) Monocristal de  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  de plusieurs millimètres de côté formé au fond du creuset en alumine et entouré de flux solidifié (figure MEB). (b) Monocristal de  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (figure MEB). Les surfaces ont une excellente qualité optique et les axes cristallographiques sont facilement identifiables (axe  $\vec{a}$  le long des arêtes, axe  $\vec{c}$  perpendiculaire à la plaquette).

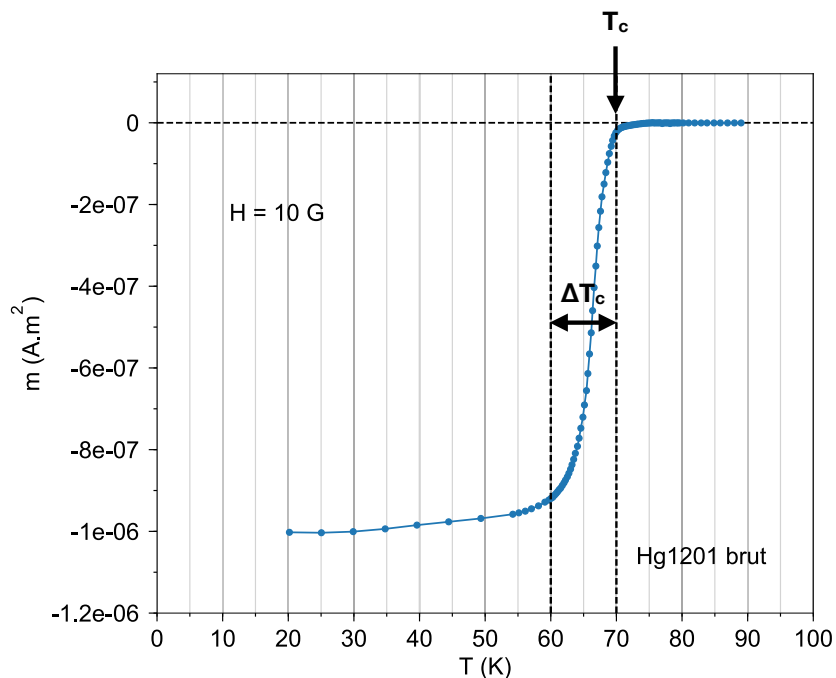
nique par S. Poissonnet et P. Bonnaillie (DEN-SRMP, CEA Saclay). Ces mesures permettent de vérifier la composition cationique des monocristaux. L'analyse des cristaux  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  synthétisés a ainsi révélé une sous-stœchiométrie en mercure d'environ 0.94.

D'un point de vue mécanique, les cristaux de Hg1201 ont une dureté assez élevée, comparativement aux cuprates à base de bismuth qui sont plutôt mous et peuvent se plier. Les Hg1201 les plus fins (en-dessous de la centaine de microns d'épaisseur environ), peuvent tout de même être coupés en utilisant une lame de scalpel, mais les dimensions finales ne sont pas très contrôlées.

### 4.2.3 Caractérisation magnétique des monocristaux $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et contrôle du dopage

### Caractérisation magnétique

Le magnétomètre SQUID (*Superconducting Quantum Interface Device*) permet de mesurer l'aimantation des monocristaux à différentes températures et différents champs magnétiques. Les supraconducteurs sont, dans leur phase supraconductrice ( $T < T_c$ ), des matériaux diamagnétiques, et, dans leur phase normale ( $T > T_c$ ), des matériaux paramagnétiques. Ainsi, en mesurant l'aimantation en fonction de la température, on peut déterminer la transition supraconductrice des échantillons (aimantation nulle pour de faibles champs au-dessus de  $T_c$  et non-nulle et négative en-dessous de  $T_c$ , voir Fig.4.6).



**FIGURE 4.6** Courbe du moment magnétique en fonction de la température d'un monocristal  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  brut d'élaboration. Le champ est appliqué selon l'axe  $\vec{c}$  du cristal, une fois le cristal refroidi à la température minimale (20 K). La  $T_c$  peut être définie comme le début de l'aimantation négative (comme sur cette courbe; cette  $T_c$  est dite *onset*) ou bien comme le milieu de la transition. La largeur de la transition est notée  $\Delta T_c$ .

Les monocristaux élaborés ont été caractérisés magnétiquement à l'aide d'un magnétomètre SQUID. Ce dernier possède une grande sensibilité : on peut ainsi mesurer des aimantations jusqu'à environ  $10^{-9}$   $\text{A}\cdot\text{m}^2$ . Les mesures présentées dans cette section sont des mesures

*dc.* Un champ magnétique statique de 10 Gauss a été appliqué suivant l'axe  $\vec{c}$  des monocristaux, soit perpendiculairement aux plans  $\text{CuO}_2$ . Les mesures d'aimantation en fonction de la température que j'ai effectuées sont généralement en mode *Zero Field Cooled* (ZFC), c'est-à-dire que l'échantillon est refroidi en-dessous de sa  $T_c$  en champ nul, puis le champ est appliqué à basse température (entre 5 et 20 K) et les mesures effectuées en température croissante.

La mesure de l'aimantation en fonction de la température des cristaux nous a permis de déterminer plusieurs propriétés importantes, comme la  $T_c$  et la largeur de transition (Fig.4.6). La  $T_c$  est reliée au dopage en trous  $p$  par la relation empirique de Presland et Tallon [18] :

$$\frac{T_c}{T_{c,max}} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2. \quad (4.1)$$

Cette relation permet ainsi de nous situer dans le diagramme de phase.

L'allure des courbes en-dessous de  $T_c$  nous informe enfin sur la pureté de la phase et l'homogénéité en dopage de notre échantillon. Plus la transition supraconductrice (de largeur notée  $\Delta T_c$ , voir Fig.4.6) est étroite, plus le dopage en oxygène de l'échantillon est homogène.

### Contrôle du dopage en oxygène

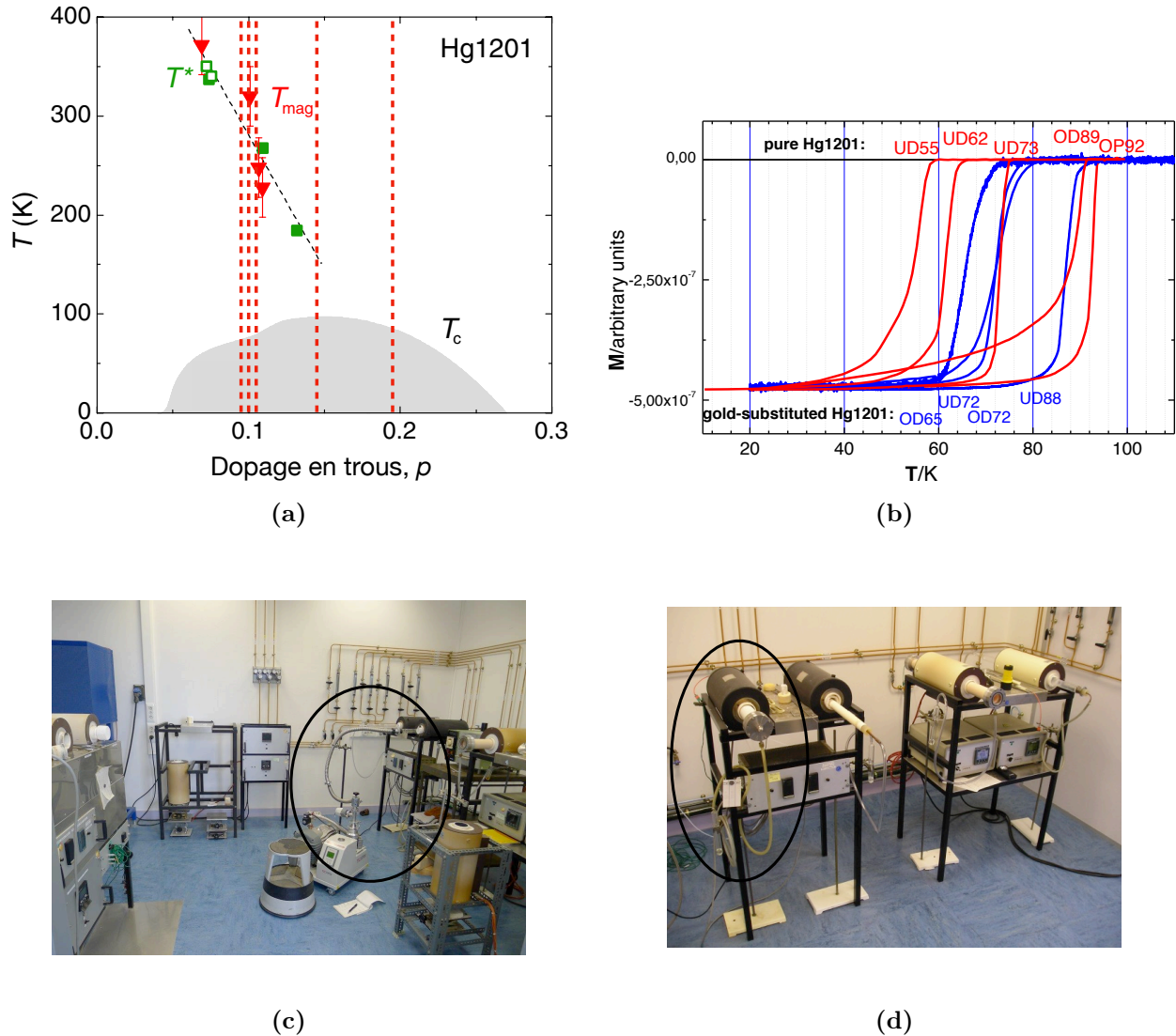
Afin d'étudier un cuprate dans tout ou partie de son diagramme de phase, il est nécessaire d'obtenir des cristaux à différents dopages (dopage en trous  $p$  ou en électrons  $x$ ). Pour ce faire, on peut contrôler la stœchiométrie en oxygène (technique utilisée ici), ou bien effectuer des substitutions cationiques. Le dopage par l'oxygène consiste à ajouter ou retirer des atomes d'oxygène dans la structure cristalline, permettant le contrôle du nombre d'électrons dans les plans  $\text{CuO}_2$  par transfert de charge. Mais faire varier le dopage n'est pas chose aisée, car il s'agit de contrôler de très faibles quantités d'oxygène (par exemple, pour Hg1201,  $\delta = 0.08$  pour  $T_{c,max} = 93$  K [238]). Ainsi, selon les cuprates, le diagramme de phase accessible à ce jour est plus ou moins restreint. Par exemple, il est difficile d'obtenir

des cristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  à très fort dopage sans doper avec du calcium et, à l'inverse, les faibles dopages ne sont pas accessibles dans  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ .

Il est difficile de maîtriser la stœchiométrie en oxygène des cristaux lors de leur synthèse, surtout lorsque certains composés sont volatils comme c'est le cas pour les cuprates à base de mercure. Nous avons donc modifié le dopage des cristaux Hg1201 et Bi2212 après synthèse, en contrôlant la teneur en oxygène des échantillons à l'aide de différents traitements thermiques sous atmosphère contrôlée (recuits). Le caractère oxydant ou réducteur du recuit dépend de la pression partielle d'oxygène du milieu, de la température et de la concentration initiale en oxygène de l'échantillon. Le choix du traitement thermique dépend à la fois du composé, du dopage initial de l'échantillon et du dopage final visé. Notons qu'il est plus long et difficile de faire diffuser de l'oxygène moléculaire ( $\text{O}_2$  gazeux) ou atomique (plasma d'oxygène) dans des monocristaux que dans des céramiques ou des films minces.

Après synthèse, les cristaux de Hg1201 sont sous-dopés (avec une  $T_c$  pouvant varier de 60 à 70 K environ). Les cristaux substitués à l'or, comme les cristaux purs, sont également dans un état sous-dopé après synthèse. Leur  $T_c$  en revanche est plutôt aux alentours de 88 K, avec une transition relativement étroite. Pour faire évoluer le dopage, soit du côté sous-dopé, soit du côté surdopé, il faut donc effectuer des recuits. Ces derniers se terminent par une trempe (refroidissement rapide), permettant de fixer la teneur en oxygène et ainsi d'obtenir une transition supraconductrice étroite.

La figure 4.7b présente les courbes ZFC d'une partie des cristaux Hg1201 sous-dopés et surdopés obtenus au SPEC au cours de ma thèse. Les courbes rouges correspondent aux échantillons purs et les courbes bleues aux échantillons substitués à l'or. La  $T_c$  des échantillons est définie dans cette section comme correspondant au milieu de la transition supraconductrice de la courbe  $M(T)$ . Les échantillons sous-dopés UD73 et UD88 correspondent à des échantillons bruts, pur et substitué à l'or respectivement.



**FIGURE 4.7** (a) Diagramme de phases de Hg1201 (adaptée de [243]). Les lignes verticales correspondent aux différents dopages pour les cristaux purs dont la caractérisation magnétique est représentée dans le panneau (b). (b) Aimantation en fonction de la température pour les cristaux Hg1201 purs (en rouge) et substitués en or (en bleu), sous-dopés (UD), optimalement dopés (OP) et surdopés (OD). Les panneaux (c) et (d) sont des photographies des fours (ovales noirs) utilisés pour les différents recuits : respectivement un four connecté à une pompe pour recuit sous vide et un four connecté à un flux de  $\text{O}_2$ .

**Obtention de cristaux optimalement dopés** Pour augmenter le dopage des cristaux bruts d'élaboration, des recuits en environnement oxydant sont nécessaires. Afin d'augmenter  $T_c$  jusqu'à  $T_{c,max}$ , les cristaux Hg1201 bruts purs ont été recuits dans un tube de quartz sous flux de dioxygène gazeux, à 325 °C pendant dix jours (en étant placés dans un mélange

d'oxydes HgO, BaO et CuO). Ce traitement a permis d'obtenir l'échantillon optimalement dopé OP93 (Fig.4.7b).

**Obtention de cristaux sous-dopés** Pour diminuer le dopage des cristaux bruts d'élaboration et atteindre des  $T_c$  encore plus basses, il faut extraire une quantité d'oxygène excédentaire du composé. Pour cela, on réalise des recuits sous vide en chauffant entre 300 et 450 °C. Le vide peut être statique ou dynamique, c'est-à-dire que l'on peut faire un vide préalable au recuit, ou bien faire le vide en continu tout au long du recuit. Pour diminuer le dopage des cristaux Hg1201 bruts, purs et sous-dopés, nous avons effectué des recuits sous vide dynamique ( $P = 6.0 \times 10^{-7}$  mbar) à 400 °C pendant 4 jours, ou à 450 °C pendant 2 jours. Ces traitements thermiques ont permis d'obtenir les échantillons UD62 et UD55 respectivement (Fig.4.7b). Pour diminuer le dopage des cristaux Hg1201 bruts, substitués à l'or et sous-dopés, nous avons réalisé des recuits dans les mêmes conditions de vide que précédemment pendant 5 jours. Ce traitement a diminué considérablement la  $T_c$ , de 88 K à 72 K (échantillon UD72 de la figure Fig.4.7b).

**Obtention de cristaux surdopés** Pour accéder aux fortes valeurs de dopages, dans la région très surdopée, nous avons effectué des recuits sous oxygène, soit en flux (comme pour l'obtention des optimalement dopés) soit sous forte pression (jusqu'à 100 bar). Pour les recuits sous pression, la température ne dépasse pas 400 °C. La durée des recuits est très variable, pouvant aller de quelques heures à quelques semaines. Afin d'obtenir l'échantillon Hg1201 pur surdopé OD89 (Fig.4.7b), nous avons effectué un recuit sous pression d'oxygène ( $P = 80$  bars) à 300 °C puis 280 °C pendant 3 jours. Pour surdoper les cristaux bruts substitués à l'or et passer de UD88 à OD72 (Fig.4.7b), les cristaux ont été recuits sous flux d'oxygène à 325 °C pendant 8 jours. Pour obtenir un dopage encore plus important, certains cristaux substitués à l'or ont été recuits sous vide tout d'abord ( $P = 6.0 \times 10^{-7}$  mbar) à 400 °C pendant 4 jours, puis sous flux d'oxygène à 300 °C pendant 10 jours. Ce traitement a permis d'obtenir l'échantillon surdopé OD65 (Fig.4.7b).

**Remarques générales** A noter qu'il est difficile de prévoir à l'avance le résultat exact que donnera un recuit sur un monocristal. Ces recuits dépendent en effet des échantillons, notamment des dimensions et de l'état de surface. Il faut donc effectuer plusieurs recuits avant de parvenir à la  $T_c$  désirée. De plus, il arrive parfois que le dopage soit inhomogène, c'est-à-dire que le dopage en surface soit différent du dopage au cœur des cristaux. Enfin, les dopages sont en général stables dans le temps, mais il peut arriver que certaines étapes de préparation des échantillons en vue de mesures physiques (comme lors de l'élaboration de contacts électriques) nécessitent des recuits supplémentaires à des températures élevées (jusqu'à 500 °C dans le cas des contacts) qui peuvent modifier rapidement la  $T_c$  des cristaux, notamment des échantillons surdopés. Par exemple, dans le cas des cristaux  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  très surdopés ( $p \geq 0.21$ ), 10 min à 450 °C ou 30 min à 300 °C suffisent à ramener les cristaux à un dopage proche de l'optimal.

#### 4.2.4 Etude structurale des monocristaux $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ par diffraction des rayons X

L'obtention de cristaux de Hg1201 homogènes dans une gamme de dopages variée, du côté sous-dopé ainsi que du côté surdopé, a permis une étude de la structure cristallographique fine en dopage, grâce à des mesures de diffraction des rayons X. Le composé Hg1201 est particulièrement intéressant pour étudier la relation entre structure cristalline et propriétés électroniques grâce à sa structure tétragonale simple, avec un seul plan  $\text{CuO}_2$  par maille unité, et ses  $T_c$  élevées.

Les cristaux ont donc été mesurés en diffraction de rayons X, en collaboration avec P. Thuéry (NIMBE, CEA-Saclay). La table 4.1 indique la position des différents sites cationiques dans la maille  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . Les données de diffraction ont été recueillies à  $T = 150$  K, à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles, sur de petites plaquettes provenant des cristaux synthétisés. Les structures ont été affinées par les moindres carrés sur  $F^2$ , sans introduire la faible quantité d'or présente sur le site de mercure dans les échantillons substitués à l'or.

Les paramètres de maille obtenus ainsi que les taux d'occupation du cation mercure et de l'atome d'oxygène à la position  $(1/2, 1/2, 0)$  (correspondant à l'oxygène excédentaire), sont donnés, pour les cristaux purs dans la table 4.2, et pour les substitués à l'or dans la table 4.3.

	x	y	z	Occupation
Hg1	0	0	0	<1
Ba1	0.5	0.5	0.3	1
Cu	0	0	0.5	1
O1	0.5	0	0.5	1
O2	0	0	0.21	1
O3	0.5	0.5	0	«1

**TABLE 4.1** Position dans la maille cristalline des différents atomes du composé  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  ainsi que leur taux d'occupation. Les positions en  $z$  de Ba1 et O2 correspondent aux valeurs obtenues par affinement des données de diffraction de rayons X.

Echantillon	$T_c$ (K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	R1	$p$	$p/2$	Occup.(O3)	Occup.(Hg1)
UD55	55	3.8850(2)	9.5048(4)	0.010	0.09	0.045	0.007(13)	0.9500(16)
UD62	62	3.8799(2)	9.5084(5)	0.010	0.096	0.048	0.020(14)	0.9489(18)
UD73	73	3.8824(1)	9.5092(4)	0.020	0.109	0.055	0.08(2)	0.940(2)
OP93	93	3.8781(1)	9.4988(4)	0.013	0.16	0.08	0.11(3)	0.934(2)
OD89	89	3.8759(1)	9.4796(4)	0.017	0.183	0.092	0.16(2)	0.933(2)

**TABLE 4.2** Données cristallines, paramètres affinés et taux d'occupation pour les cristaux Hg1201 sans Au. R1 est un facteur de qualité du fit des données de diffraction. Occup. correspond à l'occupation du site cristallographique défini dans la table 4.1.  $p$  est obtenu à partir de la  $T_c$  via l'équation 4.1.  $p/2$  correspond théoriquement à la teneur en O3.

On remarque alors que l'occupation du site du mercure pour les cristaux purs se situe entre 0.933(2) et 0.9500(16) et diminue lorsque la quantité d'oxygène dans l'échantillon augmente, la valeur la plus faible étant pour OD89. Quant au paramètre d'occupation de



Echantillon	$T_c$ (K)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	R1	$p$	$p/2$	Occup.(Hg1)
UD72	72	3.8626(2)	9.4632(3)	0.012	0.108	0.054	0.9720(12)
UD88	88	3.8721(1)	9.4931(5)	0.011	0.134	0.067	0.9538(15)
OD72	72	3.8591(1)	9.4649(5)	0.020	0.212	0.106	0.9605(16)
OD65	65	3.8579(1)	9.4673(4)	0.014	0.220	0.110	0.9690(15)

**TABLE 4.3** Données cristallines, paramètres affinés et taux d’occupation pour les cristaux Hg1201 avec Au. R1 est un facteur de qualité du fit des données de diffraction. Occup. correspond à l’occupation du site cristallographique défini dans la table 4.1.  $p$  est obtenu à partir de la  $T_c$  via l’équation 4.1.  $p/2$  correspond théoriquement à la teneur en O3.

l’atome O3 (oxygène excédentaire dans le plan basal HgO), celui-ci ne peut malheureusement être obtenu qu’avec une grande incertitude, en raison de la faible densité électronique associée et de la présence de plusieurs atomes lourds dans la structure. On peut observer néanmoins que l’occupation du site de l’oxygène excédentaire aux différents dopages est en accord avec l’évolution des  $T_c$  de ces cristaux (le taux d’occupation de O3 augmente quand le dopage en trous  $p$  augmente). Pour tous les échantillons substitués à l’or, aucune densité électronique significative n’est trouvée en  $(1/2, 1/2, 0)$ , suggérant l’absence complète d’oxygène sur ce site. Or, la  $T_c$  évolue avec les traitements thermiques sous oxygène, on peut donc se demander si l’oxygène excédentaire ne se situe pas à une position dans la maille légèrement différente dans les substitués en or (les atomes lourds de Hg et Au ne facilitant pas la détection de l’oxygène par diffraction de rayons X).

#### 4.2.5 Mesures par spectroscopie Raman des phonons dans les monocristaux $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

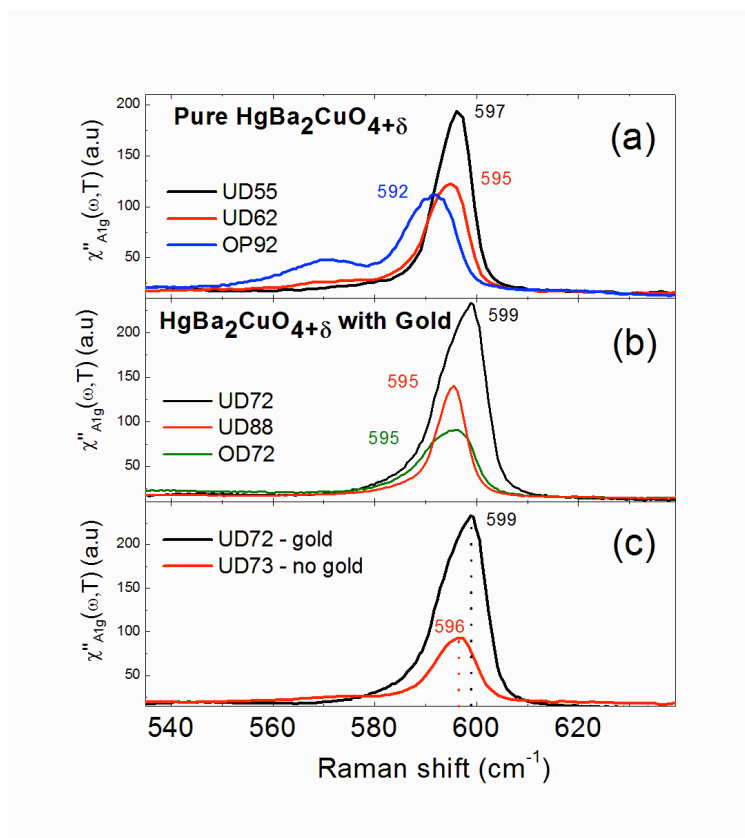
Les cristaux de Hg1201 synthétisés présentant une surface propre de très bonne qualité optique, ils sont idéaux pour des mesures de spectroscopie Raman [213]. Nous présentons

dans cette section les données Raman obtenues sur les mêmes cristaux purs ou substitués à l'or analysés par diffraction des rayons X (dont les résultats sont décrits ci-dessus). La caractérisation des cristaux par spectroscopie Raman a été effectuée par Bastien Loret et Alain Sacuto (SQUAPS-MPQ, Université Paris 7). Les expériences ont été réalisées à température ambiante, avec une résolution d'environ  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Elles ont permis de révéler pour la première fois les caractéristiques dans le spectre Raman spécifiques des composés Hg1201 purs ou substitués à l'or dans les trois gammes de dopage : sous-dopés, optimalement dopés et surdopés.

Dans le cas de Hg1201, la spectroscopie Raman est aveugle aux modes de vibration perpendiculaires au plan (ab) liés à l'unique plan  $\text{CuO}_2$ , pour des raisons de règles de sélection (car le plan  $\text{CuO}_2$  est plan de symétrie de la maille tétragonale) [245–247]. Seul le mode vibratoire  $A_{1g}$  lié au mouvement vertical de l'oxygène apical O2 est observable dans les spectres de Hg1201 purs. Ce mode est situé à  $597 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon UD55 (Fig.4.8). A mesure que le dopage en oxygène augmente, le mode se ramollit en fréquence et devient plus large. Au dopage optimal (OP93), il se situe à  $592 \text{ cm}^{-1}$  et est accompagné d'une nouvelle caractéristique située autour de  $570 \text{ cm}^{-1}$ . Le ramollissement et l'élargissement du mode O2 sont interprétés comme la conséquence de l'augmentation du transfert de charge entre les plans HgO et  $\text{CuO}_2$ , induit par l'insertion d'atomes d'oxygène sur le site O3 pendant le processus de dopage.

Dans ce scénario, la nouvelle caractéristique du spectre Raman correspond au mode vibratoire d'oxygène supplémentaire lié au site O3 apporté par le dopage. De façon étonnante, le mode vibratoire de O2 se fige en fréquence dans les cristaux substitués à l'or par rapport à ceux sans or. Ceci est représenté dans le panneau (c) de la Fig.4.8 où un décalage de  $3 \text{ cm}^{-1}$  vers les hautes fréquences est détecté pour le mode O2 dans Hg1201 substitué à l'or, par rapport à Hg1201 pur pratiquement au même niveau de dopage (UD73). Il est important de noter qu'aucune caractéristique supplémentaire autour de  $570 \text{ cm}^{-1}$  liée à l'occupation du site O3 n'est détectée dans les cristaux de Hg1201 substitués à l'or, même dans le régime surdopé. Ceci suggère que la substitution à l'or, dans Hg1201, favorise le dopage en trou

dans le plan  $\text{CuO}_2$ , sans nécessairement introduire une grande quantité d'atomes d'oxygène sur le site O3 du plan  $\text{HgO}$ . En conséquence, une teneur en oxygène plus faible est nécessaire pour atteindre le niveau de dopage optimal dans les cristaux  $\text{Hg1201}$  substitués à l'or par rapport aux cristaux purs.



**FIGURE 4.8** Spectres Raman de monocristaux de  $\text{Hg1201}$ , (a) purs et (b) substitués à l'or, pour plusieurs niveaux de dopage. Le panneau (c) permet de comparer, pratiquement au même dopage, un cristal sous-dopé pur et un substitué à l'or.

Les données Raman ainsi obtenues ont donc permis de discriminer les cristaux sous-dopés des cristaux optimalement dopés grâce au pic de phonons provenant de l'oxygène apical (différence dans l'intensité Raman intégrée du pic et dans la position en énergie).

### 4.2.6 Futurs projets de mesures sur $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Je ne présente pas de mesures de transport sur les cristaux Hg1201 synthétisés au SPEC-CEA dans le chapitre 5, car il s’agit de projets en cours qui n’ont pas encore mené à des résultats probants concernant la phase pseudogap. Je liste néanmoins ci-dessous les principaux projets.

- Comparativement à d’autres cuprates comme LSCO ou Bi2212, le composé Hg1201 présente un taux de défauts très faible pour les cuprates dopés en trous. C’est donc un candidat idéal pour détecter des oscillations quantiques, à condition d’avoir des cristaux de très grande pureté [241]. Les contacts électriques sur ces cristaux pouvant être délicats, nous avons tout d’abord décidé d’essayer d’observer de telles oscillations via la méthode TDO (pour *Tunnel-Diode Oscillator*). En effet, cette technique sans contact, dans laquelle l’échantillon est placé dans une bobine sur un circuit résonant [248, 249], a déjà permis d’observer des oscillations quantiques dans les cuprates [250–253] et dans d’autres systèmes [248, 254–257]. Nous avons donc modifié le dopage de certains cristaux pour qu’ils se situent dans une région du diagramme de phases où le champ critique  $H_{c2}$  est minimal [253] (région sous-dopée avec des  $T_c$  proches de 70 K) et nous avons commencé une série de tests en champ magnétique intense au LNCMI-Toulouse (en collaboration avec Siham Benhabib et Cyril Proust).
- La pureté des cristaux de Hg1201 en fait également un bon candidat pour des mesures d’ADMR, permettant d’observer tous les détails du signal plus facilement. De plus, sa structure tétragonale à un seul plan  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire rend l’analyse de ces mesures plus simple que dans YBCO par exemple (des calculs théoriques de signaux ADMR dans ce composé ont d’ailleurs déjà été publiés [258]). Il n’existe cependant aucune mesure d’ADMR à ce jour sur ce composé. Nous avons donc préparé des cristaux Hg1201 sous-dopés et j’ai réalisé des contacts électriques de bonne qualité (de l’ordre de la dizaine de Ohms) pour des mesures de transport électrique selon l’axe  $\vec{c}$ .

Les mesures préliminaires obtenues au SPEC-CEA doivent désormais être suivies de mesure en champ intense (en collaboration avec Brad Ramshaw).

- Par ailleurs, grâce à l'élaboration de ces contacts électriques sur les cristaux Hg1201 pour les mesures d'ADMR, des mesures de  $\rho_c$  à très fort champ magnétique (90 T) et à très basse température (cryostat  $^3\text{He}$ ) sont prévues au LNCMI-Toulouse (en collaboration avec Cyril Prout) sur des cristaux préparés de la même façon, dans le but d'observer des oscillations quantiques dans  $\rho_c(H)$ .

### 4.3 Le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

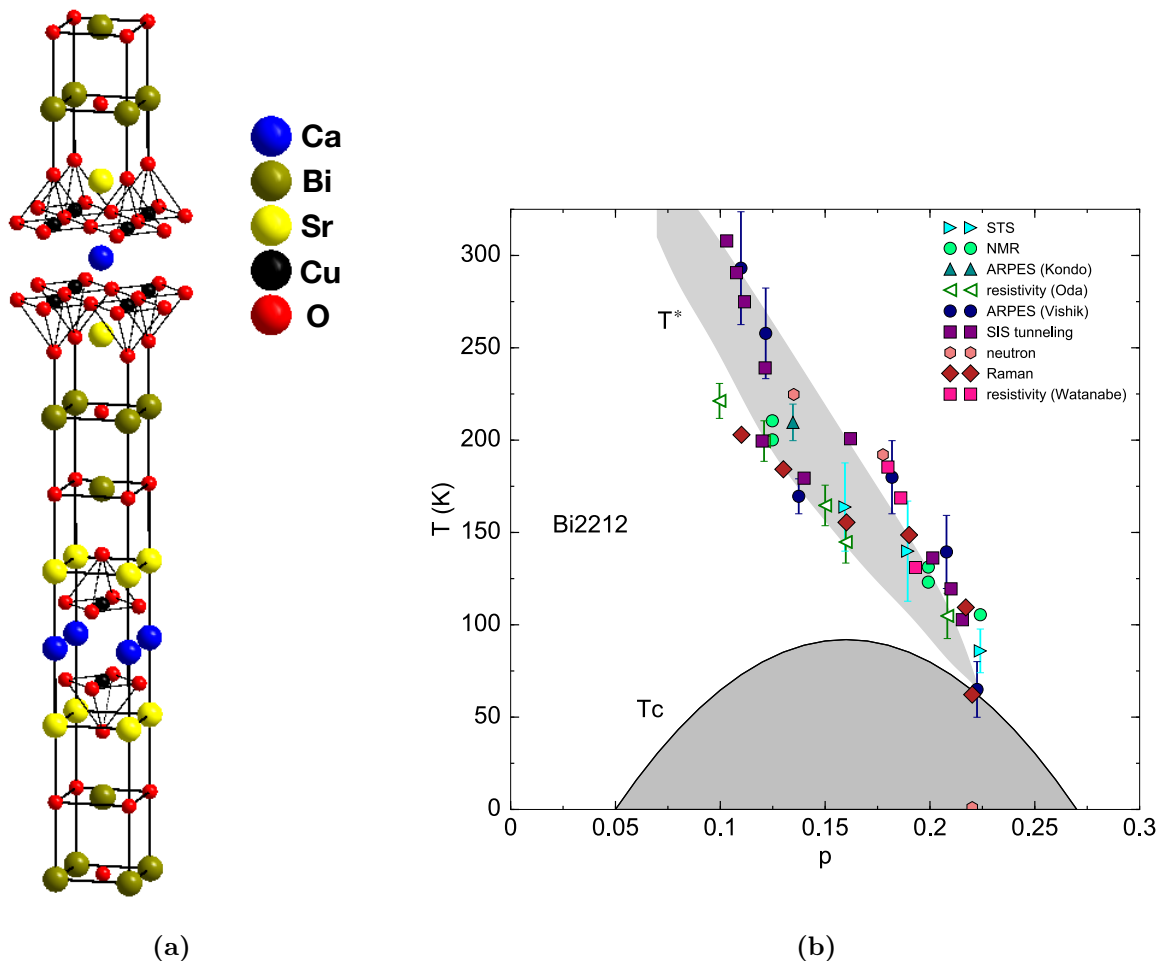
---

#### 4.3.1 Présentation du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ : cuprate bicouche lamellaire à haute $T_c$ , favori des sondes de surface

Le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  est un cuprate présentant deux plans  $\text{CuO}_2$  par maille unité. Il possède une  $T_{c,max} = 92$  K très proche de celles des composés YBCO (93 K) et Hg1201 (94 K).

**Structure cristallographique** La structure de Bi2212 est représentée figure 4.9a. Elle consiste en un empilement dans la direction de l'axe  $\vec{c}$  de couches  $\text{CuO}_2$  responsables de la supraconductivité et de couches de Ca, de SrO et de BiO. C'est une structure orthorhombique (groupe d'espace 4/mmm), avec des paramètres de maille  $a = 5.407 \text{ \AA}$  et  $b = 5.412 \text{ \AA}$  très proches, et  $c = 30.76 \text{ \AA}$ . Le dopage peut être contrôlé par l'insertion d'atomes d'oxygène dans les couches BiO et/ou par substitution cationique (insertion de cations comme l'yttrium à la place du calcium). C'est un composé très lamellaire, les différents feuillets étant en interaction via des forces de van der Waals. Ainsi, les cristaux se clivent facilement, voire spontanément

(le plus souvent au niveau des couches BiO). C'est pourquoi ce composé est très utilisé pour les mesures de surface telles que l'ARPES, le STM ou la spectroscopie Raman, car il est aisé d'obtenir une surface fraîche et propre.



**FIGURE 4.9** (a) Représentation schématique de la structure cristalline de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . (b) Diagramme de phases de Bi2212 (figure adaptée de [259]). Le dôme gris délimite  $T_c$  (basé sur la  $T_{c,max}$  et l'équation 4.1) et  $T^*$  délimite la phase pseudogap. Les températures  $T^*$  sont issues de mesures STS [260], RMN [261], ARPES [259, 262], de résistivité [263, 264], de mesures tunnel SIS [265, 266], de diffraction de neutrons [267] et spectroscopie Raman [268].

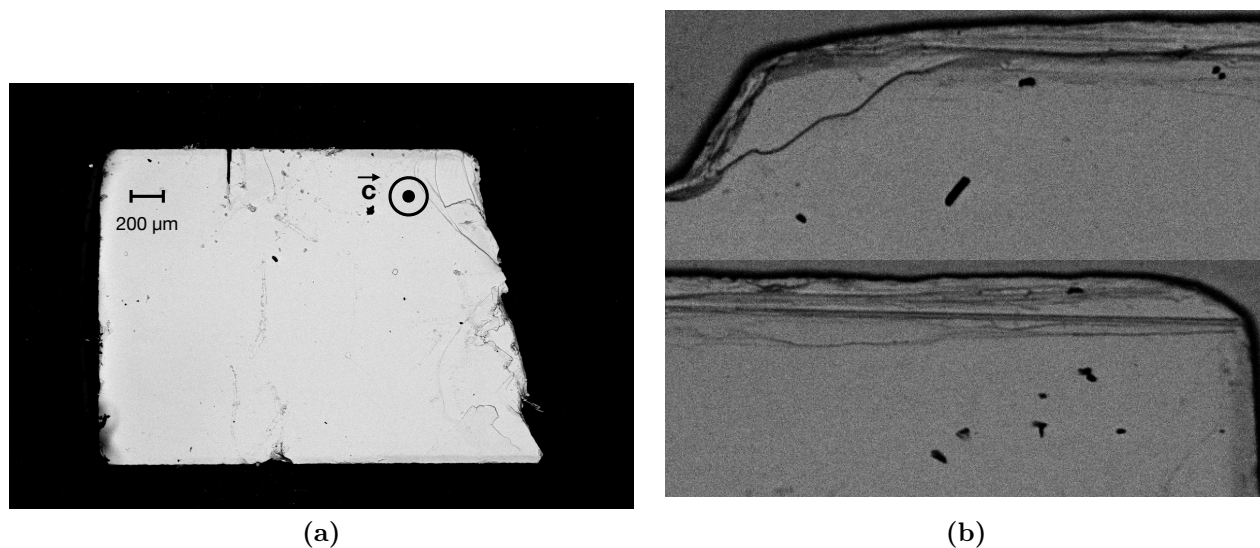
**Phase pseudogap** La figure 4.9b représente différentes mesures de la température pseudogap  $T^*$  dans ce composé en fonction du dopage. Différentes sondes spectroscopiques et des mesures de résistivité délimitent une ligne  $T^*$  jusqu'à des dopages  $p = 0.22$ . La valeur exacte de  $p^*$  est cependant débattue : des mesures de STM et d'ARPES indiquent une valeur de  $p^*$

égale à 0.19, avec une phase pseudogap réentrante dans le cas des données d'ARPES [95,259], tandis que des mesures Raman indiquent une valeur égale à 0.22 dans l'état normal [268]. De récentes mesures de spectroscopie Raman ont révélé une même valeur de  $p^* = 0.22$  dans la phase supraconductrice, confortant ainsi les mesures Raman précédentes et l'estimation du point critique pseudogap [213].

**Intérêt du composé** Les cuprates à base de bismuth (famille BSCCO) sont l'objet d'étude principal des mesures STM et ARPES, mais il n'existe que peu d'études en transport du côté très surdopé sur ces matériaux. De plus, il est possible d'accéder à une gamme relativement grande de dopages dans ce composé, allant du côté sous-dopé au côté surdopé. Enfin, Bi2212 est un cuprate bicouche aux  $T_c$  élevées, contrairement à Nd-LSCO ou LSCO par exemple, il est donc utile de tester dans ce composé l'universalité des signatures du pseudogap en transport observées dans Nd-LSCO et décrites au chapitre 3.

### 4.3.2 Synthèse des monocristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Au cours de mon travail de thèse, j'ai pu utiliser des monocristaux de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  du SPEC-CEA élaborés en flux à partir des réactifs  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (pureté 99.99 %),  $\text{SrCO}_3$  (pureté 99.995 %),  $\text{CaCO}_3$  (pureté 99.999 %) et  $\text{CuO}$  (pureté 99.995 %), en proportions atomiques  $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu} = 1.25:2:1:2$ . Le mélange de réactifs en poudres est placé dans un creuset en alumine et porté, sous air, dans un four à moufle, à des températures comprises entre 830 °C et 1000 °C. La vitesse de refroidissement utilisée est de 1 °C/h. Les cristaux de Bi2212 sont extraits mécaniquement du flux. Comme pour Hg1201, ils se présentent sous la forme de plaquettes, mais très fines en général en comparaison avec les Hg1201 (l'épaisseur est de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$  le plus souvent), et de dimensions latérales de 1 à 2 mm pour la plupart (Fig.4.10a), définissant le plan (ab). Ce sont des cristaux très lamellaires, comme on peut le voir sur les figures MEB (Fig.4.10b).



**FIGURE 4.10** Images MEB de cristaux Bi2212. Le panneau (a) représente un cristal entier, tandis que le panneau (b) représente un zoom sur les bords d'un échantillon, montrant différents feuillets suivant l'épaisseur du cristal.

*Remarque :*

Les cristaux de Bi2212 provenant de Genda Gu (Brookhaven National Laboratory, USA) sont synthétisés par la méthode de zone fondue, impliquant un four à image (radiation infrarouge). Les réactifs sont des poudres d'oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CuO}$ . Ces poudres sont mélangées et chauffées à  $810^\circ\text{C}$ , deux fois. Le mélange est ensuite soumis à une pression de  $2000 \text{ kg/cm}^2$ , puis fritté<sup>2</sup> à  $860^\circ\text{C}$  et  $840^\circ\text{C}$ . Le barreau fritté est pré-fondu dans le four à figure, et enfin la technique de la zone fondue est appliquée. Le principe est de fondre localement une partie du matériau, que l'on appelle zone fondue. On déplace ensuite lentement cette zone sur toute la longueur du barreau, afin de purifier la phase solide (les impuretés restent dans la zone fondue et non dans la zone qui se cristallise une fois refroidie, donc seulement aux extrémités du barreau à la fin du processus). Toute la méthode de synthèse est décrite dans [230]. Les films minces Bi2212 provenant de Hélène Raffy (Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France) quant à eux sont synthétisés par croissance épitaxiale (pulvérisation cathodique) sur des substrats  $\text{SrTiO}_3$  ou  $\text{MgO}$ , à des températures d'environ  $740^\circ\text{C}$  [269].

2. Chauffage de la poudre sans l'amener à la fusion, afin d'améliorer la cohésion.



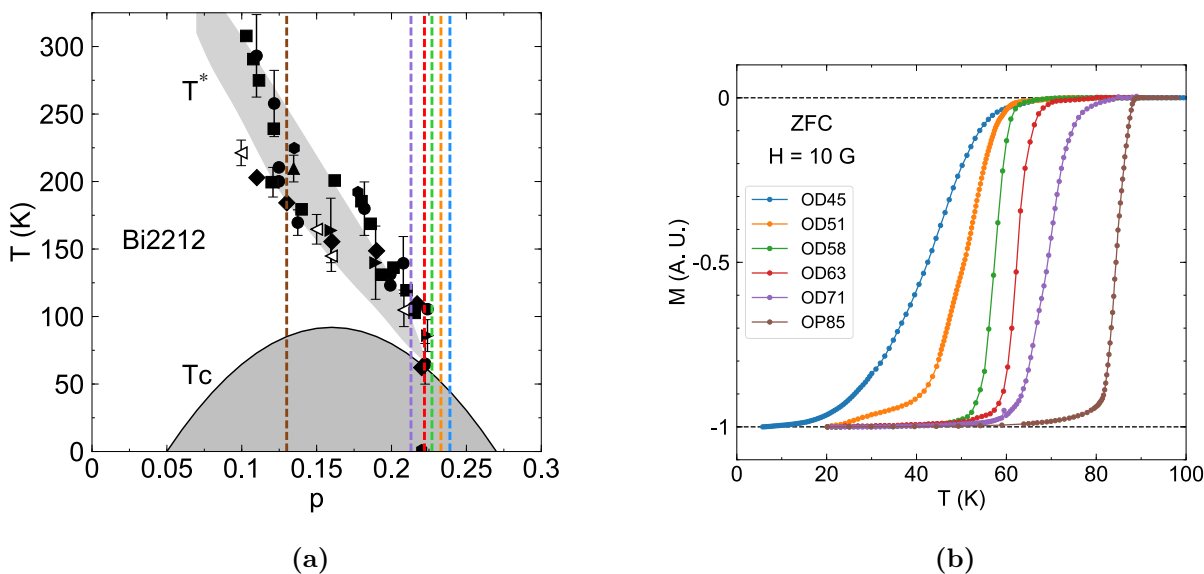
### 4.3.3 Caractérisation magnétique des monocristaux $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et contrôle du dopage

Après synthèse, les cristaux de Bi2212 sont généralement très proches du dopage optimal, avec une  $T_c$  *onset* d'environ  $\sim 88\text{-}90$  K. Nous avons effectué plusieurs recuits pour sous-doper et surdoper les cristaux de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . Les traitements thermiques pour sous-doper les Bi2212 sont sensiblement les mêmes que pour Hg1201, même si l'on doit adapter les températures et durées des traitements thermiques (et jouer sur la pression éventuellement). Nous ne présentons ici qu'une partie des résultats obtenus pour les cristaux surdopés.

Nous avons donc surdopé la phase Bi2212 en utilisant comme environnement oxydant de fortes pressions de  $\text{O}_2$  dans un autoclave. Pour ce type de recuit, nous utilisons des pressions typiquement de 100 bar et des températures d'environ 300-350 °C. Ces recuits peuvent prendre de quelques jours à plusieurs semaines selon l'échantillon et il n'est pas possible de vérifier l'état des cristaux en cours d'oxygénation. Malheureusement, certaines conditions de recuit peuvent s'avérer désastreuses et dégrader fortement les cristaux. Ainsi, certains cristaux surdopés voient souvent leur surface endommagée et les feuillets se détacher progressivement les uns des autres. Dans le pire des cas, le cristal se désagrège complètement lors du recuit, la phase Bi2212 est décomposée.

Nous avons ensuite mesuré les différents monocristaux recuits en magnétométrie SQUID. La figure 4.11b représente les courbes *Zero Field Cooled* des cristaux Bi2212 surdopés, obtenus à partir de cristaux bruts d'élaboration au SPEC au cours de ma thèse. Comme pour le composé Hg1201, les  $T_c$  données ici correspondent au milieu de la transition supraconductrice. L'échantillon identifié OP85 correspond à un cristal brut d'élaboration. Afin d'obtenir les différents échantillons surdopés de cette figure, nous avons effectué des recuits sur des cristaux bruts sous  $P = 100$  bar de  $\text{O}_2$ . Pour obtenir l'échantillon surdopé OD71 nous avons recuit un cristal brut sous pression pendant 6 jours à 350 °C, pour l'échantillon OD63, pen-

nant 5 jours à 350 °C, puis 4 jours à 340 °C et 4 jours à 330 °C. Un recuit de 6 jours à 350 °C suivi de 2 jours à 330 °C nous a permis d'obtenir les échantillons OD58 et OD51. Enfin, l'échantillon OD45 a été obtenu via un recuit de 3 jours à 350 °C puis 7 jours à 330 °C. Nous utilisons la même relation que pour Hg1201 (équation 4.1) pour estimer le dopage  $p$  à partir de la  $T_c$ .



**FIGURE 4.11** (a) Diagramme de phases de Bi2212 (même figure que Fig.4.9b). Les lignes verticales en pointillé correspondent aux différents dopages dont la caractérisation magnétique est représentée dans le panneau (b). Ce dopage est déterminé via la relation 4.1 à partir des  $T_c$  correspondant au milieu de la transition des courbes  $M(T)$ . (b) Courbes d'aimantation en fonction de la température *Zero Field Cooled* pour un cristal brut d'élaboration (OP85) et des cristaux surdopés (OD). Le champ magnétique de 10 Gauss est appliqué le long de l'axe  $\vec{c}$ .

Ces échantillons de Bi2212 présentent des dopages proches du dopage critique pseudogap  $p^* = 0.22$ . Ils permettront ainsi d'étudier en transport, en fonction du dopage, l'entrée dans la phase pseudogap de ce matériau. A noter que les composés à base de Bi présentent souvent une distribution de  $T_c$  donc des inhomogénéités en dopage (parfois la modification de dopage peut ne s'effectuer majoritairement qu'en surface), contrairement aux composés à base de Hg. Les transitions supraconductrices sont plus larges et donc l'estimation du dopage moins précise que pour Hg1201.

*Remarque :*

*Les films minces de Bi2212 très surdopés synthétisés par Hélène Raffy (Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France) sont surdopés à l'aide d'un recuit dans un plasma d'oxygène, l'oxygène sous forme atomique facilitant l'intercalation de l'oxygène excédentaire dans les échantillons. De plus, il est plus facile de doper des films minces que des monocristaux, du fait de la faible épaisseur des films.*

## 4.4 Présentation des autres cuprates étudiés

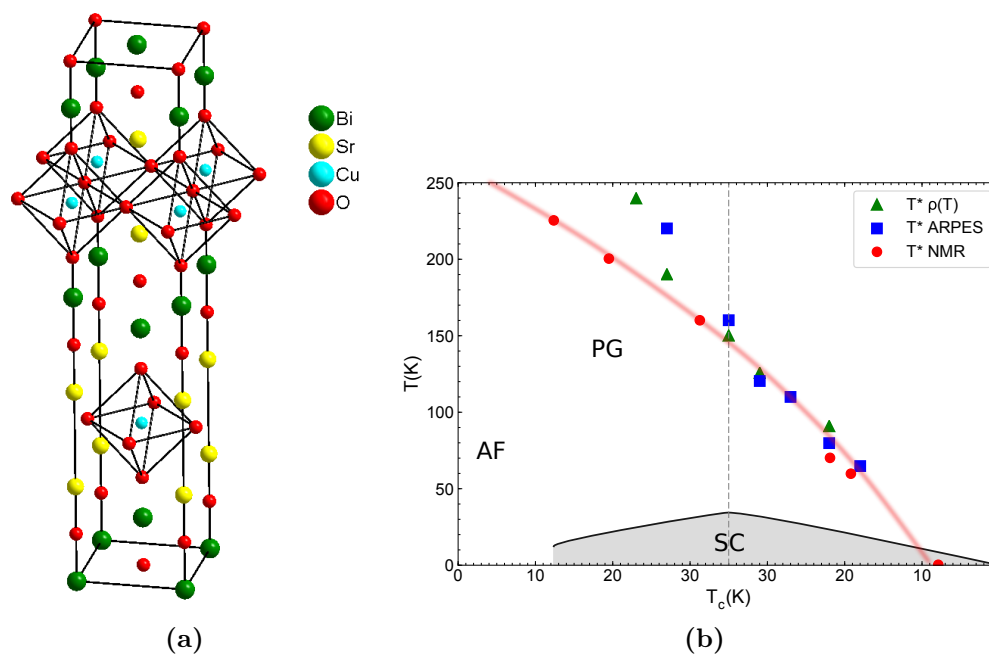
---

Même si les composés  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  constituaient le premier projet d'étude de ma thèse, les expériences ont été rapidement étendues à d'autres cuprates dopés en trous :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Le plus gros inconvénient de Hg1201 et Bi2212 (outre les difficultés liées à l'obtention de bons contacts électriques) concerne leurs champs critiques  $H_{c2}$  élevés ( $\sim 50$  T au minimum pour Hg1201 et supérieur à  $50$  T près de  $p^*$  pour Bi2212, en se basant sur des mesures de résistivité section 5.1). Ces composés nécessitent donc l'utilisation de champs magnétiques intenses pulsés pour mesurer l'état normal à basse température. Dans cette section, je présente les autres composés étudiés dans cette thèse et l'intérêt particulier de chacun.

### 4.4.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (Bi2201) fait partie comme  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  de la famille des cuprates à base de bismuth. Bi2201 comporte un seul plan  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire et une  $T_{c,max}$  d'environ 35 K.

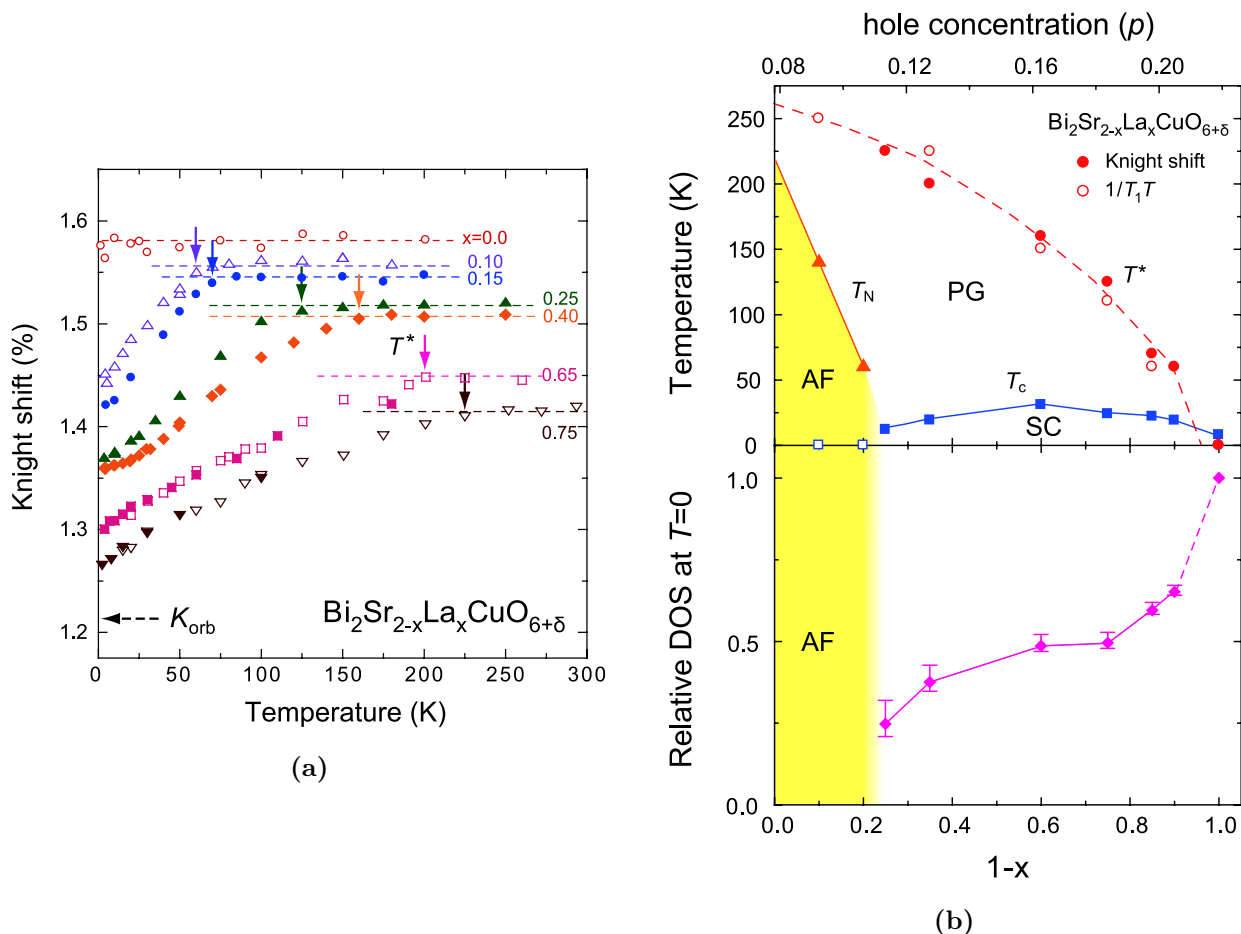
**Structure cristalllographique** La structure cristalline de Bi2201 est très semblable à celle de Bi2212 (voir Figure 4.12a), orthorhombique et de groupe d'espace  $4/mmm$ , avec  $a = 5.407 \text{ \AA}$  et  $b = 5.412 \text{ \AA}$ . Seul le paramètre de maille  $c$  varie, avec une valeur  $c = 24.4 \text{ \AA}$ . Ce composé peut être dopé de différentes manières : en faisant varier la quantité d'oxygène, en substituant le Sr par du La, ou encore en modifiant le rapport stœchiométrique Bi/Sr. Ces méthodes de dopage peuvent même être combinées, par exemple en ayant une teneur en La de 0.4 et en modifiant par la suite la quantité d'oxygène [16, 270]. Ainsi, il existe différents dômes supraconducteurs potentiels pour chaque composition en La. Cela rend l'estimation du dopage difficile et la comparaison entre des échantillons Bi2201 dopés de différentes manières complexe. La valeur de la  $T_c$  sera notre point de repère dans le chapitre suivant.



**FIGURE 4.12** (a) Représentation schématique de la structure cristalline tétragonale de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . (b) Diagramme de phases de La-Bi2201 en  $T_c$ . Les données de  $T^*$  sont issues de mesures d'ARPES et de résistivité [262], ainsi que de RMN [271].

**Phase pseudogap** Des mesures de résistivité et d'ARPES [262] ont permis de déterminer  $T^*$  dans une grande région du diagramme de phase de ce composé (voir Fig.4.12b). Des mesures de RMN sur des échantillons dopés en La ont également permis d'établir clairement

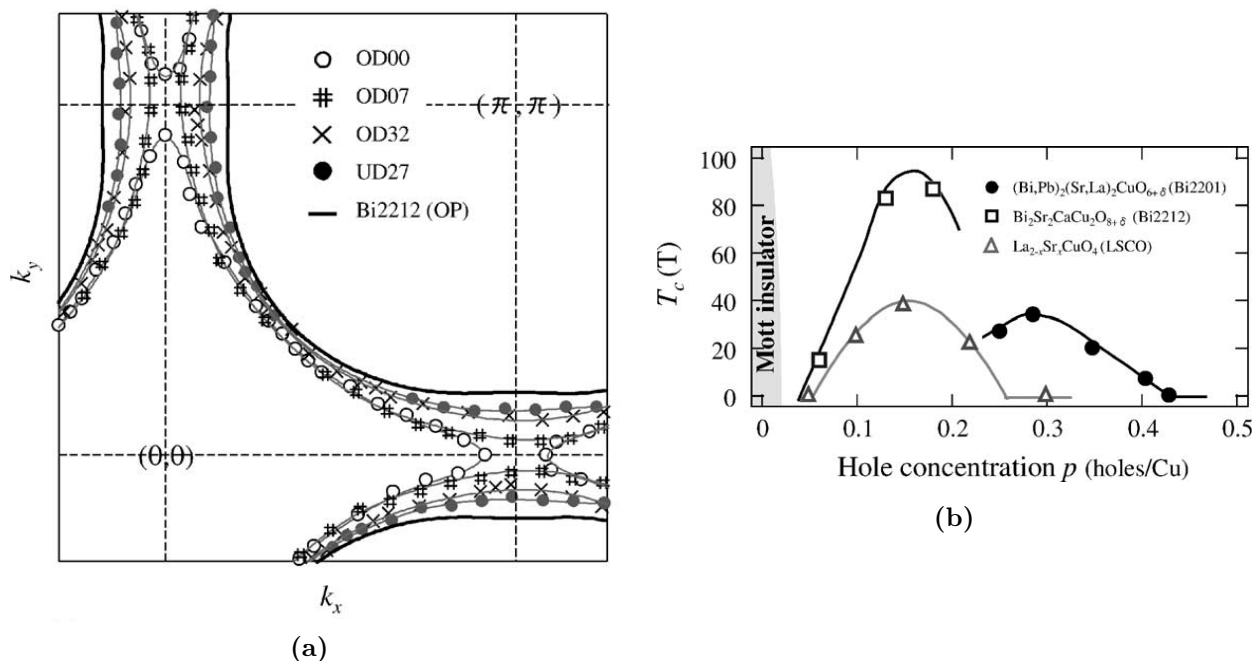
les valeurs de  $T^*$  ainsi que de  $p^*$  dans ce composé [271] (Fig.4.13). Le dopage en trous est alors modifié avec la quantité  $x$  de La substitué au Sr ( $1 - x$  étant proportionnel à  $p$ , voir Fig.4.13b). Le pseudogap n'est plus détecté par RMN dans le composé pur ( $x = 0$ ) surdopé de  $T_c \approx 8$  K (voir Fig.4.13a).



**FIGURE 4.13** (a) *Knight shift* des spectres RMN en fonction de la température dans différents dopages (différents  $x$ ) du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ , permettant de déterminer  $T^*$ . (b) Diagramme de phases (haut) et densité d'états relative en fonction du dopage (bas) pour le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  à différents  $x$  (figures de [271]).

**Intérêt du composé** Le fait que  $T^*$  et  $p^*$  soient bien établis par les mesures d'ARPES et de RMN est un atout important pour l'étude du pseudogap. Ce composé présente également l'avantage de posséder un champ critique  $H_{c2}$  faible en comparaison avec Bi2212 (les mesures

du chapitre 5 nous permettent d'affirmer que  $H_{c2} \sim 35$  T pour  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$   $T_c \approx 10$  K et  $H_{c2} \sim 50$  T pour  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_{6+\delta}$   $T_c \approx 18$  K en résistivité, en accord avec des mesures d'effet Nernst [122]) permettant l'étude de l'état normal à basse température. La particularité intéressante de Bi2201 réside dans son dopage élevé en trous en comparaison avec les autres cuprates dopés en trous. En effet, les données ARPES de Kondo *et al.* [272] (Fig.4.14a) du côté surdopé ont permis d'obtenir le dopage en trous réel à partir de l'aire de la surface de Fermi et du théorème de Luttinger. Ils observent ainsi que les dopages présentant de la supraconductivité persistent jusqu'à environ 0.4 trous par atome de cuivre, soit très supérieur à ce qui est observé dans Bi2212 ou LSCO en comparaison (Fig.4.14b).

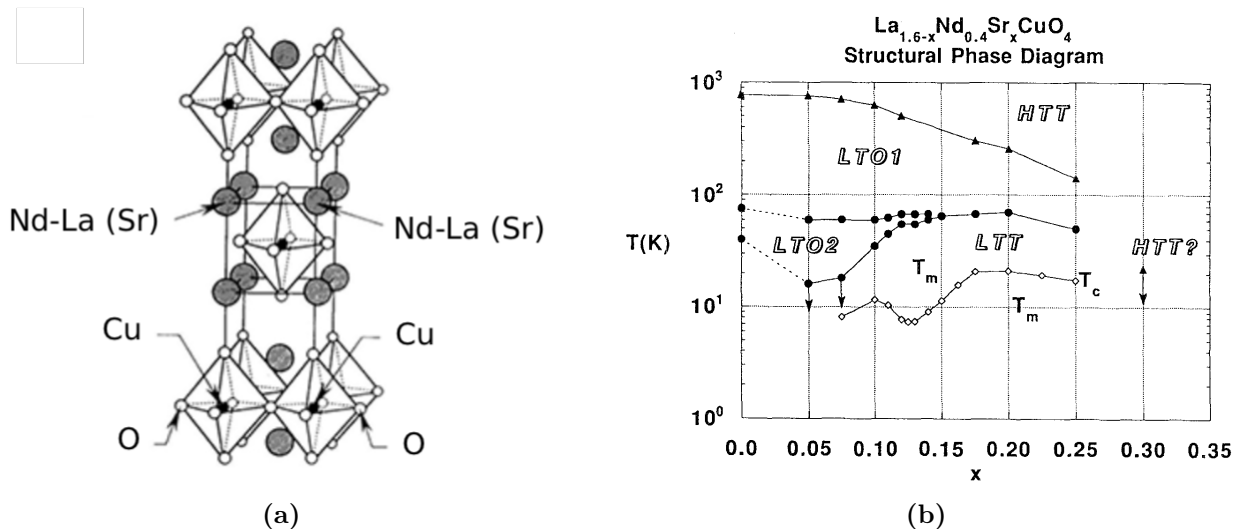


**FIGURE 4.14** (a) Surface de Fermi mesurée en ARPES dans le composé Bi2201 (dopé en La et en Pb) comparée à celle de Bi2212 pur au dopage optimal. (b) Diagramme de phases de Bi2201 obtenu à partir des mesures du panneau (a) (figures de [272]). Les dômes supraconducteurs de Bi2212 et LSCO sont également représentés pour comparaison.

#### 4.4.2 La famille La<sub>2-y-x</sub>(Eu<sub>y</sub>,Nd<sub>y</sub>)Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>

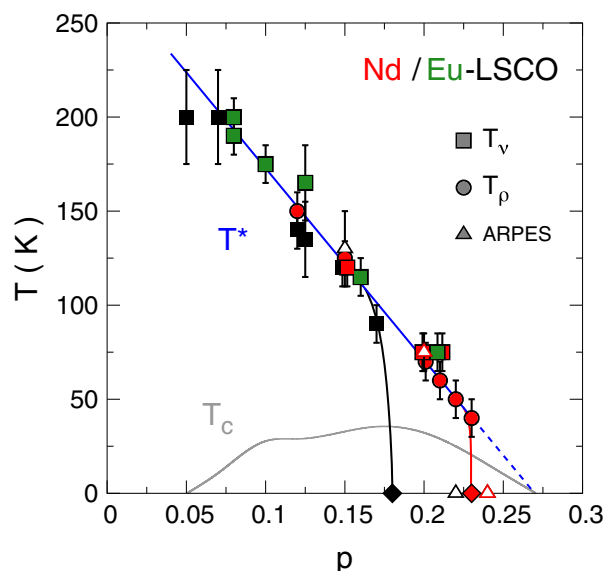
Les composés La<sub>1.6-x</sub>Nd<sub>0.4</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> ( $y = 0.4$ , noté Nd-LSCO) et La<sub>1.8-x</sub>Eu<sub>0.2</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> ( $y = 0.2$ , noté Eu-LSCO) sont des cuprates dérivés du composé La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (noté LSCO). Ils comportent tous trois un seul plan CuO<sub>2</sub> dans la maille élémentaire et possèdent des  $T_c$  plus faibles que Bi2212 ou Hg1201 ( $T_{c,max} = 40$  K pour LSCO, 16 K pour Nd-LSCO et 19 K pour Eu-LSCO).

**Structures cristallographiques** La structure cristalline générale des composés de la famille La<sub>2-y-x</sub>(Eu<sub>y</sub>,Nd<sub>y</sub>)Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> est représentée dans la figure 4.15a. Dans Nd-LSCO et Eu-LSCO, le néodyme ou l'euprium remplace le lanthane. Dans ces trois composés, le dopage est effectué par substitution du lanthane par du strontium. Ce type de dopage, donné par  $p = x$ , assure une meilleure homogénéité que le dopage en oxygène. Ces composés présentent plusieurs transitions structurales dues à différentes inclinaisons des octaèdres d'oxygène [273]. A titre d'exemple, le diagramme de phases structural de Nd-LSCO est présenté Fig.4.15b.



**FIGURE 4.15** (a) Structure cristalline générique de la famille (Nd,Eu)-LSCO. (b) Diagramme de phases structurales du composé Nd-LSCO (HTT pour *High Temperature Tetragonal*, LTT pour *Low Temperature Tetragonal* et LTO pour *Low Temperature Orthorhombic*, figure de [273]).

**Phases pseudogap** Diverses mesures notamment d'ARPES [68, 274], d'effet Nernst [121, 122, 128, 275–277] et de résistivité [3, 201, 278] ont permis de déterminer la température  $T^*$  de la phase pseudogap en fonction du dopage dans les composés LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO. Ces trois cuprates présentent surprenamment la même ligne pseudogap  $T^*$  dans le régime sous-dopé (Fig.4.16) [128]. Cependant, la phase pseudogap se termine à  $T = 0$  à des dopages  $p^*$  différents. En effet  $p^* = 0.18(1)$  pour LSCO,  $0.23(1)$  pour Nd-LSCO et  $p^* > 0.21$  pour Eu-LSCO. Le point critique pseudogap a été déterminé dans LSCO par l'observation d'une résistivité linéaire en température quand  $T \rightarrow 0$  [204], en accord avec les mesures d'ARPES ( $0.15 < p^* < 0.22$  [274]). Le point critique pseudogap de Nd-LSCO a été déterminé par ARPES [68], par le transport [3, 101] et par des mesures thermodynamiques [145].



**FIGURE 4.16** Diagramme de phases commun à LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO (figure de [128]). Le dôme supraconducteur est celui de LSCO. Les valeurs de  $T^*$  sont représentées respectivement en noir, rouge et vert pour LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO (données d'effet Nernst des réfs. [121, 122, 128, 275–277], de résistivité des réfs. [3, 201, 278] et d'ARPES des réfs. [68, 274], les diamants correspondant à la localisation de  $p^*$  par les mesures de résistivité [3, 201, 204, 211]).

**Intérêt des composés** Les champs critiques de ces composés varient d'un matériau à l'autre :  $H_{c2}$  est relativement élevé dans LSCO avec  $H_{c2,max} = 60$  T, mais 15 T peuvent suffire pour des mesures de volume dans Nd-LSCO (comme la conductivité thermique ou



la chaleur spécifique). Ainsi, les champs pulsés sont nécessaires pour des mesures de l'état normal dans LSCO mais des champs statiques ( $H = 37.5$  T) ont déjà permis des mesures de résistivité jusqu'à 5 K dans Nd-LSCO  $p \geq 0.21$  [3]. Nd-LSCO est de plus tout particulièrement intéressant pour une étude de la phase pseudogap et du point critique  $p^*$  : sa structure monoplan est simple et tétragonale (à basse  $T$ ), en comparaison avec YBCO par exemple (de structure orthorhombique, bicouche et possédant des chaînes CuO conductrices suivant l'axe  $\vec{b}$ ) et il est possible d'obtenir des échantillons dans une large gamme de dopages, du régime sous-dopé au régime surdopé (jusqu'à  $p > p^*$ ). De plus, l'étude du pseudogap est facilitée par l'accord entre données d'ARPES et de transport sur les valeurs de  $T^*$  (voir chapitre 3 section 3.2.1), la signature du pseudogap en transport est donc claire dans ce composé.

## 4.5 Conclusion

---

Afin d'étudier la phase pseudogap et plus particulièrement le point critique  $p^*$ , nous nous intéressons à plusieurs cuprates dopés en trous, avec différentes propriétés structurales, magnétiques et supraconductrices :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .

Malgré les difficultés que représente la synthèse des cuprates à base de mercure, nous avons réussi à faire croître des monocristaux de Hg1201 d'environ 1 mm de côté, permettant ainsi des mesures de transport. De nombreux recuits sous atmosphère contrôlée ont permis l'obtention d'une grande gamme de dopages, à la fois du côté sous-dopé et du côté surdopé. La surface des cristaux Hg1201 synthétisés est extrêmement propre et les axes cristallographiques facilement identifiables. Les mesures Raman révèlent l'interaction entre la substitution Hg/Au dans les Hg1201 substitués à l'or et l'insertion d'oxygène dans le processus de dopage en trous des cristaux Hg1201, en parfait accord avec les mesures de diffraction des rayons X. Les résultats obtenus sur le composé Hg1201, associés aux études en Raman et rayons X, ont fait l'objet d'un article : A. Legros, B. Loret, A. Forget, P. Bonnaillie, G. Collin,

P. Thuéry, A. Sacuto, and D. Colson, *Crystal Growth and Doping Control of  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ , the Model Compound for High- $T_c$  Superconductors*, arXiv :1812.01489.

Les monocristaux de Bi2212 ont également été soumis à de nombreux traitements thermiques, afin d'obtenir une large gamme de dopages dans le régime surdopé, permettant ainsi une étude de la phase pseudogap près du point critique dans ce matériau.

Le travail de synthèse de monocristaux, leur caractérisation et le contrôle de la teneur en oxygène excédentaire des échantillons, mené au SPEC (CEA Saclay), m'a ainsi permis d'obtenir les cristaux nécessaires à l'étude de la phase pseudogap et, de façon plus générale, à prendre conscience des différentes étapes et des difficultés d'une expérience de matière condensée. En effet, il est important de prendre conscience de la quantité importante de travail en amont pour obtenir les échantillons adéquats pour une mesure en laboratoire.



## Chapitre 5

# Nouvelles signatures en transport de la phase pseudogap des cuprates et universalité des signatures

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Au-delà du point critique pseudogap : résistivité linéaire en température et dissipation Planckienne dans les cuprates surdopés . . . . .</b>	<b>134</b>
5.1.1	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+δ</sub> : à la recherche d'une universalité . . . . .	136
5.1.2	Comparaison de différents cuprates surdopés . . . . .	142
5.1.3	Résistivité linéaire en température et dissipation Planckienne . . . . .	144
5.1.4	Test dans le cuprate Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>6+δ</sub> . . . . .	154
5.1.5	Conclusion du projet . . . . .	156
<b>5.2</b>	<b>Transition au point critique <math>p^*</math> et transformation de la surface de Fermi : la surface de Fermi sondée par ADMR . . . . .</b>	<b>159</b>
5.2.1	Surface de Fermi dans la phase pseudogap et intérêt du composé La <sub>1.6-x</sub> Nd <sub>0.4</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> . . . . .	160

5.2.2	Résistivité selon l'axe $\vec{c}$ dans $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ près de $p^*$ . . . . .	164
5.2.3	Nouvelle signature en transport de la transition à $p^*$ . . . . .	165
5.2.4	Simulations du signal ADMR et surface de Fermi . . . . .	170
5.2.5	Conclusion du projet . . . . .	171
<b>5.3</b>	<b>Au sein de la phase pseudogap, jusqu'au composé parent isolant : une nouvelle lumière sur la nature de la phase pseudogap apportée par l'effet Hall thermique . . . . .</b>	<b>173</b>
5.3.1	L'effet Hall thermique pour sonder le pseudogap . . . . .	174
5.3.2	Très forts dopages, au-delà du point critique pseudogap ( $p > p^*$ ) . . . . .	176
5.3.3	Traversée du point critique $p^*$ . . . . .	176
5.3.4	Très faibles dopages, vers l'isolant électrique . . . . .	182
5.3.5	Dopage nul, dans la phase isolante magnétique . . . . .	185
5.3.6	Conclusion du projet . . . . .	186
<b>5.4</b>	<b>Projets en cours et mesures complémentaires . . . . .</b>	<b>189</b>
5.4.1	Recherche de l'universalité des signatures du pseudogap en résistivité et effet Hall . . . . .	191
5.4.2	Recherche de l'universalité des signatures du pseudogap en conductivité thermique . . . . .	195
<b>5.5</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>199</b>

---

Dans ce chapitre, je présente les résultats obtenus sur la phase pseudogap et son point critique  $p^*$  grâce à différentes mesures de transport dans divers cuprates dopés en trous. Notre but ici est d'étudier l'état normal des différents composés, nous utilisons donc pour cela des champs magnétiques allant de  $H = 15$  T à 66 T pour supprimer la supraconductivité.

La première section traite de mesures de résistivité en champ magnétique intense pulsé dans le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , près du point critique pseudogap  $p^*$ . Le but de ces mesures est de tester le comportement de résistivité linéaire en  $T$  pour  $p \geq p^*$  dans ce composé, très différent des composés  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . En nous appuyant sur le résultat de ces mesures ainsi que sur des données de la littérature, nous avons également effectué une comparaison entre différents cuprates surdopés présentant une résistivité linéaire en  $T$ , afin d'apporter de nouvelles informations sur ce phénomène.

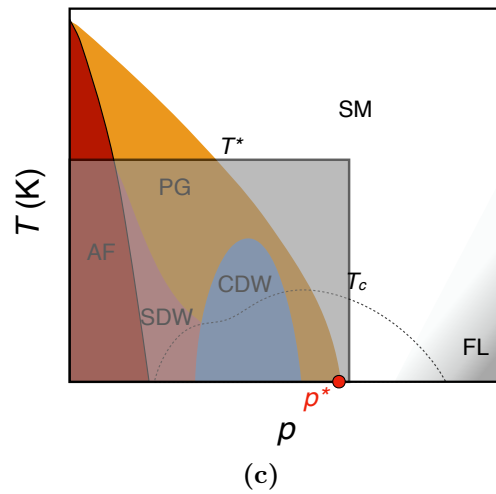
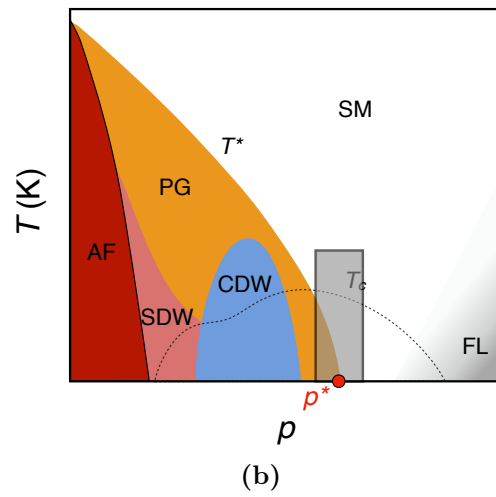
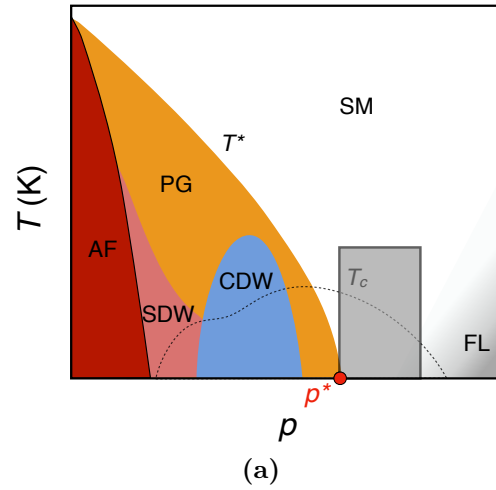
La seconde section présente des mesures d'ADMR sur le composé  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , composé de choix pour l'étude du pseudogap en transport. Ces premières mesures d'ADMR aux environs de  $p^*$  dans les cuprates dopés en trous permettent d'obtenir des informations détaillées sur la géométrie de la surface de Fermi, lorsque le point critique pseudogap est traversé. Cette étude a impliqué différents dopages juste au-dessus et juste en-dessous de  $p^*$  et l'utilisation de champ magnétiques intenses statiques (deux séries de mesures au NHMFL-Tallahassee).

La troisième section décrit des mesures d'effet Hall thermique menées à l'Université de Sherbrooke dans différents cuprates dopés en trous. L'étude de plusieurs dopages près de  $p^*$  ( $p > p^*$  et  $p < p^*$ ) nous a amenés à étudier par la suite une grande partie du diagramme de phases, jusqu'au composé parent isolant de Mott.

La figure 5.1 présente les différentes régions du diagramme de phases qui seront abordées dans les trois premières sections, allant des dopages les plus élevés à des dopages de plus en plus faibles ( $p \geq p^*$  pour la première section, la transition au point critique  $p^*$  pour la seconde section, puis l'entière de la phase pseudogap pour la troisième section, de  $p \geq$

$p^*$  jusqu'à  $p = 0$ ).

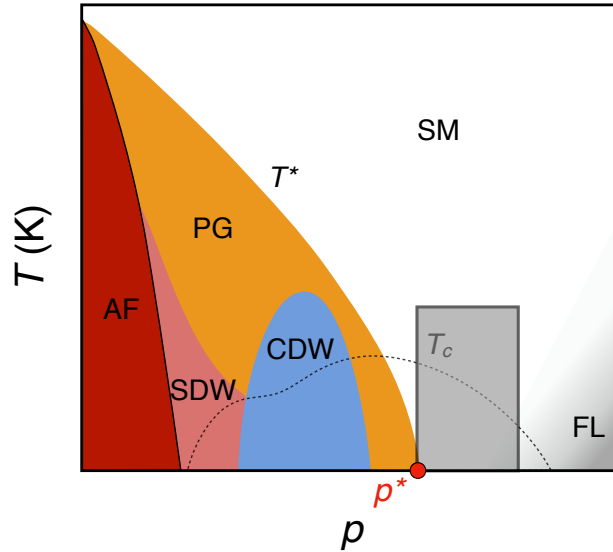
La quatrième et dernière section présente enfin des mesures de résistivité et d'effet Hall en champ magnétique intense ainsi que de conductivité thermique à très basse température dans le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  près de  $p^*$ . Ces mêmes mesures sont également en cours sur le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . Ces projets ont pour but de tester l'universalité des diverses signatures du pseudogap décrites dans le chapitre 3 dans une autre famille de cuprates dopés en trous (famille BSCCO). Bien que les résultats présentés dans cette dernière section apportent déjà un certain nombre d'informations sur la phase pseudogap dans Bi2201, ce sont des projets à poursuivre avec, entre autres, une plus large gamme en dopage pour Bi2201.



**FIGURE 5.1** Diagramme de phases des cuprates dopés en trous représentant la région du diagramme étudiée dans la section (a) 5.1, (b) 5.2 et (c) 5.3 de ce chapitre.



## 5.1 Au-delà du point critique pseudogap : résistivité linéaire en température et dissipation Planckienne dans les cuprates surdopés



**FIGURE 5.2** Diagramme de phases des cuprates dopés en trous représentant la région du diagramme étudiée dans cette section. La ligne  $T^*$  représente la phase pseudogap qui nous intéresse.

Dans cette section, nous nous intéressons à la résistivité linéaire en température quand  $T \rightarrow 0$ , phénomène devenu l'un des plus grands mystères de la physique des métaux [279]. Ce comportement atypique est observé dans plusieurs matériaux très différents et, bien que plusieurs scénarios théoriques aient déjà été proposés [144], il n'existe pas encore de consensus.

Comme indiqué dans le chapitre 3, cette résistivité parfaitement linéaire en  $T$  quand  $T \rightarrow 0$  a déjà été observée dans les cuprates (une fois la supraconductivité supprimée par un champ magnétique), dans deux cuprates dopés aux électrons étroitement liés ( $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  [160, 205, 206] et  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  [207, 208]) et dans deux dopés en trous également similaires ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [204] et  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [3, 201, 280]). Dans les dopés aux électrons, elle

apparaît juste au-dessus du point critique quantique où se termine l'ordre antiferromagnétique en dopage. Dans les dopés en trous, en revanche, il est plus compliqué d'associer la résistivité linéaire en  $T$  au QCP de l'ordre AF car celui-ci se termine bien avant l'apparition du phénomène, qui apparaît plutôt près du point critique pseudogap  $p^*$ .

De nombreuses questions se posent concernant cette résistivité linéaire. Tout d'abord, la résistivité linéaire en  $T$  quand  $T \rightarrow 0$ , dans les cuprates dopés en trous, se limite-t-elle aux matériaux monoplans à basse  $T_c$ , ou est-elle universelle? Ensuite, ce phénomène dépend-il de la nature de la diffusion inélastique et/ou de la surface de Fermi? Pourquoi  $A_1^\square$  (la pente de  $\rho(T)$  normalisée par plan  $\text{CuO}_2$ ) diminue lorsque le dopage augmente et pourquoi est-elle bien plus élevée dans les dopés en trous que dans les dopés aux électrons? Pourquoi la résistivité linéaire en  $T$  est-elle observée dans une large gamme de dopages dans LSCO (voir chapitre 3)? Et, enfin, existe-t-il un mécanisme commun liant les cuprates aux autres métaux dans lesquels le phénomène est observé?

Les échantillons mesurés dans cette section sont présentés dans la table 5.1. Les mesures en champ magnétique intense ont été prises au LNCMI-Toulouse, en collaboration avec le groupe de Cyril Proust. Les mesures sur le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  font partie d'un projet commun avec une élève à la maîtrise à l'Université de Sherbrooke (Maude Lizaire).

Composé	Dopage	$T_c$ (K)	$p$	$p^*$	Courant	Coeff. de transport
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	OD	50	0.23	0.22	plan (ab)	$\rho$ et $R_H$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$	OD	10	-	OD8	plan (ab)	$\rho$

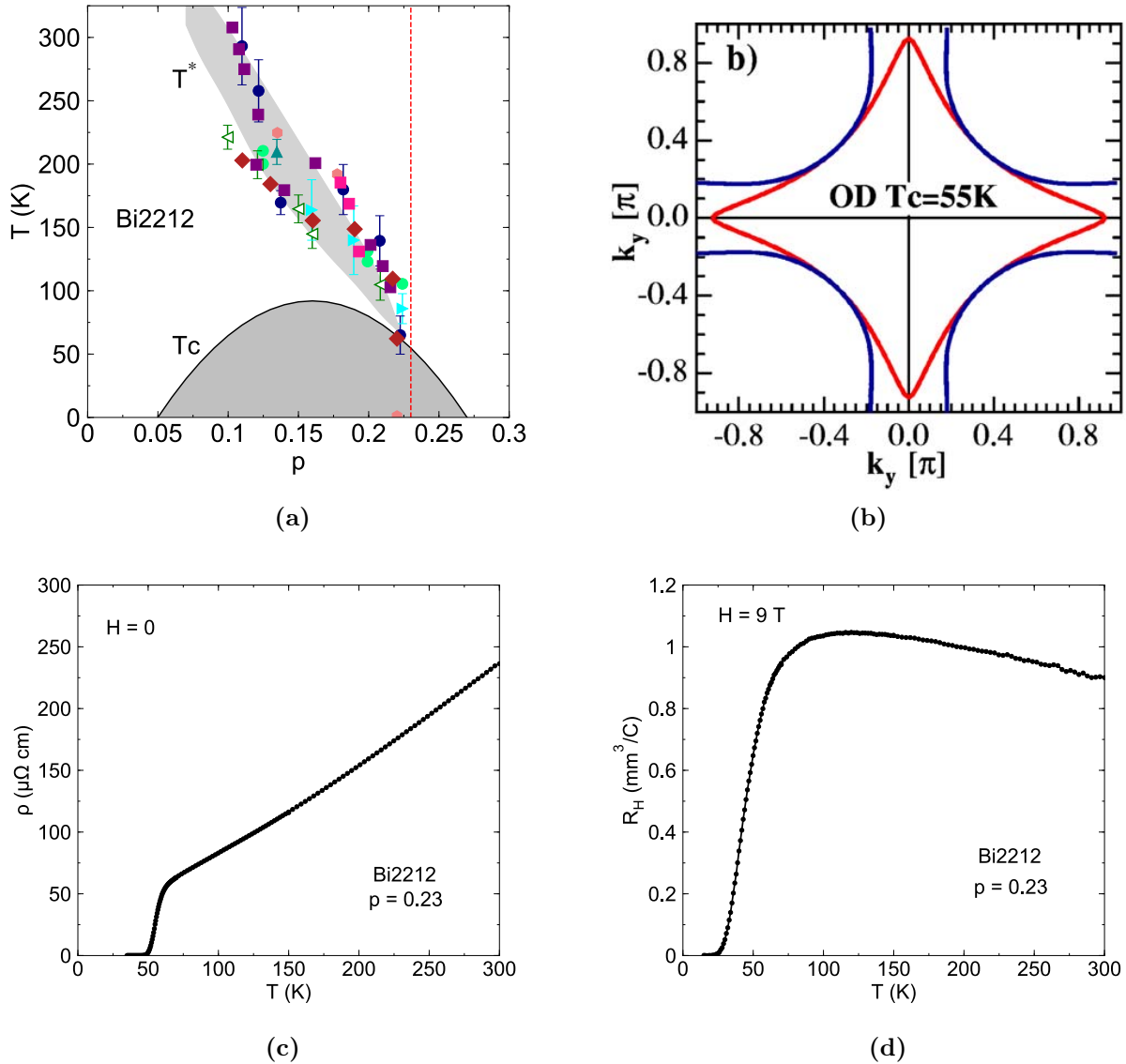
**TABLE 5.1** Liste des échantillons mesurés dans cette section. Le dopage  $p$  pour le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  est calculé à partir de la  $T_c$  à l'aide de la loi de empirique de la réf. [18]. Le dopage étant sujet à débat dans le composé Bi2201, nous utilisons la  $T_c$  pour comparer les échantillons entre eux. Le film mince Bi2212 provient de Hélène Raffy (Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France) et le cristal Bi2201 de Shimpei Ono (Central Research Institute of Electric Power Industry, Japon).

### 5.1.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ : à la recherche d'une universalité

Afin d'établir le caractère universel de la résistivité linéaire en  $T$  à basse  $T$  dans les cuprates, j'ai étudié le composé Bi2212. Ce composé présente des différences notables avec les composés NdLSCO et LSCO. Par exemple, à  $p > p^*$ , alors que Nd-LSCO et LSCO ont une unique surface de Fermi, très similaire entre les deux composés, de type électron et en forme de diamant [68, 281], Bi2212 a une surface de Fermi composée de deux bandes, l'une également en forme de diamant mais la seconde bien plus circulaire [269] (Fig.5.3b). Les spectres de fluctuations de spin à basse énergie sont également très différents, avec la présence d'un gap dans Bi2212 [282] et sans dans Nd-LSCO [64]. De plus, les propriétés structurales et supraconductrices de Bi2212 sont très différentes de celles de Nd-LSCO et LSCO, avec un caractère bidimensionnel plus important et des températures critiques bien plus élevées.

J'ai donc mesuré la résistivité dans le plan (ab) d'un échantillon Bi2212 de dopage  $p = 0.23$  ( $T_c = 50$  K), soit juste au-dessus du point critique pseudogap  $p^*$  (on se positionne au-dessus de toutes les signatures observées du pseudogap, voir diagramme Fig.5.3a), en supprimant la supraconductivité à l'aide d'un champ magnétique de 58 T selon l'axe  $\vec{c}$  (LNCMI-Toulouse). Cet échantillon est un film mince provenant du Laboratoire de Physique des Solides (Hélène Raffy et collaborateurs), d'axe  $\vec{c}$  perpendiculaire au substrat. Il a tout d'abord été caractérisé à champ nul et à  $H = 9$  T, en mesurant la résistivité et l'effet Hall en fonction de la température (Fig.5.3c et Fig.5.3d). La courbe  $\rho(T)$  permet de connaître le dopage de l'échantillon, d'une part grâce à la valeur de  $T_c$  et d'autre part grâce à la courbure de la courbe au-dessus de  $T_c$  jusqu'à 300 K, caractéristique d'un échantillon surdopé [270].

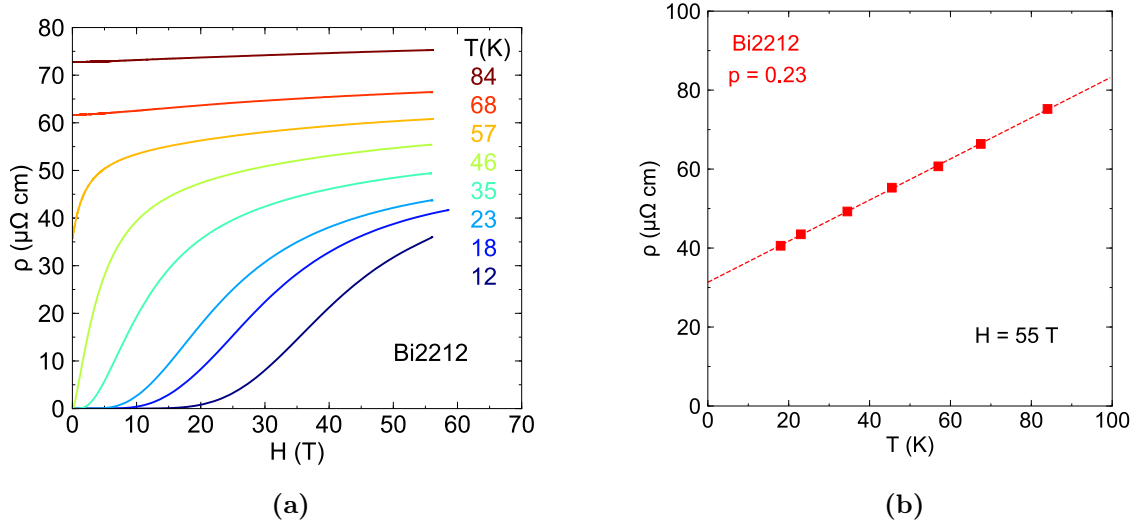
Dans la figure 5.4a, on trace la résistivité de l'échantillon mesurée au LNCMI en fonction du champ magnétique. Travaillant avec des champs magnétiques pulsés, on obtient ainsi toutes les valeurs de  $H$  allant de 0 à la valeur maximale du champ atteignable (ici égale à 56 ou 58 T, selon la puissance utilisée). Chaque courbe représente une température



**FIGURE 5.3** (a) Diagramme de phases du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  présentant le dôme supraconducteur (tracé à partir de la loi empirique de la réf. [18] et la  $T_{c,max}$  du composé) et la  $T^*$  délimitant le pseudogap (adapté de la réf. [259]). La ligne en pointillé rouge correspond au dopage de notre échantillon ( $p = 0.23$ ), soit en-dehors de la phase pseudogap. (b) Représentation schématique de la surface de Fermi du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  au dopage  $p \approx 0.22$  (figure de [269]). (c) Résistivité en fonction de la température de notre échantillon Bi2212 en champ nul. (d) Résistance de Hall en fonction de la température de notre échantillon Bi2212, pour  $H = 9$  T.

différente, allant de  $T > T_c$  jusqu'à  $T = 12$  K. On remarque que pour les courbes dans l'état normal, à  $T = 84$  K et 68 K, il y a une légère magnétorésistance. Lorsque l'on approche

$T_c$  à 57 K, on observe des fluctuations supraconductrices à champ nul (paraconductivité), supprimées ensuite par le champ magnétique. Pour  $T < T_c$ , il faut un champ de plus en plus important quand  $T$  diminue pour atteindre l'état normal. On est ainsi capables de mesurer la résistivité de l'état normal jusqu'à  $T = 18$  K (tandis qu'à  $T = 12$  K, il faudrait un champ magnétique plus élevé).



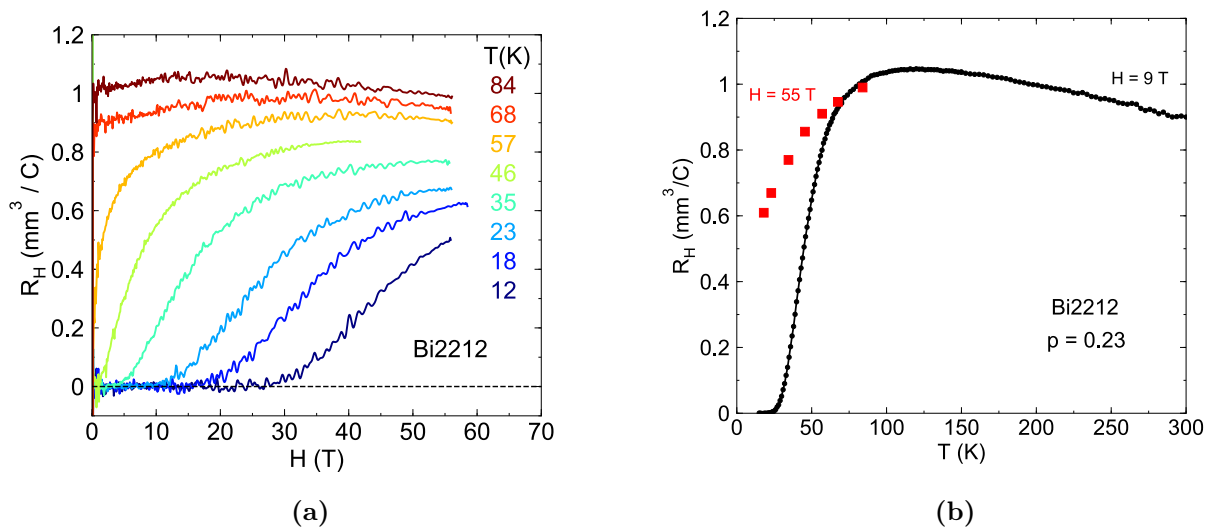
**FIGURE 5.4** (a) Résistivité dans le plan de notre échantillon Bi2212  $p = 0.23$  en fonction du champ magnétique, pour différentes températures. Le champ  $H$  est appliqué suivant l'axe  $\vec{c}$ . (b) Résistivité de notre échantillon Bi2212  $p = 0.23$  en fonction de la température, pour  $H = 55$  T. La ligne en pointillé rouge correspond à un fit linéaire des données.

On peut ensuite tracer les valeurs de l'état normal à fort champ, soit  $H = 55$  T, en fonction de la température (Fig.5.4b). Les données brutes à  $H = 55$  T révèlent alors une dépendance parfaitement linéaire en  $T$  de la résistivité, jusqu'à la plus basse température accessible avec ces champs magnétiques.

Ainsi, la résistivité linéaire en  $T$  quand  $T \rightarrow 0$  près du point critique pseudogap  $p^*$  semble bien être une propriété universelle des cuprates. De plus, cette observation confirme la proximité de notre échantillon ( $p = 0.23$ ) avec le point critique pseudogap. Cela nous permet tout du moins de confirmer que  $p^* \leq 0.23$ , car nous n'observons aucun trace de déviation de la linéarité dans  $\rho(T)$  à basse

$T$ , signe de la présence du pseudogap.

Nous nous sommes également intéressés à la mesure de l'effet Hall dans cet échantillon. Dans la figure 5.5a, on trace  $R_H$  en fonction du champ magnétique pour les différentes isothermes. On observe un effet Hall pratiquement indépendant du champ magnétique dans l'état normal, comme attendu. Ces courbes  $R_H(H)$  permettent ainsi, plus facilement que les courbes  $\rho(H)$ , de déterminer le champ auquel nous atteignons l'état normal.



**FIGURE 5.5** (a) Résistance de Hall de notre échantillon Bi2212  $p = 0.23$  en fonction du champ  $H$ , pour différentes températures. Le champ est appliqué selon l'axe  $\vec{c}$ . (b) Résistance de Hall du même échantillon en fonction de la température. Les carrés rouges correspondent à  $H = 55$  T et les points noirs à  $H = 9$  T.

Nous traçons dans la figure 5.5b la dépendance en  $T$  de  $R_H$  au champ maximal. Il est intéressant d'observer vers quelle valeur tend  $R_H$  à très basse température. En effet, en supposant la relation entre nombre de Hall et densité de porteurs  $n_H(T \rightarrow 0) = n$  vérifiée (voir chapitre 2 section 2.1.2), nous pouvons calculer la valeur que devrait avoir  $R_H$  dans cette limite basse température et la comparer à la valeur expérimentale.

Pour cela, on part de  $n = n_H = 1 + p = 1.23$  (car  $p \geq p^*$ ), avec  $n_H = V / (eR_H)$ . Le volume  $V$  pour Bi2212 étant égal à  $898.9 \text{ \AA}^3$  pour une maille à 8 atomes de Cu, on s'attend à trouver  $R_H(T \rightarrow 0) = (898.9 \times 10^{-2}) / (8 \times 1.23 \times e) \approx 0.57 \text{ mm}^3/\text{C}$ . Si on

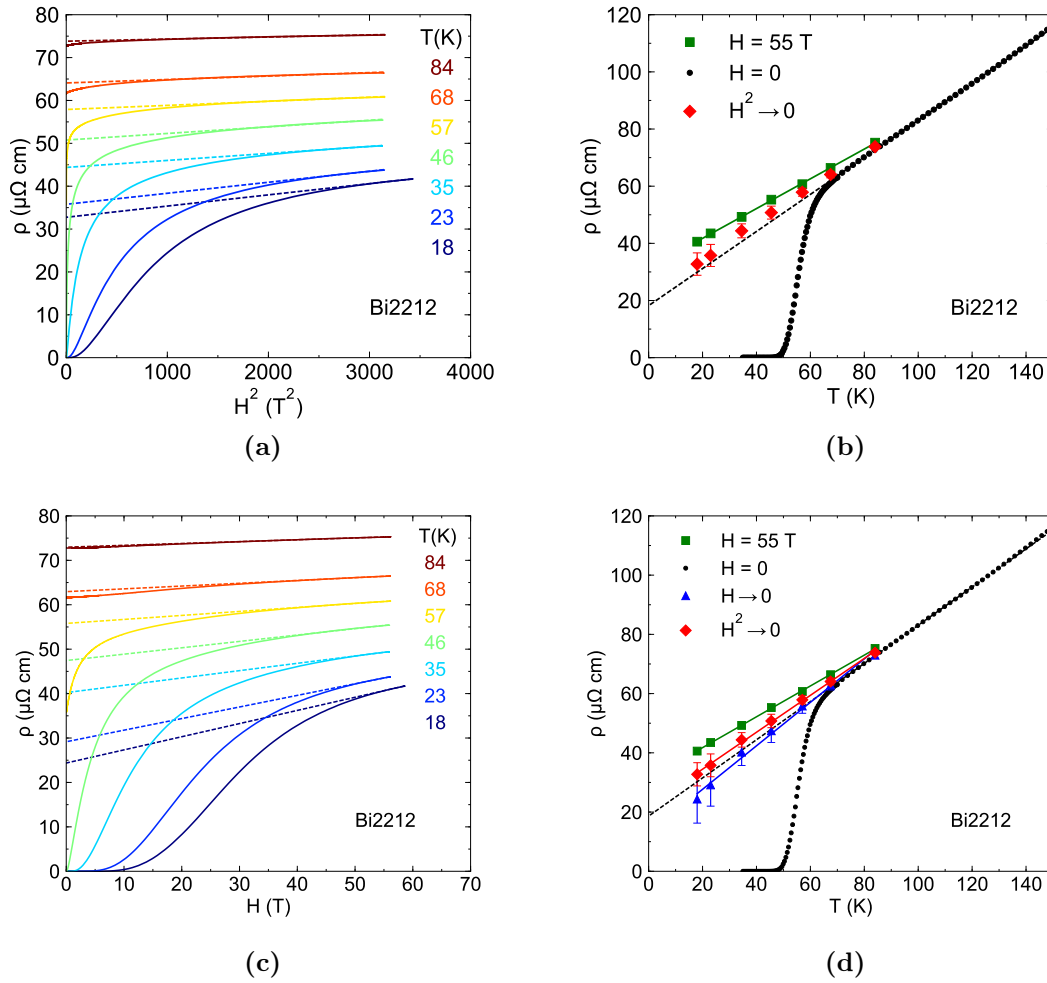
était dans le régime  $p < p^*$  avec une densité de porteurs  $n = p$  plutôt que  $n = 1 + p$ , on obtiendrait alors  $R_H = (898.9 \times 10^{-2}) / (8 \times 0.23 \times e) \approx 3.05 \text{ mm}^3/\text{C}$ . Or,  $R_H$  semble tendre expérimentalement vers  $\sim 0.6 \text{ mm}^3/\text{C}$ . L'hypothèse d'une densité de porteurs  $n = 1 + p$  correspondant à  $p \geq p^*$  semble donc être cohérente.

On rappelle cependant que la surface de Fermi de ce composé à un tel dopage n'est pas une simple surface circulaire (Fig.5.3b). Il s'agit plutôt de deux surfaces, l'une d'elles ayant passé la transition de Lifshitz et étant de type électron (en forme de diamant). Cette surface possède encore une courbure semblable à la courbure d'une poche de trous. L'interprétation de l'effet Hall n'est donc pas évidente, car  $R_H$  est sensible à la courbure de la surface de Fermi et peut par exemple être positif malgré des porteurs de charge négative.

### Magnétorésistance

Etudions maintenant la magnétorésistance de notre échantillon. La magnétorésistance dans le plan (ab) des cuprates fait encore débat, et la dépendance exacte en  $H$  de  $\rho_{ab}$  n'est pas encore établie. Récemment, il a été avancé que la magnétorésistance près du point critique pseudogap dans le composé  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  est linéaire en  $H$  [163]. Dans la figure 5.6, nous tentons des fits des courbes  $\rho(H)$  dans l'état normal, d'une part de la forme  $\rho(H) = \rho_0 + A H^2$  (Fig.5.6a), d'autre part de la forme  $\rho(H) = \rho_0 + A H$  (Fig.5.6c). La gamme en champ sur laquelle le fit est appliqué est déterminée pour chaque isotherme à partir des courbes  $R_H(H)$  (au-dessus de 40 T pour  $T = 68, 57$  et 46 K, au-dessus de 50 T pour  $T = 35$  K et 23 K et au-dessus de 55 T pour  $T = 18$  K).

Il est malheureusement difficile de se prononcer sur la validité de ces deux fits, la gamme de champ accessible dans l'état normal à basse température étant assez limitée et la transition entre l'état liquide de vortex et l'état normal étant très douce. Les figures 5.6b et 5.6d présentent les valeurs extrapolées à  $H = 0$  à l'aide des deux types de fits, en fonction de la température. En corrigeant ainsi la magnétorésistance, on remarque que la dépendance en température de  $\rho$  obtenue en champ intense est toujours linéaire, peu importe le type



**FIGURE 5.6** (a) Résistivité de notre échantillon en fonction du carré du champ magnétique  $H^2$ , à différentes températures. Les courbes en pointillé sont des fits linéaires de l'état normal. (b) Résistivité en fonction de la température, à champ nul (points noirs), à  $H = 55$  T (carrés verts) et extrapolée à champ nul à l'aide d'un fit de la magnétorésistance quadratique (diamants rouges). La ligne verte est un fit linéaire des données à fort champ et la ligne noire en pointillé un fit linéaire des données à champ nul entre 80 et 130 K. (c) Résistivité en fonction du champ magnétique, à différentes températures. Les courbes en pointillé sont des fits linéaires de l'état normal. (d) Même chose que dans le panneau (b), avec les données extrapolées à  $H = 0$  à l'aide du fit linéaire de la MR (diamants bleus). Les lignes rouges et bleues sont des fits linéaires des données extrapolées. La barre d'erreur sur les valeurs extrapolées à l'aide des deux types de fit est estimée ici à la moitié de l'effet de la magnétorésistance, soit  $\pm (\rho(55\text{T}) - \rho(H \rightarrow 0)) / 2$ .

de correction utilisée (quadratique ou linéaire). De plus, la valeur de la pente, qui va nous intéresser par la suite, ne varie que légèrement, passant de  $A_1 = 0.52 \pm 0.05 \mu\Omega.\text{cm}/\text{K}$  à  $H$



= 55 T, à  $A_1 = 0.62 \pm 0.06 \mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{K}$  avec une correction en  $H^2 \rightarrow 0$ , à  $A_1 = 0.73 \pm 0.07 \mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{K}$  avec une correction en  $H \rightarrow 0$  (les barres d'erreur sur les pentes sont prises égales à  $\pm 10\%$ ).

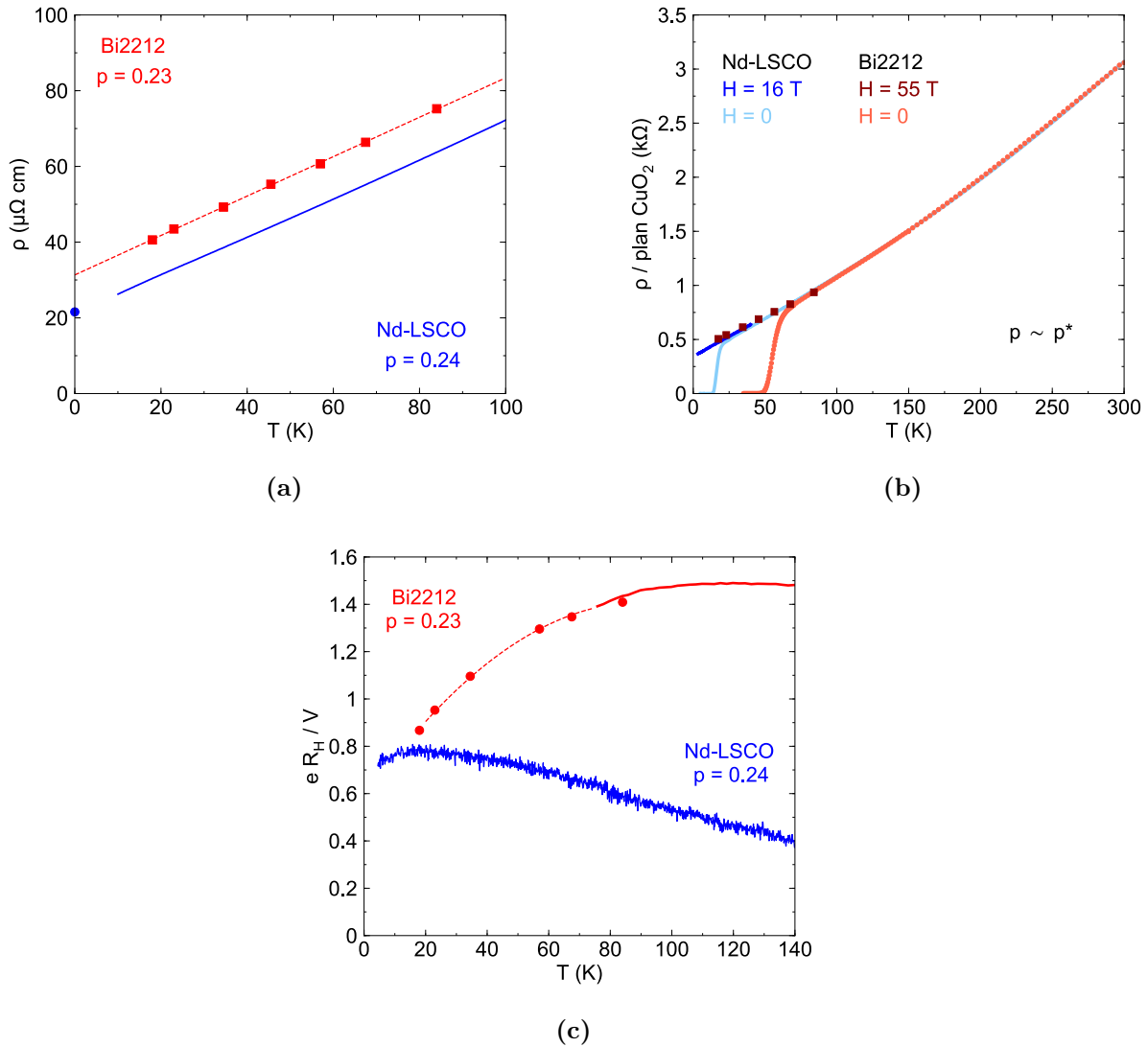
Par ailleurs, on trouve que les données extrapolées à champ nul via un fit quadratique de la magnétorésistance,  $\rho(H^2 \rightarrow 0)$ , sont, dans les barres d'erreur, la continuité du comportement linéaire de  $\rho(T)$  en champ nul, au-dessus de  $T_c$  et jusqu'à environ 120 K.

### 5.1.2 Comparaison de différents cuprates surdopés

Afin de mieux comprendre le phénomène de résistivité linéaire en  $T$  à basse  $T$ , il est important de comparer quantitativement avec les autres cuprates. Comparons tout d'abord notre échantillon avec le composé Nd-LSCO près de son propre point critique  $p^* = 0.23(1)$ . Pour cela, nous traçons dans la figure 5.7a la résistivité en fonction de  $T$  de notre échantillon Bi2212 à  $p = 0.23$  et d'un échantillon Nd-LSCO à  $p = 0.24$ .

A noter que le comportement  $\rho(T) \sim T$  observée à  $p \sim p^*$  s'étend réellement jusqu'à  $T = 0$ . En effet, si l'on mesure dans l'échantillon Nd-LSCO à  $p = 0.24$  la conductivité thermique à très basse température (jusqu'à  $T < 0.1$  K) et que l'on utilise la loi de Wiedemann-Franz pour convertir la valeur de  $\kappa_0 / T$  en valeur de  $\rho(T = 0)$ , on obtient le cercle bleu dans la figure 5.7a [4].

Dans cette figure, on remarque tout de suite que les pentes de  $\rho(T)$  dans ces deux matériaux près du point critique sont très semblables. Afin de comparer les différents cuprates, avec un ou deux plans  $\text{CuO}_2$  par maille unité et possédant des structures cristallines différentes, on s'intéresse à la valeur de la pente  $A_1^{\square}$  de la résistivité par plan  $\text{CuO}_2$ , en divisant la résistivité par la distance moyenne inter-plans, notée  $d$ . On obtient ainsi pour notre échantillon Bi2212  $A_1^{\square} \equiv A_1 / d = 8.0 \pm 0.9 \Omega/\text{K}$  (en utilisant la valeur de la pente pour les données avec correction quadratique de la magnétorésistance). Pour l'échantillon Nd-LSCO,



**FIGURE 5.7** (a) Résistivité en fonction de la température dans Bi2212 ( $p = 0.23$ ,  $H = 55$  T) et Nd-LSCO ( $p = 0.24$ ,  $H = 16$  T [3]) près de leurs points critiques  $p^*$  respectifs (0.22 et 0.23). Le cercle bleu correspond à la valeur estimée de  $\rho(T \rightarrow 0)$  à partir de  $\kappa_{xx}$  et de la loi de Wiedemann-Franz pour le composé Nd-LSCO [4]. (b) Résistivité normalisée par plan  $\text{CuO}_2$  en fonction de la température pour les deux mêmes échantillons, de 0 à 300 K. Les données claires sont à champ nul, les données foncées correspondent aux données en champ fort [201]. (c) Effet Hall normalisé (égal à  $1 / n_H$ ) en fonction de la température pour les deux mêmes échantillons. Les données de Nd-LSCO sont à  $H = 33$  T [201] et celles de Bi2212 à  $H = 9$  T (courbe rouge) et  $H = 55$  T (cercles rouges). La ligne en pointillé rouge est un guide pour l'œil.

on trouve  $A_1^\square = 7.4 \pm 0.8 \Omega/\text{K}$ , très proche de la valeur pour Bi2212.

Dans la figure 5.7b, on trace  $\rho(T)$  normalisée par plan  $\text{CuO}_2$  pour ces deux échantillons, de 0 à 300 K. La similitude est frappante ! Les comportements qualitativement et quantitativement très proches dans ces deux composés, près de leurs points critiques pseudogap respectifs, indiquent un mécanisme de diffusion commun lié à l'entrée dans la phase pseudogap.

Dans la figure 5.7c, on compare cette fois  $R_H(T)$  dans Bi2212 et Nd-LSCO (normalisée par le volume de l'atome de Cu dans la maille élémentaire). Nous n'observons alors pas la même similitude : cela peut être dû à des différences dans l'anisotropie de la diffusion inélastique et/ou simplement dans la surface de Fermi [37].

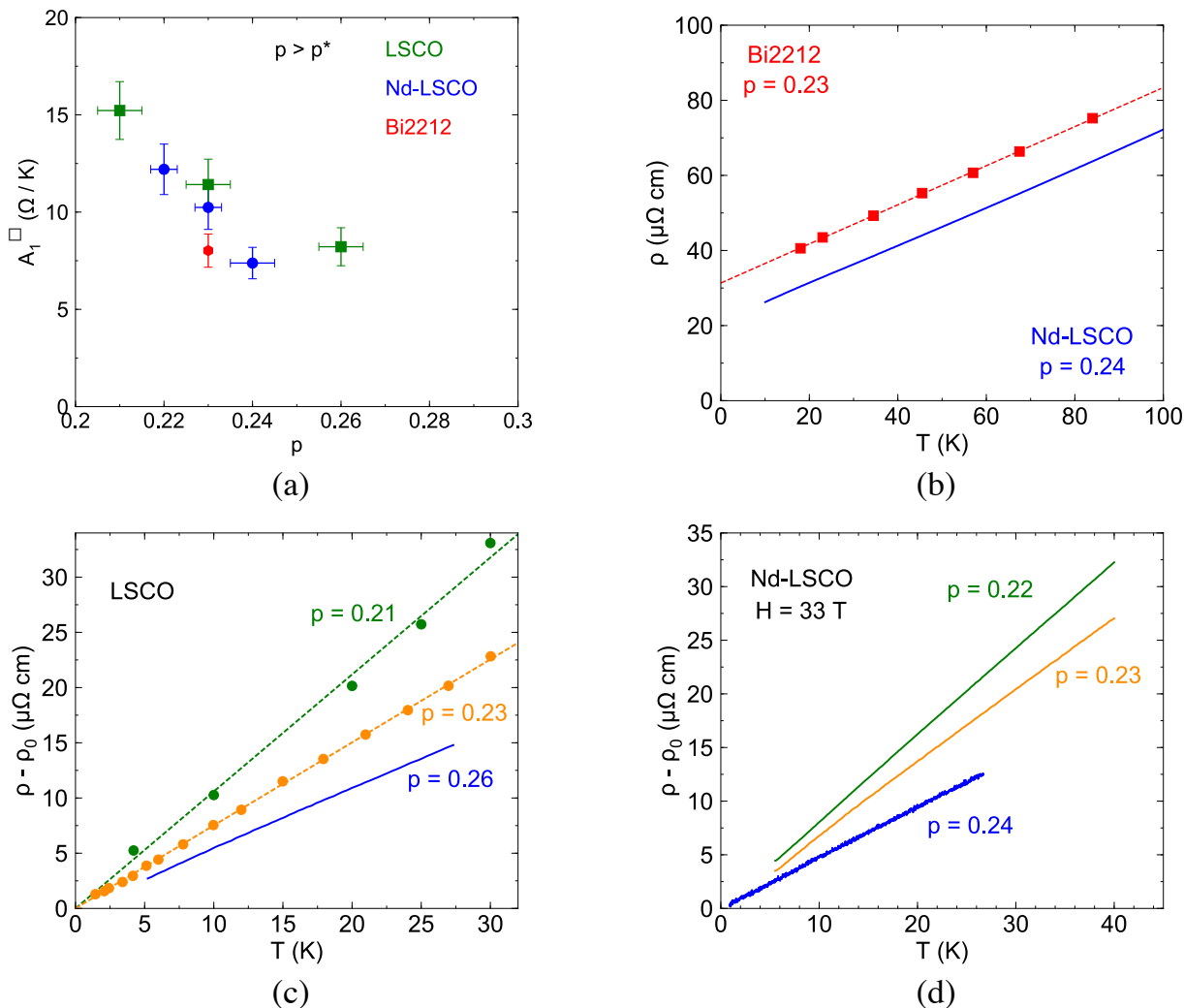
Ainsi,  $\rho(T)$  à  $T \rightarrow 0$  est parfaitement linéaire dans les deux cas, avec une valeur de  $A_1^\square$  surprenamment identique (dans les barres d'erreur), malgré les différences notables dans la résistance de Hall.

**L'observation de la résistivité linéaire en  $T$  quand  $T \rightarrow 0$  dans ces deux cuprates démontre que c'est un phénomène robuste, malgré les différences dans la forme, la topologie et la multiplicité de la surface de Fermi, ou la nature des processus de diffusion inélastique.**

### 5.1.3 Résistivité linéaire en température et dissipation Planckienne

Dans cette section, je me concentre uniquement sur le régime à basse  $T$  de la résistivité linéaire en  $T$  (observée près de  $p^*$ ). Le but est d'étudier la variation de l'amplitude de la pente  $A_1^\square$  entre les différents cuprates et les différents dopages, du côté surdopé à  $p \geq p^*$ . Dans le panneau (a) de la figure 5.8, nous traçons  $A_1^\square$  en fonction du dopage  $p$  pour différents cuprates dopés en trous. Nous pouvons voir grâce aux données sur LSCO [204]

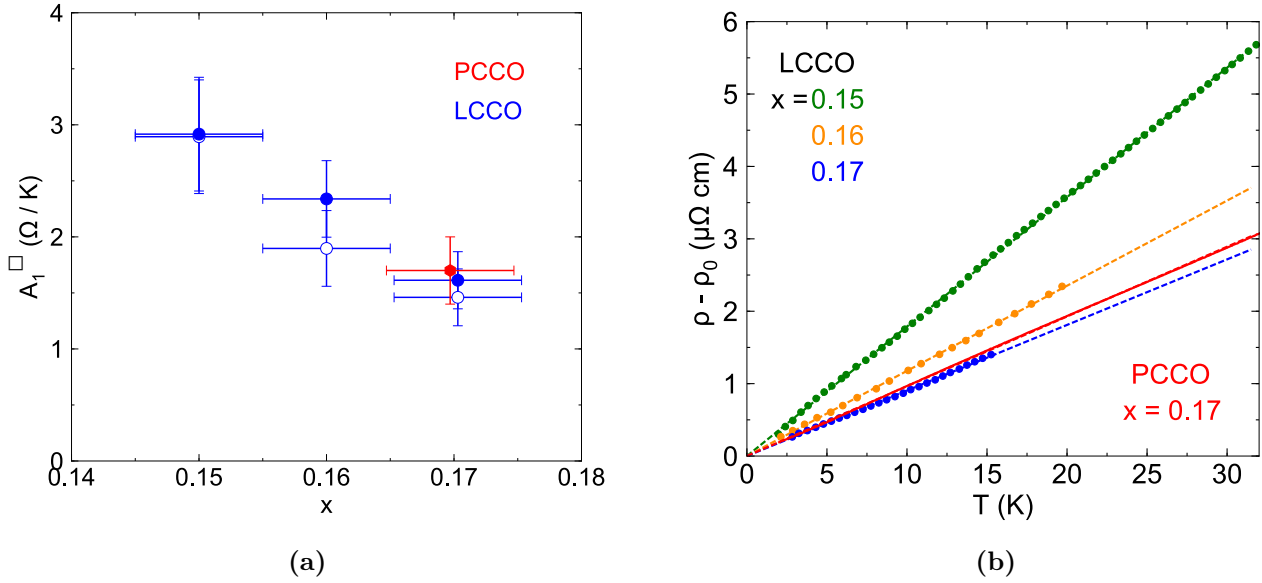
que  $A_1^\square$  augmente lorsque  $p$  diminue, de  $A_1^\square \sim 8 \text{ } \Omega/\text{K}$  à  $p = 0.26$  à  $A_1^\square \sim 15 \text{ } \Omega/\text{K}$  à  $p = 0.21$ . Dans Nd-LSCO, on observe une augmentation similaire avec l'utilisation de la pression pour supprimer l'apparition du pseudogap à  $p = 0.22$  et  $p = 0.23$  [280].



**FIGURE 5.8** (a)  $A_1^\square \equiv A_1 / d$  ( $d$  étant la distance moyenne entre les plans  $\text{CuO}_2$ ) pour différents cuprates dopés en trous (à  $p \geq p^*$ ), en fonction du dopage. Les données sur LSCO viennent des références [204,283] et sur Nd-LSCO des références [201,280]. Les panneaux (b), (c) et (d) présentent les données de résistivité d'où sont tirées ces valeurs de  $A_1^\square$ .

On fait de même pour les cuprates dopés aux électrons : dans la figure 5.9a, on trace  $A_1^\square$  en fonction de  $x$  pour différents composés. On observe là encore que  $A_1^\square$  augmente quand  $x$  diminue, de  $A_1^\square \sim 1.5 \text{ } \Omega/\text{K}$  à  $x = 0.17$  à  $A_1^\square \sim 3 \text{ } \Omega/\text{K}$  à  $x = 0.15$  dans  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ .

Il est intéressant de noter que ces valeurs sont cinq fois plus petites que dans les dopés en trous.



**FIGURE 5.9** (a)  $A_1^\square \equiv A_1 / d$  ( $d$  étant la distance moyenne entre les plans  $\text{CuO}_2$ ) pour différents cuprates dopés en électrons, en fonction du dopage. Les données sur  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  viennent de réf. [208] ou ont été fournies par Rick Green. Celles sur  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  viennent de réf. [284]. Les symboles pleins correspondent aux valeurs de pentes en champ nul, tandis que les symboles vides correspondent aux valeurs en champ ( $H = 4, 6.5$  et  $8$  T pour les dopages  $x = 0.17, 0.16$  et  $0.15$  respectivement). Le panneau (b) présente les données de résistivité d'où sont tirées ces valeurs de  $A_1^\square$ .

Afin d'analyser cette pente  $A_1^\square$ , on considère une observation empirique faite par Bruin *et al.* [41] à propos de la résistivité linéaire en  $T$  : dans plusieurs matériaux présentant cette propriété, il semblerait qu'il existe un taux de diffusion universel donné par la relation

$$\frac{\hbar}{\tau} = k_B T. \quad (5.1)$$

Une telle expression pour  $\tau$ , qui peut être réécrite comme  $\tau = \hbar / (k_B T)$ , correspond en fait à la limite dite Planckienne, c'est-à-dire au plus petit temps de vie des électrons avant qu'ils ne soient diffusés dans un matériau. Le taux de diffusion  $1 / \tau$ , déterminé alors uniquement par des constantes fondamentales, correspond donc à une diffusion maximale. L'observation faite par Bruin *et al.* suggère que le régime linéaire en  $T$  de la résistivité serait observé dès

que  $\tau$  atteint cette valeur limite, et ce indépendamment du mécanisme sous-jacent pour la diffusion inélastique [285].

L'existence de la limite Planckienne a été vérifié par Bruin *et al.* dans le cuprate Bi2212 substitué à l'yttrium, mais dans le régime haute température et à partir de données de conductivité optique [286] et avec une grande incertitude. Dans cette section, nous faisons le test dans les différents cuprates présentés dans les figures 5.8 et 5.10, à partir des données de résistivité linéaire en  $T$ . Notre façon de procéder consiste à estimer la pente  $A_1^\square$  qui donnerait un taux de diffusion tel que  $1 / \tau = k_B T / \hbar$ .

Ainsi, dans le cas simple d'une surface de Fermi isotrope, le lien entre  $\rho$  et  $\tau$  est donné par la formule de Drude, soit (pour la partie dépendante en température) :

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2} \frac{1}{\tau} \quad (5.2)$$

où  $n$  est la densité de porteurs et  $m^*$  leur masse effective. Quand la résistivité est linéaire en  $T$ , on a  $\rho(T) = \rho_0 + A_1 T$ , donc

$$A_1 = \frac{m^*}{ne^2} \frac{1}{\tau} \frac{1}{T} = \alpha \frac{m^*}{n} \frac{k_B}{e^2 \hbar} \quad (5.3)$$

en posant  $\hbar/\tau \equiv \alpha k_B T$ . En 2D, ceci peut se réécrire :

$$A_1^\square \equiv \frac{A_1}{d} = \alpha \frac{\hbar}{2e^2} \frac{1}{T_F}, \quad (5.4)$$

où

$$T_F = \frac{\pi \hbar^2}{k_B} \frac{nd}{m^*} \quad (5.5)$$

est la température de Fermi. Nous souhaitons savoir si  $\alpha$  est proche de 1 dans les cuprates surdopés ( $\alpha = 1$  correspondant à la limite Planckienne). Pour obtenir une valeur théorique de  $A_1^\square$  pour  $\alpha = 1$ , on doit donc estimer la valeur de  $T_F$ , soit les valeurs de  $n$  et  $m^*$ .

Commençons par étudier les cuprates dopés aux électrons. En effet, ces derniers pré-

sentent l'avantage d'avoir une seule surface de Fermi très bidimensionnelle et circulaire dans la région surdopée [161], on s'attend donc à ce que la formule de Drude s'y applique bien. Les oscillations quantiques dans  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  fournissent une mesure directe et précise à la fois de  $n$  et de  $m^*$  [287, 288]. En effet, la fréquence des oscillations en  $1/B$  (notée  $F$ ) est liée à l'aire de la surface de Fermi dans l'espace réciproque (notée  $A$ ) par la relation de Onsager  $F = (\hbar A) / (2\pi e)$ . Ensuite, la règle de Luttinger lie l'aire de la surface de Fermi à la densité de porteurs. On a ainsi

$$F = nd \frac{h}{2e}. \quad (5.6)$$

On obtient de cette façon la densité de porteurs  $n$ . Enfin, la dépendance en température de l'amplitude des oscillations donne la masse effective des quasiparticules  $m^*$  [194, 289, 290].

Par ailleurs, densité de porteurs  $n$  et dopage  $x$  étant reliés ( $n = (1-x) / (a^2 d)$  dans cette région du diagramme) on peut également obtenir une valeur plus précise du dopage des échantillons NCCO grâce à la fréquence des oscillations.

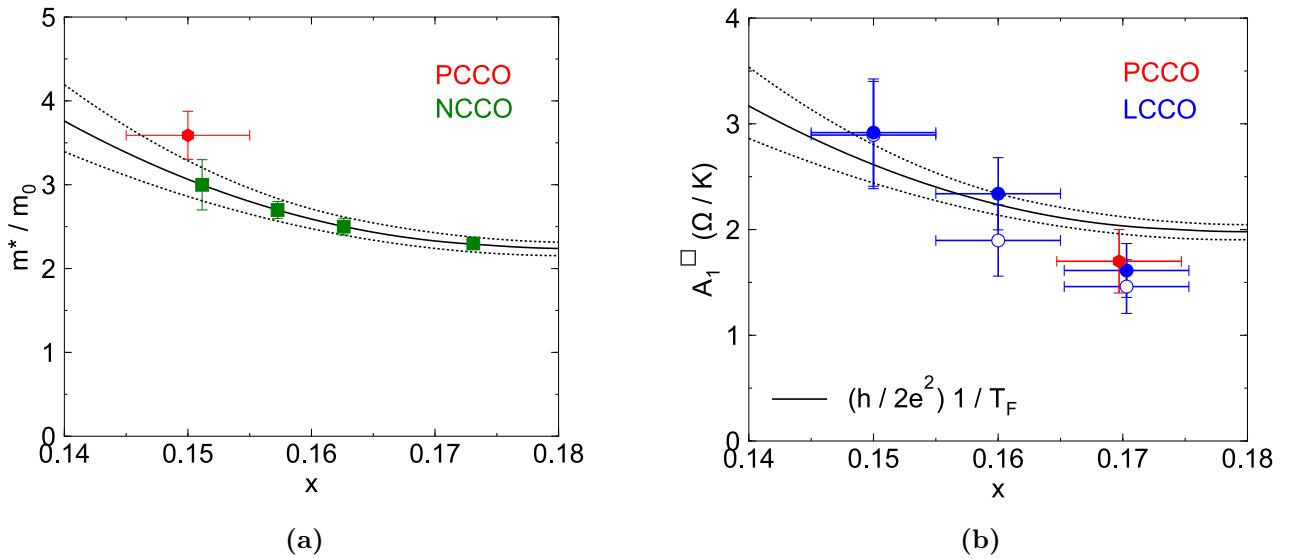
Une autre façon d'obtenir la masse effective, en l'absence d'oscillations quantiques, est d'utiliser les mesures de chaleur spécifique. En effet, en 2D, le coefficient de chaleur spécifique  $\gamma$  est directement relié à  $m^*$  pour une seule surface de Fermi :

$$\gamma = \frac{\pi N_A k_B^2}{3\hbar^2} a^2 m^*, \quad (5.7)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro. Ainsi, pour PCCO à  $x = 0.15$ , on obtient un coefficient  $\gamma = 5.5 \pm 0.3 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$  [291] soit une masse effective  $m^* = 3.6 \pm 0.3 m_0$ , où  $m_0$  est la masse élémentaire de l'électron.

Dans la figure 5.10a, on trace la masse effective en fonction de  $x$  pour NCCO. Les lignes noires sont des guides pour l'œil (en trait plein pour les valeurs de  $m^*$  et en pointillé pour les barres d'erreur). On observe que les valeurs pour NCCO sont décroissantes avec le dopage. Cette variation monotone est en accord avec la valeur de PCCO à  $x = 0.15$ , confirmant la validité de l'extraction de  $m^*$  via l'équation 5.7 pour PCCO. A partir des valeurs de  $m^*$  et

$n$ , on peut calculer la valeur attendue pour  $A_1^\square$  si  $\alpha = 1$ , grâce à l'équation 5.4. Dans la figure 5.10b, nous traçons cette valeur théorique de  $A_1^\square$  en fonction du dopage en ligne pleine noire (calculée à partir de la ligne noire de la figure 5.10a). Les lignes pointillées correspondent aux valeurs maximales et minimales des masses effectives (données par les barres d'erreurs) et converties en valeurs de  $A_1^\square$  pour  $\alpha = 1$ . En comparant valeurs estimées de  $A_1^\square$  et valeurs mesurées expérimentalement, on constate que le taux de diffusion dans les dopés aux électrons est bien donné par  $\hbar/\tau = \alpha k_B T$  avec  $\alpha = 1.0 \pm 0.3$ . La limite Planckienne est bien atteinte dans les barres d'erreurs expérimentales. Les tables 5.2 et 5.3 résument respectivement les valeurs utilisées pour l'estimation de  $A_1^\square$  et les valeurs expérimentales de résistivité.



**FIGURE 5.10** (a) Masse effective des porteurs (en unité de  $m_0$ ,  $m_0$  étant la masse de l'électron) en fonction du dopage pour différents cuprates dopés en électrons. Les données sur NCCO proviennent de la réf. [288] et celles sur PCCO de la réf. [291]. (b)  $A_1^\square$  en fonction du dopage, les données sur  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  viennent de la réf. [208] ou ont été fournies par Rick Green et celles sur  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  viennent de la réf. [284] (même figure que Fig.5.9a). La courbe noire correspond à la valeur estimée de  $A_1^\square$  à partir de la courbe noire du panneau (a) et de l'équation 5.4 pour  $\alpha = 1$  (idem pour les courbes en pointillé).

Etudions désormais les cuprates dopés en trous. Cette fois-ci, les estimations sont plus approximatives en raison des surfaces de Fermi non circulaires, mais plutôt en forme de diamant. Cependant, nous cherchons avant tout une dépendance qualitative en dopage



Matériau	$x$	$\gamma$ (mJ / K <sup>2</sup> mol)	$m^*/m_0$	$h / (2e^2 T_F)$ ( $\Omega / K$ )	Réf.
PCCO	$0.15 \pm 0.005$	$5.5 \pm 0.3$	$3.6 \pm 0.3$	$3.1 \pm 0.3$	[291]
NCCO	0.151	-	$3.0 \pm 0.3$	$2.6 \pm 0.3$	[287, 288]
NCCO	0.157	-	$2.7 \pm 0.1$	$2.35 \pm 0.1$	[287, 288]
NCCO	0.163	-	$2.5 \pm 0.1$	$2.2 \pm 0.1$	[287, 288]
NCCO	0.173	-	$2.3 \pm 0.05$	$2.05 \pm 0.05$	[287, 288]

**TABLE 5.2** Valeurs de dopage  $x$  et de masses effectives  $m^*$  utilisées pour estimer  $A_1^\square$  dans le cas  $\alpha = 1$  (limite Planckienne). Les masses effectives proviennent des oscillations quantiques pour NCCO et de la chaleur spécifique pour PCCO. L'avant-dernière colonne montre la prédiction de la pente  $A_1^\square$  pour la limite Planckienne.

Matériau	$x$	$A_1$ ( $\mu\Omega$ cm / K)	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$A_1^\square$ ( $\Omega / K$ )	$H$ ( $T$ )	Réf.
PCCO	$0.17 \pm 0.005$	$0.10 \pm 0.015$	$6.07 \pm 0.05$	$1.7 \pm 0.3$	0	[284]
PCCO	$0.17 \pm 0.005$	$0.10 \pm 0.015$	$6.07 \pm 0.05$	$1.7 \pm 0.3$	16	[284]
LCCO	$0.15 \pm 0.005$	$0.18 \pm 0.03$	$6.20 \pm 0.05$	$3.0 \pm 0.45$	0	[208]
LCCO	$0.15 \pm 0.005$	$0.18 \pm 0.03$	$6.20 \pm 0.05$	$3.0 \pm 0.45$	8	[208]
LCCO	$0.16 \pm 0.005$	$0.145 \pm 0.02$	$6.20 \pm 0.05$	$2.4 \pm 0.35$	0	[208]
LCCO	$0.16 \pm 0.005$	$0.20 \pm 0.02$	$6.20 \pm 0.05$	$1.9 \pm 0.3$	6.5	[208]
LCCO	$0.17 \pm 0.005$	$0.10 \pm 0.015$	$6.20 \pm 0.05$	$1.7 \pm 0.3$	0	[208]
LCCO	$0.17 \pm 0.005$	$0.09 \pm 0.015$	$6.20 \pm 0.05$	$1.5 \pm 0.2$	4	*

**TABLE 5.3** Valeurs de dopage  $x$ , de pentes  $A_1$  mesurées expérimentalement et de la distance inter-plans  $d$ , fournissant la valeur de  $A_1^\square$ . \* Données fournies par Rick Greene.

(augmentation de  $A_1^\square$  quand le dopage diminue) ainsi qu'une grosse différence quantitative en comparaison avec les dopés aux électrons (facteur cinq dans  $A_1^\square$  environ).

Nous utilisons les données de chaleur spécifique pour estimer les masses effectives à

l'aide de la relation 5.7<sup>1</sup>. Dans le composé  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  à  $p \sim 0.3$ , les oscillations quantiques confirment la masse effective obtenue par les mesures de chaleur spécifique [292, 293]. Pour les cuprates dopés en trous ( $p > p^*$ ), on obtient la densité de porteurs par l'équation  $n (a^2 d) = 1 - p$  (convient pour une surface de Fermi de type électron).

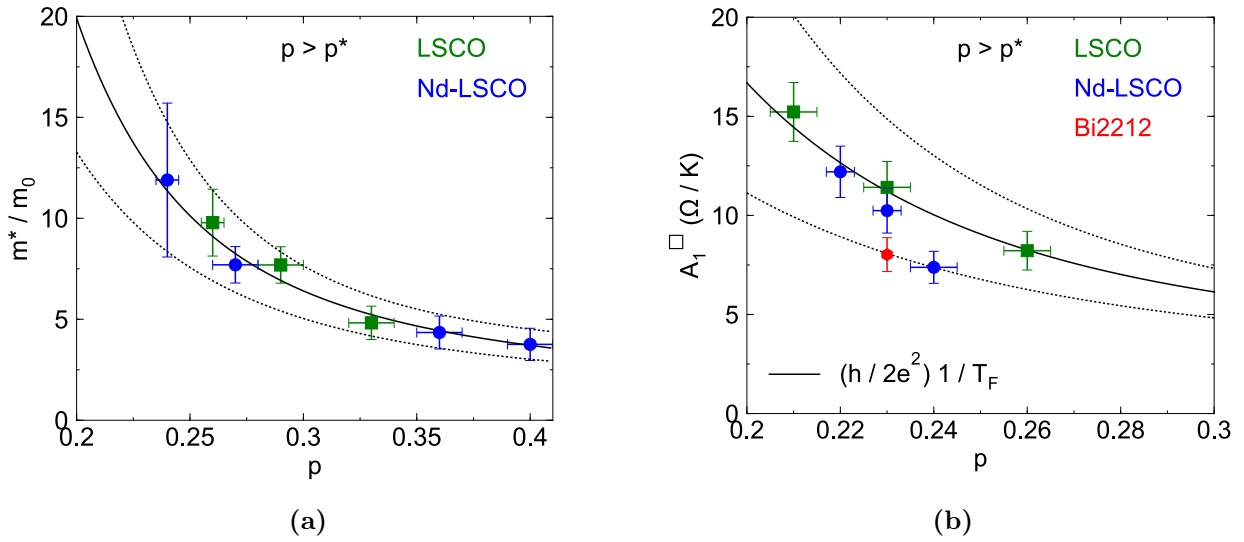
Pour notre échantillon Bi2212 à  $p = 0.23$ , les mesures de chaleur spécifique donnent  $\gamma = 12 \pm 2$  mJ/K<sup>2</sup>.mol-Cu à un dopage très proche ( $p = 0.22$ ), ce qui donne  $m^* = 8.4 \pm 1.6 m_0$ . L'estimation de  $A_1^\square$  en supposant la limite Planckienne donne enfin  $A_1^\square = 7.4 \pm 1.4$   $\Omega/K$ , alors que la valeur mesurée est  $A_1^\square = 8.0 \pm 0.9$   $\Omega/K$ . On obtient donc  $\alpha = 1.1 \pm 0.3$ .

Dans la figure 5.11a, on trace les différentes masses effectives obtenues. On fait le même calcul que précédemment pour estimer les valeurs attendues pour  $A_1^\square$  dans le cas  $\alpha = 1$  et on trace ces estimations dans la figure 5.11b avec les valeurs expérimentales. On retrouve la même dépendance en dopage de la masse effective que dans les dopés aux électrons. On observe également que les valeurs de  $m^*$  sont bien plus élevées que pour les dopés aux électrons. De plus, on observe que, pour les cuprates dopés en trous, les valeurs de  $A_1^\square$  estimées avec  $m^*$  et  $n$  sont là encore en accord avec la limite Planckienne. Les tables 5.4 et 5.5 résument respectivement les valeurs utilisées pour l'estimation de  $A_1^\square$  et les valeurs expérimentales de résistivité.

**En résumé, nos estimations révèlent que le taux de diffusion responsable de la résistivité linéaire en  $T$  à basse  $T$  dans PCCO, LCCO, Bi2212, LSCO et Nd-LSCO tend vers une valeur universelle correspondant au taux de diffusion Planckien  $1/\tau = (k_B T) / \hbar$ . Avec  $\alpha = 1$  dans l'équation 5.4, on obtient  $A_1^\square \sim 1 / T_F$ , soit  $A_1^\square \sim m^*$ . Ceci permet d'expliquer plusieurs observations expérimentales : la différence quantitative de  $A_1^\square$  entre les cuprates dopés en trous et les dopés aux électrons et l'augmentation de  $A_1^\square$  quand le dopage diminue.**

---

1. Pour estimer les valeurs de  $m^*$  dans Nd-LSCO, nous faisons face au problème de la divergence de  $\gamma$  au point critique  $p^*$ . En effet, à  $p = 0.24$ , la chaleur spécifique électronique  $C_{el}$  varie alors comme  $C_{el} / T \sim \log(1/T)$ . Nous prenons donc pour ce dopage particulier la valeur moyenne entre la valeur à 10K ( $C_{el}/T = 12$  mJ/K<sup>2</sup>) et celle à 0.5 K ( $C_{el}/T = 22$  mJ/K<sup>2</sup>) [145]. On obtient ainsi  $m^* = 12 \pm 4 m_0$ .



**FIGURE 5.11** (a) Masse effective des porteurs (en unité de  $m_0$ ,  $m_0$  étant la masse de l'électron) en fonction du dopage pour différents cuprates dopés en trous. Les données sur Nd-LSCO proviennent de la réf. [145] et celles sur LSCO des réfs. [27, 294]. (b)  $A_1^{\square}$  en fonction du dopage, les données sur LSCO viennent des réfs. [204, 283] et celles sur Nd-LSCO des réfs. [201, 280]. La courbe noire correspond à la valeur estimée de  $A_1^{\square}$  à partir de la courbe noire du panneau (a) et de l'équation 5.4 pour  $\alpha = 1$  (idem pour les courbes en pointillé).

De plus, la limite Planckienne pourrait expliquer la gamme anormale en dopage sur laquelle la résistivité linéaire en  $T$  est observée dans LSCO [204]. Le schéma de la figure 5.12 explique le scénario proposé : 1) lorsque  $p$  diminue en-dessous de  $p \sim 0.33$  dans ce composé, le taux de diffusion  $\Gamma$  augmente progressivement, jusqu'à ce qu'il atteigne la limite Planckienne à  $p \sim 0.26$ , là où la résistivité linéaire en  $T$  est observée ; 2) comme  $\Gamma$  ne peut dépasser cette limite physique, le système reste alors dans la limite Planckienne jusqu'à  $p^* = 0.18(1)$ , et donc  $\rho(T) \sim T$  sur toute la gamme entre  $p \sim 0.26$  ( $> p^*$ ) et  $p = 0.18 = p^*$  ; 3) dans le même temps où  $\tau = 1 / \Gamma$  est constant, la masse effective, quant à elle, continue d'augmenter quand  $p$  diminue de 0.26 à 0.18 [145], ce qui explique l'augmentation de  $A_1^{\square}$  dans ce régime de résistivité linéaire en  $T$  (car  $A_1^{\square} \sim m^* (1/\tau) \sim m^*$ ).

Ainsi, si  $p^*$  est repoussé à des dopages plus faibles que le dopage où la limite Planckienne est atteinte, la gamme de dopages sur laquelle la résistivité est linéaire en  $T$  peut

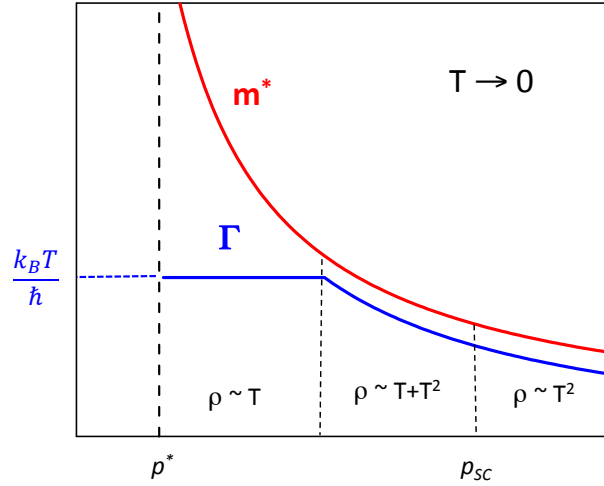
Matériau	$p$	$\gamma$ (mJ / K <sup>2</sup> mol)	$m^*/m_0$	$h / (2e^2 T_F)$ ( $\Omega / K$ )	Réf.
Bi2212	0.22	$12 \pm 2$	$8.4 \pm 1.6$	$7.4 \pm 1.4$	[295]
LSCO	$0.26 \pm 0.005$	$14 \pm 2$	$9.8 \pm 1.7$	$8.9 \pm 1.8$	[294]
LSCO	$0.29 \pm 0.01$	$11 \pm 1$	$7.7 \pm 0.9$	$7.3 \pm 1.2$	[294]
LSCO	$0.33 \pm 0.01$	$6.9 \pm 1$	$4.8 \pm 0.8$	$4.9 \pm 1.0$	[27]
Nd-LSCO	$0.24 \pm 0.005$	$17 \pm 5$	$12 \pm 4$	$10.6 \pm 3.7$	[145]
Nd-LSCO	$0.27 \pm 0.01$	$11 \pm 1$	$7.7 \pm 0.9$	$7.1 \pm 1.1$	[145]
Nd-LSCO	$0.36 \pm 0.01$	$6.2 \pm 1$	$4.3 \pm 0.8$	$4.6 \pm 1.0$	[145]
Nd-LSCO	$0.40 \pm 0.01$	$5.4 \pm 1$	$3.8 \pm 0.8$	$4.2 \pm 1.1$	[145]

**TABLE 5.4** Valeurs de dopage  $p$  et de masses effectives  $m^*$  utilisées pour estimer  $A_1^\square$  dans le cas  $\alpha = 1$  (limite Planckienne). Les masses effectives proviennent de la chaleur spécifique (équation 5.7). L'avant-dernière colonne montre la prédiction de la pente  $A_1^\square$  pour la limite Planckienne.

Matériau	$p$	$A_1$ ( $\mu\Omega \text{ cm} / K$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$A_1^\square$ ( $\Omega / K$ )	$H$ ( $T$ )	Réf.
Bi2212	0.23	$0.62 \pm 0.06$	$7.73 \pm 0.05$	$8.0 \pm 0.9$	$\rightarrow 0$	-
LSCO	$0.21 \pm 0.005$	$1.0 \pm 0.09$	$6.57 \pm 0.05$	$15.2 \pm 1.5$	$\rightarrow 0$	[204]
LSCO	$0.23 \pm 0.005$	$0.75 \pm 0.08$	$6.57 \pm 0.05$	$11.4 \pm 1.3$	$\rightarrow 0$	[204]
LSCO	$0.26 \pm 0.005$	$0.54 \pm 0.06$	$6.57 \pm 0.05$	$8.2 \pm 1.0$	18	[283]
Nd-LSCO	$0.22 \pm 0.003$	$0.81 \pm 0.08$	$6.64 \pm 0.05$	$12.2 \pm 1.3$	33	[280]
Nd-LSCO	$0.23 \pm 0.003$	$0.68 \pm 0.07$	$6.64 \pm 0.05$	$10.2 \pm 1.1$	33	[280]
Nd-LSCO	$0.24 \pm 0.005$	$0.49 \pm 0.05$	$6.64 \pm 0.05$	$7.4 \pm 0.8$	16	[3, 201]

**TABLE 5.5** Valeurs de dopage  $p$ , de pentes  $A_1$  mesurées expérimentalement et de la distance inter-plans  $d$ , fournissant la valeur de  $A_1^\square$  (les données sur Bi2212  $p = 0.23$  sont celles de cette thèse). La notation  $\rightarrow 0$  correspond à la pente des valeurs de résistivité extrapolées à champ nul à partir de données sous champ.

être étendue. C'est ce qui se produit dans le composé Nd-LSCO lorsque l'on applique de la pression pour supprimer le pseudogap : la limite Planckienne est atteinte pour  $p = 0.24$ ,



**FIGURE 5.12** Représentation schématique de la masse effective  $m^*$  et du taux de diffusion  $\Gamma$  en fonction du dopage, dans la limite  $T \rightarrow 0$ , dans le cas d'une limite Planckienne atteinte pour  $p > p^*$ . La ligne bleue en pointillé correspond à la limite Planckienne.

cependant, on peut observer une résistivité linéaire en  $T$  quand  $T \rightarrow 0$  aux dopages  $p = 0.23$  et  $p = 0.22$  en appliquant  $P = 2$  GPa [280]. En effet, la pression hydrostatique permet de faire bouger la valeur de  $p^*$  vers des valeurs plus faibles que  $p = 0.24$  et donc ainsi d'étendre la gamme en dopage où  $\rho(T) \sim T$ .

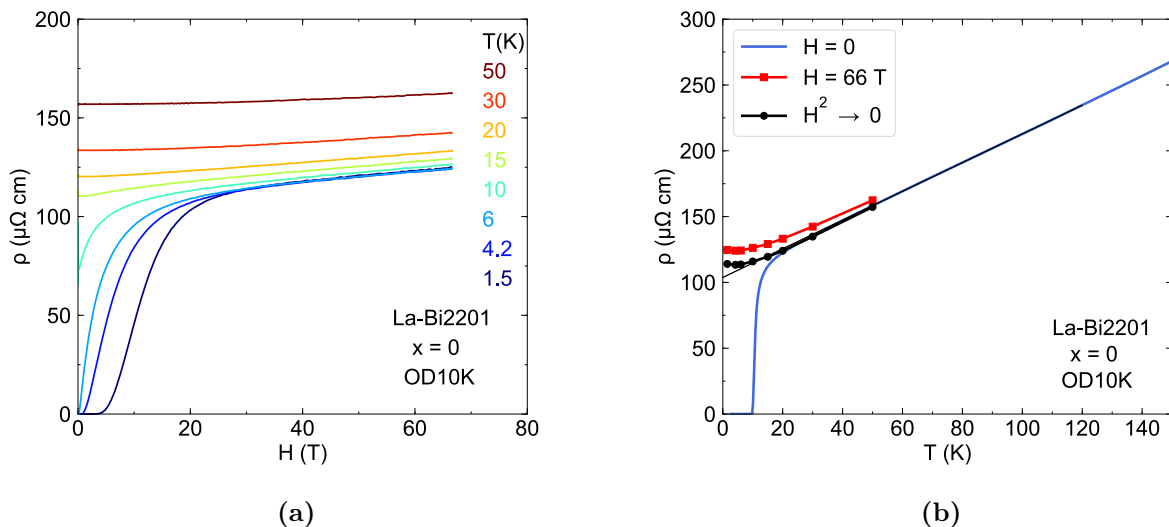
#### 5.1.4 Test dans le cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$

Afin de nous convaincre de la validité de la limite Planckienne dans les cuprates surdopés, nous pouvons tester le calcul dans le composé Bi2201. En effet, dans ce cuprate particulier, le point critique pseudogap, qui contrôle la résistivité linéarité en  $T$ , se trouve à un dopage bien plus élevé que dans tous les autres cuprates, soit  $p^* \sim 0.4$  (voir chapitre 4 section 4.4.1).

Les données de transport à champ nul de Martin *et al.* [36] sur ce composé à  $T_c = 6.5$  K révélèrent déjà un comportement très linéaire sur une large gamme en température. Au

cours de cette thèse, nous avons également mesuré le composé Bi2201 (résistivité, effet Hall, conductivité thermique, effet Hall thermique, effet Seebeck) près du point critique pseudogap, dans l'état normal à basse température à l'aide de champs magnétiques intenses.

La figure 5.13 présente les données de résistivité en champ magnétique intense (LNCMI-Toulouse) de notre cristal surdopé de  $T_c \approx 10$  K (noté OD10K), de dopage légèrement inférieur à  $p^*$  (OD8K). La magnétorésistance est très faible dans cet échantillon, mais on peut tenter de la corriger avec un fit quadratique en champ comme pour Bi2212. On observe dans la dépendance en  $T$  de la résistivité (Fig.5.13b) une légère remontée de  $\rho$  aux basses températures probablement due à la présence du pseudogap, même si cet échantillon est très proche du point critique. La pente du régime linéaire est en accord avec les données de la réf. [36] (dans Martin *et al.*, pour un échantillon  $T_c = 8.5$  K, la pente est égale à  $A_1 = 1.06 \mu\Omega\text{.cm/K}$ , contre  $A_1 = 1.16 \mu\Omega\text{.cm/K}$  dans notre échantillon) et donne  $A_1^\square = 9.5 \pm 0.1 \Omega/\text{K}$ .



**FIGURE 5.13** (a) Résistivité de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  surdopé de  $T_c \approx 10$  K en fonction du champ magnétique, pour différentes températures. Le champ  $H$  est appliqué suivant l'axe  $\vec{c}$ . (b) Résistivité du même échantillon en fonction de la température, à  $H = 66$  T (carrés rouges) et  $H = 0$  (courbe bleue). Les cercles noirs correspondent aux valeurs extrapolées à champ nul à l'aide d'un fit quadratique en champ des courbes  $\rho(H)$  du panneau (a) au-dessus de 35 T. La ligne noire correspond à un fit linéaire des données à champ nul (courbe bleue) entre  $T = 40$  et 120 K.

On estime  $m^*$  grâce aux données de chaleur spécifique sur un composé surdopé de  $T_c = 19\text{K}$  [296]. Celles-ci prédisent à  $H = H_{c2}$  une valeur  $\gamma = 10 \pm 2 \text{ mJ/K}^2$ , soit  $m^* = 7 \pm 1.5 m_0$ . Avec  $p \approx 0.4$ , on obtient alors  $A_1^\square = 8 \pm 2 \text{ } \Omega/\text{K}$ , vérifiant encore une fois la valeur expérimentale.

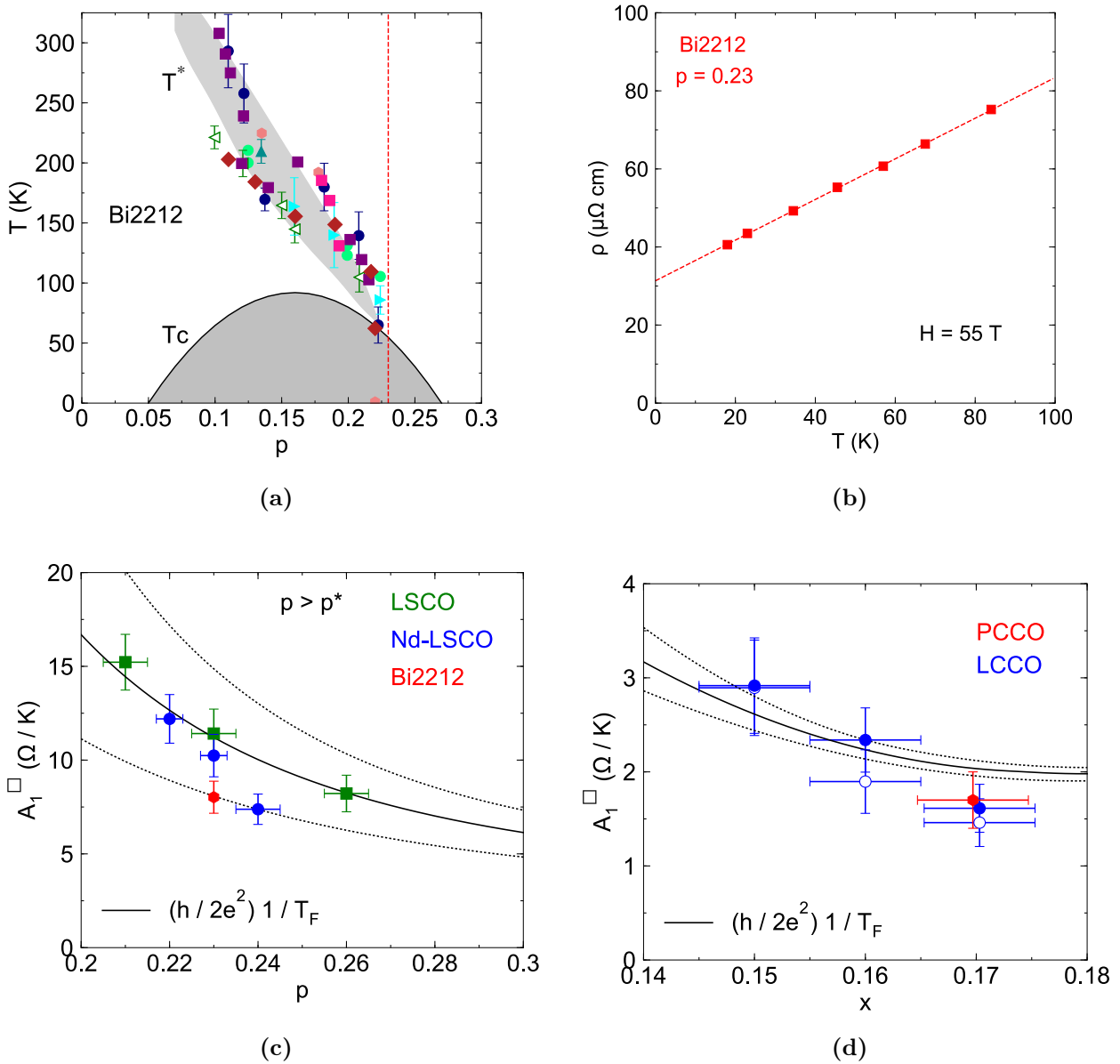
Ainsi, malgré la valeur deux fois plus élevée de  $p^*$  et un volume de la surface de Fermi très différent en comparaison à Bi2212, Nd-LSCO et LSCO, la limite Planckienne est également vérifiée dans Bi2201 dans les barres d'erreur.

### 5.1.5 Conclusion du projet

En conclusion, nous avons mesuré la résistivité et l'effet Hall d'un échantillon du composé Bi2212, au dopage  $p = 0.23$ , près de son point critique pseudogap  $p^* = 0.22$ . Les mesures en champ magnétique intense jusqu'à 58 T ont révélé une résistivité dans l'état normal, quand  $T \rightarrow 0$ , linéaire en  $T$  jusqu'à la plus basse température accessible dans ces conditions. Cette résistivité linéaire dans un composé à deux plans  $\text{CuO}_2$  par maille unité et à haute  $T_{c,max}$  souligne le caractère universel de la résistivité linéaire en  $T$  au point critique pseudogap.

De plus, la grande similitude, qualitative et quantitative, de la résistivité par plan  $\text{CuO}_2$  entre cet échantillon et le composé Nd-LSCO près de son propre point critique, en dépit de leurs effets Hall très différents, démontre que ce phénomène est robuste et indépendant de la diffusion inélastique ou de la géométrie de la surface de Fermi.

Enfin, à partir des valeurs de masse effective et de densité des porteurs de charge, nous avons pu estimer, via la formule de Drude, la pente  $A_1^\square$  de la résistivité linéaire que nous devrions obtenir dans le cas d'un taux de diffusion Planckien  $1 / \tau = (k_B T) / \hbar$ . Il s'est avéré que les valeurs estimées correspondaient, dans les barres d'erreur, aux valeurs obtenues expérimentalement, dans notre échantillon Bi2212 mais aussi dans d'autres cuprates, dopés



**FIGURE 5.14** Diagramme de phases du composé Bi2212 (adapté de [259]). La ligne rouge en pointillé verticale représente le dopage dont la résistivité est représentée en fonction de la température dans le panneau (b) à  $H = 55$  T. Les panneaux (c) et (d) représentent les valeurs expérimentales (cercles, carrés et hexagones de couleur) de la pente  $A_1^\square$  en fonction du dopage, respectivement dans les cuprates dopés en trous et les cuprates dopés en électrons. La courbe noire correspond aux valeurs estimées de  $A_1^\square$  à partir des valeurs de masses effectives et de densité de porteurs dans ces matériaux pour un taux de diffusion  $1/\tau = k_B T/\hbar$ , via la formule 5.4.

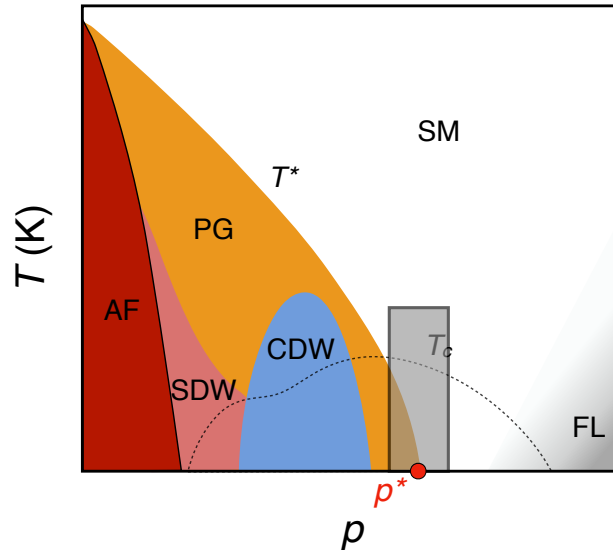


en trous ou en électrons, pour lesquels nous nous sommes servis des données de la littérature. Ainsi, ce taux de diffusion maximal est bien vérifié dans différents cuprates surdopés présentant une résistivité linéaire en  $T$  à basse  $T$ .

Nos résultats supportent donc l'idée que la résistivité linéaire en  $T$  est obtenue lorsque le taux de diffusion atteint la limite Planckienne, et ce indépendamment du processus de diffusion mis en jeu. Le fait que ce taux de diffusion particulier soit vérifié dans les cuprates a des conséquences importantes, car il gouverne également le mécanisme de diffusion d'autres métaux présentant une résistivité linéaire en  $T$  (comme  $\text{UPt}_3$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  ou  $\text{BaFe}_2(\text{P}_{0.3}\text{As}_{0.7})_2$  par exemple [41]). Ainsi, pour que tous ces métaux dramatiquement différents aient quantitativement le même taux de diffusion dans leur régime  $\rho(T) \sim T$ , il doit y avoir un principe fondamental et universel en jeu. Les travaux de cette section ont fait l'objet d'un article accepté dans le journal *Nature Physics* : A. Legros, S. Benhabib, W. Tabis, F. Laliberté, M. Dion, M. Lizaire, B. Vignolle, D. Vignolles, H. Raffy, Z. Z. Li, P. Auban-Senzier, N. Doiron-Leyraud, P. Fournier, D. Colson, L. Taillefer, and C. Proust, "Universal T-linear resistivity and Planckian limit in overdoped cuprates".

## 5.2 Transition au point critique $p^*$ et transformation de la surface de Fermi : la surface de Fermi sondée par ADMR

---



**FIGURE 5.15** Diagramme de phases des cuprates dopés en trous représentant la région du diagramme étudiée dans cette section. La ligne  $T^*$  représente la phase pseudogap qui nous intéresse.

Après avoir étudié le comportement des cuprates en résistivité à  $p \geq p^*$ , nous nous intéressons dans cette section au passage à travers  $p^*$  et à la transformation que subit la surface de Fermi à l'entrée dans la phase pseudogap. Pour cela, nous mesurons la magnétorésistance en angle (notée ADMR pour *Angle Dependent MagnetoResistance*) dans un cuprate dopé en trous, à différents dopages autour du point critique  $p^*$ . La technique d'ADMR, décrite au chapitre 2 (section 2.3), permet de sonder la géométrie de la surface de Fermi sans avoir recours aux oscillations quantiques. Pour observer une magnétorésistance en angle, et ce avec le plus de détails possibles, il est tout de même important d'avoir une température la plus faible possible et un champ magnétique le plus grand possible (afin d'augmenter le critère  $\omega_c \tau$ ).

Nous avons mesuré différents dopages du composé  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $p = 0.20, 0.21, 0.22, 0.23$  et  $0.24$ ), autour de  $p^* = 0.23(1)$ , en appliquant le courant électrique selon l'axe  $\vec{c}$  des échantillons. Pour mesurer l'ADMR dans ce composé, nous avons travaillé en collaboration avec deux spécialistes de cette mesure : Brad Ramshaw (Cornell University, Ithaca, USA) et Paul Goddard (University of Warwick, Coventry, UK). Les mesures préliminaires ont été effectuées à l'Université de Sherbrooke, dans un PPMS avec une bobine 16 T. La suite des mesures nécessitant des champs intenses, mais statiques, je suis allée faire deux séries de mesures au laboratoire NHMFL à Tallahassee (Floride, USA). Gaël Grissonnanche (post-doctorant du groupe Taillefer) et Yawen Fang (étudiante en thèse de Brad Ramshaw) ont participé à la seconde série de mesures.

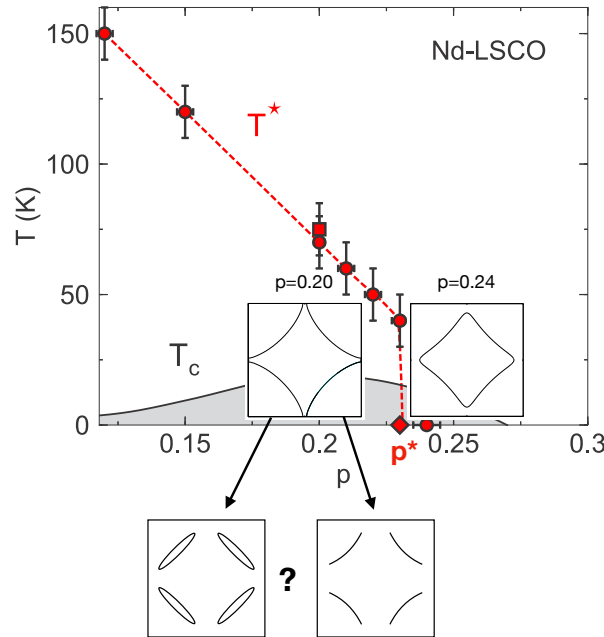
Composé	Dopage	$T_c$ (K)	$x$	$p$	$p^*$	Courant	Coeff. de transport
$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	OD	20	0.20	0.20	0.23(1)	axe $\vec{c}$	$\rho$
$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	OD	17.5	0.21	0.21	0.23(1)	axe $\vec{c}$	$\rho$
$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	OD	17	0.22	0.22	0.23(1)	axe $\vec{c}$	$\rho$
$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	OD	17	0.23	0.23	0.23(1)	axe $\vec{c}$	$\rho$
$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	OD	12	0.25	0.24	0.23(1)	axe $\vec{c}$	$\rho$

**TABLE 5.6** Liste des échantillons mesurés dans cette section (la caractérisation de certains de ces échantillons peut être trouvée dans réf. [297]). Les cristaux proviennent de J.-S. Zhou (Texas Materials Institute, University of Texas, Austin, Etats-Unis).

### 5.2.1 Surface de Fermi dans la phase pseudogap et intérêt du composé $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Nous nous intéressons dans cette étude à la géométrie de la surface de Fermi dans la phase pseudogap. Nous savons déjà que la surface de Fermi passe brutalement d'une grande surface de type trou contenant  $n = 1 + p$  porteurs de charge à  $p > p^*$ , à une petite surface, également de type trou, dans la phase pseudogap ( $p < p^*$ ), contenant  $n = p$  porteurs [2]. Mais que se passe-t-il exactement au passage du point critique  $p^*$ ? Comprendre le mécanisme de

cette transformation de la surface de Fermi pourrait permettre l'identification de la nature du pseudogap. L'une des questions majeures est : est-ce que la surface de Fermi dans le pseudogap (et en-dehors de la phase CDW), contient des poches de trous reconstruites ou est-ce que les arcs de Fermi observés en ARPES sont également observés en transport (Fig.5.16) ?



**FIGURE 5.16** Diagramme de phases du composé Nd-LSCO (figure de [3]). Les valeurs de  $T^*$  sont déterminées par des mesures de résistivité [3, 278] et d'ARPES [68]. Nous souhaitons, à travers cette étude ADMR, établir la géométrie de la surface de Fermi dans la phase pseudogap : observons-nous des poches de trous ou des arcs de Fermi juste en-dessous de  $p^*$  ?

Nous nous concentrons donc sur la région du diagramme de phase près du point critique  $p^*$ , à très basse température. L'avantage de cette région du diagramme est double. Tout d'abord, cela permet d'étudier la transition en dopage vers le pseudogap à  $T \rightarrow 0$ , plutôt qu'en fonction de la température. Ensuite, en l'absence de supraconductivité, nous sommes en mesure d'étudier la phase pseudogap sans aucune compétition avec une phase parasite.

Il existe malheureusement plusieurs difficultés nous freinant dans l'étude de la transformation de la surface de Fermi à  $p^*$ . Les mesures d'ADMR effectuées précédemment dans les cuprates dopés en trous étaient menées sur les composés Tl2201 [65] et YBCO [191].

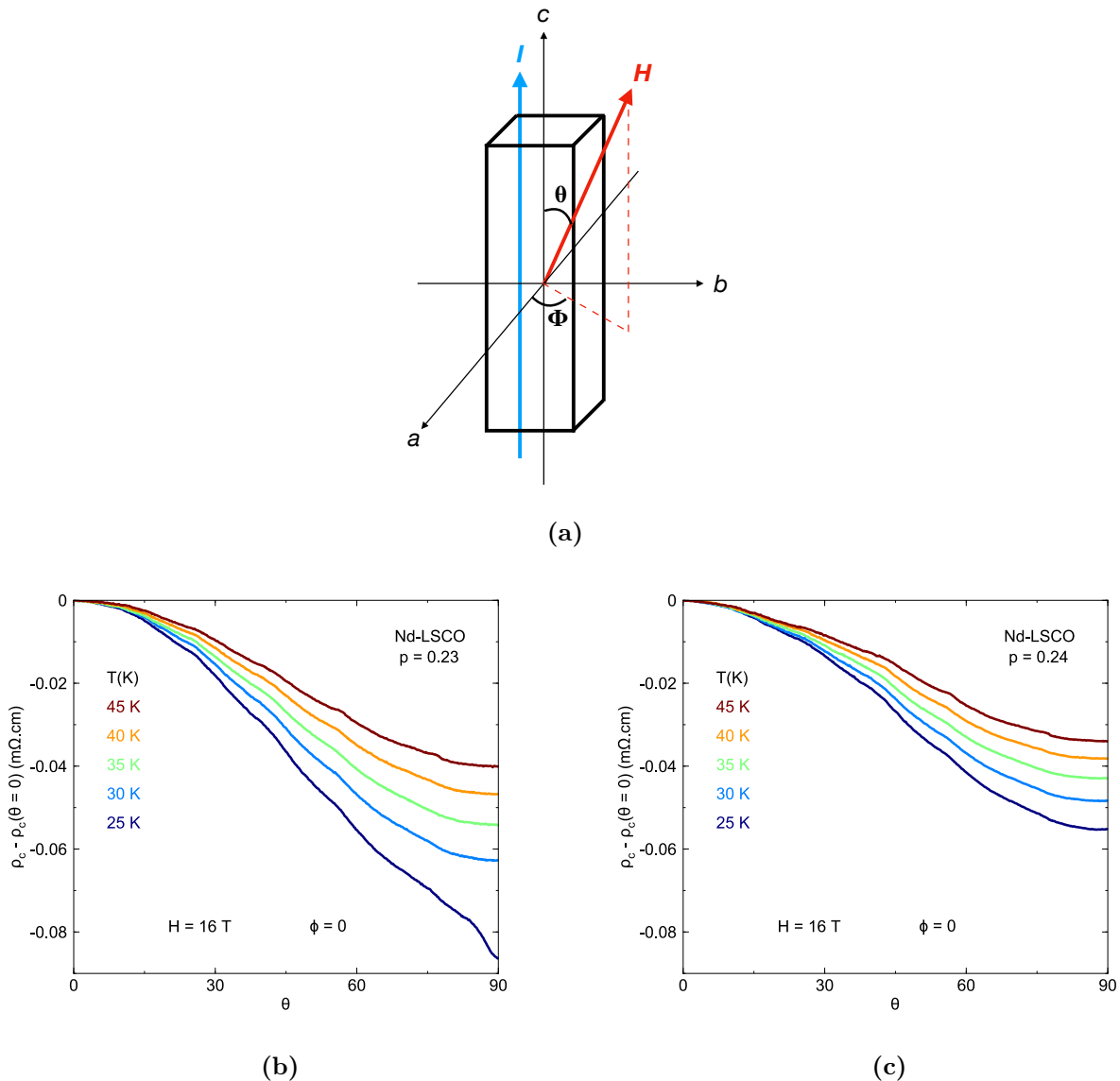
Or, il n'existe qu'une gamme très limitée de dopages pour Tl2201, uniquement du côté très surdopé. Concernant le composé YBCO, si le champ  $H_{c2}$  est accessible aux dopages où est présent l'ordre de charge, il atteint malheureusement très vite des sommets aux dopages plus élevés : supérieur à 150 T au dopage optimal ! Ainsi, si l'on veut mesurer l'état normal près de  $p^*$ , juste au-dessus et juste en-dessous, il faut se tourner vers des composés à plus faible champ critique et présentant la gamme de dopages adéquate.

Cependant, un malheur n'arrivant jamais seul, l'utilisation de composés à plus faible champ critique implique l'utilisation de composés plus désordonnés. La principale technique d'étude en transport de la surface de Fermi que sont les oscillations quantiques devient alors caduque. Fort heureusement, les mesures d'ADMR permettent, même dans cette situation, d'obtenir des informations sur la géométrie de la surface de Fermi (voir chapitre 2 section 2.3). Cette mesure de  $\rho_c$ , dans les matériaux quasi-2D que sont les cuprates, est particulièrement sensible à l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du cristal et à la structure détaillée de la surface de Fermi, même en présence de désordre (fonctionne pour  $\omega_c\tau < 1$ ).

Nous souhaitons donc effectuer les mêmes mesures ADMR que sur Tl2201 et YBCO, sur un seul et même composé, au travers de  $p^*$ . Ainsi, nous choisissons d'étudier le composé Nd-LSCO, possédant de faibles champs critiques. Ce composé présente de plus l'avantage de démontrer plusieurs signatures claires du pseudogap en transport (voir chapitre 3) et les données d'ARPES permettent de faire aisément le lien entre signatures en transport et ouverture du pseudogap. Enfin, sa structure tétragonale à basse température facilite l'interprétation des données. Nous avons donc mesuré différents dopages de ce composé ( $p = 0.20, 0.21, 0.22, 0.23$  et  $0.24$ ), autour de  $p^* = 0.23(1)$ .

Dans cette série de mesures, le courant électrique est appliqué selon l'axe  $\vec{c}$  (mesure de  $\rho_c$ ), avec un champ magnétique et un angle  $\Phi$  constant (Fig.5.17a). Pour différentes températures, on fait varier l'angle  $\theta$  et on trace ainsi le signal ADMR  $\rho_c(\theta)$ . La figure 5.17 présente des mesures préliminaires sur les dopages  $p = 0.23$  et  $0.24$  prises à l'Université de Sherbrooke, dans un PPMS à un champ  $H = 16\text{T}$ . Ces mesures ont permis de prouver

l'existence d'une magnétorésistance en angle dans ce composé aux dopages près de  $p^*$ , faisant de Nd-LSCO un bon candidat pour des mesures en champ magnétique intense.



**FIGURE 5.17** (a) Schéma de mesure de  $\rho_c$  dans les expériences d'ADMR. L'orientation du champ  $H$  par rapport aux axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  du cristal est mesurée via les angles  $\theta$  et  $\Phi$ . Les panneaux (b) et (c) représentent la résistance selon l'axe  $\vec{c}$  en fonction de l'angle  $\theta$  dans le composé Nd-LSCO, respectivement à  $p = 0.23$  ( $T_c = 17 \text{ K}$ ) et  $p = 0.24$  ( $T_c = 12 \text{ K}$ ). Les mesures sont prises à un champ  $H = 16 \text{ T}$  et à différentes températures.

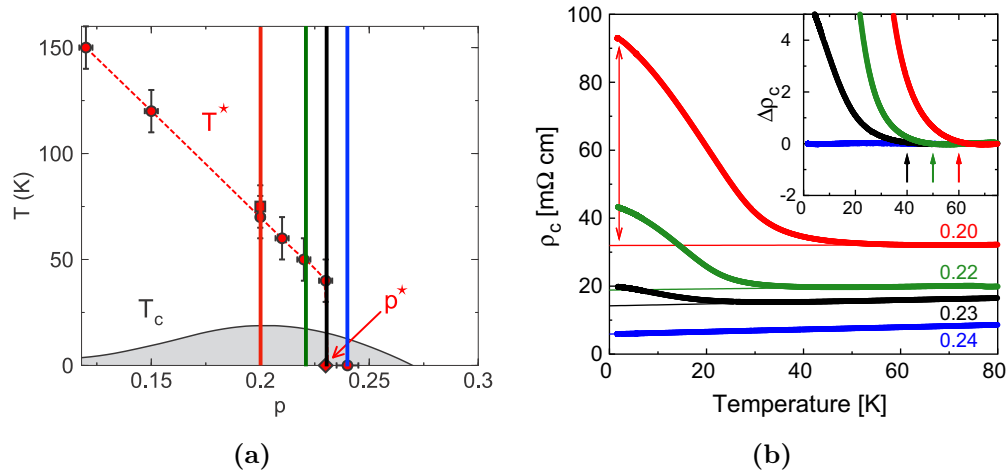
En effet, afin d'observer un maximum de détails en fonction de  $\theta$  et de  $\Phi$ , il faut aller à des champs bien plus élevés que ceux du PPMS. De plus, si l'on souhaite observer les

caractéristiques du signal près de  $\theta = 90^\circ$  à basse température (c'est à basse température qu'apparaît clairement la transformation de la surface de Fermi), il faut un champ magnétique très élevé car plus l'angle entre le champ et l'axe  $\vec{c}$  est grand, plus il est difficile de supprimer la supraconductivité.

D'où l'importance des mesures en champ magnétique intense. Comme il est plus aisé d'avoir un champ magnétique constant et de faire varier sa direction par rapport aux axes du cristal que de maintenir la direction du champ fixe et faire varier le champ magnétique pour chaque angle  $\Phi$  et  $\theta$ , ce sont des mesures qui se prêtent plus à des champs statiques qu'à des champs pulsés. Ainsi, nous avons choisi d'aller au NHMFL-Tallahassee, pour utiliser la bobine  $H = 45\text{T}$ , champ statique le plus élevé au monde.

### 5.2.2 Résistivité selon l'axe $\vec{c}$ dans $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ près de $p^*$

Dans cette section, nous nous intéressons à la dépendance en  $T$  de  $\rho_c$  dans nos échantillons, en champ magnétique intense lorsque  $\theta = 0^\circ$  (champ magnétique parallèle à l'axe  $\vec{c}$ ). Nos échantillons avaient déjà fait l'objet d'un article sur la dépendance en dopage de  $\rho_c(T)$  à basse  $T$  [297]. La figure 5.18b présente la dépendance en température de  $\rho_c$  pour la plupart des dopages mesurés en ADMR, à  $H = 45\text{ T}$ . On remarque que la résistivité selon l'axe  $\vec{c}$  remonte à basse  $T$  lorsque  $p < p^*$ . De plus, plus  $p$  est faible, plus cette remontée est importante. Il a été mis en évidence que la température en-dessous de laquelle  $\rho_c(T)$  dévie de la linéarité correspond en fait à l'ouverture du pseudogap, donc à  $T^*$ . Ainsi, de la même façon qu'à  $p = p^*$   $\rho_c(T)$  était linéaire à basse  $T$  (voir chapitre 3 section 3.1), on retrouve la même signature du pseudogap dans  $\rho_c$  que dans  $\rho_{ab}$ .



**FIGURE 5.18** (a) Diagramme de phases de Nd-LSCO [3]. Les lignes verticales de couleur correspondent aux différents dopages ( $p = 0.20, 0.22, 0.23$  et  $0.24$ ) dont la résistivité  $\rho_c$  est tracée en fonction de la température dans le panneau (b) (image de [297]).

### 5.2.3 Nouvelle signature en transport de la transition à $p^*$

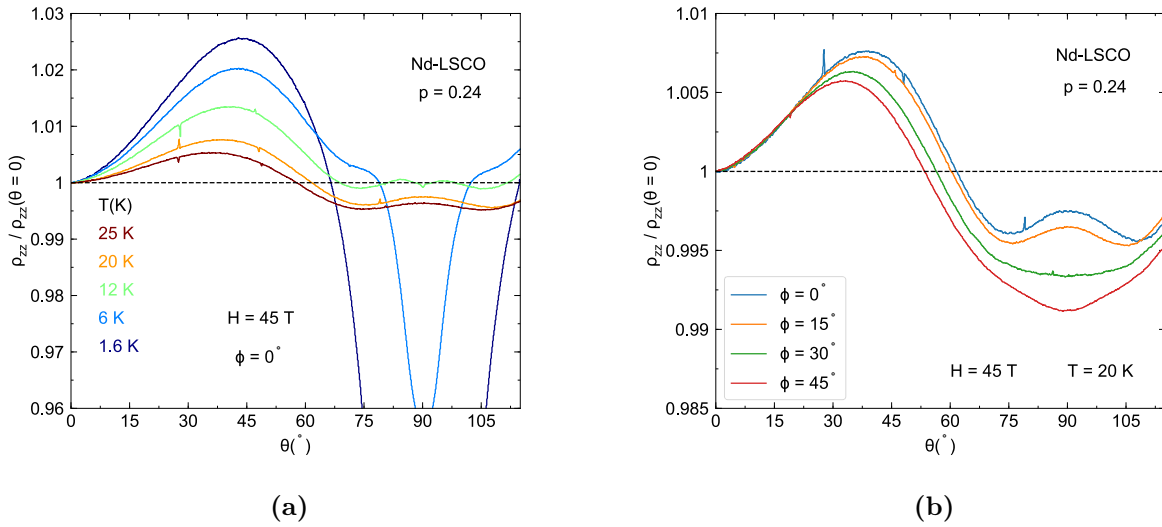
Nous avons, au cours de cette thèse, mesuré ces différents dopages ( $p = 0.20, 0.21, 0.22, 0.23$  et  $0.24$ , le dopage  $p = 0.21$  ayant été ajouté à l'étude) de Nd-LSCO en faisant varier cette fois les angles  $\theta$  et  $\Phi$ . Lorsque  $\Phi = 0^\circ$ , cela signifie  $0^\circ$  par rapport à l'axe  $\vec{a} = \vec{b}$  du cristal, Nd-LSCO étant dans une structure tétragonale quand  $T \rightarrow 0$ . Nous utilisons une bobine hybride  $H = 45$  T pour mesurer l'état normal de nos échantillons à basse température, et ce jusqu'à pratiquement  $\theta = 90^\circ$ .

Ainsi, on mesure  $\rho_c$  continument en fonction de l'angle  $\theta$ , généralement sur une gamme d'environ  $180^\circ$  afin de vérifier la symétrie par rapport à  $\theta = 90^\circ$ . La valeur de  $\Phi$  est changée manuellement plusieurs fois (en modifiant le montage des échantillons sur la sonde), allant de  $\Phi = 0^\circ$  jusqu'à  $45^\circ$ , voire au-delà (par pas de  $15^\circ$ ). Une gamme de  $45^\circ$  permet de sonder par symétrie la totalité de la surface de Fermi. Les variations en  $\theta$  et  $\Phi$  permettent ainsi d'accéder à la géométrie 3D de la surface de Fermi.



Les mesures sont prises à différentes températures, de 1.6 K à 30 K. Plus le champ magnétique est grand et plus la température est faible, plus il est possible de voir les détails de la surface de Fermi dans le signal ADMR (car on joue sur  $\omega_c\tau$ ).

Dans la figure 5.19a, on trace le signal ADMR du composé  $p=0.24$ , normalisé par sa valeur à la position initiale (c'est-à-dire le champ magnétique parallèle à l'axe  $\vec{c}$ ), en fonction de  $\theta$ , soit  $\rho_c(\theta) / \rho_c(\theta = 0^\circ)$ . L'angle  $\Phi$  est fixé ( $0^\circ$  ici) et chaque courbe correspond à une température différente.

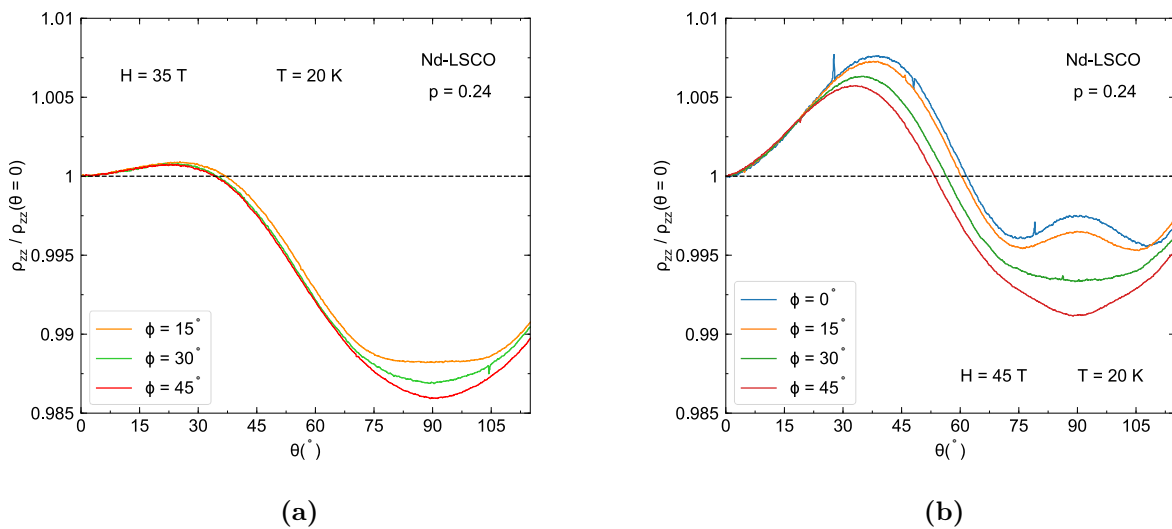


**FIGURE 5.19** (a) Signal ADMR  $\rho_c(\theta) / \rho_c(\theta = 0^\circ)$  dans Nd-LSCO à  $p = 0.24$  ( $T_c = 12$  K), à  $H = 45$  T,  $\Phi = 0^\circ$  et à différentes températures. (b) Signal ADMR dans le même échantillon, à  $T = 20$  K,  $H = 45$  T et à différents angles  $\Phi$ .

Plusieurs remarques peuvent être émises sur ces courbes. Tout d'abord, celles-ci ne sont pas monotones. A  $T = 25$  K, nous sommes capables de discerner plusieurs pics : le premier aux alentours de  $40^\circ$ , puis un second aux alentours de  $90^\circ$ . Ensuite, lorsque la température diminue, on aperçoit que le pic aux faibles angles augmente fortement. Cette observation confirme que ce pic est dû à la géométrie de la surface de Fermi et n'est pas un artefact de l'expérience. La supraconductivité apparaît malheureusement aux alentours de  $90^\circ$  pour  $T \leq 12$  K. Ainsi, à  $T = 1.6$  K, nous ne sommes plus capables de mesurer l'état normal à  $H = 45$  T au-delà de  $\theta \approx 50-60^\circ$ . Cela étant, les signatures à 20 et 25 K sont déjà clairement

visibles.

La figure 5.19b présente quant à elle les courbes  $\rho_c(\theta) / \rho_c(\theta = 0^\circ)$  à température fixe ( $T = 20$  K), à différents angles  $\Phi$ . On remarque alors deux caractéristiques qui dépendent de la valeur de  $\Phi$ . Premièrement, la position du pic aux bas angles est légèrement décalée vers des valeurs de  $\theta$  encore plus basses lorsque  $\Phi$  passe de  $0^\circ$  à  $45^\circ$ . Deuxièmement, le pic observé à  $\theta = 90^\circ$  quand  $\Phi = 0^\circ$  disparaît progressivement quand  $\Phi$  augmente, pour devenir un creux à  $\Phi = 45^\circ$ .

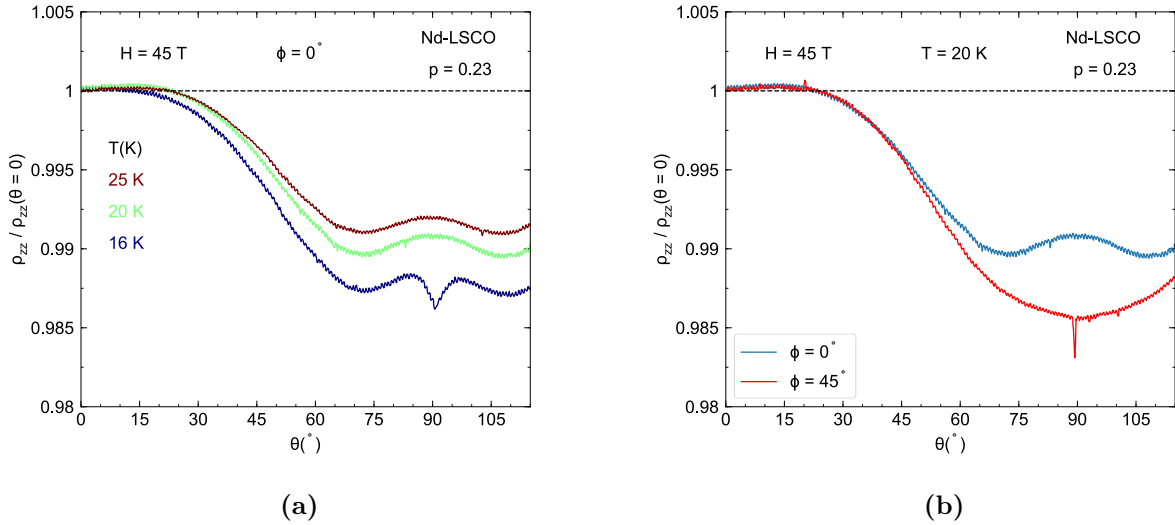


**FIGURE 5.20** (a) Signal ADMR  $\rho_c(\theta) / \rho_c(\theta = 0^\circ)$  dans Nd-LSCO à  $p = 0.24$  ( $T_c = 12$  K), à  $T = 20$  K et à  $H = 35$  T, pour différentes valeurs de  $\Phi$ . (b) Mêmes données que dans le panneau (a) mais pour  $H = 45$  T.

La figure 5.20 est une comparaison démontrant l'importance d'avoir le champ magnétique le plus élevé possible. On voit en effet que l'on ne peut pas obtenir tous les détails du signal ADMR observés à 45 T avec seulement 35 T.

Dans la figure 5.21, on trace la même dépendance en  $\theta$ , à différentes températures et à différents  $\Phi$ , que pour  $p = 0.24$ , cette fois pour  $p = 0.23$ . On observe toujours à  $T = 20$  et 25 K un petit pic aux bas angles, mais très fortement diminué en comparaison avec  $p = 0.24$ . Le second pic près de  $\theta = 90^\circ$  est également présent et a la même dépendance en  $\Phi$  que

pour  $p = 0.24$ . Ainsi, le dopage  $p = 0.23$  ressemble en ces points à  $p = 0.24$ .

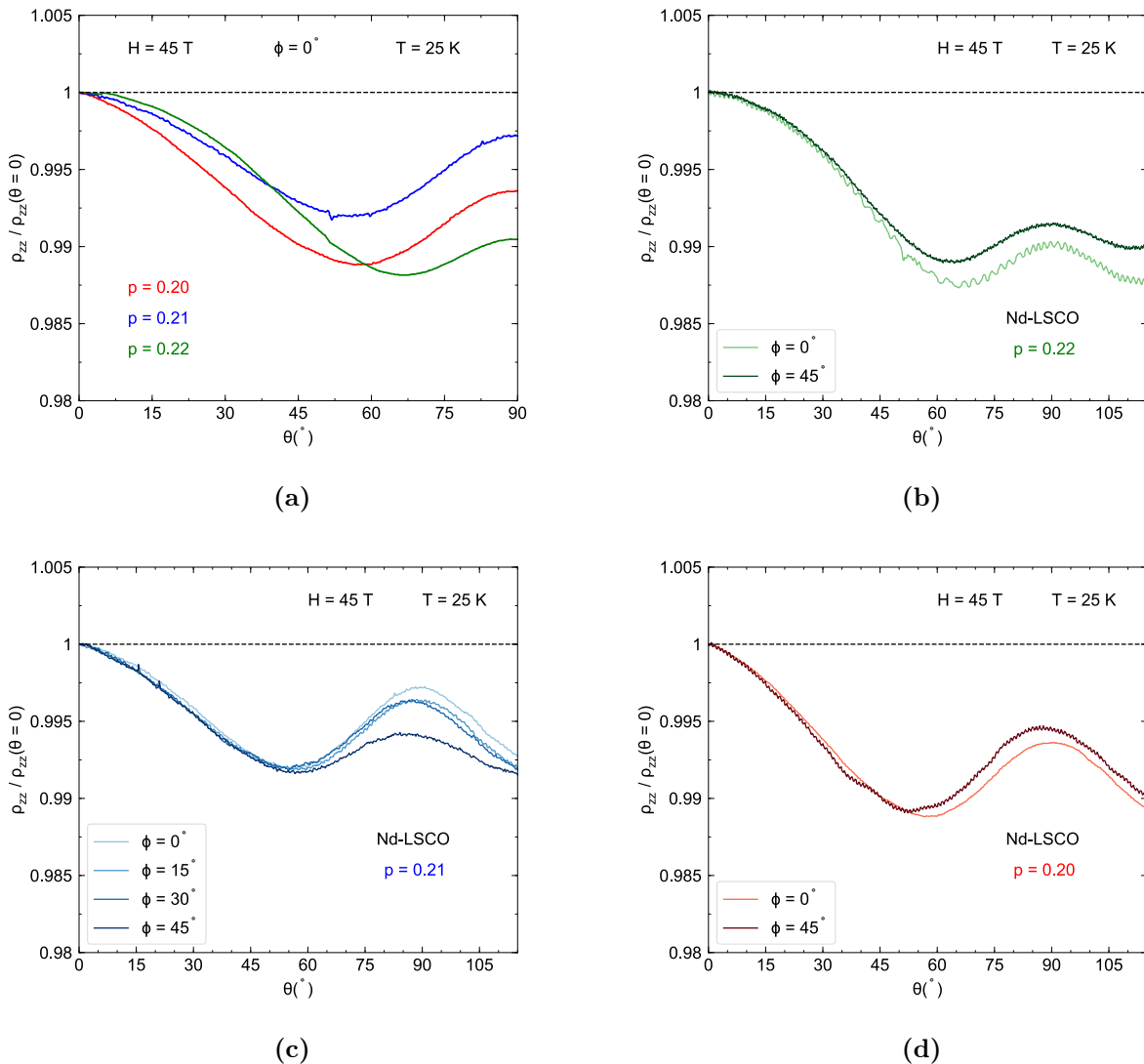


**FIGURE 5.21** (a) Signal ADMR  $\rho_c(\theta) / \rho_c(\theta = 0^\circ)$  dans Nd-LSCO à  $p = 0.23$  ( $T_c = 17$  K), à  $H = 45$  T,  $\Phi = 0^\circ$  et à différentes températures. (b) Signal ADMR dans le même échantillon, à  $T = 20$  K,  $H = 45$  T et à différents angles  $\Phi$ .

Dans la figure 5.22, nous présentons les données ADMR à plus bas dopage encore, pour  $p < p^*$  (0.20, 0.21 et 0.22). Ces mesures sont délicates car elles nécessitent une grande stabilité en température. En effet, si on regarde la dépendance  $\rho_c(T)$  de ces dopages à la section 5.2.2, on s'aperçoit que cette dépendance en  $T$  est très forte aux températures de mesure ( $T \leq 25$  K) à cause de la forte remontée de  $\rho_c$  quand  $T \rightarrow 0$  (par exemple dans  $p = 0.20$ , une dérive de 0.1 K dans la température représente une dérive de 0.2 mOhms.cm à  $T = 25$  K). De plus, des contraintes techniques liées au cryostat utilisé induisent des variations de flux gazeux sur nos échantillons et donc des variations de température difficilement contrôlables sur ces derniers.

En optimisant l'expérience, nous aboutissons à une stabilité sur la sonde d'environ 1 mK lors de la mesure, ainsi qu'une bonne stabilité de la température des échantillons ( $\rho_c$  est parfaitement indépendant de  $\theta$  au-dessus de  $T_c$  lors de la rotation à champ nul, donc sans signal ADMR). Grâce à cette optimisation, nous sommes capables d'obtenir des signaux ADMR propres sur les trois dopages  $p = 0.20$ , 0.21 et 0.22, sans oscillations dues à une

instabilité de  $T$ .

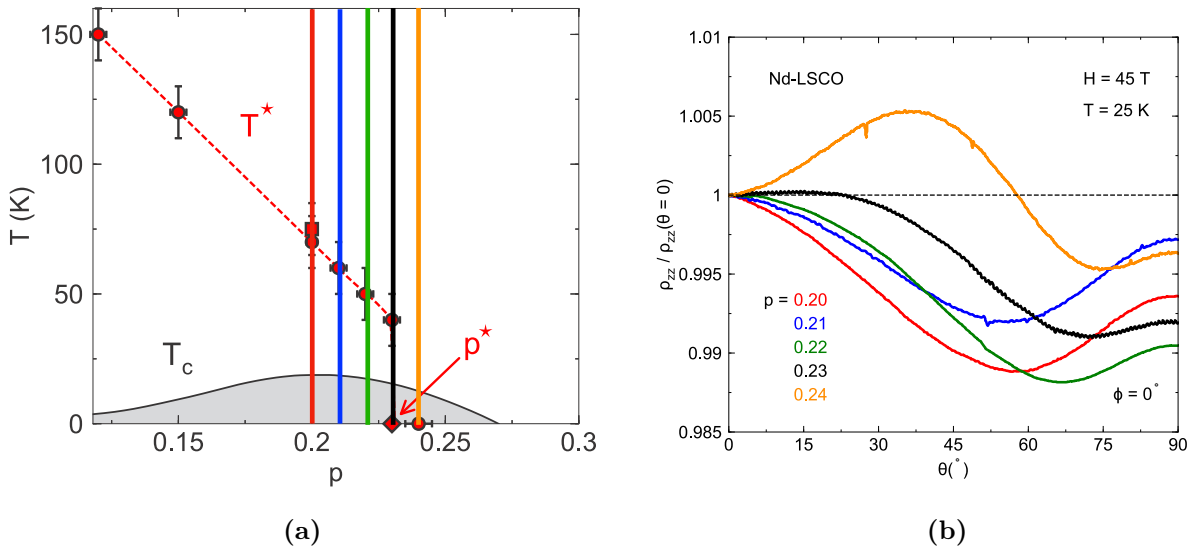


**FIGURE 5.22** (a) Signal ADMR  $\rho_c(\theta) / \rho_c(\theta = 0^\circ)$  dans Nd-LSCO à  $H = 45$  T,  $\Phi = 0^\circ$ ,  $T = 25$  K et à différents dopages  $p < p^*$  ( $p = 0.20, 0.21$  et  $0.22$ ). Les panneaux (b), (c) et (d) correspondent au signal ADMR  $\rho_c(\theta) / \rho_c(\theta = 0^\circ)$  dans Nd-LSCO respectivement à  $p = 0.22$  ( $T_c = 17$  K),  $0.21$  ( $T_c = 17.5$  K) et  $0.20$  ( $T_c = 20$  K), à  $H = 45$  T,  $T = 25$  K et à différents angles  $\Phi$ .

On observe ainsi qu'à  $p < 0.23$ , le pic aux bas angles  $\theta$  n'est plus présent. Le pic autour de  $\theta = 90^\circ$  est toujours présent, mais il n'a plus la même dépendance qualitative en  $\Phi$  qu'à  $p = 0.24$  et  $0.23$  (le pic ne se transforme pas en creux entre  $\Phi = 0^\circ$  et  $\Phi = 45^\circ$ ).

Ainsi, ces deux observations (suppression du pic vers  $\theta \sim 40^\circ$  et perte de la dépendance qualitative en  $\Phi$  du pic à  $\theta = 90^\circ$ ) constituent la signature de l'entrée dans la phase pseudogap.

La figure 5.23 compare les cinq dopages mesurés en ADMR. Le dopage  $p = 0.23$  étant très proche de  $p^*$ , c'est un dopage intermédiaire que l'on ne peut qualifier de supérieur ou inférieur à  $p^*$ . La très forte diminution du pic aux bas angles  $\theta$  dans ce dopage pourrait ainsi être due à la proximité avec l'ouverture du pseudogap.



**FIGURE 5.23** (a) Diagramme de phases du composé Nd-LSCO [3]. Les lignes verticales correspondent aux dopages représentés dans le panneau (b). (b) Signal ADMR  $\rho_c(\theta) / \rho_c(\theta = 0^\circ)$  dans Nd-LSCO à  $H = 45$  T,  $\Phi = 0^\circ$  et  $T = 25$  K pour tous les dopages étudiés.

### 5.2.4 Simulations du signal ADMR et surface de Fermi

La suite du projet consiste à tenter de simuler les données expérimentales obtenues en faisant varier différents paramètres de la surface de Fermi, les paramètres de saut dans le plan et inter-plans, ainsi que le taux de diffusion. Pour ce faire, Brad Ramshaw, avec l'aide de son étudiante en thèse Yawen Fang et du post-doctorant à l'Université de Sherbrooke Gaël

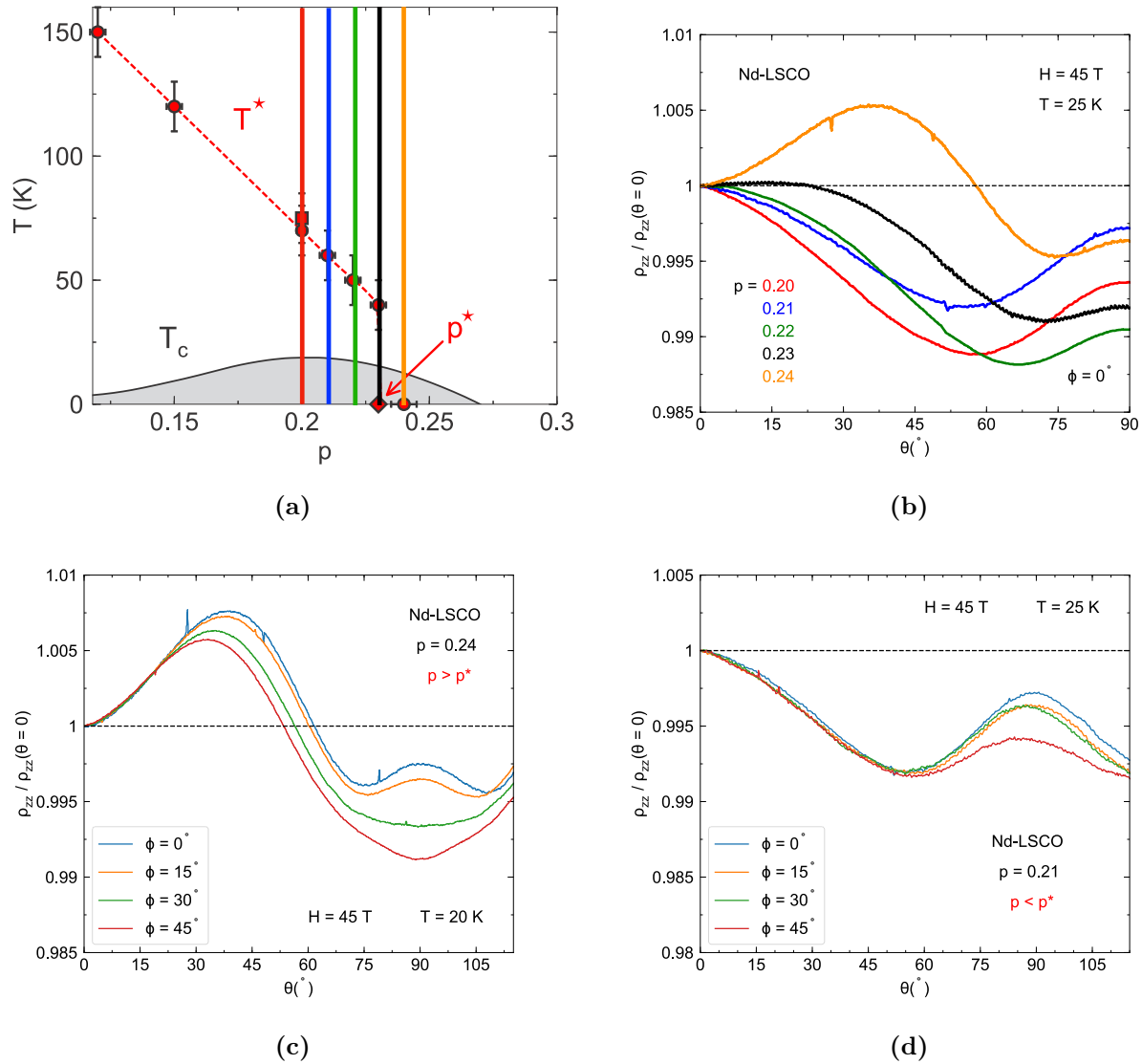
Grissonnanche, travaille sur cette analyse qui permettra à terme d'obtenir la géométrie de la surface de Fermi autour du point critique  $p^*$ . Une analyse de l'ADMR complète en température et en champ magnétique permettrait d'extraire le temps de vie des quasiparticules en fonction du moment autour de la surface de Fermi.

Ces simulations se basent sur un modèle de liaisons fortes et utilisent la formule de Chambers (voir chapitre 2 section 2.3). En partant d'une surface de Fermi connue (déterminée par des mesures d'ARPES par exemple) et en faisant varier les différents paramètres, ils peuvent ainsi simuler les courbes  $\rho_c(\theta) / \rho_c(\theta = 0^\circ)$  à différents  $\Phi$  et à différentes températures. En comparant avec ce qui est observé expérimentalement, ils peuvent ainsi déterminer quels sont les meilleurs paramètres et ainsi reconstruire la géométrie à trois dimensions de la surface de Fermi, ainsi que le taux de diffusion (comme pour YBCO dans la réf. [191]).

### 5.2.5 Conclusion du projet

Malgré le taux de désordre dans le composé  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , nous avons obtenu grâce aux forts champs magnétiques ( $H = 45$  T) un signal ADMR présentant plusieurs pics en  $\theta$  dans les différents dopages étudiés près de  $p^*$  (entre  $p = 0.20$  et  $p = 0.24$ ). Expérimentalement, nous remarquons ainsi une nette différence entre  $p = 0.24$  (soit  $> p^*$ ) et les dopages  $p = 0.22, 0.21, 0.20$  (soit  $< p^*$ ) : à l'entrée dans la phase pseudogap, le pic vers  $\theta \approx 40^\circ$  disparaît et la dépendance en  $\Phi$  du pic à  $\theta = 90^\circ$  change radicalement (pas de dépendance qualitative à  $p < p^*$  entre  $\Phi = 0^\circ$  et  $\Phi = 45^\circ$ ). Ces observations constituent une nouvelle signature du pseudogap en transport dans Nd-LSCO.

De plus, ces courbes expérimentales devraient nous permettre d'obtenir la surface de Fermi à trois dimensions dans ces mêmes dopages à l'aide de simulations, basées sur la formule de Chambers. En effet, si les calculs reproduisent les différentes données obtenues sur Nd-LSCO, alors les paramètres utilisés pour ces calculs fourniront de nouvelles contraintes sur la géométrie de la surface de Fermi et sur le taux de diffusion. Cette analyse est en cours

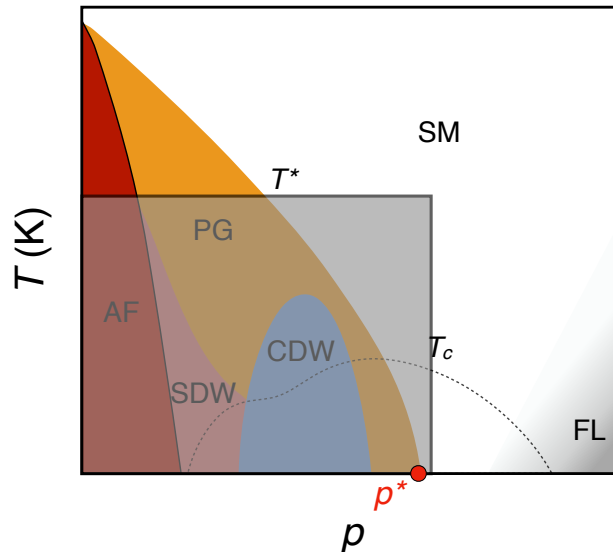


**FIGURE 5.24** (a) Diagramme de phases de Nd-LSCO [3]. Les lignes de couleur verticales correspondent aux différents dopages dont le signal ADMR ( $\rho_c / \rho_c(0^\circ)$ ) en fonction de  $\theta$ ) est tracé dans le panneau (b), pour  $\Phi = 0^\circ$ ,  $H = 45$  T et  $T = 25$  K. Les panneaux (c) et (d) représentent le signal ADMR dans Nd-LSCO à  $H = 45$  T et à différents angles  $\Phi$ , pour respectivement  $p > p^*$  ( $p = 0.24$  à  $T = 20$  K) et  $p < p^*$  ( $p = 0.21$  à  $T = 25$  K).

et permettra à terme de mieux comprendre la transformation subie par la surface de Fermi à la traversée de  $p^*$  quand  $T \rightarrow 0$ .

### 5.3 Au sein de la phase pseudogap, jusqu'au composé parent isolant : une nouvelle lumière sur la nature de la phase pseudogap apportée par l'effet Hall thermique

---



**FIGURE 5.25** Diagramme de phases des cuprates dopés en trous représentant la région du diagramme étudiée dans cette section. La ligne  $T^*$  représente la phase pseudogap qui nous intéresse.

Après avoir étudié la résistivité dans le plan au-delà de  $p^*$  et la magnéto-résistance en angle dans  $\rho_c$  au voisinage de  $p^*$ , nous nous intéressons maintenant à l'intérieur de la phase pseudogap des cuprates dopés en trous, jusqu'aux faibles dopages.

Dans cette section, je présente des mesures d'effet Hall thermique  $\kappa_{xy}$  dans l'état normal de plusieurs cuprates ( $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ ). Nous commençons par les dopages juste au-dessus de  $p^*$ , pour ensuite traverser le point critique et étudier de plus faibles dopages, allant même jusqu'à la région sous-dopée et au composé à dopage nul. C'est un projet qui a été mené en collaboration avec Gaël Grissonnanche (post-doctorant dans le groupe Taillefer).



Composé	Dopage	$T_c$ (K)	$x$	$p$	$p^*$	Courant	Coeff. de transport
$\text{La}_2\text{CuO}_4$	-	0	0	0	0.18(1)	plan (ab)	$\kappa_{xy}$
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	UD	5.5	0.06	0.06	0.18(1)	plan (ab)	$\rho$ et $\kappa_{xy}$
$\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	UD	3	0.08	0.08	0.23(1)	plan (ab)	$\rho$ et $\kappa_{xy}$
$\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	OD	14	0.21	0.21	0.23(1)	plan (ab)	$\rho$ , $R_H$ et $\kappa_{xy}$
$\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	OD	9	0.24	0.24	0.23(1)	plan (ab)	$\rho$ , $R_H$ et $\kappa_{xy}$
$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	OD	17	0.20	0.20	0.23(1)	plan (ab)	$\rho$ , $R_H$ et $\kappa_{xy}$
$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	OD	17	0.21	0.21	0.23(1)	plan (ab)	$\rho$ , $R_H$ et $\kappa_{xy}$
$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	OD	15	0.22	0.22	0.23(1)	plan (ab)	$\rho$ , $R_H$ et $\kappa_{xy}$
$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	OD	13	0.23	0.23	0.23(1)	plan (ab)	$\rho$ , $R_H$ et $\kappa_{xy}$
$\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	OD	13	0.25	0.24	0.23(1)	plan (ab)	$\rho$ , $R_H$ et $\kappa_{xy}$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$	OD	18	0.2	-	OD8	plan (ab)	$\rho$ , $R_H$ et $\kappa_{xy}$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$	OD	10	0	-	OD8	plan (ab)	$\rho$ , $R_H$ et $\kappa_{xy}$

**TABLE 5.7** Liste des échantillons mesurés dans cette section. Les échantillons de Nd-LSCO proviennent de J.-S. Zhou (University of Texas, Austin, Etats-Unis), ceux de LSCO et Eu-LSCO de H. Takagi (Department of Advanced Materials, University of Tokyo, Japon) et ceux de La-Bi2201 de Shimpei Ono (Central Research Institute of Electric Power Industry, Japon). Le dopage en trous  $p$  étant sujet à débat dans le composé La-Bi2201, nous utilisons la  $T_c$  pour comparer les échantillons entre eux.

### 5.3.1 L'effet Hall thermique pour sonder le pseudogap

Dans la supraconductivité conventionnelle, il était convenu que magnétisme et supraconductivité étaient incompatibles, le magnétisme étant défavorable à l'état supraconducteur. Etrangement, dans les supraconducteurs non-conventionnels, les deux états apparaissent souvent proches dans le diagramme de phase. Dans le cas des cuprates, c'est bien ce que l'on observe du côté dopé aux électrons. En revanche, du côté dopé en trous, la phase ordonnée antiferromagnétique se trouve bien loin en dopage du centre du dôme supraconducteur. Le pseudogap serait donc une cause plus probable de l'existence d'un dôme en dopage pour la phase supraconductrice que l'isolant de Mott antiferromagnétique.

Il semblerait cependant qu'il existe malgré tout un lien entre pseudogap et magnétisme (voir chapitre 1 section 1.4.3). Or, l'effet Hall thermique est une sonde appropriée à l'étude du magnétisme. En effet,  $\kappa_{xy}$  est un coefficient de transport transverse (qui apparaît donc suite à l'application d'un champ magnétique extérieur) et par conséquent sensible au déplacement de particules couplées au champ  $H$  ou à des excitations magnétiques.

Il se trouve que l'effet Hall thermique est une sonde très utilisée pour l'étude des isolants magnétiques ou des systèmes présentant une frustration magnétique. Un signal  $\kappa_{xy}$  non nul a en effet déjà été observé dans des matériaux isolants ferromagnétiques [298–300], antiferromagnétiques [301], liquides de spin [301, 302] et glaces de spin [303].

Par ailleurs, grâce à sa sensibilité à la phase de Berry, c'est une sonde idéale pour l'étude d'un éventuel ordre topologique dans la phase pseudogap des cuprates. En effet, d'un point de vue théorique, l'existence d'un signal  $\kappa_{xy}$  non nul a été démontré comme la conséquence soit 1) des magnons provenant d'un état ordonné magnétique avec une phase de Berry [304]; soit 2) de la chiralité de spin d'un état paramagnétique, donc sans ordre magnétique à longue portée [305]. Le second scénario correspond par exemple au cas du liquide de spin de Kitaev [306].

Il existe déjà plusieurs mesures et calculs de  $\kappa_{xy}$  dans les cuprates, mais ces résultats sont limités à l'état supraconducteur [307–310], à l'exception près des mesures de l'état normal dans la phase CDW de YBCO sous-dopé [165, 182, 311]. Dans ce projet, on étudie la réponse thermique de Hall de la phase pseudogap en mesurant  $\kappa_{xy}$  dans quatre matériaux différents (LSCO, Nd-LSCO, Eu-LSCO et La-Bi2201) dont les dopages couvrent l'entièreté du diagramme de phase, du point critique pseudogap  $p^*$  à l'isolant de Mott ( $p = 0$ ). Les données sont prises dans l'état normal, après suppression de la supraconductivité grâce à des champs magnétiques allant jusqu'à 18 T.

### 5.3.2 Très forts dopages, au-delà du point critique pseudogap ( $p > p^*$ )

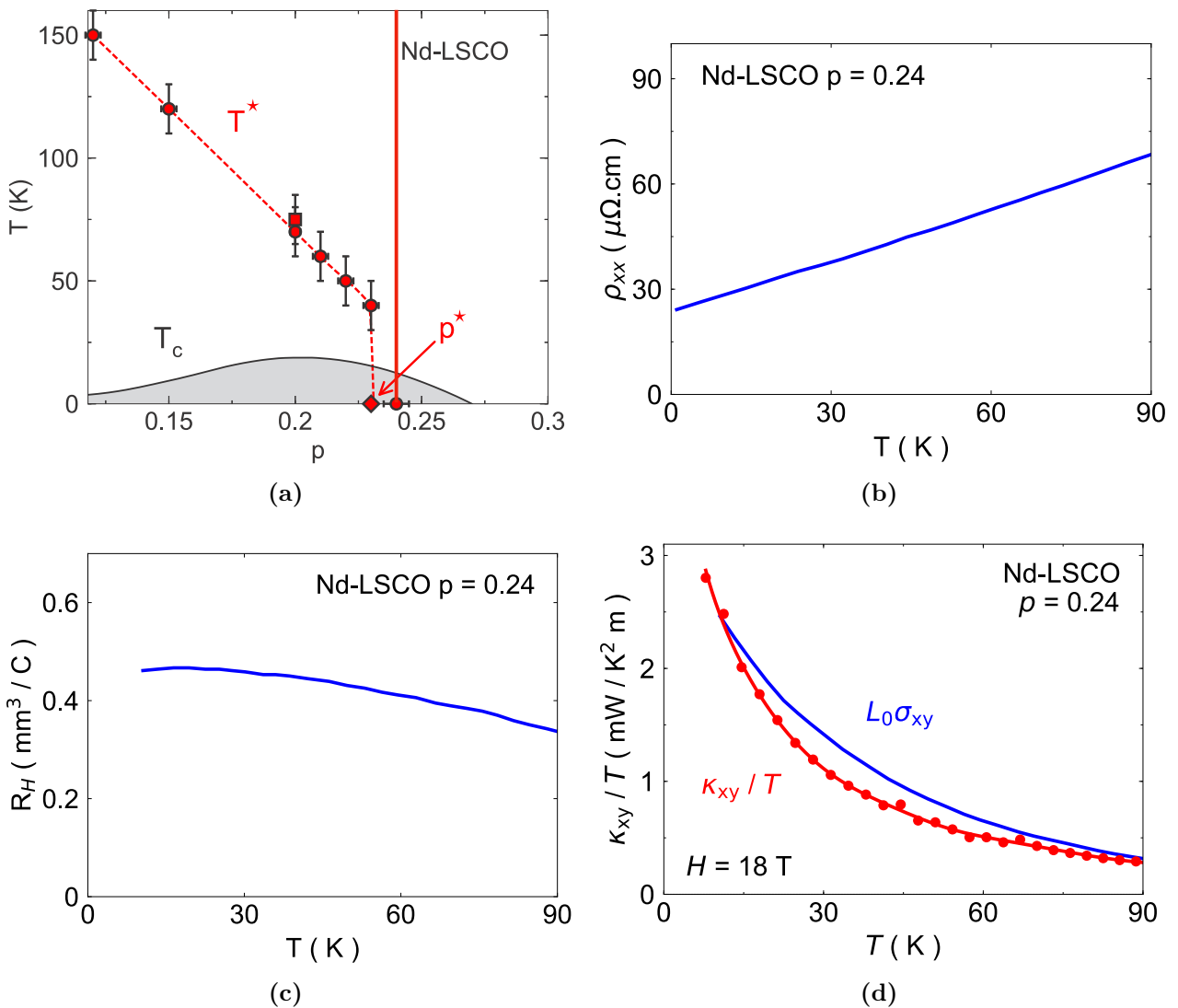
On mesure tout d'abord un échantillon du cuprate Nd-LSCO à un dopage  $p = 0.24$  ( $> p^*$ ). Dans la figure 5.26, on trace la résistivité et l'effet Hall électrique de cet échantillon : nous nous trouvons dans le cas d'un matériau métallique. Il est intéressant de comparer par la suite le comportement du transport thermique à celui du transport électrique (via la loi de Wiedemann-Franz transverse).

Dans la figure 5.26d, on trace  $\kappa_{xy} / T$  en fonction de la température pour cet échantillon. On observe que  $\kappa_{xy} / T$  est positif et augmente de façon monotone lorsque  $T$  diminue. On peut calculer la conductivité électrique transverse  $\sigma_{xy}$  grâce aux données de résistivité et d'effet Hall (voir équations chapitre 2 section 2.2.3) : on obtient alors la même dépendance en  $T$  que pour  $\kappa_{xy} / T$ .

**A fort dopage, juste au-dessus de  $p^*$ ,  $\kappa_{xy} / T$  et la conductivité électrique transverse présentent le même comportement qualitatif en  $T$ . De plus, la loi de Wiedemann-Franz est bien vérifiée à  $T \rightarrow 0$ . A  $p > p^*$ , le signal  $\kappa_{xy}$  positif est donc le résultat des seuls porteurs de charge électrique.**

### 5.3.3 Traversée du point critique $p^*$

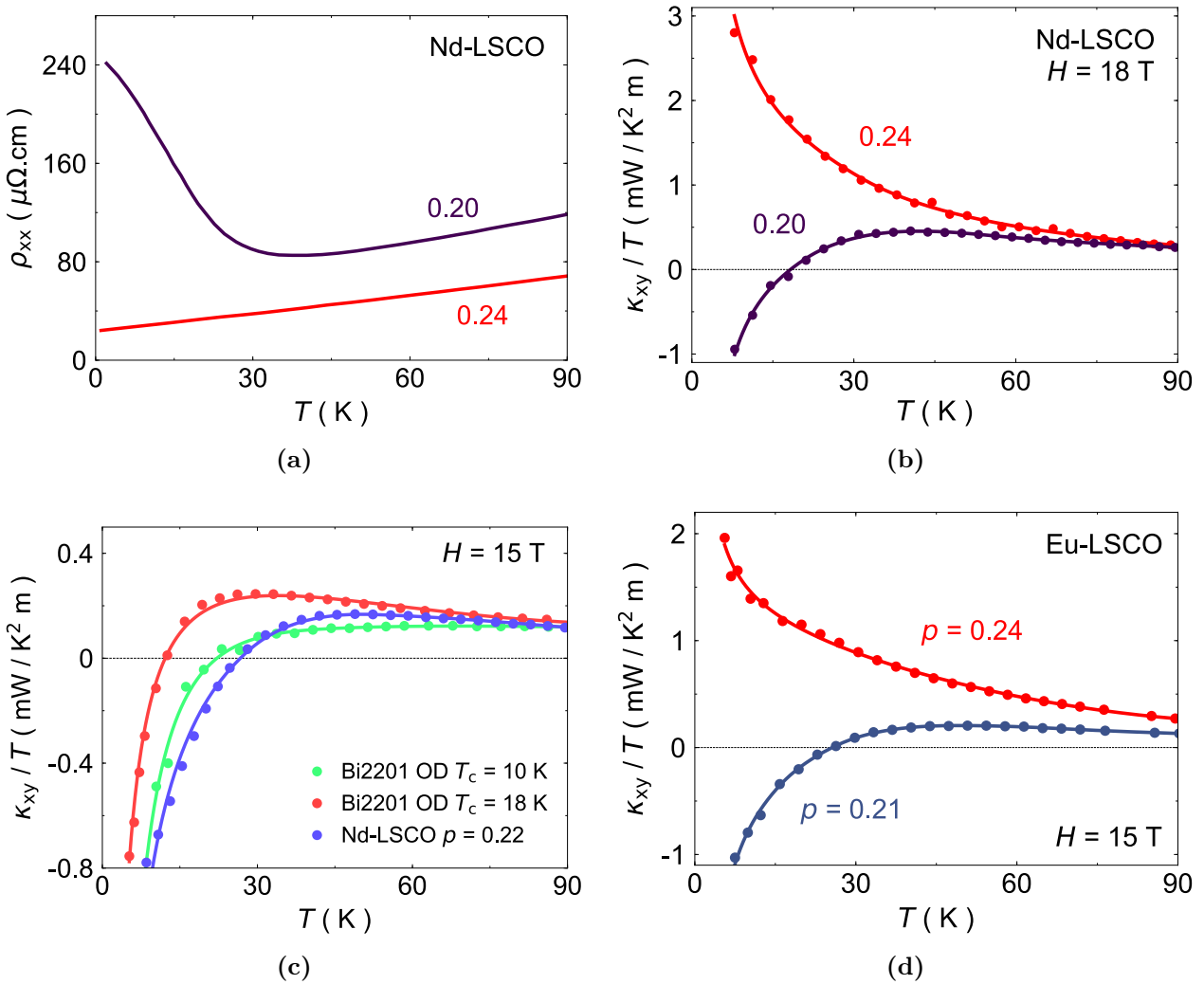
On mesure ensuite des dopages légèrement inférieurs : à commencer par  $p = 0.20$ . A ce dopage, il n'y a pas d'ordre de charge qui pourrait contribuer à modifier le signal  $\kappa_{xy}$ . Nous savons déjà qu'il existe une différence de comportement dans  $\rho(T)$  entre  $p = 0.24$  et  $p = 0.20$  (Fig.5.27a). Dans la figure 5.27b, on compare  $\kappa_{xy} / T$  pour ces deux dopages. On remarque alors un comportement très différent : en effet, au dopage  $p = 0.20$ ,  $\kappa_{xy}$  change de signe et devient négatif à basse  $T$ .



**FIGURE 5.26** (a) Diagramme de phases du composé Nd-LSCO [3]. La ligne verticale rouge correspond au dopage étudié. Les données de résistivité électrique et d'effet Hall en fonction de la température, à  $H = 18$  T, sont représentées dans les panneaux (b) et (c) respectivement. (d) En rouge,  $\kappa_{xy} / T$  en fonction de la température dans le même échantillon, à  $H = 18$  T. En bleu est tracée la conductivité électrique transverse multipliée par  $L_0$ .

En comparaison, Eu-LSCO montre la même différence de comportement entre  $p = 0.24$  et  $p = 0.21$  (Fig.5.27d). Nous avons également mesuré le cuprate La-Bi2201, à deux dopages différents juste en-dessous de  $p^*$  (OD10K et OD18K). Dans la figure 5.27c, on remarque que  $\kappa_{xy}$  présente un comportement très similaire à Nd-LSCO juste en-dessous de son propre point critique ( $p = 0.22$ ) dans les deux échantillons Bi2201, qualitativement et quantitativement.

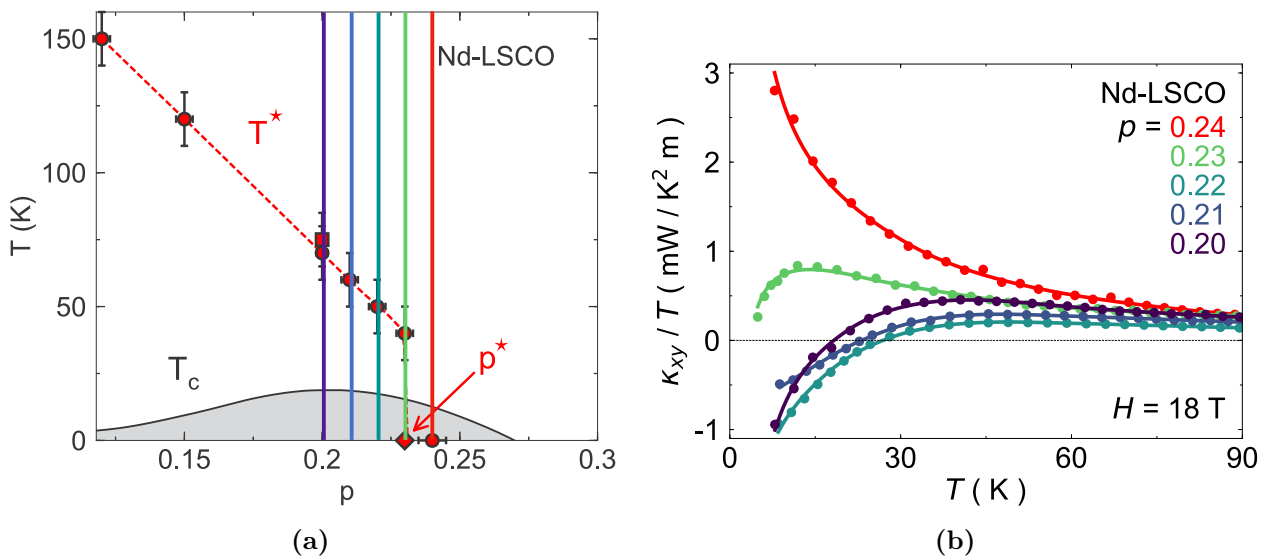
Pourtant, Bi2201 a une structure très différente de Nd-LSCO, ainsi qu'une valeur de  $p^*$  environ deux fois plus élevée. Des SDW ont également été mesurées dans Nd-LSCO à des dopages proches (par diffraction de neutrons [64]) alors que ce n'est pas le cas dans Bi2201. Ces résultats confirment qu'un signal  $\kappa_{xy}$  grand (en comparaison à ce qui est mesuré dans les composés magnétiques frustrés par exemple) et négatif à basse température est une propriété universelle de la phase pseudogap.



**FIGURE 5.27** (a) Résistivité en fonction de la température dans Nd-LSCO aux dopages  $p = 0.20$  et  $p = 0.24$  ( $H = 18$  T). (b)  $\kappa_{xy}/T$  en fonction de  $T$  dans les deux mêmes dopages ( $H = 18$  T). (c)  $\kappa_{xy}/T$  en fonction de  $T$  pour Nd-LSCO à  $p = 0.22$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  à  $x = 0$  ( $T_c = 10$  K) et  $x = 0.2$  ( $T_c = 18$  K), à  $H = 15$  T. (d)  $\kappa_{xy}/T$  en fonction de  $T$  dans Eu-LSCO aux dopages  $p = 0.21$  et  $p = 0.24$  ( $H = 15$  T).

Dans la figure 5.28, on trace  $\kappa_{xy} / T$  en fonction de  $T$  dans Nd-LSCO pour des dopages allant progressivement de  $p = 0.24$  à  $p = 0.20$ . On remarque alors que le changement de comportement qualitatif apparaît dès l'entrée dans la phase pseudogap à  $p^* = 0.23$ . A  $p = 0.22$ , dans la phase pseudogap, on observe  $\kappa_{xy}$  changer de signe à basse  $T$ . A  $p = p^* = 0.23$ ,  $\kappa_{xy} / T$  reste positif jusqu'aux températures accessibles ( $\sim 5$  K), mais diminue en-dessous de  $T \approx 15$  K. Ainsi, on perd la dépendance monotone dès le point critique et le changement de signe dans  $\kappa_{xy}$  est observé dans tous les dopages juste en-dessous de  $p^*$  ( $p = 0.22, 0.21, 0.20$ ).

L'effet Hall thermique négatif est donc une propriété de la phase pseudogap.



**FIGURE 5.28** (a) Diagramme de phases de Nd-LSCO [3]. Les lignes verticales correspondent aux différents dopages dont les courbes  $\kappa_{xy} / T$  ( $T$ ) à  $H = 18$  T sont tracées dans le panneau (b).

Etudions maintenant la façon dont se comporte le signal thermique transverse en comparaison avec ce qui est observé dans le transport électrique. A noter que les mesures thermiques et électriques sont faites sur les mêmes échantillons. La figure 5.29a compare ainsi  $\kappa_{xy} / T$  à  $L_0 \sigma_{xy}$  dans Nd-LSCO  $p = 0.20$ , soit dans la phase pseudogap. On remarque qu'à haute température (autour de 90 K) les deux canaux thermique et électrique se superposent tandis qu'à basse température ils se séparent :  $\sigma_{xy}$  reste positif (effet Hall positif), alors que

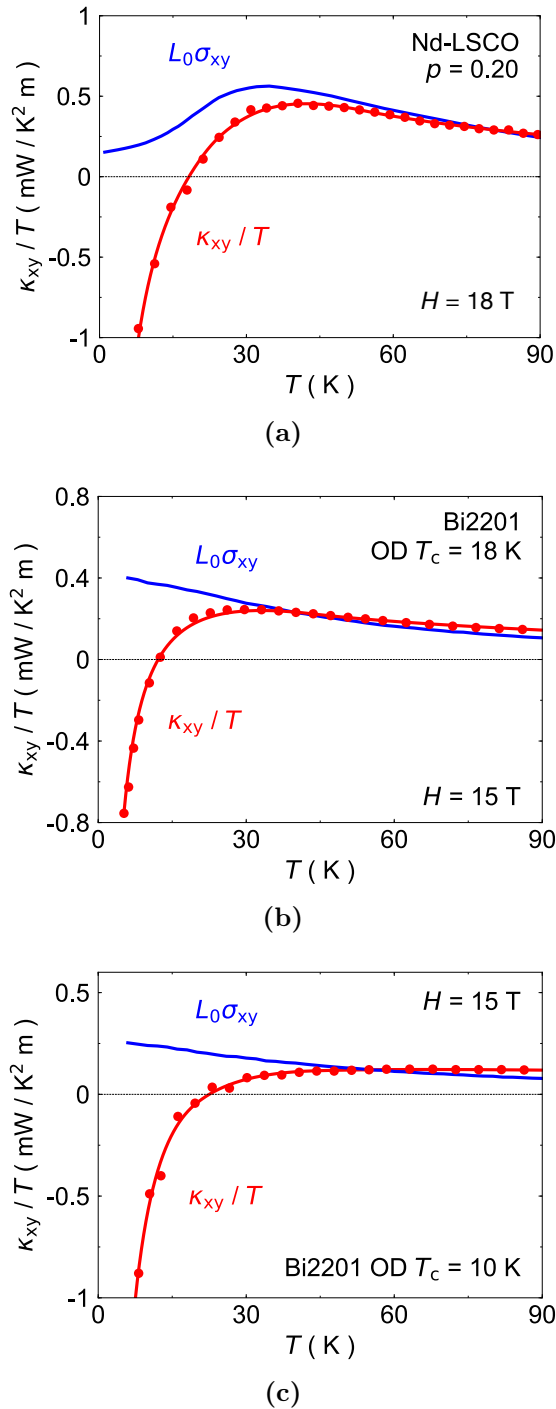
$\kappa_{xy}$  devient négatif. On voit donc apparaître en-dessous de  $p^*$  une déviation de la conduction thermique par rapport à la conduction électrique.

Ce comportement est reproduit dans les deux échantillons Bi2201 juste en-dessous de  $p^*$  (Fig.5.29b et Fig.5.29c), il semble donc universel. Des mesures de  $\kappa_{xy}$  à très basse température seraient nécessaires pour tester la loi de Wiedemann-Franz transverse dans la limite  $T = 0$ . Il est bon de rappeler que la loi de Wiedemann-Franz longitudinale, quant à elle, est vérifiée dans Nd-LSCO à tous les dopages allant de  $p = 0.20$  à  $p = 0.24$  (voir chapitre 3 section 3.2.2).

Si on analyse maintenant plus précisément la région en température où les canaux de conduction électrique et thermique se séparent, on constate que cette déviation du transport thermique par rapport à l'électrique émerge aux environs de  $T^*$  (Fig.5.30). Il existerait donc un lien entre séparation des conductions électrique et thermique et ouverture du pseudogap, confirmant ce qui a été observé en fonction du dopage.

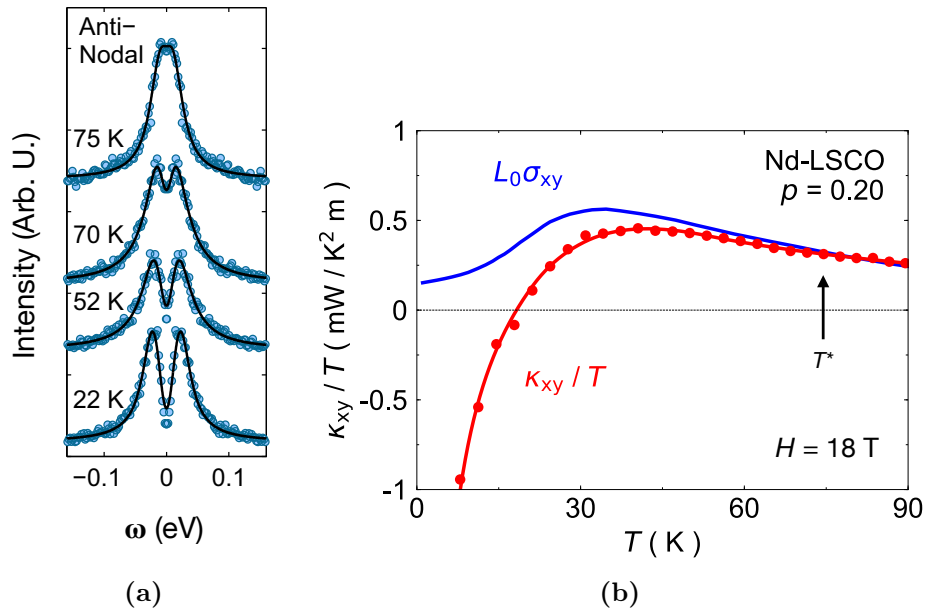
**La phase pseudogap se caractérise donc par une séparation des conductions électrique et thermique dans le canal transverse.**

La grande différence qualitative et quantitative entre le transport thermique et le transport électrique est une preuve que les porteurs de charge ne sont pas responsables du signal  $\kappa_{xy}$  négatif. A noter que ce signal ne peut non plus provenir des magnons. En effet, les études  $\mu$ SR dans Nd-LSCO ne détectent aucun ordre magnétique à  $p = 0.20$  ou à des dopages supérieurs [312]. La diffraction par neutrons détecte des corrélations de spins à courte portée, mais seulement en-dessous de 20 K à  $p = 0.20$  [64], alors que  $\kappa_{xy}$  commence à diminuer à bien plus haute  $T$ , plutôt aux alentours de 45 K.



**FIGURE 5.29** En rouge,  $\kappa_{xy} / T$  en fonction de  $T$  dans les échantillons (a) Nd-LSCO  $p = 0.20$  ( $H = 18$  T), (b)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$   $x = 0.2$  et (c)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$   $x = 0$  ( $H = 15$  T). En bleu est tracée la conductivité électrique transverse multipliée par  $L_0$  dans chaque échantillon.





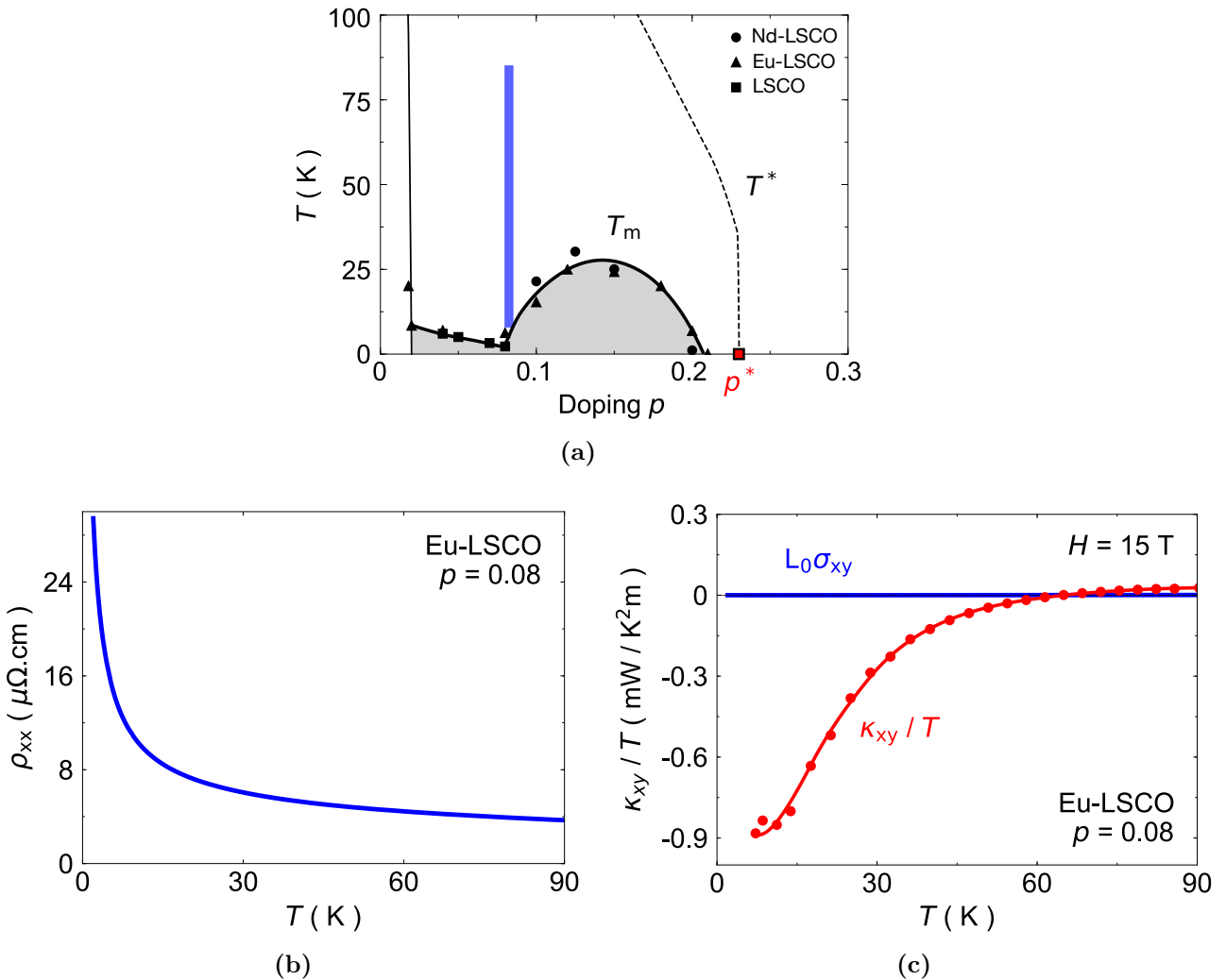
**FIGURE 5.30** (a) Mesures d'ARPES dans la région anti-nodale de la surface de Fermi dans le composé Nd-LSCO à  $p = 0.20$ , à différentes températures (figure adaptée de [68]). (b)  $\kappa_{xy} / T$  (en rouge) et conductivité électrique transverse multipliée par  $L_0$  (en bleu) dans le composé Nd-LSCO à  $p = 0.20$ , à  $H = 18$  T.  $T^*$  correspond à la température de l'ouverture du pseudogap et semble coïncider avec la séparation des conceptions électrique et thermique.

### 5.3.4 Très faibles dopages, vers l'isolant électrique

Afin de confirmer que le signal  $\kappa_{xy}$  négatif n'est pas dû à des porteurs de charge, nous mesurons ensuite de très faibles dopages, bien plus loin dans la phase pseudogap. On choisit donc un échantillon du cuprate Eu-LSCO à  $p = 0.08$  et un du cuprate LSCO à  $p = 0.06$ . La figure 5.31a indique la région du diagramme étudiée et la figure 5.31b illustre la conduction électrique typique de ces dopages : la résistivité de Eu-LSCO à  $p = 0.08$  montre un comportement isolant à basse température.

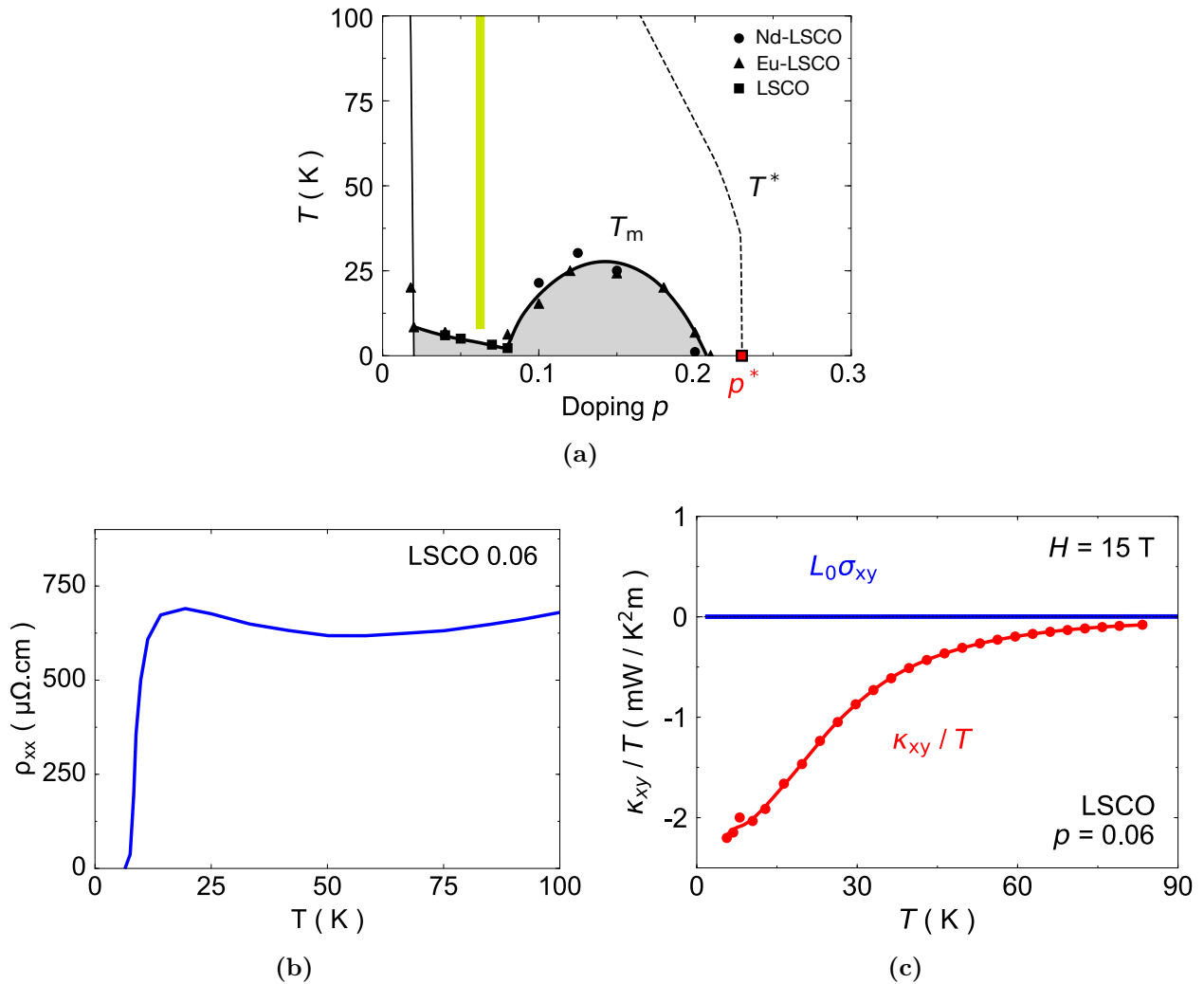
On trace dans la figure 5.31c  $\kappa_{xy} / T$  pour ce même échantillon Eu-LSCO. On observe alors que  $\kappa_{xy}$  devient négatif à basse  $T$  et augmente (en valeur absolue) quand  $T$  diminue. On observe le même comportement dans LSCO à  $p = 0.06$  (Fig.5.32c). Ce large signal  $\kappa_{xy}$  à  $T \rightarrow 0$ , semblable aux dopages précédents, est d'autant plus étonnant que  $\sigma_{xy}$  est

complètement négligeable dans ces deux échantillons (comportement isolant d'un point de vue électrique). Nous pouvons donc écarter avec certitude les porteurs de charge comme origine de ce signal.



**FIGURE 5.31** (a) Diagramme de phases schématique de la famille (Nd,Eu)-LSCO. La ligne  $T^*$  délimite le pseudogap et se termine à  $p^* = 0.23$  ( $p^* = 0.18$  pour LSCO). La zone grise correspond aux SDW, détectées par  $\mu$ SR (relaxation de spins de muons) dans Nd-LSCO (cercles [312]), Eu-LSCO (triangles [313]) et LSCO (carrés [314]). La ligne verticale de couleur correspond au dopage étudié dans cette figure. (b) Résistivité en fonction de la température du composé Eu-LSCO à  $p = 0.08$ , à  $H = 15$  T. (c)  $\kappa_{xy} / T$  (en rouge) et  $L_0\sigma_{xy}$  (en bleu) en fonction de  $T$  pour le même échantillon, à  $H = 15$  T.

Par ailleurs, à ces dopages, du magnétisme statique est détecté par  $\mu$ SR [313], mais seulement en-dessous de 5 K, alors que l'apparition du signal  $\kappa_{xy}$  négatif est mesuré jusqu'à

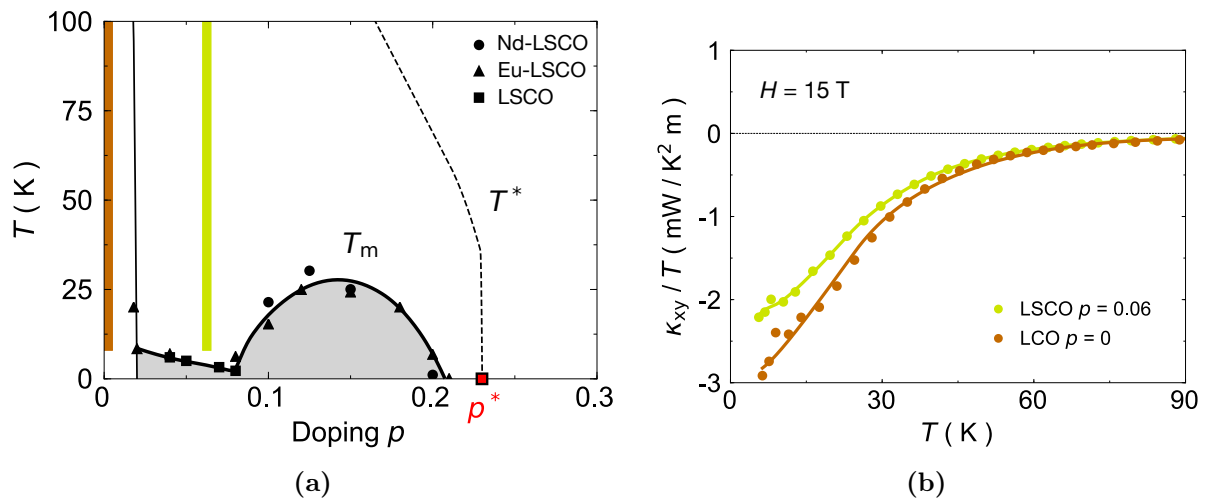


**FIGURE 5.32** (a) Diagramme de phases schématique de la famille (Nd,Eu)-LSCO. La ligne  $T^*$  délimite le pseudogap et se termine à  $p^* = 0.23$  ( $p^* = 0.18$  pour LSCO). La zone grise correspond aux SDW, détectées par  $\mu\text{SR}$  (relaxation de spins de muons) dans Nd-LSCO (cercles [312]), Eu-LSCO (triangles [313]) et LSCO (carrés [314]). La ligne verticale de couleur correspond au dopage étudié dans cette figure. (b) Résistivité en fonction de la température du composé LSCO à  $p = 0.06$  à champ nul. (c)  $\kappa_{xy} / T$  en fonction de  $T$  pour le même échantillon, à  $H = 15$  T.

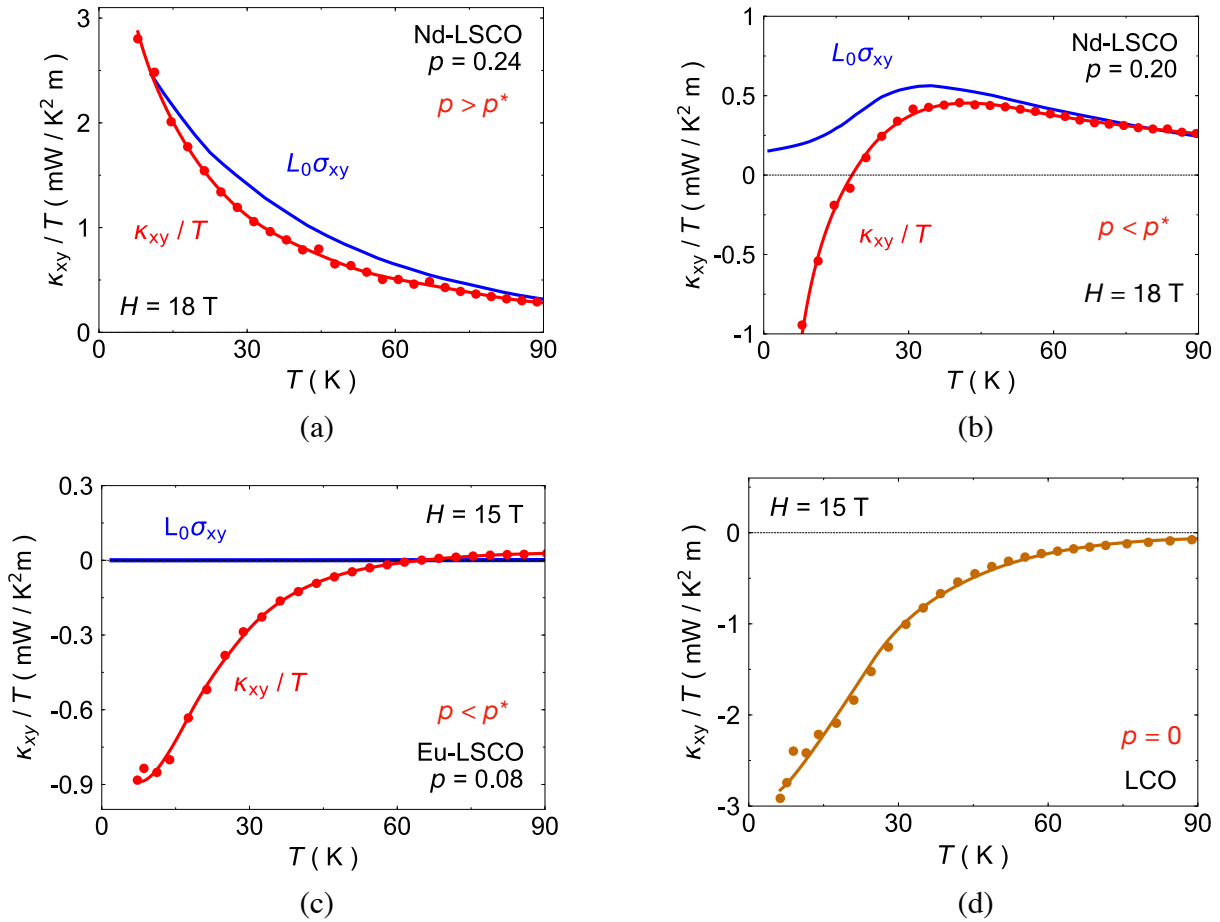
$\sim 60$  K au moins. Les magnons ne semblent donc pas être la cause de ce signal thermique transverse.

### 5.3.5 Dopage nul, dans la phase isolante magnétique

Enfin, intrigués par les mesures obtenues sur les faibles dopages, nous décidons de mesurer l'isolant de Mott, composé parent des cuprates ( $p = 0$ ). Nous traçons donc dans la figure 5.33b  $\kappa_{xy} / T$  pour  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  à  $x = 0$ ), composé dans lequel l'ordre à longue-portée AF est observé en-dessous de la température ambiante [24, 25]. Ces données sont comparées à celles de LSCO à  $p = 0.06$  : il n'y a qu'une faible différence quantitative entre les deux. Or, comme il n'y a pas d'ordre AF dans LSCO à  $p = 0.06$ , les magnons ne peuvent contribuer de façon significative à  $\kappa_{xy}$  dans LSCO. Ces excitations magnétiques sont donc bien écartées comme origine hypothétique du signal.



**FIGURE 5.33** (a) Diagramme de phases schématisé de la famille (Nd,Eu)-LSCO. La ligne  $T^*$  délimite le pseudogap et se termine à  $p^* = 0.23$  ( $p^* = 0.18$  pour LSCO). La zone grise correspond aux SDW, détectées par  $\mu\text{SR}$  (relaxation de spins de muons) dans Nd-LSCO (cercles [312]), Eu-LSCO (triangles [313]) et LSCO (carrés [314]). Les lignes verticales de couleur correspondent aux différents dopages dont les courbes  $\kappa_{xy} / T$  ( $T$ ) à  $H = 15$  T sont tracées dans le panneau (b)



**FIGURE 5.34**  $\kappa_{xy} / T$  en fonction de  $T$  dans quatre dopages différents, à (a)  $p > p^*$  (Nd-LSCO  $p = 0.24$ , à  $H = 18$  T), (b)-(c)  $p < p^*$  (Nd-LSCO  $p = 0.20$  à  $H = 18$  T et Eu-LSCO  $p = 0.08$  à  $H = 15$  T respectivement) et (d)  $p = 0$  (LCO à  $H = 15$  T). La conductivité électrique transverse est également tracée (en bleu) dans les trois premiers dopages, le dopage nul étant isolant électriquement.

### 5.3.6 Conclusion du projet

En conclusion, le comportement de  $\kappa_{xy}$  en fonction de  $T$  dans les cuprates dopés en trous dépend fortement du dopage. Ainsi, pour  $p > p^*$ ,  $\kappa_{xy} / T$  est monotone et positif jusqu'à basse température. Par ailleurs, la loi de Wiedemann-Franz transverse est vérifiée quand  $T \rightarrow 0$ . Le gradient thermique transverse  $\Delta T_y$  observé dans l'échantillon à  $p > p^*$  suite à l'application d'un champ magnétique est donc dû aux seuls porteurs de charge électrique.

Lorsque le dopage diminue, et que  $p < p^*$ , on remarque alors un changement de signe de  $\kappa_{xy}$  vers les valeurs négatives à basse  $T$ . Ce changement qualitatif commence à apparaître à  $p = p^*$ ,  $\kappa_{xy} / T$  ( $T$ ) n'étant plus monotone. De plus, on observe à basse  $T$  une séparation des transports de charge et de chaleur, qui apparaît à la proximité de  $T^*$ , soit à l'entrée dans la phase pseudogap.

Nous constatons donc une nouvelle signature en transport de la phase pseudogap des cuprates dopés en trous : l'apparition d'un large signal  $\kappa_{xy}$  négatif. La déviation dans la dépendance en  $T$  de la conduction transverse thermique par rapport à la conduction transverse électrique indique une contribution d'origine magnétique au transfert de chaleur (les phonons n'étant pas sensibles au champ magnétique et les porteurs de charge ne pouvant expliquer ni le signe ni la valeur du signal).

Des mesures à très faible dopage ( $p = 0.06-0.08$ ) permettent de confirmer que ce signal  $\kappa_{xy}$  n'est pas dû aux porteurs de charge : en effet, des échantillons isolants électriquement donnent malgré tout un signal thermique transverse important. De plus, il n'existe pas de magnétisme statique aux températures auxquelles le signal négatif  $\kappa_{xy}$  commence à apparaître, écartant de ce fait l'hypothèse de magnons comme origine du signal, d'autant plus que les mesures à dopage nul dans l'isolant antiferromagnétique donnent un signal très similaire quantitativement. Enfin, ce signal  $\kappa_{xy}$  est bien plus grand que ce qui est généralement mesuré dans les composés magnétiques comme  $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  et  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  [298, 299].

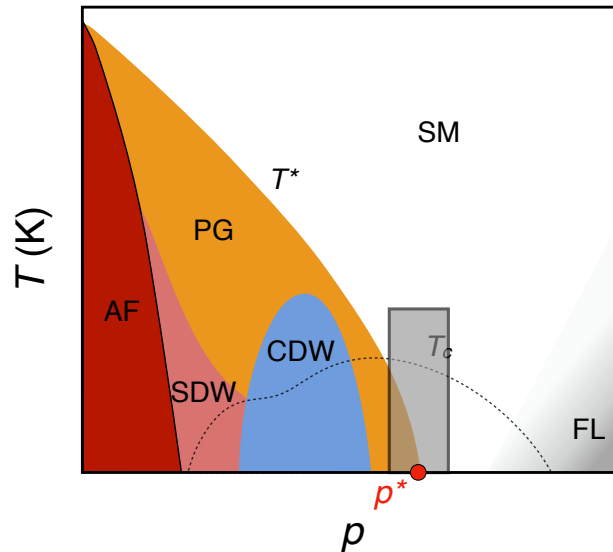
Quelle est donc l'origine de ce signal  $\kappa_{xy}$  dans la phase pseudogap des cuprates ? Nous avons vu dans le chapitre 3 que le point critique pseudogap  $p^*$  présente des caractéristiques qui pourraient être celles d'un point critique quantique (résistivité linéaire en  $T$ , chaleur spécifique en  $\log(1/T)$ ). La signature de la chute de la densité de porteurs de  $1 + p$  à  $p$  est également en accord avec l'existence d'un point critique quantique antiferromagnétique. Et pourtant il n'y a pas de preuve de l'existence d'un ordre magnétique à longue portée à  $p^*$  ou même près de  $p^*$ . Ces mesures d'effet Hall thermique indiquent cependant l'existence d'un certain type de magnétisme lié à la phase pseudogap.

Ce large signal négatif  $\kappa_{xy}$  est intrinsèque à la phase pseudogap de  $p = 0$  à  $p = p^*$  et semble être universel (commun à quatre cuprates différents). En comprendre l'origine permettrait ainsi d'éclaircir considérablement la nature microscopique du pseudogap.

Les porteurs de charge étant écartés des responsables potentiels du signal  $\kappa_{xy}$  à cause de la différence de comportement entre transports de charge et de chaleur, nous attribuons donc ce signal transverse à des degrés de liberté de spin. Nous avons déjà écarté également les magnons, excitations générées par un état magnétique ordonné. Ce comportement dans  $\kappa_{xy}$  rappelle celui observé dans les matériaux magnétiques frustrés sur un réseau pyrochlore 3D [303] ou encore sur un réseau nid d'abeille 2D [302], mais de signe opposé et d'un ordre de grandeur plus grand (environ 10 à 100 fois plus grand que dans les pyrochlores [298, 303]). Il n'existe cependant pas de frustration géométrique apparente dans le réseau carré  $\text{CuO}_2$ . L'une des origines possibles du signal  $\kappa_{xy}$  est une chiralité de spin [305].

Nous concluons donc que la phase pseudogap des cuprates pourrait avoir des excitations magnétiques intrinsèques universelles émanant d'une chiralité de spin. Etant donné la différence d'amplitude en comparaison avec les différents matériaux magnétiques énoncés, cela implique que la chiralité de spin devrait alors être considérée comme une composante majeure dans la physique des cuprates, imposant ainsi une nouvelle contrainte sur les théories pour la phase pseudogap. En plus d'être une phase métallique d'un point de vue du transport de charge, avec une faible densité de porteurs, le pseudogap aurait aussi une texture chirale particulière d'un point de vue du spin. Les travaux de cette section font l'objet d'un article en cours de rédaction : G. Grissonnanche, A. Legros, et al. "Large thermal Hall conductivity in the pseudogap phase of cuprates".

## 5.4 Projets en cours et mesures complémentaires



**FIGURE 5.35** Diagramme de phases des cuprates dopés en trous représentant la région du diagramme étudiée dans cette section. La ligne  $T^*$  représente la phase pseudogap qui nous intéresse.

Au cours de cette thèse, j'ai également travaillé sur d'autres projets d'étude de la phase pseudogap des cuprates dopés en trous. Ces mesures ont consisté essentiellement à tester l'universalité des signatures du pseudogap décrites dans le chapitre 3 dans la famille des cuprates à base de bismuth.

Ainsi, l'une des études a porté sur le composé Bi2201. Ce composé présente plusieurs intérêts (voir chapitre 4 section 4.4.1) : il ne possède qu'un seul plan  $\text{CuO}_2$  dans la maille unité, est le sujet de nombreuses études d'ARPES permettant de déterminer la surface de Fermi et l'ouverture du pseudogap avec précision [262], a l'avantage d'avoir un champ critique  $H_{c2}$  relativement faible (en comparaison avec Bi2212 [122], un champ de  $\sim 35$  T permet d'atteindre l'état normal en résistivité à  $T = 1.5$  K dans un composé de  $T_c = 10$  K), ainsi qu'une valeur de  $p^*$  bien délimitée par les mesures de RMN [271] et très différente des autres composés d'après l'aire de la surface de Fermi observée en ARPES [272]. Il existe de plus peu de mesures de transport du côté très surdopé dans ce composé. J'ai travaillé sur Bi2201 en collaboration avec une étudiante à la maîtrise à l'Université de Sherbrooke (Maude Lizaire).



Afin de tester la remontée graduelle de la résistivité à basse  $T$  et la chute de la densité de porteurs juste en-dessous de  $p^*$  dans la phase pseudogap, nous avons effectué des mesures en champ intense de la résistivité et de l'effet Hall. Afin de tester la loi de Wiedemann-Franz dans la phase pseudogap jusqu'au point critique, nous avons également effectué des mesures de conductivité thermique à très basse température, en cryostat à dilution. Pour cette étude, deux dopages près de  $p^*$  ( $p \leq p^*$ ) ont été utilisés (voir Table.5.8), le but étant par la suite d'étendre l'étude à une plus grande gamme de dopages.

La seconde étude a porté sur le composé Bi2212. Pour tester la remontée graduelle de  $\rho$  à basse  $T$  dans la phase pseudogap et la chute de  $n_H$  à  $p^*$ , j'ai mesuré en champ intense (LNCMI-Toulouse) la résistivité et l'effet Hall de films minces surdopés provenant de Hélène Raffy (Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France). Malheureusement, les champs magnétiques disponibles actuellement ne suffisent pas à supprimer la supraconductivité dans ce matériau aux dopages étudiés (voir annexe B). Par ailleurs, dans le but de tester la loi de Wiedemann-Franz dans le pseudogap et la chute de  $\kappa_0 / T$  à  $p^*$ , j'ai mesuré  $\kappa_{xx}$  quand  $T \rightarrow 0$  dans les cristaux Bi2212 surdopés obtenus au SPEC. Ce projet a consisté à effectuer des premières mesures tests de conductivité thermique du côté très surdopé, avec des contacts électriques de différentes qualités et à différents champs magnétiques (voir annexe C). Il s'agit d'un projet encore en cours et qui nécessite entre autres des mesures fiables de la résistivité.

Composé	Dopage	$T_c$ (K)	$x$	$p$	$p^*$	Courant	Coeff. de transport
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$	OD	18	0.2	-	OD8	plan (ab)	$\rho, R_H$ et $\kappa_{xx}$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$	OD	10	0	-	OD8	plan (ab)	$\rho, R_H$ et $\kappa_{xx}$

**TABLE 5.8** Liste des échantillons mesurés dans cette section. Le dopage en trous  $p$  étant sujet à débat dans le composé Bi2201, nous utilisons la  $T_c$  pour comparer les échantillons entre eux. Des photographies de l'un des échantillons contacté peuvent être trouvées en annexe A. Des mesures d'effet Seebeck ont également été effectuées sur ces deux échantillons mais nous ne les présentons pas dans cette thèse. Les cristaux proviennent de Shimpei Ono (Central Research Institute of Electric Power Industry, Japon).

### 5.4.1 Recherche de l'universalité des signatures du pseudogap en résistivité et effet Hall

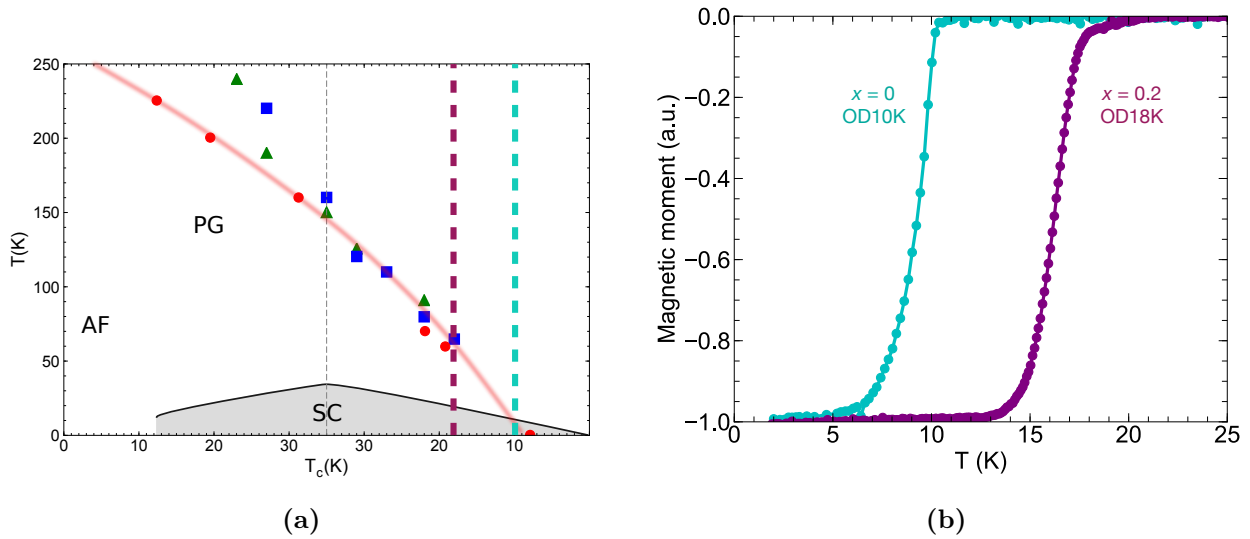
#### $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$

Afin d'étudier la dépendance en dopage de la résistivité et de l'effet Hall quand  $T \rightarrow 0$  près de  $p^*$ , nous avons mesuré deux monocristaux du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  surdopés en champ magnétique intense. Les mesures présentées ici ont été prises en champ magnétique pulsé au LNCMI-Toulouse.

Le premier cristal est de composition  $x = 0$  (pas de substitution au lanthane) et de  $T_c \approx 10\text{K}$ . Le second cristal est de composition  $x = 0.2$  et de  $T_c \approx 18\text{K}$ . Afin de comparer nos échantillons à  $p^*$ , nous utilisons les données RMN de la référence [271]. Ainsi,  $p^*$  correspond à un échantillon  $x = 0$  de  $T_c = 8\text{K}$ . Pour comparer les deux dopages étudiés entre eux, nous nous référons à la valeur de la  $T_c$ . Ainsi, notre échantillon  $x = 0$  doit être situé juste en-dessous de  $p^*$  en dopage, et notre échantillon  $x = 0.2$  doit posséder un dopage  $p$  un peu plus faible que celui de  $x = 0$  (Fig.5.36a).

Nous avons caractérisé les deux échantillons par des mesures d'aimantation en magnétomètre SQUID (Fig.5.36b). Les cristaux présentent une transition supraconductrice étroite, signe d'un dopage homogène en La et en oxygène.

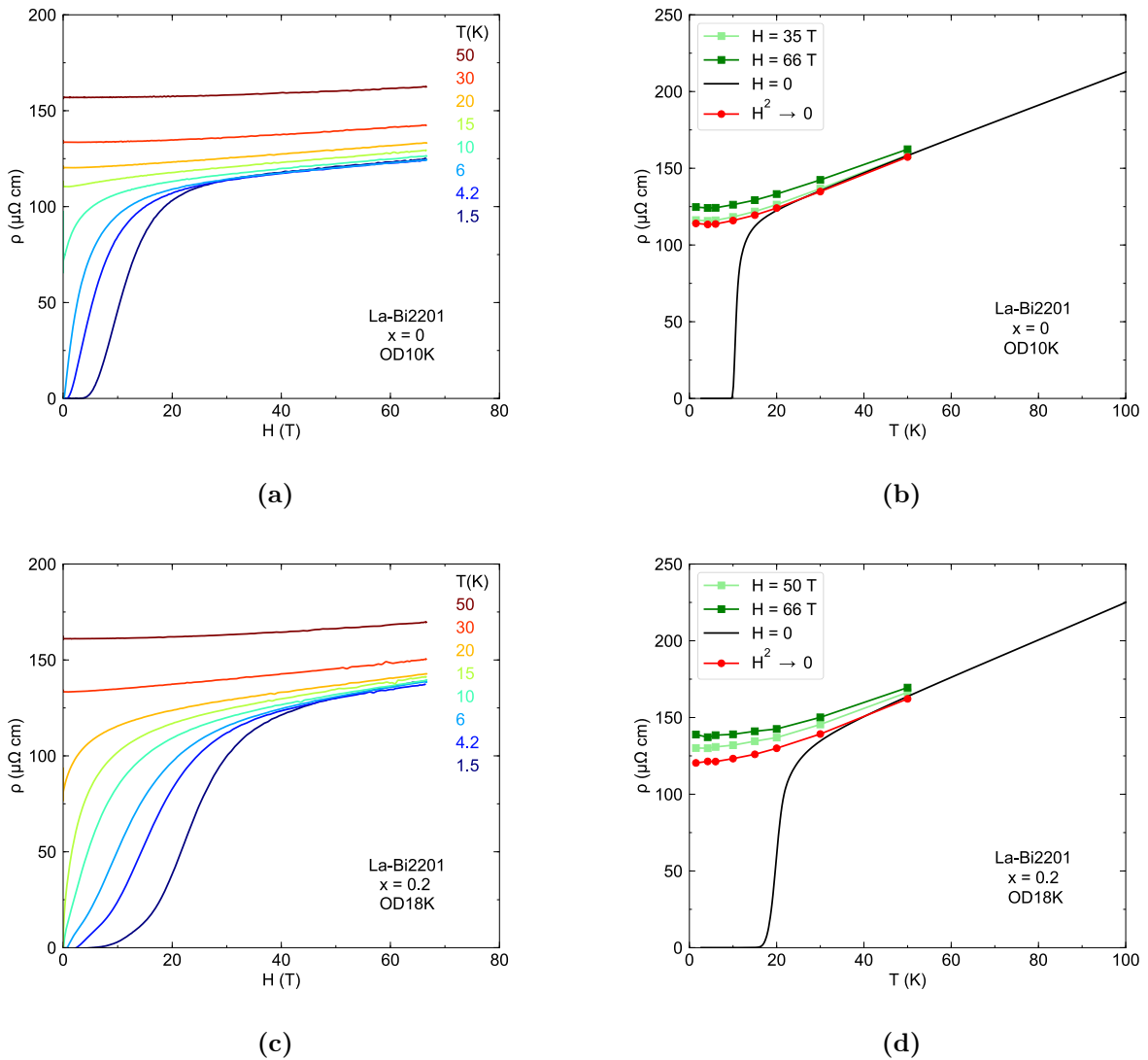
Nous avons donc mesuré la résistivité et l'effet Hall de ces deux monocristaux de  $\text{La-Bi2201}$ , aux dopages près de  $p^*$ . Les données sont présentées dans la figure 5.37. Dans les figures 5.37a et 5.37c sont tracées respectivement les résistivités du composé le plus surdopé  $x = 0$  et le composé  $x = 0.2$  en fonction du champ magnétique. En appliquant jusqu'à  $H = 66\text{T}$ , nous sommes capables de supprimer la supraconductivité dans les deux échantillons jusqu'à  $T = 1.5\text{K}$ . On observe une faible magnétorésistance dans l'état normal, que nous tentons de corriger par un fit en  $\rho \sim AH^2$ .



**FIGURE 5.36** (a) Diagramme de phases de La-Bi2201 en  $T_c$ . Les valeurs de  $T^*$  proviennent de mesures d'ARPES et de résistivité [262], ainsi que de RMN [271]. Les lignes verticales en pointillé correspondent aux deux échantillons étudiés dans cette section (un cristal  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$   $x = 0$  de  $T_c \sim 10$  K et un cristal  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$   $x = 0.2$  de  $T_c \sim 18$  K), dont les courbes d'aimantation en fonction de la température sont tracées dans le panneau (b).

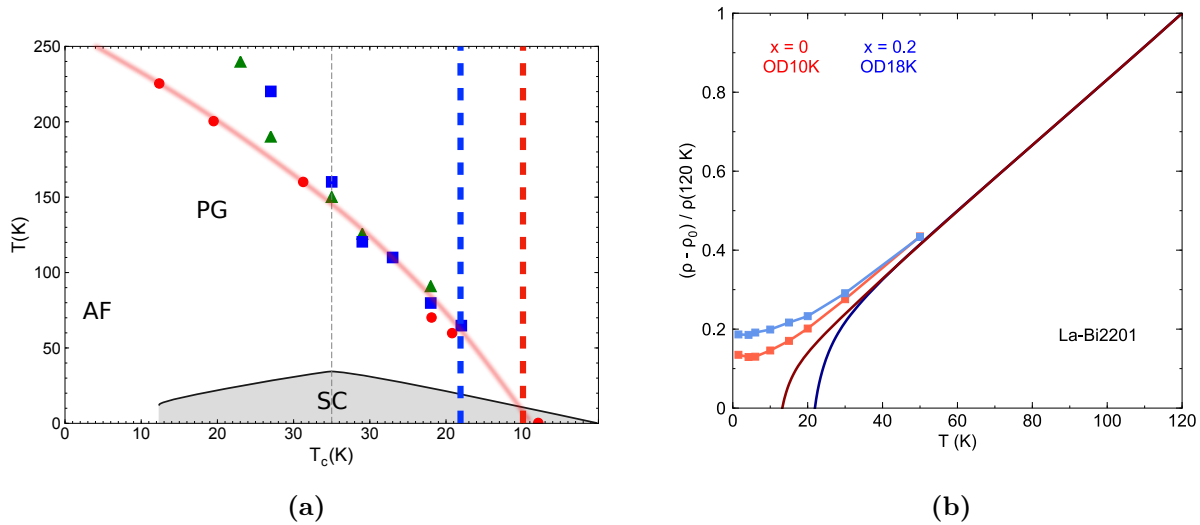
Les figures 5.37b et 5.37d représentent la résistivité en fonction de la température dans chacun de ces échantillons, à différents champs magnétiques. Les cercles rouges correspondent aux données extrapolées à champ nul en utilisant un fit de la magnétorésistance quadratique en champ (pour  $H > 35$  T dans  $x = 0$  et  $H > 50$  T dans  $x = 0.2$ ). Nous observons une légère remontée de la résistivité quand  $T \rightarrow 0$  dans les deux échantillons, dans les différents champs permettant de supprimer la supraconductivité, ainsi que dans les courbes extrapolées à  $H \rightarrow 0$ . Etant donné que les deux échantillons possèdent un dopage légèrement inférieur à  $p^*$ , il est donc probable que cette remontée de  $\rho$  soit due à la phase pseudogap. Nous comparons les deux dopages dans la figure 5.38b, de la même manière que dans la référence [3]. On remarque alors que la remontée est légèrement plus importante dans l'échantillon  $x = 0.2$  que dans l'échantillon  $x = 0$ , en accord avec une remontée qui serait due au pseudogap et donc de plus en plus grande quand  $p$  diminue.

Regardons maintenant le comportement de l'effet Hall dans ces deux échantillons. La



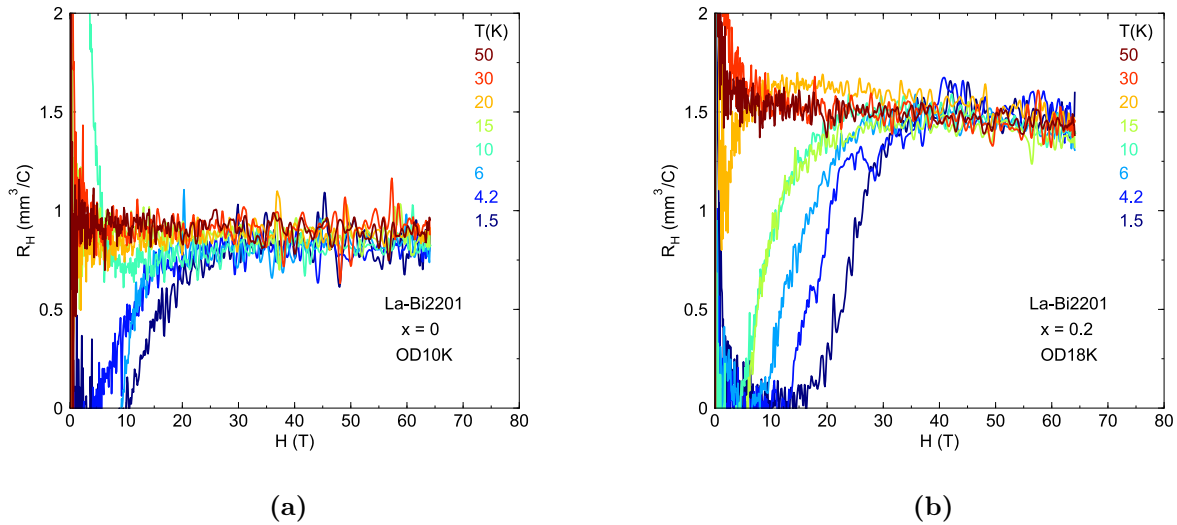
**FIGURE 5.37** (a), (c) Résistivité dans le plan (ab) en fonction du champ magnétique, à différentes températures, pour les échantillons  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  à  $x = 0$  ( $T_c = 10$  K) et  $x = 0.2$  ( $T_c = 18$  K) respectivement. Le champ magnétique est appliqué le long de l'axe  $\vec{c}$ . (b), (d) Résistivité en fonction de la température dans les mêmes échantillons, à  $H = 66$  T (carrés verts foncés),  $H \sim H_{c2}$  (carrés vert clair,  $H_{c2}$  étant estimé à l'aide des données d'effet Hall),  $H = 0$  (courbes noires) et pour  $H^2 \rightarrow 0$  (cercles rouges, extrapolation des données en champ à champ nul à l'aide d'un fit des données du type  $\rho \sim A H^2$ ).

résistance de Hall  $R_H$  est tracée en fonction du champ magnétique pour ces deux échantillons dans la figure 5.39. Grâce à ces courbes, on peut estimer (en accord avec les courbes  $\rho(H)$ ) que l'état normal est atteint pour  $\sim 35$  T dans l'échantillon  $x = 0$  et  $\sim 50$  T dans l'échantillon



**FIGURE 5.38** (a) Diagramme de phases de La-Bi2201 en  $T_c$ . Les valeurs de  $T^*$  proviennent de mesures d'ARPES et de résistivité [262], ainsi que de RMN [271]. Les lignes verticales en pointillé correspondent aux deux échantillons (un cristal  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$   $x = 0$  de  $T_c \sim 10$  K et un cristal  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$   $x = 0.2$  de  $T_c \sim 18$  K), dont les courbes de résistivité (partie dépendante de la température, normalisée à  $T = 120$  K) en fonction de la température sont tracées dans le panneau (b), à champ nul (courbes en trait plein foncées) et à  $H = 50$  T (carrés de couleur claire).

$x = 0.2$  ( $H_{c2}$  serait inférieur ou égal à ces valeurs). La valeur de  $R_H$  à basse température à fort champ magnétique semble tendre vers  $R_H \approx 0.8 \text{ mm}^3/\text{C}$  pour  $x = 0$  et  $R_H \approx 1.4 \text{ mm}^3/\text{C}$  pour  $x = 0.2$  environ aux basses températures. Cette différence quantitative importante entre les deux dopages (correspondant à une chute dans  $n_H$  entre  $x = 0$  et  $x = 0.2$ ) est en accord avec leur positionnement dans le diagramme de phase : les deux échantillons doivent se situer au niveau de la transition entre une densité de porteurs  $n = 1 + p$  et une densité  $n = p$ , chute intervenant juste en-dessous de  $p^*$ . L'étude quantitative de la remontée de  $\rho$  à basse  $T$  et de l'évolution du nombre de Hall  $n_H$  en dopage nécessite des mesures sur d'autres dopages, idéalement juste au-dessus du dopage de notre échantillon  $x = 0$  (à  $p \geq p^*$ ) et juste en-dessous du dopage de notre échantillon  $x = 0.2$ . Ce projet est encore un projet en cours.



**FIGURE 5.39** Coefficient de Hall en fonction du champ magnétique pour les échantillons La-Bi2201 (a)  $x = 0$  et (b)  $x = 0.2$ , à différentes températures. On remarque que  $R_H$  évolue peu entre  $T = 50$  K et 1.5 K. On observe une large remontée de la valeur de  $R_H$  à fort champ magnétique entre  $x = 0$  et  $x = 0.2$ , soit une chute du nombre de Hall  $n_H = V / eR_H$ .

### $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Des résultats de résistivité en champ intense dans les films minces de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  sont présentés en annexe B. Des champs magnétiques allant jusqu'à 90 T n'ont malheureusement pas suffi à supprimer suffisamment la supraconductivité dans les dopages  $p < p^*$  de ce composé pour pouvoir tirer des conclusions sur la phase pseudogap.

## 5.4.2 Recherche de l'universalité des signatures du pseudogap en conductivité thermique

### $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$

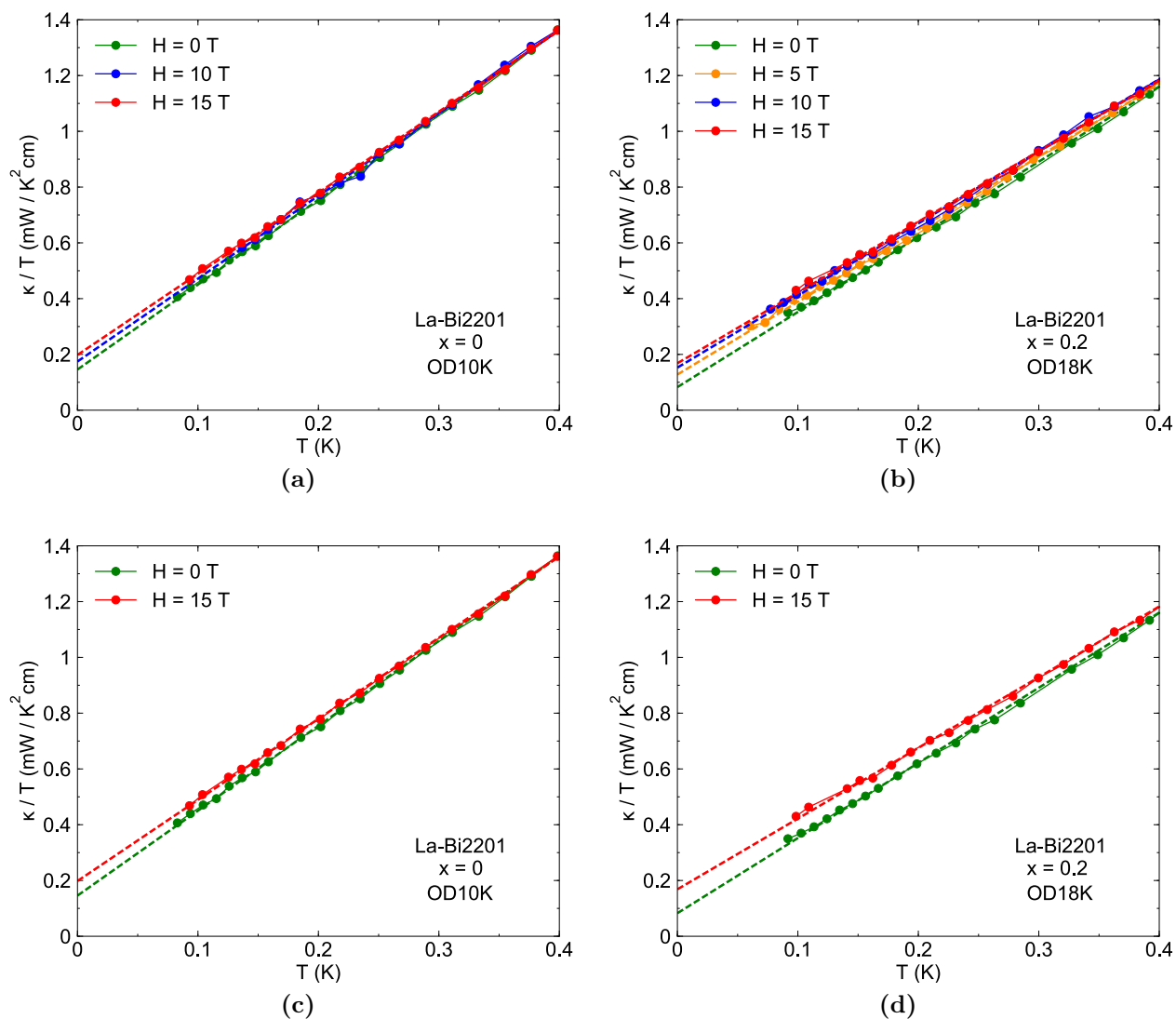
Afin de tester la loi de Wiedemann-Franz dans la phase pseudogap près de  $p^*$ , nous avons mesuré la conductivité thermique à très basse température dans les deux mêmes échan-

tillons  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  mesurés en résistivité et en effet Hall en champ magnétique intense. Comme pour Nd-LSCO, les champs nécessaires à la mesure de l'état normal sont plus faibles en mesures de transport thermique qu'en transport électrique (15 T suffisent à atteindre l'état normal à basse température dans la conductivité thermique de Nd-LSCO, tandis que des champs magnétiques intenses statiques d'environ 37 T sont nécessaires pour l'atteindre en résistivité).

Les données  $\kappa / T$  en fonction de  $T$ , à différents champs magnétiques, sont tracées dans la figure 5.40. Des champs sont appliqués jusqu'à 15 T sur ces deux échantillons. On observe que les données entre  $H = 10$  et 15 T se superposent presque dans les deux échantillons et le terme résiduel obtenu via un fit linéaire des données ne varie que très légèrement entre ces deux valeurs de champ. Ainsi, nous sommes probablement proches de l'état normal à  $H = 15$  T, mais des mesures à plus fort champ seraient nécessaires pour déterminer le  $H_{c2}$  exact du volume de nos échantillons.

En prenant la valeur de  $\rho$  quand  $T \rightarrow 0$  dans les deux échantillons (on choisit la valeur à 1.5 K de la résistivité extrapolée à champ nul de la même façon que dans la section 5.4.1) et en utilisant la loi de Wiedemann-Franz, on estime une valeur de  $\kappa_0 / T \approx 0.21 \pm 0.02$  mW/K<sup>2</sup>.cm pour  $x = 0$  et  $\kappa_0 / T \approx 0.20 \pm 0.02$  mW/K<sup>2</sup>.cm pour  $x = 0.2$  (en prenant une barre d'erreur de  $\pm 10$  % sur les valeurs de  $\rho$  utilisées), très proche de celle de  $x = 0$ . La valeur estimée pour  $x = 0$  correspond dans les barres d'erreur à la valeur expérimentale de  $\kappa_0 / T$  à  $H = 15$  T (voir Fig.5.41a). Celle estimée pour  $x = 0.2$  est supérieure à la valeur expérimentale à  $H = 15$  T, en accord avec le fait que cet échantillon nécessite peut-être des champs magnétiques plus élevés pour atteindre l'état normal (voir Fig.5.41b).

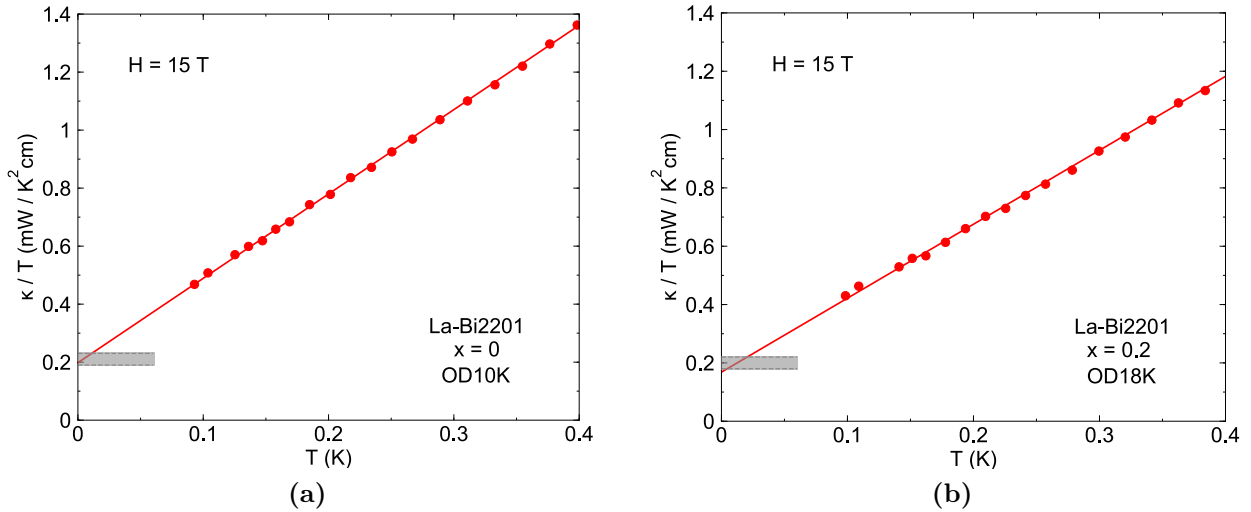
La loi de Wiedemann-Franz semble donc bien vérifiée dans l'échantillon le plus proche de  $p^*$ . Les données sur l'échantillon de dopage inférieur ne permettent pas de faire la même affirmation, mais elles ne vont pas à l'encontre de la satisfaction de cette loi pour  $x = 0.2$  : le champ magnétique augmente la valeur de  $\kappa_0 / T$  jusqu'à l'état normal, ainsi, si ce dopage nécessite des champs magnétiques plus élevés, alors la valeur estimée par la loi de



**FIGURE 5.40**  $\kappa_{xx} / T$  en fonction de la température dans des cristaux du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  à (a)  $x = 0$  ( $T_c = 10\text{K}$ ) et (b)  $x = 0.2$  ( $T_c = 18\text{K}$ ), à différents champs magnétiques. Ce champ est appliqué le long de l'axe  $\vec{c}$  et le courant de chaleur dans le plan (ab). Les panneaux (c) et (d) représentent les mêmes données seulement aux champs  $H = 0$  et  $15\text{T}$  pour plus de lisibilité.

Wiedemann-Franz pourrait être vérifiée pour  $H > H_{c2}$ . Ces observations sont cohérentes avec les données de [4] dans Nd-LSCO (voir chapitre 3 section 3.2.2). Comme pour l'étude de la résistivité et de l'effet Hall sur ce composé près de  $p^*$ , d'autres dopages sont nécessaires pour étudier l'évolution en  $T_c$  du terme résiduel  $\kappa_0 / T$  dans ce composé.





**FIGURE 5.41**  $\kappa_{xx} / T$  en fonction de la température dans des cristaux du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  à (a)  $x = 0$  ( $T_c = 10$  K) et (b)  $x = 0.2$  ( $T_c = 18$  K), à  $H = 15$  T. Ce champ est appliqué le long de l'axe  $\vec{c}$  et le courant de chaleur dans le plan (ab). La zone grise correspond à l'estimation du terme résiduel  $\kappa_0 / T$  à l'aide de la loi de Wiedemann-Franz, en se basant sur des données de résistivité à  $T = 1.5$  K extrapolées à champ nul à partir des données à fort champ magnétique (via un fit quadratique de la magnétorésistance).

### $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Les résultats de conductivité thermique à très basse température dans les cristaux de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  sont présentés en annexe C. Il s'agit des premières mesures (tests) de  $\kappa_{xx}$  à très basse température dans ce composé dans le régime très surdopé (près de  $p^*$ ). Ces données nécessitent des mesures complémentaires pour pouvoir comparer les échantillons entre eux et tester la loi de Wiedemann-Franz dans ce composé près de  $p^*$ .

## 5.5 Conclusion

---

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents résultats obtenus en transport sur la phase pseudogap des cuprates dopés en trous. La mesure de plusieurs coefficients de transport, sur différents composés, associée à diverses séries de mesures en laboratoire de champ magnétique intense ont été mises en jeu.

Dans une recherche d'universalité des signatures du pseudogap en transport vues au chapitre 3, nous avons pu vérifier l'existence d'une résistivité dans le plan (ab) linéaire en  $T$  quand  $T \rightarrow 0$  dans le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , juste au-dessus de son point critique pseudogap  $p^*$ . Nous avons également mis en évidence une légère remontée de la résistivité à basse  $T$  dans la phase pseudogap du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ , qui s'amplifie lorsque le dopage diminue. L'effet Hall de ces échantillons de La-Bi2201 est en accord avec une chute dans la densité de porteurs près de  $p^*$ . Les données de conductivité thermique à très basse température dans ce même composé sont en accord avec la signature de  $\kappa_{xx}$  à  $p^*$  dans Nd-LSCO [4], la loi de Wiedemann-Franz étant vérifiée au dopage proche de  $p^*$ . A noter que les mesures sur les cristaux  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  présentées dans ce chapitre doivent être poursuivies, afin de tirer des informations complètes sur la phase pseudogap des différentes données de transport.

L'analyse de la résistivité linéaire en  $T$  quand  $T \rightarrow 0$  dans Bi2212 nous a également amenés à établir une comparaison poussée dans les différents cuprates surdopés présentant un tel comportement (aussi bien pour les dopés en trous que pour les dopés en électrons), à l'aide de données de la littérature. Cette comparaison a mis en évidence que le taux de diffusion Planckien observé dans divers métaux étranges (et vérifié jusqu'à présent dans un seul cuprate dans le régime haute température à l'aide de mesures optiques) correspond bien au taux observé dans les différents cuprates de l'étude.

Enfin, les mesures d'ADMR et d'effet Hall thermique de ce chapitre ont révélé de

nouvelles signatures de la phase pseudogap des cuprates. Dans les courbes  $\rho_{zz}(\theta)/\rho_{zz}(0)$  de Nd-LSCO, à l'entrée dans la phase pseudogap, le pic vers  $\theta \approx 40^\circ$  disparaît et la dépendance en  $\Phi$  du pic à  $\theta = 90^\circ$  change radicalement (pas de dépendance qualitative à  $p < p^*$  entre  $\Phi = 0^\circ$  et  $\Phi = 45^\circ$ ). Les simulations à venir du signal ADMR pour  $p > p^*$  et  $p < p^*$  devraient permettre à terme de reconstruire la surface de Fermi 3D détaillée des différents dopages et ainsi de mieux comprendre la transformation subie par cette surface de Fermi au passage du point critique.

Dans les courbes  $\kappa_{xy} / T (T)$  de différents cuprates, à l'entrée dans la phase pseudogap, un large signal  $\kappa_{xy}$  négatif apparaît. Ce signal  $\kappa_{xy}$  intrinsèque au pseudogap ne peut être dû aux porteurs de charge ou aux magnons, mais peut avoir une origine magnétique. Nous avons donc conclu une possible chiralité de spin comme élément majeur de la phase pseudogap des cuprates dopés en trous, pouvant générer ce signal thermique transverse.





# Conclusion générale et perspectives

Dans ces derniers paragraphes, nous résumons désormais le travail effectué dans cette thèse et ses conséquences sur la compréhension de la phase pseudogap des cuprates. Il est bon tout d'abord de rappeler que les projets ont été variés (six cuprates et cinq mesures de transport présentés ici) en raison des opportunités qui se sont présentées au cours des trois années de la thèse, ainsi que des difficultés liées à certaines expériences. La cotutelle a également contribué à la pluralité de ces expériences et a pu compliquer par moments la linéarité dans les projets. Cette diversité m'a finalement apporté l'apprentissage de plusieurs techniques de mesure des matériaux et m'a permis de découvrir de nouvelles propriétés dans les cuprates.

Dans le chapitre 4, j'ai décrit comment, dans le but d'étudier le pseudogap en transport dans la région surdopée d'autres cuprates que ceux mentionnés dans le chapitre 3 ( $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ), nous avons fait croître des monocristaux de  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  suffisamment gros pour l'élaboration de contacts électriques. Nous avons contrôlé leur concentration en oxygène excédentaire et celle de monocristaux du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  afin d'obtenir différents dopages dans le diagramme de phases, de la région sous-dopée à la région surdopée. Des mesures de caractérisation magnétique (magnétométrie SQUID) ont permis de déterminer la  $T_c$  et donc le dopage de ces cristaux. Les échantillons de Hg1201 obtenus étant de très bonne qualité optique et cristallographique, des mesures de caractérisation par spectroscopie Raman et par diffraction de rayons X ont permis d'étudier l'influence du dopage sur la structure cristalline et sur les caractéristiques

dues aux phonons du spectre Raman.

Les monocristaux de Hg1201 synthétisés au SPEC-CEA font partie de futurs projets de mesures de transport (mesures du signal ADMR  $\rho_c(\theta)$ , de résistivité sans contact via la technique de *Tunnel-Diode Oscillator* et de  $\rho_c(H)$  en champ magnétique pulsé, jusqu'à  $H = 90$  T) et de mesures de chaleur spécifique. Le faible taux de désordre de ce composé devrait ainsi permettre l'étude de la surface de Fermi à différents dopages via la recherche d'oscillations dans ces trois techniques de mesures de transport. Les cristaux de Bi2212 très surdopés obtenus ont été mesurés pour certains en conductivité thermique à très basse température, mais le temps a manqué pour s'affranchir des difficultés rencontrées lors de l'élaboration de contacts électriques de bonne qualité (permettant des mesures fiables en transport électrique mais sans modifier le dopage) et permettre une étude poussée des différents coefficients de transport dans ce composé. De plus, des mesures en champ magnétique intense de la résistivité jusqu'à  $H \approx 90$  T dans des films minces de Bi2212 ont démontré la rapide augmentation des champs critiques nécessaires pour atteindre l'état normal dans ce composé, et ce même à des dopages élevés, proches de  $p^*$ , limitant donc l'étude en dopage de  $\rho$  et  $R_H$  dans le régime  $T \rightarrow 0$  à l'entrée dans la phase pseudogap.

L'état normal est cependant accessible juste au-dessus de  $p^* = 0.22$  dans le composé Bi2212. Nous avons en effet mesuré la résistivité quand  $T \rightarrow 0$  dans un film mince à  $p = 0.23 > p^*$ , révélant un comportement linéaire en  $T$  jusqu'à la plus basse température accessible (de 84 à 18 K). Cela a permis de répondre à la question de l'universalité du phénomène de résistivité linéaire en  $T$  quand  $T \rightarrow 0$  à  $p^*$  (section 3.4 du chapitre 3) : les caractéristiques très différentes de Bi2212 en comparaison avec les composés présentés dans le chapitre 3 montrant le même comportement à  $p^*$  (Nd-LSCO et LSCO) nous confortent dans le caractère universel de cette signature du point critique. Par ailleurs, une comparaison entre différents cuprates dopés en trous et en électrons présentant une résistivité linéaire en  $T$  nous a permis d'estimer que le taux de diffusion dans la limite  $T \rightarrow 0$  de tous ces cuprates correspond à la limite Planckienne, soit  $1 / \tau = k_B T / \hbar$ . L'existence de ce taux de diffusion maximal dans les cuprates peut expliquer entre autres la grande gamme de dopages où la

résistivité linéaire en  $T$  est observée pour LSCO. Cette découverte a donc permis d'apporter des éléments de réponse concernant le mécanisme responsable de cette résistivité linéaire en  $T$  et des différences quantitatives et qualitatives observées entre certains cuprates.

Ensuite, nous avons effectué les premières mesures d'ADMR dans un cuprate à travers  $p^*$ , dans le composé Nd-LSCO. Ces mesures ont révélé une nouvelle signature à  $p < p^*$  en transport et devraient permettre, à l'aide de simulations du signal basées sur un modèle de liaisons fortes et la formule de Chambers, de déterminer la surface de Fermi à trois dimensions et répondre à la question de la transformation subie par celle-ci à travers le point critique. Enfin, l'utilisation d'une autre nouvelle sonde pour l'étude du pseudogap qu'est l'effet Hall thermique nous a permis d'apporter de nouvelles informations sur la nature de la phase pseudogap. En effet, des mesures sur différents cuprates et sur une large gamme de dopages, du point critique jusqu'à  $p = 0$ , ont mis en évidence une nouvelle propriété du pseudogap : un grand signal  $\kappa_{xy}$  (en comparaison avec des composés magnétiques) négatif à basse température. Ce signal pourrait être la signature d'une chiralité de spin, pointant vers un état de type liquide de spin pour la phase pseudogap, possiblement avec un ordre topologique.

Les mesures sur le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  présentées à la fin du chapitre 5, ayant pour but de tester l'universalité des différentes signatures du pseudogap observées en transport dans Nd-LSCO (voir chapitre 3), sont un projet en cours. En effet, celui-ci mériterait un approfondissement en effectuant une étude fine en dopage, afin de reproduire les signatures complètes de l'entrée dans la phase pseudogap. Malgré tout, les mesures actuelles de résistivité, d'effet Hall et de conductivité thermique dans deux dopages près de  $p^*$  ont d'ores et déjà apporté des résultats en accord avec ce qui a été décrit dans le chapitre 3.

Ainsi, d'une part, la compréhension théorique des deux nouvelles signatures de la phase pseudogap et de la dissipation Planckienne au-dessus de  $p^*$  et, d'autre part, la poursuite de l'exploration expérimentale des signatures de  $p^*$  avec d'autres sondes et d'autres matériaux sont autant de projets de recherche qui offrent l'opportunité à d'autres étudiants de découvrir



ce domaine riche et encore très actif de la matière condensée.





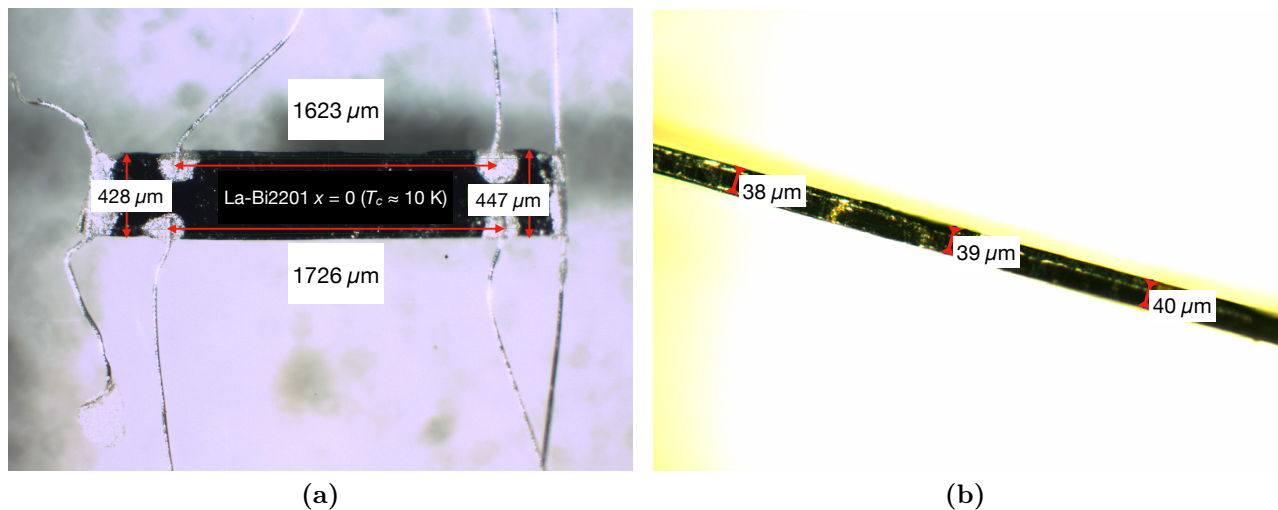
## Annexe A

# Elaboration de contacts électriques sur les composés à base de bismuth et de mercure

L'élaboration de contacts électriques sur les échantillons pour des mesures de transport peut s'avérer particulièrement délicate selon les composés et les besoins. En fonction du type de mesure que l'on souhaite effectuer et des contraintes techniques (champ magnétique pulsé par exemple), ces contacts doivent être de plus ou moins bonne qualité. Cette qualité est entre autres déterminée par la résistance des contacts : ainsi, des contacts de quelques Ohms sont de qualité adéquate pour des mesures de transport thermoélectrique ou des mesures de transport électrique en champ pulsé, tandis que quelques dizaines de Ohms suffisent pour des mesures de transport électrique au PPMS ou en champ intense statique. A noter qu'il est important d'avoir des contacts de courant sur toute la largeur et toute l'épaisseur de l'échantillon, afin d'avoir un courant électrique bien homogène dans l'échantillon et de ne pas fausser le facteur géométrique impliqué dans les équations de résistivité et d'effet Hall. Pour les mesures de transport thermique, les contacts n'ont a priori pas à être électriques et leur résistance importe peu. Cependant, à très basse température, des contacts de mauvaise

qualité peuvent poser problème. En effet, les très basses températures induisent un découplage électron-phonon, or, si les contacts sont de mauvaise qualité, la chaleur n'est transmise qu'aux phonons. On perd la contribution électronique à la conductivité thermique [315].

## A.1 Famille BSCCO



**FIGURE A.1** Photographies prises à la loupe binoculaire d'un cristal Bi2201 avec des contacts à l'époxy d'argent *Epo-Tek*, sur (a) la face (ab) et (b) l'épaisseur le long de l'axe  $\vec{c}$ .

Il a fallu que j'effectue de nombreux essais de contacts sur les composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  afin d'obtenir un protocole pour leur élaboration. J'ai travaillé en collaboration avec Maude Lizaire (étudiante à la maîtrise dans le groupe Taillefer à l'Université de Sherbrooke) sur le composé Bi2201. J'ai commencé par travailler sur le composé Bi2212. La pose directe de fils sur l'échantillon à l'aide de peinture d'argent *Dupont 4929*, avec ou sans clivage des cristaux, donnant des résultats non reproductibles et, dans le meilleur des cas, une résistance trop élevée pour des mesures en champ pulsé, j'ai essayé une méthode de dépôt d'or sur ce composé.

Un dépôt, avec ou sans clivage, d'environ 100-200 nm d'or sur l'échantillon donnait sans recuit de mauvaises résistances de contact. Un recuit (400-450°C pendant 2 à 10 min, à l'air ou sous flux de O<sub>2</sub>) permettait d'obtenir des résistances de quelques Ohms, mais détériorait les échantillons surdopés, les ramenant au dopage optimal. Ainsi, certains essais de recuits à plus basse température (80°C pendant 2h) ont fonctionné sur quelques Bi2212 et Bi2201, donnant des contacts de bonne qualité sans toucher au dopage.

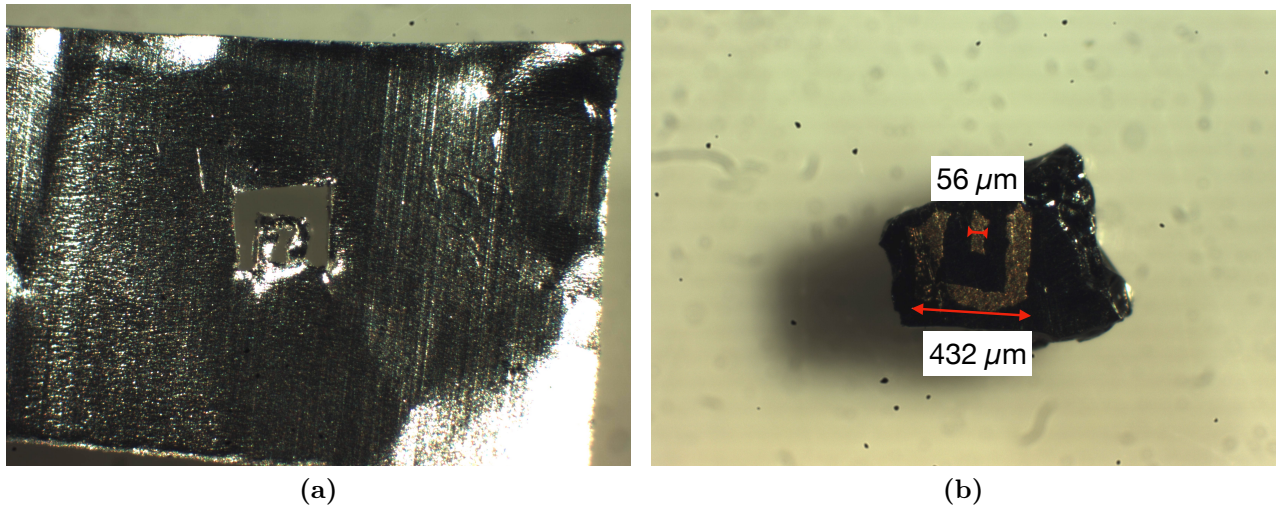
Nous avons compris progressivement que l'aspect en feuillets des composés de la famille BSCCO (voir chapitre 4 section 4.3.2) n'était pas adapté au dépôt d'or. En effet, nous nous sommes aperçus sur un cristal relativement épais (un peu plus de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur), que l'or déposé sur l'épaisseur en feuillets ne constituait pas un dépôt continu, mais strié de zones d'ombre (dues à la séparation des feuilles sur la tranche du cristal.) Ce problème lié à la structure macroscopique de Bi2201 et Bi2212 générant ainsi un courant électrique inhomogène, induisant une mauvaise estimation du facteur géométrique et des valeurs quantitatives de  $\rho$  et  $R_H$  erronées.

Les premiers tests à l'époxy d'argent *Epo-Tek* H20E ont été faits sur le composé Bi2201. L'utilisation de cet époxy nécessite également un recuit dans un four mais présente l'avantage d'obtenir un contact homogène sur toute l'épaisseur de l'échantillon (aspect pateux qui permet à l'argent de se glisser entre les feuillets et d'avoir un contact continu le long de l'épaisseur). Ainsi, un recuit de cet époxy à 450°C pendant 10 min a permis, sur des cristaux surdopés de Bi2201, d'obtenir des résistances de contact suffisamment bonnes pour des mesures en champ pulsé, sans affecter le dopage. En effet, les cristaux surdopés Bi2201 ont un dopage plus stable thermodynamiquement que les cristaux surdopés Bi2212. Les courbes de transport électrique sont cohérentes avec ce qui est obtenu dans la littérature, nous confortant sur la qualité des contacts.

Des essais de recuit de l'*Epo-Tek* H20E sur Bi2212 à plus basse température n'ont pas donné de résultats satisfaisants : un recuit de 30 min à 300°C, nécessaire à l'obtention de faibles résistances de contact, suffit à faire passer un échantillon surdopé de  $T_c \sim 70$  K à

des  $T_c$  proches de 85 K, soit très près du dopage optimal. Ce travail est encore en cours d'amélioration.

## A.2 Hg1201



**FIGURE A.2** Photographies prises à la loupe binoculaire (b) d'un cristal Hg1201 avec des contacts effectués via un dépôt d'or et (a) du masque utilisé pour ce dépôt (les dimensions coïncident donc d'un panneau à l'autre). Sur chaque face (ab) du cristal, deux contacts sont déposés, l'un en forme de U et le second de forme carrée et de petite taille, au centre du U. Les plus grands contacts (en U) servent à envoyer le courant dans l'échantillon et les plus petits à mesurer la tension aux bornes de l'échantillon.

Dans le but de faire des expériences d'ADMR sur les cristaux Hg1201, des contacts pour une mesure de  $\rho_c$  ont été effectués sur certains échantillons. Ce composé étant réactif à plusieurs solvants, nous n'en utilisons aucun lors de l'élaboration de ces contacts. Les cristaux synthétisés étant sous forme de plaquettes, nous choisissons une géométrie pour les contacts similaire à ce qui est fait sur YBCO [191] (Fig.A.2b) : deux contacts, l'un de courant l'autre de tension, sur chaque face (ab) du cristal de façon symétrique par rapport à (ab). Ce type de contacts pour  $\rho_c$  permet de ne pas avoir à faire de contacts le long de l'épaisseur, qui est trop petite dans le cas d'échantillons plaquettaires.

Pour faire ces contacts sur les cristaux de Hg1201, nous effectuons un dépôt d'or ( $\sim 200$  nm), comme pour les premiers essais de contacts sur les cristaux de Bi2212. Nous utilisons un masque découpé à la main, à l'aide d'une lame de scalpel, dans une feuille d'aluminium (Fig.A.2a), qui est déposé sur le cristal avant dépôt. Le cristal a été préalablement poli pour obtenir une surface fraîche. Le dépôt sur chacune des faces est effectué le jour même du polissage, afin que la surface reste le plus propre possible. Un recuit est ensuite nécessaire pour obtenir de bonnes résistances de contacts (de l'ordre de la dizaine de Ohms) : une dizaine de minutes à  $400^\circ\text{C}$  peut suffire, mais cela dépend malheureusement des essais. En fonction du temps de recuit, on peut voir le dopage de l'échantillon varier, comme pour les cristaux de Bi2212, mais ce dopage peut être rectifié par la suite en effectuant un traitement thermique sous atmosphère contrôlée<sup>1</sup>.

---

1. Cette méthode ne peut être adaptée aux cristaux de Bi2212 surdopés car les traitements nécessaires pour atteindre des hauts dopages dans ce composé sont longs et dégradent l'échantillon. Nous avons ainsi observé un dépôt d'or sur un cristal de Bi2212 se détacher du cristal sur un feuillet après traitement thermique.

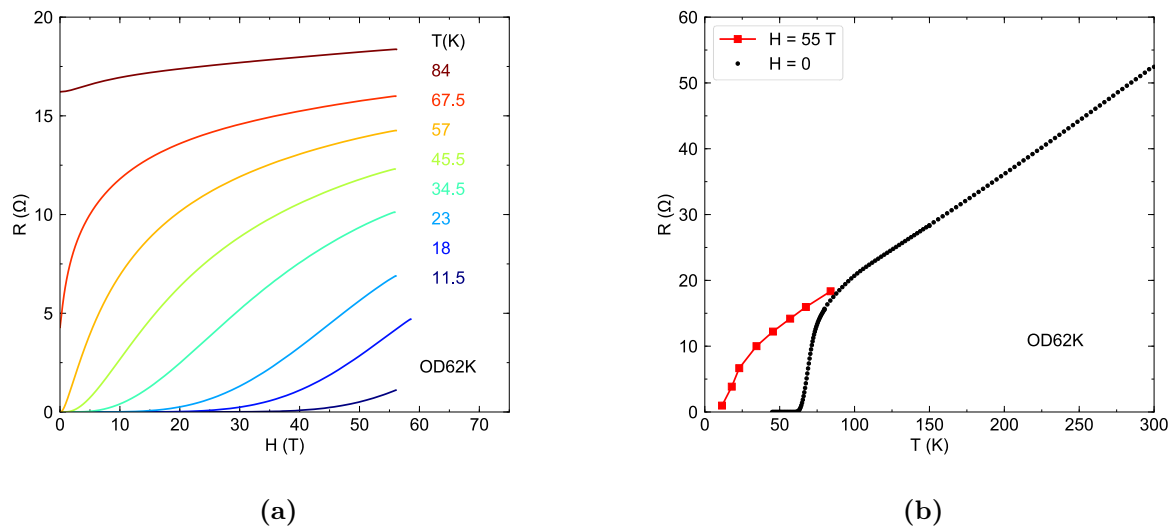




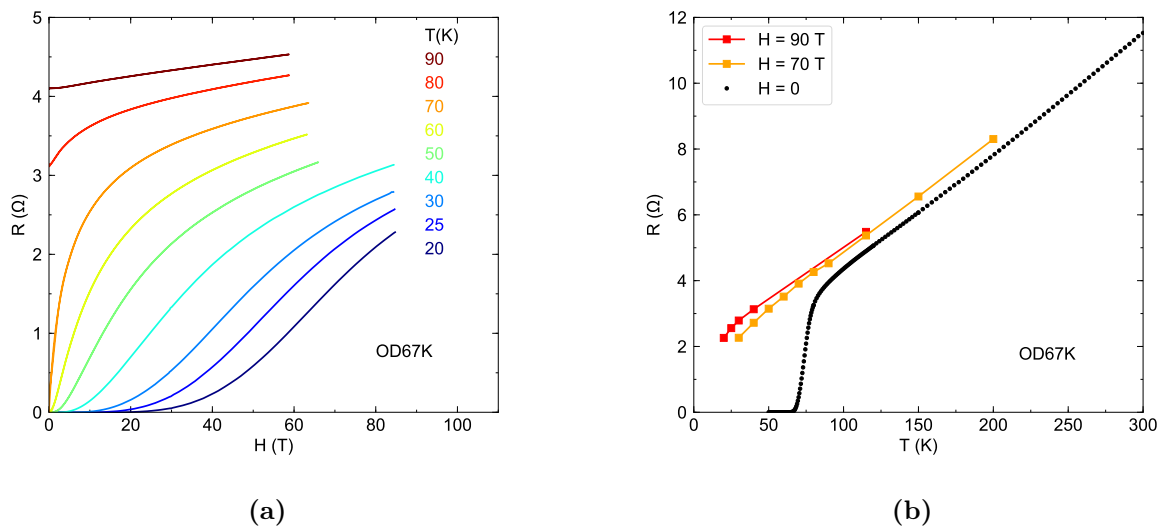
## Annexe B

# Données supplémentaires de résistivité en champ magnétique intense sur des films minces $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ surdopés

Les données présentées dans cette annexe ont été prises sur deux films minces provenant de Hélène Raffy (Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France) au LNCMI-Toulouse, en collaboration avec Cyril Proust.



**FIGURE B.1** (a) Résistance en fonction du champ magnétique dans un film mince de Bi2212 de  $T_c \approx 62$  K ( $p \approx 0.22$ ), à différentes températures. (b) Résistance en fonction de la température du même échantillon, à  $H = 0$  (points noirs) et  $H = 55$  T (carrés rouges).



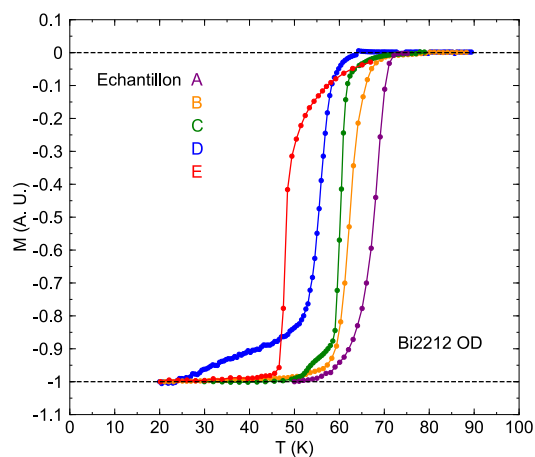
**FIGURE B.2** (a) Résistance en fonction du champ magnétique dans un film mince de Bi2212  $T_c \approx 67$  K ( $p \approx 0.21$ ), à différentes températures. (b) Résistance en fonction de la température du même échantillon, à  $H = 0$  (points noirs),  $H = 70$  T (carrés oranges) et  $H = 90$  T (carrés rouges).

## Annexe C

# Premières données de conductivité thermique à très basse $T$ sur des cristaux $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ très surdopés

Nom de l'échantillon	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$w$ ( $\mu\text{m}$ )	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	Provenance
Bi2212 A	1120	2180	79	Genda Gu
Bi2212 B	786	823	58	SPEC
Bi2212 C	594	674	36	SPEC
Bi2212 D	438	614	34	SPEC
Bi2212 E	750	1000	78	Genda Gu

(a)



(b)

**FIGURE C.1** (a) Table des échantillons Bi2212 surdopés mesurés en conductivité thermique, dont les courbes d'aimantation en fonction de la température sont représentées dans le panneau (b).  $L$ ,  $w$  et  $t$  correspondent respectivement à la distance entre les contacts longitudinaux, la largeur et l'épaisseur de l'échantillon.

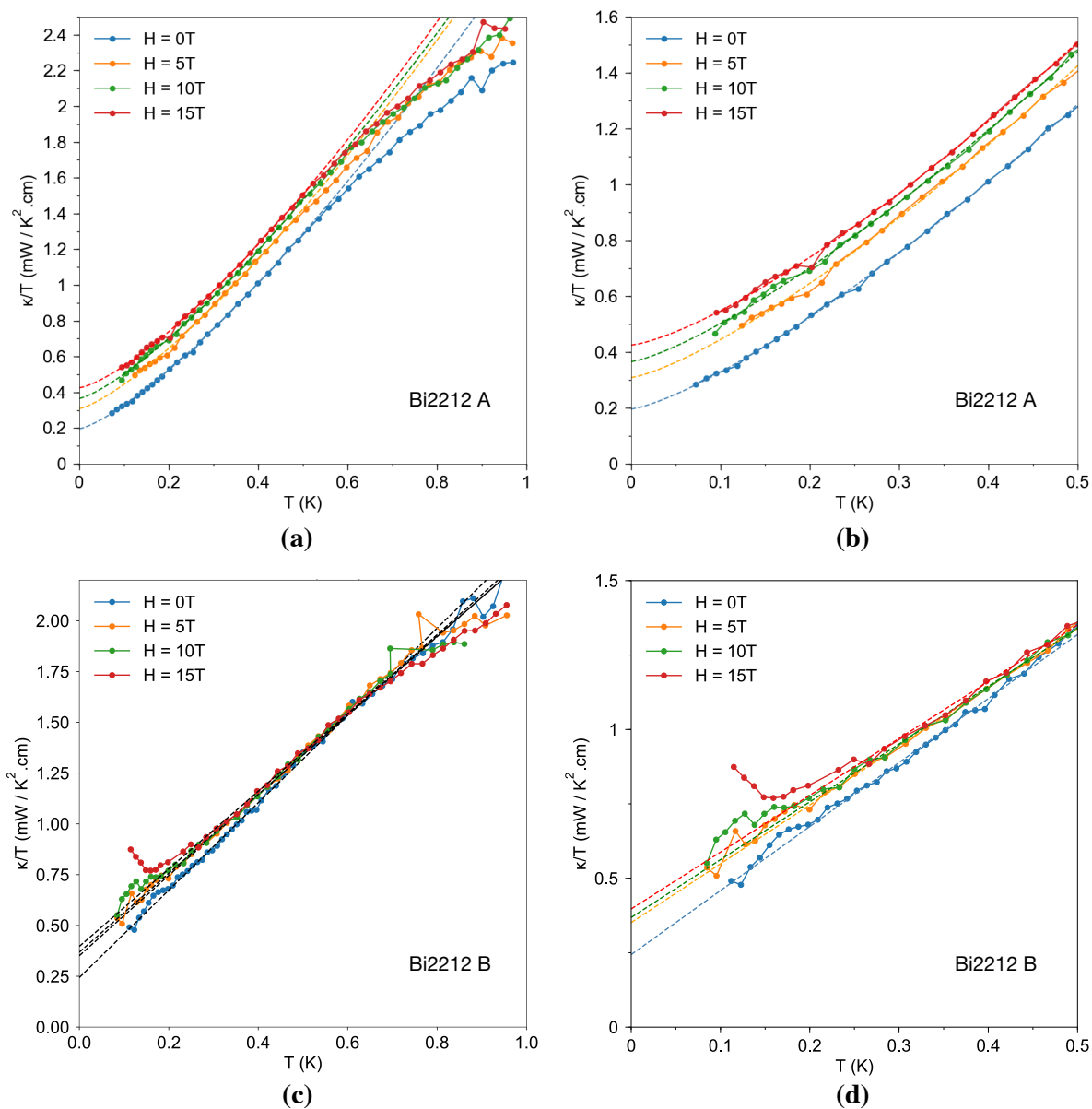
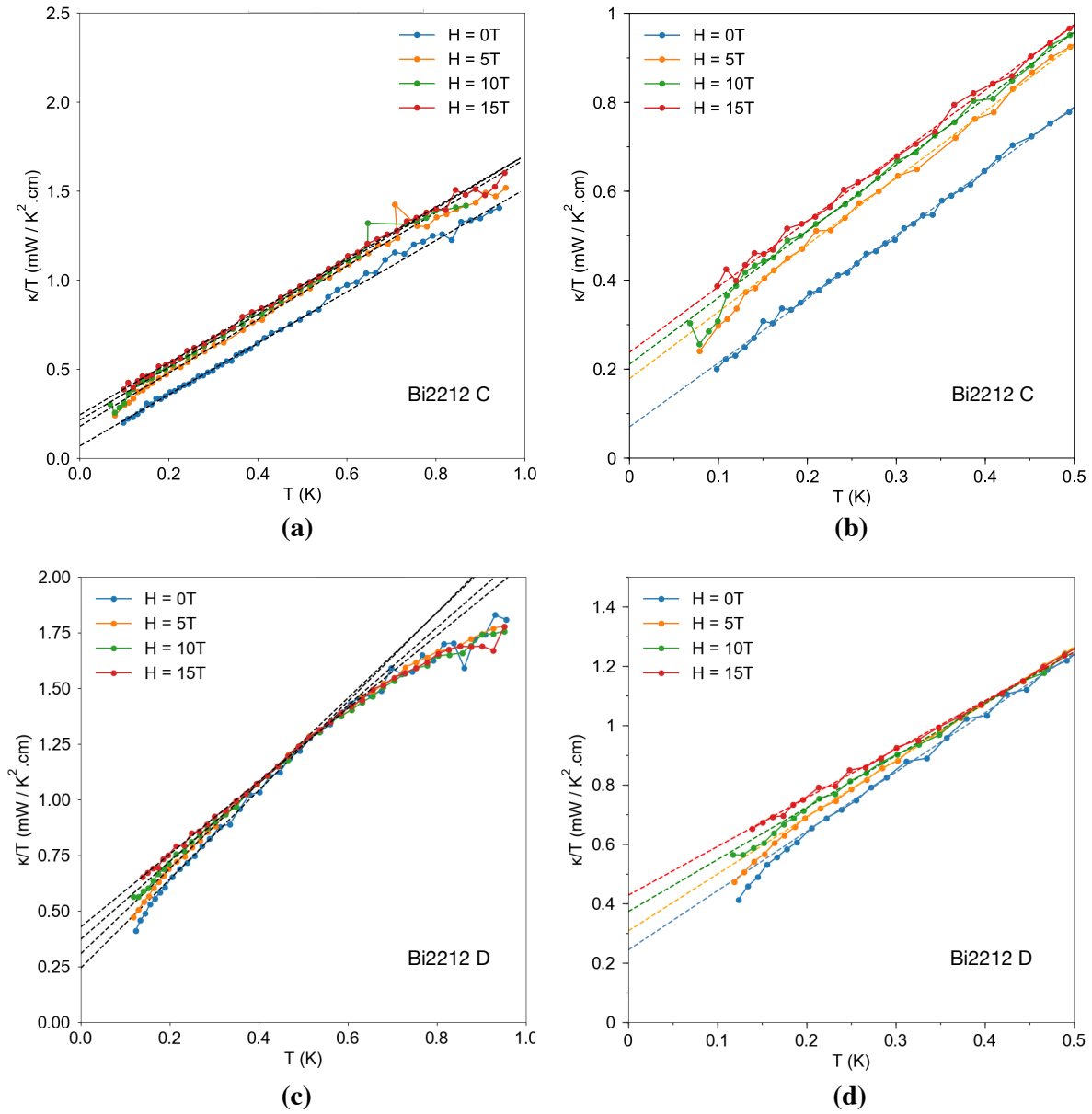


FIGURE C.2  $\kappa_{xx} / T$  en fonction de  $T$  dans les échantillons (a)-(b) A et (c)-(d) B du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . Les figures de droite sont des zoom des figures de gauche aux basses températures.



**FIGURE C.3**  $\kappa_{xx} / T$  en fonction de  $T$  dans les échantillons (a)-(b) C et (c)-(d) D du composé Bi2212. Les figures de droite sont des zoom des figures de gauche aux basses températures.

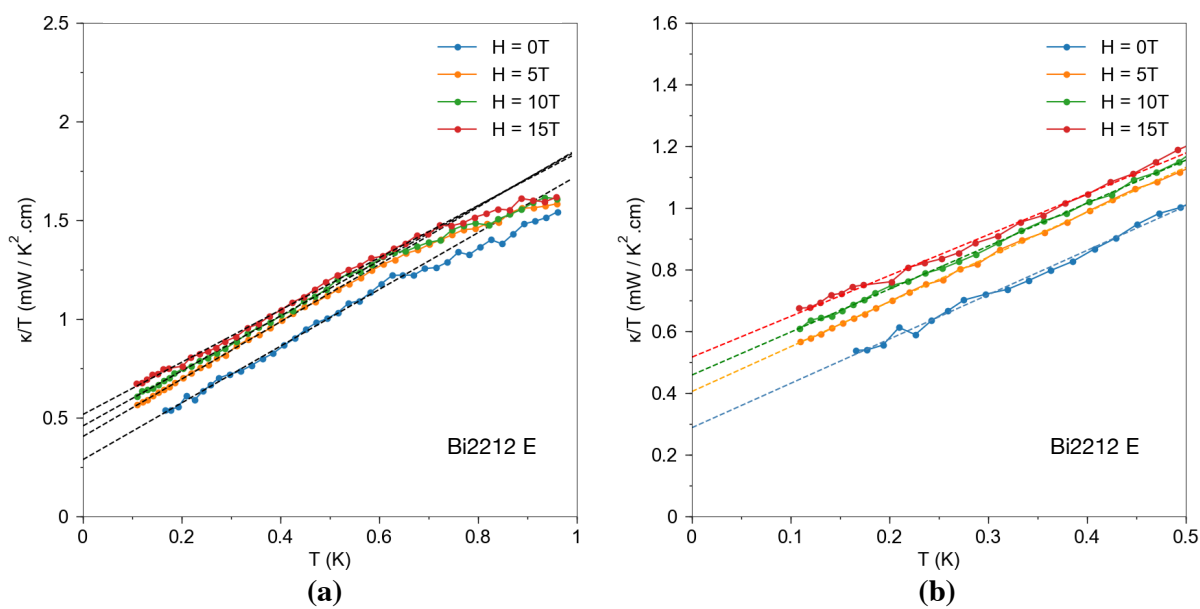


FIGURE C.4  $\kappa_{xx} / T$  en fonction de  $T$  dans l'échantillon E du composé Bi2212. Le panneau (b) est un zoom du panneau (a) aux basses températures.

# Bibliographie

- [1] Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J. D., and Ott, H. R. *Nature* **363**(6424), 56–58 May (1993).
- [2] Badoux, S., Tabis, W., Laliberté, F., Grissonnanche, G., Vignolle, B., Vignolles, D., Béard, J., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Liang, R., Doiron-Leyraud, N., Taillefer, L., and Proust, C. *Nature* **531**(7593), 210–214 March (2016).
- [3] Collignon, C., Badoux, S., Afshar, S. A. A., Michon, B., Laliberté, F., Cyr-Choinière, O., Zhou, J.-S., Licciardello, S., Wiedmann, S., Doiron-Leyraud, N., and Taillefer, L. *Phys. Rev. B* **95**(22), 224517 June (2017).
- [4] Michon, B., Ataei, A., Bourgeois-Hope, P., Collignon, C., Li, S., Badoux, S., Gourgout, A., Laliberté, F., Zhou, J.-S., Doiron-Leyraud, N., and Taillefer, L. *Phys. Rev. X* **8**(4), 041010 October (2018).
- [5] Collignon, C. *De la densité des fluides électroniques dans deux oxydes supraconducteurs*. thesis, Paris 6, October (2017).
- [6] Heffner, R. H. and Norman, M. R. *Comments on Condensed Matter Physics* **17**, 361 (1996). arXiv : cond-mat/9506043.
- [7] Jérôme, D. *Chem. Rev.* **104**(11), 5565–5592 November (2004).
- [8] Shibauchi, T., Carrington, A., and Matsuda, Y. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5**(1), 113–135 March (2014).
- [9] Bednorz, J. G. and Müller, K. A. *Z. Physik B - Condensed Matter* **64**(2), 189–193 June (1986).
- [10] Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., and Chu, C. W. *Phys. Rev. Lett.* **58**(9), 908–910 March (1987).
- [11] Norman, M. R. and Pépin, C. *Rep. Prog. Phys.* **66**(10), 1547 (2003).
- [12] Ono, S. and Ando, Y. *Phys. Rev. B* **67**(10), 104512 March (2003).
- [13] Giura, M., Fastampa, R., Sarti, S., and Silva, E. *Phys. Rev. B* **68**(13), 134505 October (2003).
- [14] Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **115**(1), 2–13 July (1959).
- [15] Armitage, N. P., Fournier, P., and Greene, R. L. *Rev. Mod. Phys.* **82**(3), 2421–2487 September (2010).



- [16] Li, Z. Z., Raffy, H., Bals, S., van Tendeloo, G., and Megtert, S. *Phys. Rev. B* **71**(17), 174503 May (2005).
- [17] Viallet-Guillen, V. *Synthèse, études structurales et physico-chimiques de monocristaux d'oxydes supraconducteurs  $HgBa_2Ca(n-1)Cu_nO(2n+2+y)$* . thesis, Paris 11, January (1998).
- [18] Presland, M. R., Tallon, J. L., Buckley, R. G., Liu, R. S., and Flower, N. E. *Physica C : Superconductivity* **176**(1), 95–105 May (1991).
- [19] Chu, C. W., Gao, L., Chen, F., Huang, Z. J., Meng, R. L., and Xue, Y. Y. *Nature* **365**(6444), 323–325 September (1993).
- [20] Nuñez-Regueiro, M., Tholence, J.-L., Antipov, E. V., Capponi, J.-J., and Marezio, M. *Science* **262**(5130), 97–99 October (1993).
- [21] Mattheiss, L. F. *Phys. Rev. Lett.* **58**(10), 1028–1030 March (1987).
- [22] Pickett, W. E. *Rev. Mod. Phys.* **61**(2), 433–512 April (1989).
- [23] Johnston, D. C., Stokes, J. P., Goshorn, D. P., and Lewandowski, J. T. *Phys. Rev. B* **36**(7), 4007–4010 September (1987).
- [24] Uemura, Y. J., Kossler, W. J., Yu, X. H., Kempton, J. R., Schone, H. E., Opie, D., Stronach, C. E., Johnston, D. C., Alvarez, M. S., and Goshorn, D. P. *Phys. Rev. Lett.* **59**(9), 1045–1048 August (1987).
- [25] Vaknin, D., Sinha, S. K., Moncton, D. E., Johnston, D. C., Newsam, J. M., Safinya, C. R., and King, H. E. *Phys. Rev. Lett.* **58**(26), 2802–2805 June (1987).
- [26] Le Tacon, M. *"Un gap peut en cacher un autre" : une exploration de la phase supraconductrice des cuprates par sonde Raman électronique*. thesis, Paris 7, January (2006).
- [27] Nakamae, S., Behnia, K., Mangkorntong, N., Nohara, M., Takagi, H., Yates, S. J. C., and Hussey, N. E. *Phys. Rev. B* **68**(10), 100502 September (2003).
- [28] Platé, M., Mottershead, J. D. F., Elfimov, I. S., Peets, D. C., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Chiuzaian, S., Falub, M., Shi, M., Patthey, L., and Damascelli, A. *Phys. Rev. Lett.* **95**(7), 077001 August (2005).
- [29] Gunnarsson, O., Calandra, M., and Han, J. E. *Rev. Mod. Phys.* **75**(4), 1085–1099 October (2003).
- [30] Gurvitch, M. and Fiory, A. T. *Phys. Rev. Lett.* **59**(12), 1337–1340 September (1987).
- [31] Takagi, H., Batlogg, B., Kao, H. L., Kwo, J., Cava, R. J., Krajewski, J. J., and Peck, W. F. *Phys. Rev. Lett.* **69**(20), 2975–2978 November (1992).
- [32] Hussey, N. E., Takenaka, K., and Takagi, H. *Philosophical Magazine* **84**(27), 2847–2864 September (2004).
- [33] Basov, D. N. and Timusk, T. *Rev. Mod. Phys.* **77**(2), 721–779 August (2005).
- [34] Bozovic, I., Kirillov, D., Kapitulnik, A., Char, K., Hahn, M. R., Beasley, M. R., Geballe, T. H., Kim, Y. H., and Heeger, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **59**(19), 2219–2221 November (1987).

- [35] El Azrak, A., Nahoum, R., Bontemps, N., Guilloux-Viry, M., Thivet, C., Perrin, A., Labdi, S., Li, Z. Z., and Raffy, H. *Phys. Rev. B* **49**(14), 9846–9856 April (1994).
- [36] Martin, S., Fiory, A. T., Fleming, R. M., Schneemeyer, L. F., and Waszczak, J. V. *Phys. Rev. B* **41**(1), 846–849 January (1990).
- [37] Hussey, N. E. *J. Phys. : Condens. Matter* **20**(12), 123201 (2008).
- [38] Keimer, B., Kivelson, S. A., Norman, M. R., Uchida, S., and Zaanen, J. *Nature* **518**(7538), 179–186 February (2015).
- [39] Anderson, P. W. *Science* **256**(5063), 1526–1531 June (1992).
- [40] Hayes, I. M., McDonald, R. D., Breznay, N. P., Helm, T., Moll, P. J. W., Wartenbe, M., Shekhter, A., and Analytis, J. G. *Nature Physics* **12**(10), 916–919 October (2016).
- [41] Bruin, J. a. N., Sakai, H., Perry, R. S., and Mackenzie, A. P. *Science* **339**(6121), 804–807 February (2013).
- [42] Orenstein, J. and Millis, A. J. *Science* **288**(5465), 468–474 April (2000).
- [43] Tranquada, J. M., Sternlieb, B. J., Axe, J. D., Nakamura, Y., and Uchida, S. *Nature* **375**(6532), 561–563 June (1995).
- [44] Doiron-Leyraud, N., Proust, C., LeBoeuf, D., Levallois, J., Bonnemaïson, J.-B., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., and Taillefer, L. *Nature* **447**(7144), 565–568 May (2007).
- [45] LeBoeuf, D., Doiron-Leyraud, N., Levallois, J., Daou, R., Bonnemaïson, J.-B., Hussey, N. E., Balicas, L., Ramshaw, B. J., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Adachi, S., Proust, C., and Taillefer, L. *Nature* **450**(7169), 533–536 November (2007).
- [46] Wu, T., Mayaffre, H., Krämer, S., Horvatić, M., Berthier, C., Hardy, W. N., Liang, R., Bonn, D. A., and Julien, M.-H. *Nature* **477**(7363), 191–194 September (2011).
- [47] Ghiringhelli, G., Tacon, M. L., Minola, M., Blanco-Canosa, S., Mazzoli, C., Brookes, N. B., Luca, G. M. D., Frano, A., Hawthorn, D. G., He, F., Loew, T., Sala, M. M., Peets, D. C., Salluzzo, M., Schierle, E., Sutarto, R., Sawatzky, G. A., Weschke, E., Keimer, B., and Braicovich, L. *Science* **337**(6096), 821–825 August (2012).
- [48] Chang, J., Blackburn, E., Holmes, A. T., Christensen, N. B., Larsen, J., Mesot, J., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Watenphul, A., Zimmermann, M. v., Forgan, E. M., and Hayden, S. M. *Nat Phys* **8**(12), 871–876 December (2012).
- [49] Hücker, M., Christensen, N. B., Holmes, A. T., Blackburn, E., Forgan, E. M., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Gutowski, O., Zimmermann, M. v., Hayden, S. M., and Chang, J. *Phys. Rev. B* **90**(5), 054514 August (2014).
- [50] Blanco-Canosa, S., Frano, A., Schierle, E., Porras, J., Loew, T., Minola, M., Bluschke, M., Weschke, E., Keimer, B., and Le Tacon, M. *Phys. Rev. B* **90**(5), 054513 August (2014).
- [51] LeBoeuf, D., Krämer, S., Hardy, W. N., Liang, R., Bonn, D. A., and Proust, C. *Nat Phys* **9**(2), 79–83 February (2013).
- [52] Tabis, W., Li, Y., Tacon, M. L., Braicovich, L., Kreyssig, A., Minola, M., Dellea, G., Weschke, E., Veit, M. J., Ramazanoglu, M., Goldman, A. I., Schmitt, T., Ghiringhelli, G., Barišić, N., Chan, M. K., Dorow, C. J., Yu, G., Zhao, X., Keimer, B., and Greven, M. *Nature Communications* **5**, 5875 December (2014).

- [53] Croft, T. P., Lester, C., Senn, M. S., Bombardi, A., and Hayden, S. M. *Phys. Rev. B* **89**(22), 224513 June (2014).
- [54] Thampy, V., Dean, M. P. M., Christensen, N. B., Steinke, L., Islam, Z., Oda, M., Ido, M., Momono, N., Wilkins, S. B., and Hill, J. P. *Phys. Rev. B* **90**(10), 100510 September (2014).
- [55] Hoffman, J. E., Hudson, E. W., Lang, K. M., Madhavan, V., Eisaki, H., Uchida, S., and Davis, J. C. *Science* **295**(5554), 466–469 January (2002).
- [56] Neto, E. H. d. S., Aynajian, P., Frano, A., Comin, R., Schierle, E., Weschke, E., Gyenis, A., Wen, J., Schneeloch, J., Xu, Z., Ono, S., Gu, G., Tacon, M. L., and Yazdani, A. *Science* **343**(6169), 393–396 January (2014).
- [57] Wise, W. D., Boyer, M. C., Chatterjee, K., Kondo, T., Takeuchi, T., Ikuta, H., Wang, Y., and Hudson, E. W. *Nature Physics* **4**(9), 696–699 September (2008).
- [58] Comin, R., Frano, A., Yee, M. M., Yoshida, Y., Eisaki, H., Schierle, E., Weschke, E., Sutarto, R., He, F., Soumyanarayanan, A., He, Y., Tacon, M. L., Elfimov, I. S., Hoffman, J. E., Sawatzky, G. A., Keimer, B., and Damascelli, A. *Science* **343**(6169), 390–392 January (2014).
- [59] Niedermayer, C., Bernhard, C., Blasius, T., Golnik, A., Moodenbaugh, A., and Budnick, J. I. *Phys. Rev. Lett.* **80**(17), 3843–3846 April (1998).
- [60] Chou, F. C., Belk, N. R., Kastner, M. A., Birgeneau, R. J., and Aharony, A. *Phys. Rev. Lett.* **75**(11), 2204–2207 September (1995).
- [61] Haug, D., Hinkov, V., Sidis, Y., Bourges, P., Christensen, N. B., Ivanov, A., Keller, T., Lin, C. T., and Keimer, B. *New J. Phys.* **12**(10), 105006 (2010).
- [62] Kastner, M. A., Birgeneau, R. J., Shirane, G., and Endoh, Y. *Rev. Mod. Phys.* **70**(3), 897–928 July (1998).
- [63] Julien, M.-H., Borsa, F., Carretta, P., Horvatić, M., Berthier, C., and Lin, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **83**(3), 604–607 July (1999).
- [64] Tranquada, J. M., Axe, J. D., Ichikawa, N., Moodenbaugh, A. R., Nakamura, Y., and Uchida, S. *Phys. Rev. Lett.* **78**(2), 338–341 January (1997).
- [65] Hussey, N. E., Abdel-Jawad, M., Carrington, A., Mackenzie, A. P., and Balicas, L. *Nature* **425**(6960), 814–817 October (2003).
- [66] Vignolle, B., Carrington, A., Cooper, R. A., French, M. M. J., Mackenzie, A. P., Jaudet, C., Vignolles, D., Proust, C., and Hussey, N. E. *Nature* **455**(7215), 952–955 October (2008).
- [67] Luttinger, J. M. and Ward, J. C. *Phys. Rev.* **118**(5), 1417–1427 June (1960).
- [68] Matt, C. E., Fatuzzo, C. G., Sassa, Y., Mansson, M., Fatale, S., Bitetta, V., Shi, X., Pailhès, S., Berntsen, M. H., Kurosawa, T., Oda, M., Momono, N., Lipscombe, O. J., Hayden, S. M., Yan, J.-Q., Zhou, J.-S., Goodenough, J. B., Pyon, S., Takayama, T., Takagi, H., Patthey, L., Bendounan, A., Razzoli, E., Shi, M., Plumb, N. C., Radovic, M., Gironi, M., Mesot, J., Tjernberg, O., and Chang, J. *Phys. Rev. B* **92**(13), 134524 October (2015).

- [69] Hossain, M. A., Mottershead, J. D. F., Fournier, D., Bostwick, A., McChesney, J. L., Rotenberg, E., Liang, R., Hardy, W. N., Sawatzky, G. A., Elfimov, I. S., Bonn, D. A., and Damascelli, A. *Nature Physics* **4**(7), 527–531 July (2008).
- [70] Harrison, N. and Sebastian, S. E. *New J. Phys.* **14**(9), 095023 (2012).
- [71] Monthoux, P., Pines, D., and Lonzarich, G. G. *Nature* **450**(7173), 1177–1183 December (2007).
- [72] Abrikosov, A. A. *Fundamentals of the theory of metals* /. North-Holland ;, Amsterdam ;, (1988).
- [73] Chien, T. R., Wang, Z. Z., and Ong, N. P. *Phys. Rev. Lett.* **67**(15), 2088–2091 October (1991).
- [74] Lubashevsky, Y., Garg, A., Sassa, Y., Shi, M., and Kanigel, A. *Phys. Rev. Lett.* **106**(4), 047002 January (2011).
- [75] Hardy, W. N., Bonn, D. A., Morgan, D. C., Liang, R., and Zhang, K. *Phys. Rev. Lett.* **70**(25), 3999–4002 June (1993).
- [76] Shen, Z.-X., Dessau, D. S., Wells, B. O., King, D. M., Spicer, W. E., Arko, A. J., Marshall, D., Lombardo, L. W., Kapitulnik, A., Dickinson, P., Doniach, S., DiCarlo, J., Loeser, T., and Park, C. H. *Phys. Rev. Lett.* **70**(10), 1553–1556 March (1993).
- [77] Devereaux, T. P. and Einzel, D. *Phys. Rev. B* **51**(22), 16336–16357 June (1995).
- [78] Moler, K. A., Baar, D. J., Urbach, J. S., Liang, R., Hardy, W. N., and Kapitulnik, A. *Phys. Rev. Lett.* **73**(20), 2744–2747 November (1994).
- [79] Moler, K. A., Sisson, D. L., Urbach, J. S., Beasley, M. R., Kapitulnik, A., Baar, D. J., Liang, R., and Hardy, W. N. *Phys. Rev. B* **55**(6), 3954–3965 February (1997).
- [80] Wright, D. A., Emerson, J. P., Woodfield, B. F., Gordon, J. E., Fisher, R. A., and Phillips, N. E. *Phys. Rev. Lett.* **82**(7), 1550–1553 February (1999).
- [81] Revaz, B., Genoud, J.-Y., Junod, A., Neumaier, K., Erb, A., and Walker, E. *Phys. Rev. Lett.* **80**(15), 3364–3367 April (1998).
- [82] Taillefer, L., Lussier, B., Gagnon, R., Behnia, K., and Aubin, H. *Phys. Rev. Lett.* **79**(3), 483–486 July (1997).
- [83] Chiao, M., Hill, R. W., Lupien, C., Taillefer, L., Lambert, P., Gagnon, R., and Fournier, P. *Phys. Rev. B* **62**(5), 3554–3558 August (2000).
- [84] Aubin, H., Behnia, K., Ribault, M., Gagnon, R., and Taillefer, L. *Phys. Rev. Lett.* **78**(13), 2624–2627 March (1997).
- [85] Tsuei, C. C. and Kirtley, J. R. *Rev. Mod. Phys.* **72**(4), 969–1016 October (2000).
- [86] Tsuei, C. C., Kirtley, J. R., Hammerl, G., Mannhart, J., Raffy, H., and Li, Z. Z. *Phys. Rev. Lett.* **93**(18), 187004 October (2004).
- [87] Proust, C. and Taillefer, L. *arXiv :1807.05074 [cond-mat]* July (2018). arXiv : 1807.05074.
- [88] Alloul, H., Ohno, T., and Mendels, P. *Phys. Rev. Lett.* **63**(16), 1700–1703 October (1989).

- [89] Warren, W. W., Walstedt, R. E., Brennert, G. F., Cava, R. J., Tycko, R., Bell, R. F., and Dabaghi, G. *Phys. Rev. Lett.* **62**(10), 1193–1196 March (1989).
- [90] Marshall, D. S., Dessau, D. S., Loeser, A. G., Park, C.-H., Matsuura, A. Y., Eckstein, J. N., Bozovic, I., Fournier, P., Kapitulnik, A., Spicer, W. E., and Shen, Z.-X. *Phys. Rev. Lett.* **76**(25), 4841–4844 June (1996).
- [91] Ding, H., Yokoya, T., Campuzano, J. C., Takahashi, T., Randeria, M., Norman, M. R., Mochiku, T., Kadowaki, K., and Giapintzakis, J. *Nature* **382**(6586), 51–54 July (1996).
- [92] Loeser, A. G., Shen, Z.-X., Dessau, D. S., Marshall, D. S., Park, C. H., Fournier, P., and Kapitulnik, A. *Science* **273**(5273), 325–329 July (1996).
- [93] Norman, M. R., Ding, H., Randeria, M., Campuzano, J. C., Yokoya, T., Takeuchi, T., Takahashi, T., Mochiku, T., Kadowaki, K., Guptasarma, P., and Hinks, D. G. *Nature* **392**(6672), 157–160 March (1998).
- [94] Fournier, D., Levy, G., Pennec, Y., McChesney, J. L., Bostwick, A., Rotenberg, E., Liang, R., Hardy, W. N., Bonn, D. A., Elfmov, I. S., and Damascelli, A. *Nature Physics* **6**(11), 905–911 November (2010).
- [95] Fujita, K., Kim, C. K., Lee, I., Lee, J., Hamidian, M. H., Firmo, I. A., Mukhopadhyay, S., Eisaki, H., Uchida, S., Lawler, M. J., Kim, E.-A., and Davis, J. C. *Science* **344**(6184), 612–616 May (2014).
- [96] Yang, H.-B., Rameau, J. D., Johnson, P. D., Valla, T., Tsvelik, A., and Gu, G. D. *Nature* **456**(7218), 77–80 November (2008).
- [97] Loram, J. W., Luo, J. L., Cooper, J. R., Liang, W. Y., and Tallon, J. L. *Physica C : Superconductivity* **341–348**, Part 2, 831–834 November (2000).
- [98] Timusk, T. and Statt, B. *Rep. Prog. Phys.* **62**(1), 61 (1999).
- [99] Hübner, S., Hossain, M. A., Damascelli, A., and Sawatzky, G. A. *Rep. Prog. Phys.* **71**(6), 062501 (2008).
- [100] Hashimoto, M., Vishik, I. M., He, R.-H., Devereaux, T. P., and Shen, Z.-X. *Nature Physics* **10**(7), 483–495 July (2014).
- [101] Daou, R., Chang, J., LeBoeuf, D., Cyr-Choinière, O., Laliberté, F., Doiron-Leyraud, N., Ramshaw, B. J., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., and Taillefer, L. *Nature* **463**(7280), 519–522 January (2010).
- [102] Hinkov, V., Haug, D., Fauqué, B., Bourges, P., Sidis, Y., Ivanov, A., Bernhard, C., Lin, C. T., and Keimer, B. *Science* **319**(5863), 597–600 February (2008).
- [103] Sato, Y., Kasahara, S., Murayama, H., Kasahara, Y., Moon, E.-G., Nishizaki, T., Loew, T., Porras, J., Keimer, B., Shibauchi, T., and Matsuda, Y. *Nature Physics* **13**(11), 1074–1078 November (2017).
- [104] Nie, L., Tarjus, G., and Kivelson, S. A. *PNAS* **111**(22), 7980–7985 June (2014).
- [105] Zhao, L., Belvin, C. A., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Armitage, N. P., and Hsieh, D. *Nat Phys* **advance online publication** November (2016).
- [106] Fauqué, B., Sidis, Y., Hinkov, V., Pailhès, S., Lin, C. T., Chaud, X., and Bourges, P. *Phys. Rev. Lett.* **96**(19), 197001 May (2006).

- [107] Li, Y., Balédent, V., Barišić, N., Cho, Y., Fauqué, B., Sidis, Y., Yu, G., Zhao, X., Bourges, P., and Greven, M. *Nature* **455**(7211), 372–375 September (2008).
- [108] Mook, H. A., Sidis, Y., Fauqué, B., Balédent, V., and Bourges, P. *Phys. Rev. B* **78**(2), 020506 July (2008).
- [109] Mangin-Thro, L., Sidis, Y., Wildes, A., and Bourges, P. *Nature Communications* **6**, 7705 July (2015).
- [110] Xia, J., Schemm, E., Deutscher, G., Kivelson, S. A., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Liang, R., Siemons, W., Koster, G., Fejer, M. M., and Kapitulnik, A. *Phys. Rev. Lett.* **100**(12), 127002 March (2008).
- [111] He, R.-H., Hashimoto, M., Karapetyan, H., Koralek, J. D., Hinton, J. P., Testaud, J. P., Nathan, V., Yoshida, Y., Yao, H., Tanaka, K., Meevasana, W., Moore, R. G., Lu, D. H., Mo, S.-K., Ishikado, M., Eisaki, H., Hussain, Z., Devereaux, T. P., Kivelson, S. A., Orenstein, J., Kapitulnik, A., and Shen, Z.-X. *Science* **331**(6024), 1579–1583 March (2011).
- [112] Karapetyan, H., Hücker, M., Gu, G. D., Tranquada, J. M., Fejer, M. M., Xia, J., and Kapitulnik, A. *Phys. Rev. Lett.* **109**(14), 147001 October (2012).
- [113] Karapetyan, H., Xia, J., Hücker, M., Gu, G., Tranquada, J., Fejer, M., and Kapitulnik, A. *Phys. Rev. Lett.* **112**(4), 047003 January (2014).
- [114] Kaminski, A., Rosenkranz, S., Fretwell, H. M., Campuzano, J. C., Li, Z., Raffy, H., Cullen, W. G., You, H., Olson, C. G., Varma, C. M., and Höchst, H. *Nature* **416**(6881), 610–613 April (2002).
- [115] Varma, C. M. *Rep. Prog. Phys.* **79**(8), 082501 (2016).
- [116] Scheurer, M. S., Chatterjee, S., Wu, W., Ferrero, M., Georges, A., and Sachdev, S. *PNAS* **115**(16), E3665–E3672 April (2018).
- [117] Chatterjee, S., Sachdev, S., and Eberlein, A. *Phys. Rev. B* **96**(7), 075103 August (2017).
- [118] Lee, P. A. *Physica C : Superconductivity* **317–318**, 194–204 May (1999).
- [119] Emery, V. J. and Kivelson, S. A. *Nature* **374**(6521), 434–437 March (1995).
- [120] Kotliar, G. and Liu, J. *Phys. Rev. B* **38**(7), 5142–5145 September (1988).
- [121] Wang, Y., Xu, Z. A., Kakeshita, T., Uchida, S., Ono, S., Ando, Y., and Ong, N. P. *Phys. Rev. B* **64**(22), 224519 November (2001).
- [122] Wang, Y., Li, L., and Ong, N. P. *Phys. Rev. B* **73**(2), 024510 January (2006).
- [123] Wang, Y., Ono, S., Onose, Y., Gu, G., Ando, Y., Tokura, Y., Uchida, S., and Ong, N. P. *Science* **299**(5603), 86–89 January (2003).
- [124] Ong, N. P., Wang, Y., Ono, S., Ando, Y., and Uchida, S. *Annalen der Physik* **13**(1-2), 9–14 January (2004).
- [125] Behnia, K. and Aubin, H. *Rep. Prog. Phys.* **79**(4), 046502 (2016).
- [126] Behnia, K. *Fundamentals of Thermoelectricity*. Oxford University Press, January (2015).
- [127] Behnia, K. *J. Phys. : Condens. Matter* **21**(11), 113101 (2009).

- [128] Cyr-Choinière, O., Daou, R., Laliberté, F., Collignon, C., Badoux, S., LeBoeuf, D., Chang, J., Ramshaw, B. J., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Liang, R., Yan, J.-Q., Cheng, J.-G., Zhou, J.-S., Goodenough, J. B., Pyon, S., Takayama, T., Takagi, H., Doiron-Leyraud, N., and Taillefer, L. *Phys. Rev. B* **97**(6), 064502 February (2018).
- [129] Li, L., Wang, Y., Komiya, S., Ono, S., Ando, Y., Gu, G. D., and Ong, N. P. *Phys. Rev. B* **81**(5), 054510 February (2010).
- [130] Kaiser, S., Hunt, C. R., Nicoletti, D., Hu, W., Gierz, I., Liu, H. Y., Le Tacon, M., Loew, T., Haug, D., Keimer, B., and Cavalleri, A. *Phys. Rev. B* **89**(18), 184516 May (2014).
- [131] Alloul, H., Rullier-Albenque, F., Vignolle, B., Colson, D., and Forget, A. *EPL* **91**(3), 37005 (2010).
- [132] Tallon, J. L., Bernhard, C., Williams, G. V. M., and Loram, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **79**(26), 5294–5297 December (1997).
- [133] Tallon, J. L. and Loram, J. W. *Physica C : Superconductivity* **349**(1–2), 53–68 January (2001).
- [134] Sachdev, S. *phys. stat. sol. (b)* **247**(3), 537–543 March (2010).
- [135] Kivelson, S. A., Bindloss, I. P., Fradkin, E., Oganesyan, V., Tranquada, J. M., Kapitulnik, A., and Howald, C. *Rev. Mod. Phys.* **75**(4), 1201–1241 October (2003).
- [136] Chakravarty, S., Laughlin, R. B., Morr, D. K., and Nayak, C. *Phys. Rev. B* **63**(9), 094503 January (2001).
- [137] Varma, C. M. *Phys. Rev. B* **55**(21), 14554–14580 June (1997).
- [138] Knebel, G., Braithwaite, D., Canfield, P. C., Lapertot, G., and Flouquet, J. *Phys. Rev. B* **65**(2), 024425 December (2001).
- [139] Walmsley, P., Putzke, C., Malone, L., Guillamón, I., Vignolles, D., Proust, C., Badoux, S., Coldea, A. I., Watson, M. D., Kasahara, S., Mizukami, Y., Shibauchi, T., Matsuda, Y., and Carrington, A. *Phys. Rev. Lett.* **110**(25), 257002 June (2013).
- [140] Broun, D. M. *Nature Physics* **4**, 170–172 March (2008).
- [141] Hertz, J. A. *Phys. Rev. B* **14**(3), 1165–1184 August (1976).
- [142] Millis, A. J. *Phys. Rev. B* **48**(10), 7183–7196 September (1993).
- [143] Moriya, T. *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1985).
- [144] Löhneysen, H. v., Rosch, A., Vojta, M., and Wölfle, P. *Rev. Mod. Phys.* **79**(3), 1015–1075 August (2007).
- [145] Michon, B., Girod, C., Badoux, S., Kačmarčík, J., Ma, Q., Dragomir, M., Dabkowska, H. A., Gaulin, B. D., Zhou, J.-S., Pyon, S., Takayama, T., Takagi, H., Verret, S., Doiron-Leyraud, N., Marcenat, C., Taillefer, L., and Klein, T. *arXiv :1804.08502 [cond-mat]* April (2018). arXiv : 1804.08502.
- [146] Löhneysen, H. v., Pietrus, T., Portisch, G., Schlager, H. G., Schröder, A., Sieck, M., and Trappmann, T. *Phys. Rev. Lett.* **72**(20), 3262–3265 May (1994).

- [147] Doiron-Leyraud, N., Auban-Senzier, P., René de Cotret, S., Bourbonnais, C., Jérôme, D., Bechgaard, K., and Taillefer, L. *Phys. Rev. B* **80**(21), 214531 December (2009).
- [148] Norman, M. R., Pines, D., and Kallin, C. *Advances in Physics* **54**(8), 715–733 December (2005).
- [149] He, Y., Yin, Y., Zech, M., Soumyanarayanan, A., Yee, M. M., Williams, T., Boyer, M. C., Chatterjee, K., Wise, W. D., Zeljkovic, I., Kondo, T., Takeuchi, T., Ikuta, H., Mistark, P., Markiewicz, R. S., Bansil, A., Sachdev, S., Hudson, E. W., and Hoffman, J. E. *Science* **344**(6184), 608–611 May (2014).
- [150] Ramshaw, B. J., Sebastian, S. E., McDonald, R. D., Day, J., Tan, B. S., Zhu, Z., Betts, J. B., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., and Harrison, N. *Science* **348**(6232), 317–320 April (2015).
- [151] Senthil, T. *arXiv :1410.2096 [cond-mat]* October (2014). arXiv : 1410.2096.
- [152] Yang, K.-Y., Rice, T. M., and Zhang, F.-C. *Phys. Rev. B* **73**(17), 174501 May (2006).
- [153] Anderson, P. W., Baskaran, G., Zou, Z., and Hsu, T. *Phys. Rev. Lett.* **58**(26), 2790–2793 June (1987).
- [154] Anderson, P. W. *Science* **235**(4793), 1196–1198 March (1987).
- [155] Sénéchal, D. and Tremblay, A.-M. S. *Phys. Rev. Lett.* **92**(12), 126401 March (2004).
- [156] Weber, C., Haule, K., and Kotliar, G. *Nature Physics* **6**(8), 574–578 August (2010).
- [157] Varma, C. M. *Phys. Rev. Lett.* **83**(17), 3538–3541 October (1999).
- [158] Simon, M. E. and Varma, C. M. *Phys. Rev. Lett.* **89**(24), 247003 November (2002).
- [159] Motoyama, E. M., Yu, G., Vishik, I. M., Vajk, O. P., Mang, P. K., and Greven, M. *Nature* **445**(7124), 186–189 January (2007).
- [160] Dagan, Y., Qazilbash, M. M., Hill, C. P., Kulkarni, V. N., and Greene, R. L. *Phys. Rev. Lett.* **92**(16), 167001 April (2004).
- [161] Matsui, H., Takahashi, T., Sato, T., Terashima, K., Ding, H., Uefuji, T., and Yamada, K. *Phys. Rev. B* **75**(22), 224514 June (2007).
- [162] Boebinger, G. S., Ando, Y., Passner, A., Kimura, T., Okuya, M., Shimoyama, J., Kishio, K., Tamasaku, K., Ichikawa, N., and Uchida, S. *Phys. Rev. Lett.* **77**(27), 5417–5420 December (1996).
- [163] Giraldo-Gallo, P., Galvis, J. A., Stegen, Z., Modic, K. A., Balakirev, F. F., Betts, J. B., Lian, X., Moir, C., Riggs, S. C., Wu, J., Bollinger, A. T., He, X., Božović, I., Ramshaw, B. J., McDonald, R. D., Boebinger, G. S., and Shekhter, A. *Science* **361**(6401), 479–481 August (2018).
- [164] Narduzzo, A., Albert, G., French, M. M. J., Mangkorntong, N., Nohara, M., Takagi, H., and Hussey, N. E. *Phys. Rev. B* **77**(22), 220502 June (2008).
- [165] Grissonnanche, G. *Une fable de phases en interaction dans les cuprates supraconducteurs contée par le transport thermique*. thesis, Université de Sherbrooke, (2016).
- [166] Rullier-Albenque, F., Alloul, H., Balakirev, F., and Proust, C. *EPL* **81**(3), 37008 (2008).



- [167] Mackenzie, A. P., Julian, S. R., Sinclair, D. C., and Lin, C. T. *Phys. Rev. B* **53**(9), 5848–5855 March (1996).
- [168] Rourke, P. M. C., Bangura, A. F., Proust, C., Levallois, J., Doiron-Leyraud, N., LeBoeuf, D., Taillefer, L., Adachi, S., Sutherland, M. L., and Hussey, N. E. *Phys. Rev. B* **82**(2), 020514 July (2010).
- [169] Blatter, G., Feigel'man, M. V., Geshkenbein, V. B., Larkin, A. I., and Vinokur, V. M. *Rev. Mod. Phys.* **66**(4), 1125–1388 October (1994).
- [170] Grissonnanche, G., Cyr-Choinière, O., Laliberté, F., René de Cotret, S., Juneau-Fecteau, A., Dufour-Beauséjour, S., Delage, M.-E., LeBoeuf, D., Chang, J., Ramshaw, B. J., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Liang, R., Adachi, S., Hussey, N. E., Vignolle, B., Proust, C., Sutherland, M., Krämer, S., Park, J.-H., Graf, D., Doiron-Leyraud, N., and Taillefer, L. *Nat Commun* **5**, 3280 February (2014).
- [171] Ando, Y., Kurita, Y., Komiya, S., Ono, S., and Segawa, K. *Phys. Rev. Lett.* **92**(19), 197001 May (2004).
- [172] Segawa, K. and Ando, Y. *Phys. Rev. B* **69**(10), 104521 March (2004).
- [173] Hawthorn, D. G., Li, S. Y., Sutherland, M., Boaknin, E., Hill, R. W., Proust, C., Ronning, F., Tanatar, M. A., Paglione, J., Taillefer, L., Peets, D., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., and Kolesnikov, N. N. *Phys. Rev. B* **75**(10), 104518 March (2007).
- [174] Boaknin, E., Tanatar, M. A., Paglione, J., Hawthorn, D., Ronning, F., Hill, R. W., Sutherland, M., Taillefer, L., Sonier, J., Hayden, S. M., and Brill, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **90**(11), 117003 March (2003).
- [175] Proust, C., Behnia, K., Bel, R., Maude, D., and Vedeneev, S. I. *Phys. Rev. B* **72**(21), 214511 December (2005).
- [176] Proust, C., Boaknin, E., Hill, R. W., Taillefer, L., and Mackenzie, A. P. *Phys. Rev. Lett.* **89**(14), 147003 September (2002).
- [177] Sun, Y. and Maki, K. *EPL* **32**(4), 355 (1995).
- [178] Graf, M. J., Yip, S.-K., Sauls, J. A., and Rainer, D. *Phys. Rev. B* **53**(22), 15147–15161 June (1996).
- [179] Durst, A. C. and Lee, P. A. *Phys. Rev. B* **62**(2), 1270–1290 July (2000).
- [180] Shakeripour, H., Petrovic, C., and Taillefer, L. *New J. Phys.* **11**(5), 055065 (2009).
- [181] Bel, R., Behnia, K., Proust, C., van der Linden, P., Maude, D., and Vedeneev, S. I. *Phys. Rev. Lett.* **92**(17), 177003 April (2004).
- [182] Grissonnanche, G., Laliberté, F., Dufour-Beauséjour, S., Matusiak, M., Badoux, S., Tafti, F. F., Michon, B., Riopel, A., Cyr-Choinière, O., Baglo, J. C., Ramshaw, B. J., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Krämer, S., LeBoeuf, D., Graf, D., Doiron-Leyraud, N., and Taillefer, L. *Phys. Rev. B* **93**(6), 064513 February (2016).
- [183] Kapitza, P. *Proc. R. Soc. Lond. A* **123**(791), 292–341 March (1929).
- [184] Jones, H. and Zener, C. *Proc. R. Soc. Lond. A* **145**(854), 268–277 June (1934).
- [185] Hussey, N. E., Takagi, H., Iye, Y., Tajima, S., Rykov, A. I., and Yoshida, K. *Phys. Rev. B* **61**(10), R6475–R6478 March (2000).

- [186] Ioffe, L. B. and Millis, A. J. *Phys. Rev. B* **58**(17), 11631–11637 November (1998).
- [187] Manako, T., Kubo, Y., and Shimakawa, Y. *Phys. Rev. B* **46**(17), 11019–11024 November (1992).
- [188] Nakamura, Y. and Uchida, S. *Phys. Rev. B* **47**(13), 8369–8372 April (1993).
- [189] Singleton, J., Goddard, P. A., Ardavan, A., Coldea, A. I., Blundell, S. J., McDonald, R. D., Tozer, S., and Schlueter, J. A. *Phys. Rev. Lett.* **99**(2), 027004 July (2007).
- [190] Chambers, R. G. *Proc. Phys. Soc. A* **65**(6), 458 (1952).
- [191] Ramshaw, B. J., Harrison, N., Sebastian, S. E., Ghannadzadeh, S., Modic, K. A., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Liang, R., and Goddard, P. A. *npj Quantum Materials* **2**(1), 8 February (2017).
- [192] Yamaji, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**(5), 1520–1523 May (1989).
- [193] McKenzie, R. H. and Moses, P. *Phys. Rev. Lett.* **81**(20), 4492–4495 November (1998).
- [194] Bergemann, C., Mackenzie, A. P., Julian, S. R., Forsythe, D., and Ohmichi, E. *Advances in Physics* **52**(7), 639–725 November (2003).
- [195] Kartsovnik, M. V., Laukhin, V. N., Pesotskii, S. I., Schegolev, I. F., and Yakovenko, V. M. *J. Phys. I France* **2**(1), 89–99 January (1992).
- [196] Wosnitza, J., Goll, G., Beckmann, D., Wanka, S., Schweitzer, D., and Strunz, W. *J. Phys. I France* **6**(12), 1597–1608 December (1996).
- [197] Kartsovnik, M. V. *Chem. Rev.* **104**(11), 5737–5782 November (2004).
- [198] Kacmarcik, J., Vinograd, I., Michon, B., Rydh, A., Demuer, A., Zhou, R., Mayaffre, H., Liang, R., Hardy, W., Bonn, D. A., Doiron-Leyraud, N., Taillefer, L., Julien, M.-H., Marcenat, C., and Klein, T. *arXiv :1805.06853 [cond-mat]* May (2018). arXiv : 1805.06853.
- [199] Levallois, J., Behnia, K., Flouquet, J., Lejay, P., and Proust, C. *EPL* **85**(2), 27003 (2009).
- [200] Lee, P. A., Nagaosa, N., and Wen, X.-G. *Rev. Mod. Phys.* **78**(1), 17–85 January (2006).
- [201] Daou, R., Doiron-Leyraud, N., LeBoeuf, D., Li, S. Y., Laliberté, F., Cyr-Choinière, O., Jo, Y. J., Balicas, L., Yan, J.-Q., Zhou, J.-S., Goodenough, J. B., and Taillefer, L. *Nat Phys* **5**(1), 31–34 January (2009).
- [202] Grigera, S. A., Perry, R. S., Schofield, A. J., Chiao, M., Julian, S. R., Lonzarich, G. G., Ikeda, S. I., Maeno, Y., Millis, A. J., and Mackenzie, A. P. *Science* **294**(5541), 329–332 October (2001).
- [203] Ossadnik, M., Honerkamp, C., Rice, T. M., and Sigrist, M. *Phys. Rev. Lett.* **101**(25), 256405 December (2008).
- [204] Cooper, R. A., Wang, Y., Vignolle, B., Lipscombe, O. J., Hayden, S. M., Tanabe, Y., Adachi, T., Koike, Y., Nohara, M., Takagi, H., Proust, C., and Hussey, N. E. *Science* **323**(5914), 603–607 January (2009).
- [205] Fournier, P., Mohanty, P., Maiser, E., Darzens, S., Venkatesan, T., Lobb, C. J., Czjzek, G., Webb, R. A., and Greene, R. L. *Phys. Rev. Lett.* **81**(21), 4720–4723 November (1998).

- [206] Tafti, F. F., Laliberté, F., Dion, M., Gaudet, J., Fournier, P., and Taillefer, L. *Phys. Rev. B* **90**(2), 024519 July (2014).
- [207] Jin, K., Butch, N. P., Kirshenbaum, K., Paglione, J., and Greene, R. L. *Nature* **476**(7358), 73–75 August (2011).
- [208] Sarkar, T., Mandal, P. R., Higgins, J. S., Zhao, Y., Yu, H., Jin, K., and Greene, R. L. *Phys. Rev. B* **96**(15), 155449 October (2017).
- [209] Ando, Y., Komiya, S., Segawa, K., Ono, S., and Kurita, Y. *Phys. Rev. Lett.* **93**(26), 267001 December (2004).
- [210] Nakamura, Y. and Uchida, S. *Phys. Rev. B* **46**(9), 5841–5844 September (1992).
- [211] Laliberte, F., Tabis, W., Badoux, S., Vignolle, B., Destraz, D., Momono, N., Kurosawa, T., Yamada, K., Takagi, H., Doiron-Leyraud, N., Proust, C., and Taillefer, L. *arXiv :1606.04491 [cond-mat]* June (2016). arXiv : 1606.04491.
- [212] Michon, B. *Point critique quantique de la phase pseudogap dans les cuprates supraconducteurs*. thesis, Grenoble Alpes, October (2017).
- [213] Loret, B., Sakai, S., Benhabib, S., Gallais, Y., Cazayous, M., Méasson, M. A., Zhong, R. D., Schneeloch, J., Gu, G. D., Forget, A., Colson, D., Paul, I., Civelli, M., and Sacuto, A. *Phys. Rev. B* **96**(9), 094525 September (2017).
- [214] Emery, V. J., Kivelson, S. A., and Zachar, O. *Phys. Rev. B* **56**(10), 6120–6147 September (1997).
- [215] Castellani, C., Di Castro, C., and Grilli, M. *Phys. Rev. Lett.* **75**(25), 4650–4653 December (1995).
- [216] Fukuzumi, Y., Mizuhashi, K., Takenaka, K., and Uchida, S. *Phys. Rev. Lett.* **76**(4), 684–687 January (1996).
- [217] Storey, J. G. *EPL* **113**(2), 27003 (2016).
- [218] Verret, S., Simard, O., Charlebois, M., Sénéchal, D., and Tremblay, A.-M. S. *Phys. Rev. B* **96**(12), 125139 September (2017).
- [219] Verret, S., Charlebois, M., Sénéchal, D., and Tremblay, A.-M. S. *Phys. Rev. B* **95**(5), 054518 February (2017).
- [220] Morice, C., Montiel, X., and Pépin, C. *Phys. Rev. B* **96**(13), 134511 October (2017).
- [221] Chatterjee, S. and Sachdev, S. *Phys. Rev. B* **94**(20), 205117 November (2016).
- [222] Rice, T. M., Yang, K.-Y., and Zhang, F. C. *Rep. Prog. Phys.* **75**(1), 016502 (2012).
- [223] Chowdhury, D. and Sachdev, S. *Phys. Rev. B* **90**(24), 245136 December (2014).
- [224] Haule, K. and Kotliar, G. *Phys. Rev. B* **76**(9), 092503 September (2007).
- [225] Zhao, X., Yu, G., Cho, Y.-C., Chabot-Couture, G., Barišić, N., Bourges, P., Kaneko, N., Li, Y., Lu, L., Motoyama, E. M., Vajk, O. P., and Greven, M. *Adv. Mater.* **18**(24), 3243–3247 December (2006).
- [226] Nakajima, S., Kikuchi, M., Atou, T., Kikuchi, M., and Syono, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**(4R), 1863 April (1994).
- [227] Loret, B., Forget, A., Moussy, J.-B., Poissonnet, S., Bonnaillie, P., Collin, G., Thuéry, P., Sacuto, A., and Colson, D. *Inorg. Chem.* **56**(16), 9396–9399 August (2017).

- [228] Bertinotti, A., Colson, D., Marucco, J. F., Viallet, V., Bras, G. L., Fruchter, L., Marcenat, C., Carrington, A., and Hammann, J. In *Hg-Based High T<sub>c</sub> Superconductors (Studies of High Temperature Superconductors)*, volume 23. Nova Science Publishers, New York, 1997.
- [229] Piñol, S., Fontcuberta, J., and Miravittles, C. *Journal of Crystal Growth* **100**(1), 286–292 February (1990).
- [230] Wen, J. S., Xu, Z. J., Xu, G. Y., Hücker, M., Tranquada, J. M., and Gu, G. D. *Journal of Crystal Growth* **310**(7), 1401–1404 April (2008).
- [231] Putilin, S. N., Antipov, E. V., Chmaissem, O., and Marezio, M. *Nature* **362**(6417), 226–228 March (1993).
- [232] Bertinotti, A., Viallet, V., Colson, D., Marucco, J. F., Hammann, J., Le Bras, G., and Forget, A. *Physica C : Superconductivity* **268**(3), 257–265 September (1996).
- [233] Bordet, P., Duc, F., LeFloch, S., Capponi, J. J., Alexandre, E., Rosa-Nunes, M., Putilin, S., and Antipov, E. V. *Physica C : Superconductivity* **271**(3), 189–196 November (1996).
- [234] Pissas, M., Billon, B., Charalambous, M., Chaussy, J., LeFloch, S., Bordet, P., and Capponi, J. J. *Supercond. Sci. Technol.* **10**(8), 598 (1997).
- [235] Pelloquin, D., Hardy, V., Maignan, A., and Raveau, B. *Physica C : Superconductivity* **273**(3), 205–212 January (1997).
- [236] Pelloquin, D., Maignan, A., Guesdon, A., Hardy, V., and Raveau, B. *Physica C : Superconductivity* **265**(1), 5–12 July (1996).
- [237] Huang, Q., Lynn, J. W., Xiong, Q., and Chu, C. W. *Phys. Rev. B* **52**(1), 462–470 July (1995).
- [238] Marucco, J. F., Viallet, V., Bertinotti, A., Colson, D., and Forget, A. *Physica C : Superconductivity* **275**(1), 12–18 February (1997).
- [239] Yamamoto, A., Hu, W.-Z., and Tajima, S. *Phys. Rev. B* **63**(2), 024504 December (2000).
- [240] Li, Y., Balédent, V., Barišić, N., Cho, Y. C., Sidis, Y., Yu, G., Zhao, X., Bourges, P., and Greven, M. *Phys. Rev. B* **84**(22), 224508 December (2011).
- [241] Barišić, N., Badoux, S., Chan, M. K., Dorow, C., Tabis, W., Vignolle, B., Yu, G., Béard, J., Zhao, X., Proust, C., and Greven, M. *Nat Phys* **9**(12), 761–764 December (2013).
- [242] Barišić, N., Li, Y., Zhao, X., Cho, Y.-C., Chabot-Couture, G., Yu, G., and Greven, M. *Phys. Rev. B* **78**(5), 054518 August (2008).
- [243] Doiron-Leyraud, N., Lepault, S., Cyr-Choinière, O., Vignolle, B., Grissonnanche, G., Laliberté, F., Chang, J., Barišić, N., Chan, M. K., Ji, L., Zhao, X., Li, Y., Greven, M., Proust, C., and Taillefer, L. *Phys. Rev. X* **3**(2), 021019 June (2013).
- [244] Colson, D., Bertinotti, A., Hammann, J., Marucco, J. F., and Pinatel, A. *Physica C : Superconductivity* **233**(3), 231–236 November (1994).

- [245] Burns, G. *Introduction to Group Theory with Applications*. Materials Science and Technology. Elsevier, IBM Thomas J. Watson Research Center : Yorktown Heights, New York, (1977).
- [246] Guyard, W., Cazayous, M., Sacuto, A., and Colson, D. *Physica C : Superconductivity and its Applications* **460-462**, 380–381 September (2007).
- [247] Krantz, M. C., Thomsen, C., Mattausch, H., and Cardona, M. *Phys. Rev. B* **50**(2), 1165–1170 July (1994).
- [248] Coffey, T., Bayindir, Z., DeCarolis, J. F., Bennett, M., Esper, G., and Agosta, C. C. *Review of Scientific Instruments* **71**(12), 4600 (2000).
- [249] Mielke, C., Singleton, J., Nam, M.-S., Harrison, N., Agosta, C. C., Fravel, B., and Montgomery, L. K. *J. Phys. : Condens. Matter* **13**(36), 8325 (2001).
- [250] Yelland, E. A., Singleton, J., Mielke, C. H., Harrison, N., Balakirev, F. F., Dabrowski, B., and Cooper, J. R. *Phys. Rev. Lett.* **100**(4), 047003 February (2008).
- [251] Sebastian, S. E., Harrison, N., Mielke, C. H., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., and Lonzarich, G. G. *Phys. Rev. Lett.* **103**(25), 256405 December (2009).
- [252] Singleton, J., de la Cruz, C., McDonald, R. D., Li, S., Altarawneh, M., Goddard, P., Franke, I., Rickel, D., Mielke, C. H., Yao, X., and Dai, P. *Phys. Rev. Lett.* **104**(8), 086403 February (2010).
- [253] Chan, M. K., Harrison, N., McDonald, R. D., Ramshaw, B. J., Modic, K. A., Barišić, N., and Greven, M. *Nature Communications* **7**, 12244 July (2016).
- [254] Prozorov, R., Vannette, M. D., Samolyuk, G. D., Law, S. A., Bud’ko, S. L., and Canfield, P. C. *Phys. Rev. B* **75**(1), 014413 January (2007).
- [255] Sebastian, S. E., Gillett, J., Harrison, N., Lau, P. H. C., Singh, D. J., Mielke, C. H., and Lonzarich, G. G. *J. Phys. : Condens. Matter* **20**(42), 422203 (2008).
- [256] Audouard, A., Duc, F., Drigo, L., Toulemonde, P., Karlsson, S., Strobel, P., and André Sulpice. *EPL* **109**(2), 27003 (2015).
- [257] Drigo, L., Durantel, F., Audouard, A., and Ballon, G. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **52**(1), 10401 October (2010).
- [258] Lewin, S. K. and Analytis, J. G. *Phys. Rev. B* **98**(7), 075116 August (2018).
- [259] Vishik, I. M., Hashimoto, M., He, R.-H., Lee, W.-S., Schmitt, F., Lu, D., Moore, R. G., Zhang, C., Meevasana, W., Sasagawa, T., Uchida, S., Fujita, K., Ishida, S., Ishikado, M., Yoshida, Y., Eisaki, H., Hussain, Z., Devereaux, T. P., and Shen, Z.-X. *PNAS* **109**(45), 18332–18337 June (2012).
- [260] Gomes, K. K., Pasupathy, A. N., Pushp, A., Ono, S., Ando, Y., and Yazdani, A. *Nature* **447**(7144), 569–572 May (2007).
- [261] Ishida, K., Yoshida, K., Mito, T., Tokunaga, Y., Kitaoka, Y., Asayama, K., Nakayama, Y., Shimoyama, J., and Kishio, K. *Phys. Rev. B* **58**(10), R5960–R5963 September (1998).
- [262] Kondo, T., Hamaya, Y., Palczewski, A. D., Takeuchi, T., Wen, J. S., Xu, Z. J., Gu, G., Schmalian, J., and Kaminski, A. *Nat Phys* **7**(1), 21–25 January (2011).

- [263] Watanabe, T., Fujii, T., and Matsuda, A. *Phys. Rev. Lett.* **84**(25), 5848–5851 June (2000).
- [264] Oda, M., Hoya, K., Kubota, R., Manabe, C., Momono, N., Nakano, T., and Ido, M. *Physica C : Superconductivity* **281**(2), 135–142 August (1997).
- [265] Dipasupil, R. M., Oda, M., Momono, N., and Ido, M. *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**(6), 1535–1540 June (2002).
- [266] Ozyuzer, L., Zasadzinski, J. F., Gray, K. E., Kendziora, C., and Miyakawa, N. *Europhys. Lett.* **58**(4), 589–595 May (2002).
- [267] Mangin-Thro, L., Sidis, Y., Bourges, P., De Almeida-Didry, S., Giovannelli, F., and Laffez-Monot, I. *Phys. Rev. B* **89**(9), 094523 March (2014).
- [268] Benhabib, S., Sacuto, A., Civelli, M., Paul, I., Cazayous, M., Gallais, Y., Méasson, M.-A., Zhong, R., Schneeloch, J., Gu, G., Colson, D., and Forget, A. *Phys. Rev. Lett.* **114**(14), 147001 April (2015).
- [269] Kaminski, A., Rosenkranz, S., Fretwell, H. M., Norman, M. R., Randeria, M., Campuzano, J. C., Park, J.-M., Li, Z. Z., and Raffy, H. *Phys. Rev. B* **73**(17), 174511 May (2006).
- [270] Konstantinovic, Z. *Influence du dopage sur les proprietes de transport a l'etat normal de couches minces de  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$  ( $n = 1$  et  $2$ ). Effet de pseudogap.* thesis, Paris 11, January (2000).
- [271] Kawasaki, S., Lin, C., Kuhns, P. L., Reyes, A. P., and Zheng, G.-q. *Phys. Rev. Lett.* **105**(13), 137002 September (2010).
- [272] Kondo, T., Takeuchi, T., Yokoya, T., Tsuda, S., Shin, S., and Mizutani, U. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **137–140**, 663–668 July (2004).
- [273] Axe, J. D. and Crawford, M. K. *J Low Temp Phys* **95**(1), 271–284 April (1994).
- [274] Yoshida, T., Hashimoto, M., Ideta, S., Fujimori, A., Tanaka, K., Mannella, N., Hussain, Z., Shen, Z.-X., Kubota, M., Ono, K., Komiya, S., Ando, Y., Eisaki, H., and Uchida, S. *Phys. Rev. Lett.* **103**(3), 037004 July (2009).
- [275] Cyr-Choinière, O., Daou, R., Laliberté, F., LeBoeuf, D., Doiron-Leyraud, N., Chang, J., Yan, J.-Q., Cheng, J.-G., Zhou, J.-S., Goodenough, J. B., Pyon, S., Takayama, T., Takagi, H., Tanaka, Y., and Taillefer, L. *Nature* **458**(7239), 743–745 April (2009).
- [276] Xu, Z. A., Ong, N. P., Wang, Y., Kakeshita, T., and Uchida, S. *Nature* **406**(6795), 486–488 August (2000).
- [277] Fujii, T., Matsushima, T., Maruoka, T., and Asamitsu, A. *Physica C : Superconductivity and its Applications* **470**, S21–S22 December (2010).
- [278] Ichikawa, N., Uchida, S., Tranquada, J. M., Niemöller, T., Gehring, P. M., Lee, S.-H., and Schneider, J. R. *Phys. Rev. Lett.* **85**(8), 1738–1741 August (2000).
- [279] Coleman, P. and Schofield, A. J. *Nature* **433**(7023), 226–229 January (2005).
- [280] Doiron-Leyraud, N., Cyr-Choinière, O., Badoux, S., Ataei, A., Collignon, C., Gourgout, A., Dufour-Beauséjour, S., Tafti, F. F., Laliberté, F., Boulanger, M.-E., Matusiak, M., Graf, D., Kim, M., Zhou, J.-S., Momono, N., Kurosawa, T., Takagi, H., and Taillefer, L. *Nature Communications* **8**(1), 2044 December (2017).

- [281] Yoshida, T., Zhou, X. J., Tanaka, K., Yang, W. L., Hussain, Z., Shen, Z.-X., Fujimori, A., Sahrakorpi, S., Lindroos, M., Markiewicz, R. S., Bansil, A., Komiya, S., Ando, Y., Eisaki, H., Kakeshita, T., and Uchida, S. *Phys. Rev. B* **74**(22), 224510 December (2006).
- [282] Fauqué, B. *Phys. Rev. B* **76**(21) (2007).
- [283] Hussey, N. E., Cooper, R. A., Xu, X., Wang, Y., Mouzopoulou, I., Vignolle, B., and Proust, C. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **369**(1941), 1626–1639 April (2011).
- [284] Legros, A., Benhabib, S., Tabis, W., Laliberté, F., Dion, M., Lizaire, M., Vignolle, B., Vignolles, D., Raffy, H., Li, Z. Z., Auban-Senzier, P., Doiron-Leyraud, N., Fournier, P., Colson, D., Taillefer, L., and Proust, C. *arXiv :1805.02512 [cond-mat]* May (2018). arXiv : 1805.02512.
- [285] Zaanen, J. *Nature* **430**(6999), 512–513 July (2004).
- [286] Marel, D. v. d., Molegraaf, H. J. A., Zaanen, J., Nussinov, Z., Carbone, F., Damascelli, A., Eisaki, H., Greven, M., Kes, P. H., and Li, M. *Nature* **425**(6955), 271–274 September (2003).
- [287] Helm, T., Kartsovnik, M. V., Bartkowiak, M., Bittner, N., Lambacher, M., Erb, A., Wosnitza, J., and Gross, R. *Phys. Rev. Lett.* **103**(15), 157002 October (2009).
- [288] Helm, T., Kartsovnik, M. V., Proust, C., Vignolle, B., Putzke, C., Kampert, E., Sheikin, I., Choi, E.-S., Brooks, J. S., Bittner, N., Biberacher, W., Erb, A., Wosnitza, J., and Gross, R. *Phys. Rev. B* **92**(9), 094501 September (2015).
- [289] Shoenberg, D. *Magnetic oscillations in metals*. Cambridge : Cambridge university press edition, (1984). OCLC : 776965949.
- [290] Singleton, J. *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. Oxford Master Series in Physics. Oxford University Press, Oxford, New York, October (2001).
- [291] Yu, W., Liang, B., and Greene, R. L. *Phys. Rev. B* **72**(21), 212512 December (2005).
- [292] Bangura, A. F., Rourke, P. M. C., Benseman, T. M., Matusiak, M., Cooper, J. R., Hussey, N. E., and Carrington, A. *Phys. Rev. B* **82**(14), 140501 October (2010).
- [293] Wade, J. M., Loram, J. W., Mirza, K. A., Cooper, J. R., and Tallon, J. L. *J Supercond* **7**(1), 261–264 February (1994).
- [294] Wang, Y., Yan, J., Shan, L., Wen, H.-H., Tanabe, Y., Adachi, T., and Koike, Y. *Phys. Rev. B* **76**(6), 064512 August (2007).
- [295] Loram, J. W., Luo, J., Cooper, J. R., Liang, W. Y., and Tallon, J. L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62**(1–2), 59–64 January (2001).
- [296] Ikuta, H., Matsuura, M., and Biwa, T. *Physica C : Superconductivity* **388-389**, 361–362 May (2003).
- [297] Cyr-Choinière, O., Daou, R., Chang, J., Laliberté, F., Doiron-Leyraud, N., LeBoeuf, D., Jo, Y. J., Balicas, L., Yan, J. Q., Cheng, J. G., Zhou, J. S., Goodenough, J. B., and Taillefer, L. *Physica C : Superconductivity and its Applications* **470**, S12–S13 December (2010).

- [298] Onose, Y., Ideue, T., Katsura, H., Shiomi, Y., Nagaosa, N., and Tokura, Y. *Science* **329**(5989), 297–299 July (2010).
- [299] Ideue, T., Onose, Y., Katsura, H., Shiomi, Y., Ishiwata, S., Nagaosa, N., and Tokura, Y. *Phys. Rev. B* **85**(13), 134411 April (2012).
- [300] Hirschberger, M., Chisnell, R., Lee, Y. S., and Ong, N. *Phys. Rev. Lett.* **115**(10), 106603 September (2015).
- [301] Watanabe, D., Sugii, K., Shimozawa, M., Suzuki, Y., Yajima, T., Ishikawa, H., Hiroi, Z., Shibauchi, T., Matsuda, Y., and Yamashita, M. *PNAS* **113**(31), 8653–8657 August (2016).
- [302] Kasahara, Y., Sugii, K., Ohnishi, T., Shimozawa, M., Yamashita, M., Kurita, N., Tanaka, H., Nasu, J., Motome, Y., Shibauchi, T., and Matsuda, Y. *Phys. Rev. Lett.* **120**(21), 217205 May (2018).
- [303] Hirschberger, M., Krizan, J. W., Cava, R. J., and Ong, N. P. *Science* **348**(6230), 106–109 April (2015).
- [304] Katsura, H., Nagaosa, N., and Lee, P. A. *Phys. Rev. Lett.* **104**(6), 066403 February (2010).
- [305] Lee, H., Han, J. H., and Lee, P. A. *Phys. Rev. B* **91**(12), 125413 March (2015).
- [306] Nasu, J., Yoshitake, J., and Motome, Y. *Phys. Rev. Lett.* **119**(12), 127204 September (2017).
- [307] Zhang, Y., Ong, N. P., Anderson, P. W., Bonn, D. A., Liang, R., and Hardy, W. N. *Phys. Rev. Lett.* **86**(5), 890–893 January (2001).
- [308] Krishana, K., Ong, N. P., Zhang, Y., Xu, Z. A., Gagnon, R., and Taillefer, L. *Phys. Rev. Lett.* **82**(25), 5108–5111 June (1999).
- [309] Durst, A. C., Vishwanath, A., and Lee, P. A. *Phys. Rev. Lett.* **90**(18), 187002 May (2003).
- [310] Cvetkovic, V. and Vafek, O. *Nature Communications* **6**, 6518 March (2015).
- [311] Grissonnanche, G., Laliberte, F., Dufour-Beausejour, S., Riopel, A., Badoux, S., Caouette-Mansour, M., Matusiak, M., Juneau-Fecteau, A., Bourgeois-Hope, P., Cyr-Choiniere, O., Baglo, J. C., Ramshaw, B. J., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Kramer, S., LeBoeuf, D., Graf, D., Doiron-Leyraud, N., and Taillefer, L. *arXiv :1508.05486 [cond-mat]* August (2015). arXiv : 1508.05486.
- [312] Nachumi, B., Fudamoto, Y., Keren, A., Kojima, K. M., Larkin, M., Luke, G. M., Mermin, J., Tchernyshyov, O., Uemura, Y. J., Ichikawa, N., Goto, M., Takagi, H., Uchida, S., Crawford, M. K., McCarron, E. M., MacLaughlin, D. E., and Heffner, R. H. *Phys. Rev. B* **58**(13), 8760–8772 October (1998).
- [313] Fink, J., Soltwisch, V., Geck, J., Schierle, E., Weschke, E., and Büchner, B. *Phys. Rev. B* **83**(9), 092503 March (2011).
- [314] Hücker, M., Gu, G. D., Tranquada, J. M., Zimmermann, M. v., Klauss, H. H., Curro, N. J., Braden, M., and Büchner, B. *Physica C : Superconductivity and its Applications* **460-462**, 170–173 September (2007).
- [315] Smith, M. F., Paglione, J., Walker, M. B., and Taillefer, L. *Phys. Rev. B* **71**(1), 014506 January (2005).



**Titre :** Etude en transport de la phase pseudogap des cuprates supraconducteurs : point critique, limite Planckienne et transformation de la surface de Fermi

**Mots clés :** Supraconductivité, Cuprates, Transport, Synthèse monocristalline

**Résumé :** Malgré trente ans de recherche intensive sur les cuprates, l'origine de l'appariement des électrons dans leur état supraconducteur demeure un mystère. Probablement associée à cet appariement, on trouve dans leur diagramme  $T$ -dopage l'énigmatique phase pseudogap, responsable d'un grand nombre de propriétés exotiques dans l'état normal. Le débat autour de la nature de cette phase dans les cuprates dopés en trous a motivé le travail expérimental présenté ici. Nous nous intéressons plus spécifiquement au point critique à  $T = 0$  noté  $p^*$ . Pour étudier cette région du diagramme, nous travaillons d'un côté à l'obtention de monocristaux de cuprates surdopés, et de l'autre côté à des mesures de transport sur divers cuprates, soit dans des composés peu étudiés près de  $p^*$ , soit en utilisant de nouvelles sondes pour l'étude du pseudogap. Nous faisons croître des monocristaux de  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  par technique d'auto-flux, puis modifions leur dopage ainsi que celui de cristaux de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  à l'aide de traitements thermiques sous atmosphère contrôlée. La première étude en transport porte sur la résistivité linéaire en  $T$  à  $T \rightarrow 0$ , caractéristique d'un métal étrange, à  $p \geq p^*$ . Nous mesurons la résistivité en champ magnétique intense d'un échantillon Bi2212 à  $p \geq p^*$ , révélant également ce phénomène. Nous étudions la pente de la résistivité et la comparons dans différents cuprates dopés en trous et en électrons, mettant en évidence que le taux de diffusion correspond à la limite Planckienne ( $\hbar/\tau = k_B T$ ) dans les cuprates. La seconde étude porte sur la transformation subie par la surface de Fermi en traversant  $p^*$ . Nous établissons pour la première fois la magnéto-résistance en angle à des dopages autour de  $p^*$ , dans  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  en champ magnétique intense, qui devrait mener à de nouvelles informations sur la transformation de la surface de Fermi. La troisième étude porte sur la nature de la phase pseudogap pour  $p \leq p^*$ , jusqu'aux faibles dopages. Une étude de l'effet Hall thermique dans une large gamme de dopages (jusqu'à  $p = 0$ ) et dans quatre cuprates différents permet de révéler une nouvelle signature du pseudogap, d'origine magnétique.



**Title :** Transport study of the pseudogap phase of cuprate superconductors: critical point, Planckian limit and Fermi surface transformation

**Keywords :** Superconductivity, Cuprates, Transport, Crystal growth

**Abstract :** Despite thirty years of intense research on cuprates, the origin of the electronic pairing in the superconducting state of these materials remains a mystery. Probably linked to this pairing, we find in their  $T$ -doping diagram the enigmatic pseudogap phase, responsible for a great number of exotic properties in the normal state. The debate about the nature of this phase in the hole-doped cuprates motivated the experimental work presented here. More specifically, we are interested in the  $T = 0$  critical point  $p^*$ . In order to study this region of the phase diagram, we work, on one hand, on obtaining single crystals of overdoped cuprates and, on the other hand, on transport measurements in several cuprates, either in little-studied compounds near  $p^*$ , or by using new probes to study the pseudogap. We grow single crystals of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  with a self-flux technique, then modify the doping of these crystals along with  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  crystals thanks to thermal treatments under controlled atmosphere. The first transport study focus on the  $T$ -linear resistivity at  $T \rightarrow 0$ , characteristic of a strange metal, at  $p \geq p^*$ . We measure the resistivity in high magnetic field of a Bi2212 sample at  $p \geq p^*$ , revealing again this phenomenon. We study the slope of this resistivity and compare it in different hole-doped and electron-doped cuprates, highlighting that the diffusion rate corresponds to the Planckian limit ( $\hbar/\tau = k_B T$ ) in cuprates. The second study focus on the Fermi surface transformation across  $p^*$ . We establish for the first time the angle-dependent magnetoresistance across  $p^*$ , in  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  in high magnetic field, which should lead eventually to new information about the transformation of the Fermi surface. The third study focus on the nature of the pseudogap phase at  $p \leq p^*$ , down to low dopings. A study of the Hall effect in a large doping range (down to  $p = 0$ ) and in four different cuprates allows us to unveil a new signature of the pseudogap, involving magnetism.



