

Propriétés électroniques générales des cuprates

1 Diagramme de phase	5
1.1 Région antiferromagnétique	6
1.1.1 Etude des composés parents	6
1.1.2 Effet du dopage en trous dans les cuprates	9
1.2 Etat supraconducteur	10
1.2.1 Théorie BCS : une description microscopique de la supraconductivité.	10
1.2.2 Symétrie d du gap dans les SHTc.....	11
1.2.3 Théorie de Ginzburg-Landau : une description phénoménologique de la supraconductivité	15
1.3 Etat normal	17
1.3.1 Comportement non-liquide de Fermi	17
1.3.2 Phase de pseudo-gap	18
1.4 Approche Théorique.....	20
1.4.1 $U \ll t$: Modèles de corrélations faibles	20
1.4.1.1 Modèle de point critique quantique	21
1.4.2 $U \gg t$ Modèles de corrélations fortes	22
1.4.2.1 Modèle RVB	23
1.4.2.2 Modèle de pré-appariement.....	24
1.4.2.3 Modèle de rubans de charges	24
1.5 Rubans de charge « Stripes ».....	25
1.6 Modèle de résistivité.....	27
1.7 Effet d'une impureté non-magnétique	28
1.8 Problématique	30

Diagramme de phase (T, dopage)

Le changement complexe des propriétés électroniques des cuprates est décrit par leur diagramme de phase (T, dopage). En variant le dopage en porteurs, les propriétés électroniques varient d'une région antiferromagnétique à un liquide de Fermi en passant par la région supraconductrice. Au dopage optimum, la température de transition supraconductrice est maximale. Les régions à droite et à gauche de ce dopage optimal s'appellent respectivement la région sur-dopée et sous-dopée du diagramme de phase. En-dessous de la température de pseudo-gap T^* , il y a suppression des excitations électroniques de basse énergie. Entre l'état antiferromagnétique et la région supraconductrice, il y a ségrégation de spins et de trous dans la région stripes.

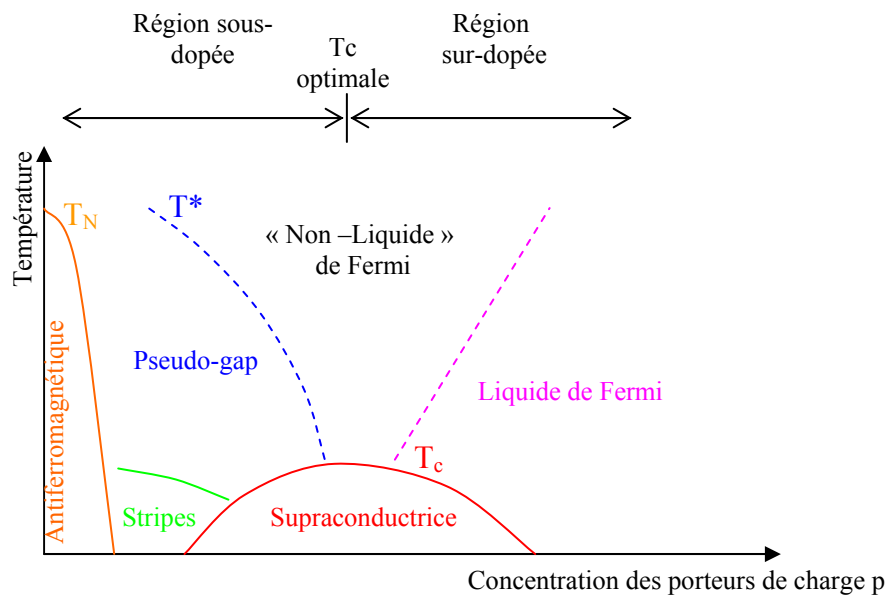


Figure 1.1 : Diagramme de phase générique Température – Concentration des porteurs de charge pour les cuprates.

Le diagramme de phase de la figure 1.1 ci-dessus est générique aux différentes familles de cuprates. Mais les valeurs de T_c , T_N varient non seulement d'un composé à un autre, mais également, au sein d'une famille, lorsqu'on change le nombre de plans de CuO_2 par maille. De plus, il est rarement possible de recouvrir l'ensemble du diagramme de phase pour un matériau et un type de dopage donné. Ces variations d'une famille à l'autre sont résumées, pour les familles de cuprates les plus étudiées, dans la figure 1.2.

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

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

Figure 1.2 : Cuprates les plus étudiés avec leur diagramme de phase (T, porteurs) et certaines spécificités. Ce tableau donne des caractéristiques générales, mais n'est précis ni sur les valeurs de températures, ni sur les intervalles de dopage donnés [Bobroff2004].

1.1 Région antiferromagnétique

1.1.1 Etude des composés parents

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

Les propriétés électriques et magnétiques des cuprates proviennent des électrons d des cations de cuivre des plans CuO_2 (Cu^{2+} configuration $3d^9$) et de la manière dont les atomes de cuivre et oxygène sont ordonnés dans la structure pérovskite.

Le décompte des valences des composés parents (non dopés) montre que toutes les couches atomiques de tous les atomes sont remplies, sauf pour les neuf électrons de la couche $3d$ de Cu^{2+} . La dégénérescence orbitale d'ordre 5 de la couche $3d$ des atomes de cuivre est levée sous l'effet du champ cristallin. Pour une symétrie quadratique ou orthorhombique du réseau cristallin, et avec l'atome de cuivre au milieu d'un octaèdre d'atomes d'oxygène, la levée de dégénérescence se traduit par l'apparition des orbitales (par ordre décroissant d'énergie) $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{yz} , d_{xz} et d_{xy} (Cf. figure 1.3). $d_{x^2-y^2}$ pointent vers les orbitales des oxygènes voisins des plans CuO_2 et d_{z^2} vers celles des oxygènes des plans supérieurs et inférieurs. d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} pointent vers les autres directions. L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ se trouve donc avec un électron non apparié de spin $\frac{1}{2}$ (un trou par site cuivre ou demi-remplissage). Le champ cristallin sépare aussi les trois orbitales $2p$ des oxygènes du plan, donnant lieu (par ordre décroissant d'énergie) à une orbitale $\pi_{\parallel}$ parallèle au plan CuO_2 ; une orbitale $\pi_{\perp}$ et une orbitale σ pointant vers les cuivres voisins. L'énergie de l'orbitale $2p_{\sigma}$ (ou $\pi_{\perp}$) est très proche de celle de l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre, il y a recouvrement géométrique de ces deux orbitales et donc une forte hybridation entre elles.

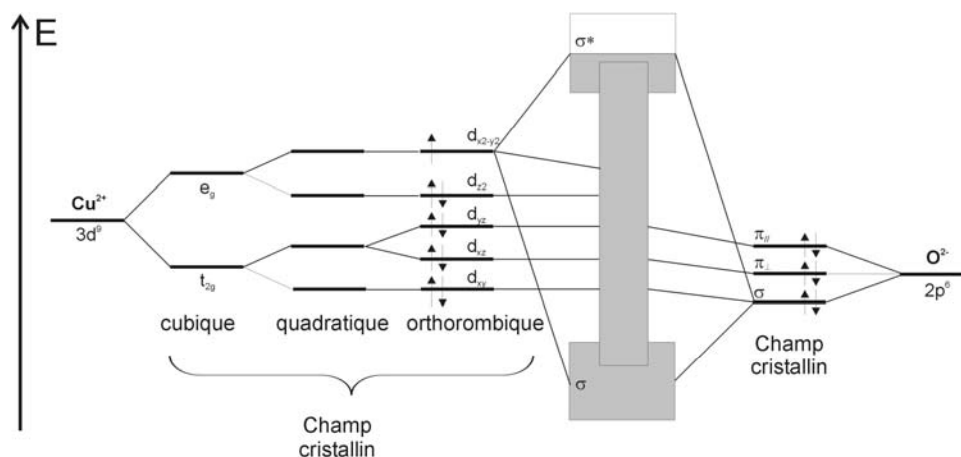


Figure 1.3 : Représentation schématique de la structure de bandes. Les niveaux d'énergie sont séparés sous l'effet du champ cristallin.

Ainsi, en absence de dopage, la physique des cuprates devrait être dominée par les bandes anti-liantes $\text{Cu} (3d_{x^2-y^2}) - \text{O} (2p_{\sigma})$ qui se trouvent à moitié pleines (un électron provenant du cuivre). La théorie des bandes prédit alors un état métallique non magnétique, mais l'expérimentation montre que ces composés à dopage nul sont des isolants antiferromagnétiques avec un gap isolant de l'ordre de 1 à 2 eV [Tanner1990]. Cette défaillance de la théorie des bandes est expliquée par les fortes corrélations électroniques dans ces systèmes. La forte répulsion coulombienne U entre les deux électrons sur le même site cuivre les force à rester les plus éloignés possible l'un de l'autre. L'énergie Δ qui sépare les états vacants du métal des états $2p$ remplis de l'oxygène et W la largeur de bande de l'oxygène doivent être pris en compte [Zaanen1985]. Les différentes possibilités sont indiquées sur la figure 1.4. La répulsion coulombienne U sépare donc la bande $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre en deux niveaux (dits de Hubbard) dont le niveau le plus bas est occupé par l'électron célibataire, et le niveau haut est vide. La bande $2p_{\sigma}$ de l'oxygène se trouve entre les deux niveaux de Hubbard (bande de conduction) par un gap Δ_{CT} de transfert de charge : il s'agit donc d'un isolant à transfert de charges [Imada1998].

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

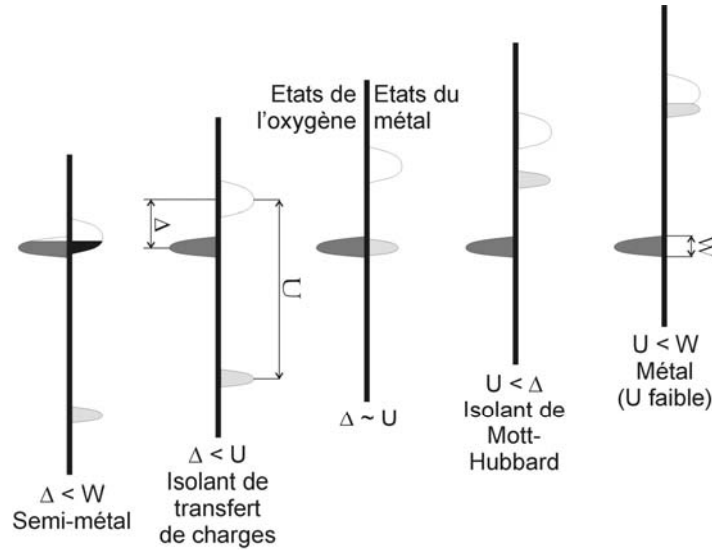


Figure 1.4 : Représentation schématique des bandes dans le modèle ZSA [Zaanen1985]. U est la différence d'énergie entre les orbitales d'énergie maximale et minimale du cation ; Δ est la différence d'énergie entre les orbitales du métal et de l'oxygène et W est la largeur de l'orbitale de l'oxygène. Dans les cuprates supraconducteurs non dopés $W < \Delta < U$: le matériau est un isolant à transfert de charge.

- Propriétés magnétiques

Il est énergiquement plus favorable pour les spins résiduels de Cu ($S = \frac{1}{2}$) des orbitales $d_{x^2-y^2}$ de s'aligner dans un ordre antiferromagnétique, ce qui est typique des liaisons Cu – O – Cu à 180° [Rice1997]. Cet ordre est réalisé via une interaction de super-échange [Anderson1958] entre les spins de Cu [Goodenough1971], séparés par les électrons des orbitales 2p des oxygènes. (Un faible ordre ferromagnétique peut être trouvé dans les liaisons Cu – O – Cu à 90° , comme celui obtenu dans le cuprate « cousin » SrCuO_2 [Rice1997]). Les expériences de rotation Muon Spin et de diffusion inélastique de neutrons confirment l'existence d'un ordre tridimensionnel antiferromagnétique des moments de Cu^{2+} dans La_2CuO_4 [Birgeneau1988; Endoh1988; Thio1988]. L'intégrale J d'échange entre les spins premiers voisins prévoit une température de Néel entre 1000 et 1700 K qui est réduite à 300 K à dopage nul à cause du caractère bidimensionnel des SHTc [Aharony1988]. Cet ordre tridimensionnel antiferromagnétique est détruit au dessus de la température de Néel ($T_N = 320 - 325$ K pour $\text{La}_2\text{SrCuO}_4$) [Chen1995; Thurston1989].

Les propriétés magnétiques dans les plans CuO_2 sur un réseau carré sont décrites par l'hamiltonien d'Heisenberg :

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (1.1)$$

Où $S_{i,j}$ sont les spins $\frac{1}{2}$ sur les sites i, j et J l'intégrale d'échange.

Une valeur de J positive entraîne une interaction entre les spins antiferromagnétique et si $J < 0$, il y a interaction ferromagnétique. Pour les cuprates, le paramètre J est positif, les spins s'alignent donc dans un ordre antiferromagnétique. Une présentation schématique est représentée sur la figure 1.5 :

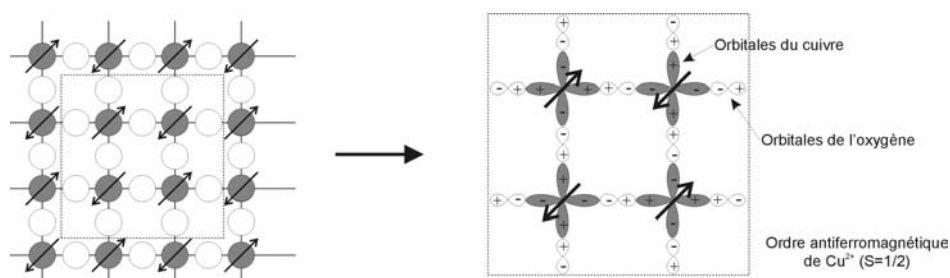


Figure 1.5 : Représentation schématique de la structure magnétique des plans CuO_2 dans les cuprates non dopés. Les cercles (orbitales) grisés correspondent au cuivre, les cercles (orbitales) blancs à l'oxygène.

En conclusion, les cuprates présentent non seulement une forte anisotropie cristallographique, mais également électronique et magnétique.

1.1.2 Effet du dopage dans les cuprates

Le dopage est l'opération qui modifie la concentration des porteurs de charges dans les plans CuO_2 . Il existe deux façons de doper le composé : soit en substituant un cation par un autre de valence différente (dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, on substitue des La^{3+} par des Sr^{2+}), soit en ajoutant des oxygènes supplémentaires (dans Bi-2212, sous différents recuits d'oxygène, on peut insérer des oxygènes dans les plans BiO). Dans tous les cas, le dopage correspond à un transfert de charges depuis les blocs réservoirs vers les plans CuO_2 .

Dans cette thèse, nous ne nous intéresserons qu'à des dopages par un cation de valence différente. Nous étudierons deux composés dopés LSCO ($\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$) et des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ dopés à l'yttrium : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

- Influence sur les propriétés électroniques et magnétiques

Dans les composés non dopés (parents), les plans avoisinants les plans CuO_2 sont constitués de cations trivalents X^{3+} (La^{3+} pour La_2CuO_4 ou Bi^{3+} pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$). Seulement deux des trois électrons fournis par X^{3+} sont nécessaires à la liaison $\text{X}^{3+} \text{O}^{2-}$. L'électron restant est transféré aux plans $\text{Cu}^{2+}(\text{O}^{2-})_2$. L'unité de maille CuO_2 prend un électron aux deux couches avoisinantes XO assurant ainsi la neutralité électronique.

Mais lorsque un ion divalent Z^{2+} est substitué partiellement à l'ion trivalent X^{3+} , un déficit d'électron est créé dans les plans CuO_2 . Ce procédé peut également être décrit comme une introduction de trous dans les plans cuivre-oxygène. Ces trous transforment les états $3d^9$ de Cu^{2+} en Cu^{3+} ($S = 0$), ces ions représentent en fait un état de liaison Cu^{2+} ($S = \frac{1}{2}$) avec un trou résidant principalement dans les quatre orbitales voisines $2p$ des oxygènes : ce qu'on appelle un singulet de « Zhang-Rice » [Zhang1997] (Cf. §1.4.2). L'introduction de porteurs de charges de type trous modifie significativement l'ordre à longue portée antiferromagnétique du système comme le montre la figure 1.6.

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

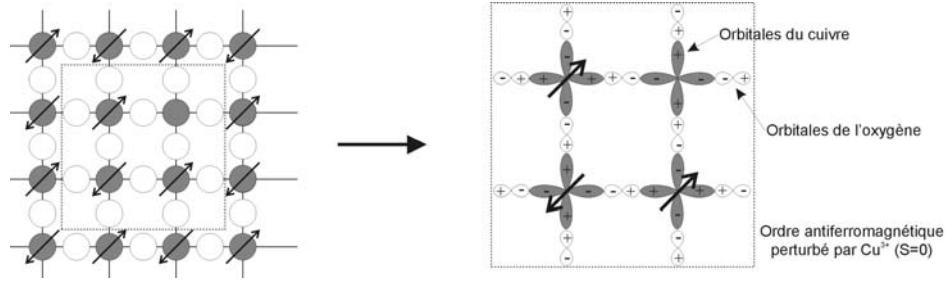


Figure 1.6 : Représentation schématique de l'influence du dopage en trou sur l'ordre antiferromagnétique des plans CuO₂

La destruction locale de l'ordre antiferromagnétique par le dopage, entraîne une diminution nette de la température de Néel T_N . A un niveau de dopage critique, le transfert d'électrons permet à un ion Cu^{3+} ($S = 0$) d'échanger sa position avec un ion Cu^{2+} ($S = \frac{1}{2}$). Par conséquent, les trous deviennent mobiles et l'isolant de Mott est détruit.

1.2 Etat supraconducteur

La découverte de supraconductivité dans les cuprates en 1986 par Bednorz et Müller [Bednorz1986] jeta un vif engouement chez les physiciens parce que celle ci est obtenue à partir d'un isolant de Mott antiferromagnétique dopé. Aujourd'hui, le mécanisme de la supraconductivité à haute température critique (SHTc) n'est toujours pas élucidé, malgré d'intenses efforts de recherche. Un rôle important est joué par les plans antiferromagnétiques CuO₂ et le dopage des composés. Dans ce paragraphe, l'évolution de la supraconductivité en fonction du dopage est décrite. Pour mieux comprendre les différences fondamentales entre les supraconducteurs conventionnels et les SHTc, nous montrerons la théorie BCS qui décrit les supraconducteurs conventionnels.

1.2.1 Théorie BCS : une description microscopique de la supraconductivité

La supraconductivité conventionnelle est décrite, à l'échelle microscopique, par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) [Bardeen1957]. Cette théorie réside sur le modèle du liquide de Fermi où les électrons sont en interaction en présence d'un potentiel attractif. L'interaction entre les électrons et les phonons (modes de vibrations du réseau) peut offrir un tel potentiel attractif : un premier électron polarise le milieu en attirant les ions positifs environnants; cet excès d'ions positifs attire à son tour un second électron, donnant une attraction effective entre ces deux électrons. Si cette interaction est suffisamment forte pour surpasser l'interaction répulsive coulombienne, cela conduit à une augmentation nette du potentiel attractif. Les paires de Cooper constituent des états singulets de spins, c'est à dire deux particules de charges égales avec des moments de spins égaux mais opposés : il s'agit de bosons.

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

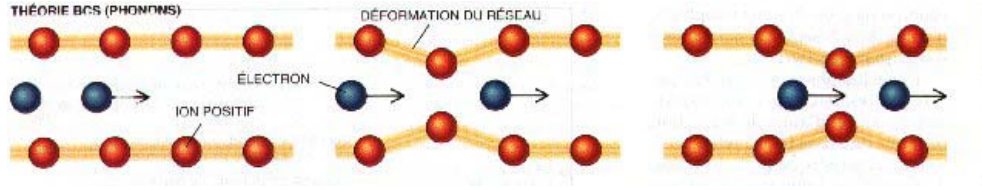


Figure 1.7 : Représentation schématique de l'attraction entre deux électrons.

La supraconductivité est par conséquent une condensation de Bose-Einstein de paires de Cooper dans un seul niveau d'énergie. Dans l'état supraconducteur, les électrons libres forment une fonction d'onde macroscopique :

$$\Psi = \sqrt{n_s} \cdot e^{i\varphi} \quad (1.2)$$

Cet état supraconducteur peut passer à l'état normal soit en brisant des paires de Cooper ($n_s \rightarrow 0$), soit par la présence d'hétérogénéités spatiales qui entraînent une perte de la cohérence de phase ($\varphi \rightarrow \varphi(r)$). La formation des paires de Cooper fait apparaître un gap d'énergie au voisinage du niveau de Fermi à $T < T_c$. Ce gap supraconducteur est une signature que les électrons ou des trous sont appariés et que ces paires « naviguent » de façon cohérente dans le matériau.

Dans la théorie BCS, la température critique T_c , comme le gap supraconducteur Δ_s , dépend de façon exponentielle de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi et du potentiel attractif V . Ceci conduit à un rapport constant entre Δ_s et T_c pour des supraconducteurs conventionnels :

$$\frac{2 \cdot \Delta_s(0)}{k_B \cdot T_c} \approx 3,53 \quad (1.3)$$

Le caractère spécifique du gap supraconducteur dans les cuprates supraconducteurs diffère néanmoins de la description BCS. L'ouverture d'un gap supraconducteur exactement à T_c , a été uniquement reporté pour des cuprates sur-dopés [Laughlin1997]. Dans les sous-dopés, un gap s'ouvre déjà à une température plus élevée que la température critique. Ce (pseudo) gap se transforme doucement en gap supraconducteur en diminuant la température [Kugler2001]. Ce pseudo-gap fera l'objet d'un prochain paragraphe. Le gap supraconducteur $2\Delta_s$ des cuprates est plus large que les $3,53k_B T_c$ prédits par la théorie BCS. La spectroscopie de photo-émission résolue en angle (ARPES) indique que le gap supraconducteur a une symétrie d'onde d au lieu de la symétrie s isotrope utilisée pour le calcul de la théorie BCS [Loeser1996].

L'effet isotopique, signature d'une mise en paire via les phonons (BCS), n'est pas systématiquement observé dans les SHTc [Zhao2001]. Par exemple, dans YBaCuO, on n'a pas d'effet isotopique en remplaçant ^{16}O par ^{18}O [Batlogg1987]. Finalement, les expériences étudiant la densité des états par spectroscopie par effet tunnel (STM) révèlent une densité d'états limitée du gap supraconducteur par rapport à la théorie BCS [Kugler2001]. Ces déviations de la théorie BCS peuvent être une conséquence d'un comportement différent de mécanisme d'appariement dans les cuprates supraconducteurs.

1.2.2 Symétrie d du gap dans les SHTc

Dans les supraconducteurs conventionnels, le gap a une symétrie de type s . Autrement dit, le paramètre d'ordre est isotrope vis à vis du vecteur d'onde des porteurs.

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

Dans les cuprates supraconducteurs, la symétrie du gap est de type d. Par conséquent, il existe des points sur la surface de Fermi où le paramètre d'ordre s'annule. Ces points nodaux impliquent l'existence d'excitations à basse énergie où le gap est nul.

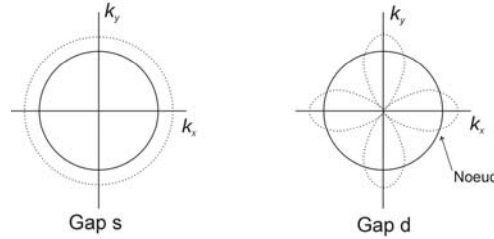


Figure 1.8 : Symétrie s du gap dans les supraconducteurs conventionnels et dans les SHTc. La surface de Fermi, supposée circulaire, est représentée en trait plein.

Historiquement, ce sont des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [Imai1988] et de profondeur de pénétration $\lambda(T)$ [Hardy1993] en fonction de la température qui ont révélé la présence d'excitations de basse énergie.

La symétrie d du gap des cuprates a par ailleurs été confirmée par effet Josephson, mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) et microscopie à effet tunnel (STM).

- Effet Josephson

Une jonction Josephson est composée de deux supraconducteurs séparés l'un de l'autre par une mince barrière isolante. Pour des supraconducteurs de symétrie s, Josephson a démontré qu'à tension nulle, il circule un courant supraconducteur, c'est à dire un courant de paires de Cooper, qui dépend de la différence de phase entre les deux supraconducteurs.

Si une jonction est réalisée entre deux cristaux supraconducteurs de symétrie d avec des directions cristallographiques différentes, le courant qui circule à travers la jonction dépend des angles que les directions cristallographiques forment entre elles. Dans le cas d'une jonction π (angle de $\pi/2$ entre les directions cristallographiques) et pour un supraconducteur de symétrie d formant une boucle fermée, le flux est quantifié avec pour valeur de base $\Phi_0/2^1$.

Par l'expérience du « tricristal » où trois cristaux forment une jonction π ; au point d'intersection des trois cristaux on retrouve bien le demi-quantum de flux ce qui vérifie la symétrie d du gap supraconducteur [Kirtley1996; Tsuei2000].

- ARPES

Une expérience de photoémission résolue en angle consiste à illuminer la surface d'un système avec des photons monochromatiques et à mesurer le nombre d'électrons émis dans une certaine direction et avec une certaine énergie (Cf. figure 1.9). Il s'agit en fait d'une version raffinée de l'effet photoélectrique. L'appareil de mesure évalue l'énergie (la vitesse) des électrons en analysant leur trajectoire dans un champ magnétique. On obtient ainsi une relation entre l'intensité I (le nombre d'électrons) dans la direction k en fonction de l'énergie $\hbar\omega$.

¹ Φ_0 est la quantité de flux élémentaire = 2.10^{-15} Wb

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

La mesure ARPES permet ainsi d'accéder directement à la fonction spectrale du système dans le plan parallèle à la surface. Pour des matériaux bidimensionnels comme les cuprates, toute l'information intéressante se trouve dans ce plan. Voilà pourquoi, de nombreuses publications traitent de données ARPES sur du Bi-2212, car ces monocristaux se clivent facilement suivant les plans **ab**.

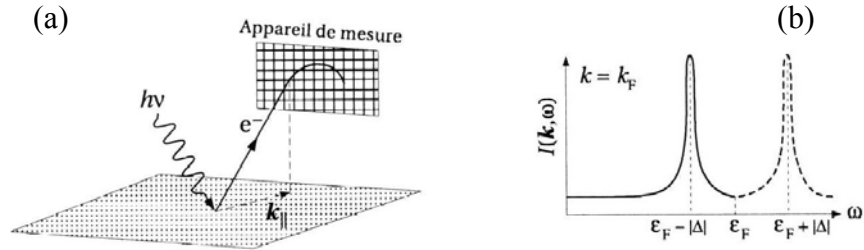


Figure 1.9 : (a) Principe de mesures par la méthode de photémission résolue en angle.
(b) Spectres ARPES pour un supraconducteur conventionnel BCS.

Dans le Bi-2212 optimalement dopé, les mesures ARPES ont permis de confirmer directement que le gap possède une symétrie d telle que représentée dans la figure 1.10 ; lorsque le vecteur d'onde k parcourt la surface de Fermi, le paramètre d'ordre s'annule à 45° (figure 1.10) [McElroy2003; Randeria1997; Shen1993].

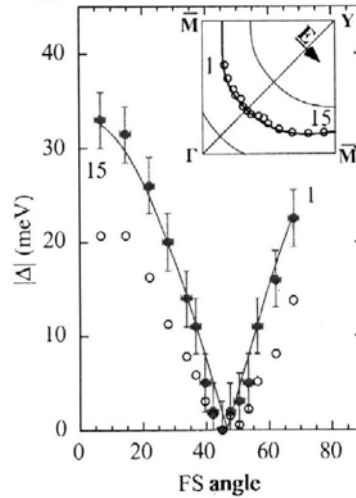


Figure 1.10 : Surface de Fermi et valeur absolue du gap mesurée par ARPES dans le composé Bi-2212 [Randeria1997].

- Microscopie à effet tunnel (STM)

La microscopie à effet tunnel permet de mesurer les caractéristiques I-V (courant-tension) localement sur la surface d'un échantillon et de déterminer la valeur dI/dV . Cette dernière est proportionnelle à la densité d'états. Pour un supraconducteur conventionnel, les caractéristiques I-V délivrées par STM ont l'allure donnée dans la figure 1.11(a). A basse température, la courbe dI/dV traduit l'existence du gap : pour un supraconducteur s, aucun courant tunnel ne peut circuler et dI/dV est nulle pour $|eV| < \Delta$; dans un

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

supraconducteur d, par contre, l'existence de régions sur la surface de Fermi où le gap s'annule fait que le courant peut circuler quelle que soit la tension et la courbe dI/dV a une forme en « V », comme cela a été mesuré sur le composé Bi-2212 (figure 1.11(c)) [Renner1998].

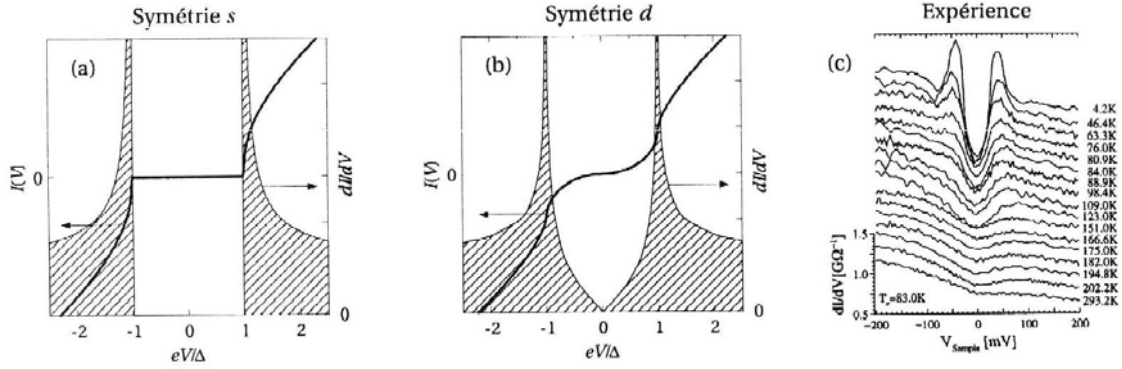


Figure 1.11 : (a) Courbes I-V et dI/dV idéales à $T = 0$ pour un supraconducteur conventionnel BCS de symétrie s et (b) pour un supraconducteur de symétrie d. (c) Mesures expérimentales de dI/dV au-dessus et au-dessous de T_c dans le composé Bi-2212 [Renner1998].

Des mesures de conductivité thermique [Aubin1997; Yu1995] et de diffusion Raman [Devereaux1994] confirment également la présence de nœuds dans le gap. Des simulations numériques semblent confirmer également la symétrie d du paramètre d'ordre [Dagotto1994; Zanchi1996].

- Influence du dopage sur le gap

L'amplitude du gap observé dans le spectre des excitations électroniques varie en fonction du dopage comme l'ont montré différentes expériences de photoémission [Campuzano1999; Mesot1999], d'effet tunnel [Miyakawa1998; Renner1998; Zasadzinski2001] et de chaleur spécifique [Loram1997]. Le gap supraconducteur est une fonction décroissante du dopage en trous, l'amplitude du gap étant jusqu'à 6 fois plus grande que la « température critique » $k_B T_c$ dans le régime sous-dopé comme le montre la figure 1.12. Ce comportement est fort différent du cas BCS, où la relation $2\Delta / k_B T_c$ est une constante indépendante du taux des porteurs.

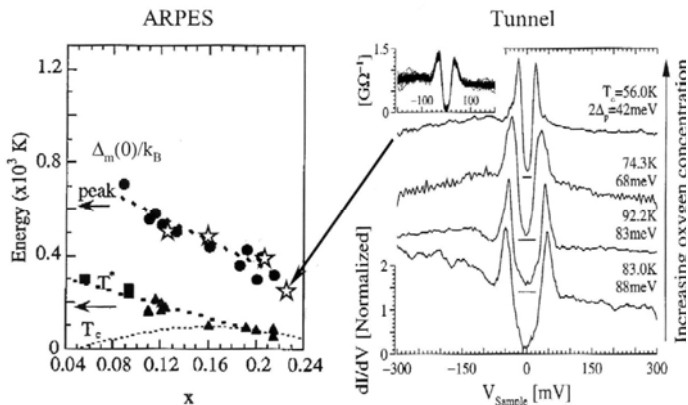


Figure 1.12 : Variation en fonction du dopage de l'amplitude du gap supraconducteur (cercles et étoiles) et du pseudo-gap (voir le paragraphe 1.3.2) pour le composé Bi-2212. Les cercles, triangles et carrés sont issus de données ARPES [Campuzano1999] et les étoiles de mesures de spectroscopie tunnel dont les spectres sont montrés à droite [Renner1998]. L'insert montre 200 spectres superposés pour confirmer la reproductibilité des mesures [Santander-Syro2003].

1.2.3 Théorie de Ginzburg-Landau : une description phénoménologique de la supraconductivité

La théorie de Ginzburg-Landau est phénoménologique : elle est basée sur des faits généraux observés de la supraconductivité mais n'est pas un modèle microscopique [Ginzburg1950; Landau1937]. Cette théorie est utilisée car la théorie microscopique est incomplète. Ginzburg et Landau ont décrit la supraconductivité à travers un paramètre d'ordre Ψ , qui peut être interprété comme la fonction d'onde des électrons supraconducteurs. Le carré de l'amplitude de cette fonction d'onde correspond à la densité locale des paires supraconductrices $n_s(r)$:

$$|\Psi(r)|^2 = n_s(r) \quad (1.4)$$

Au dessus de T_c , l'état supraconducteur est détruit et $\Psi = 0$.

En l'absence de champ magnétique extérieur et de courant appliqué et à proximité de la transition état normal/supraconducteur (où le paramètre d'ordre est faible), l'énergie libre du système peut s'écrire :

$$F_S = F_N + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 \quad (1.5)$$

où α et β sont des coefficients dépendant de la température. F_N est l'énergie libre de l'état normal et les deux derniers termes représentent l'énergie de condensation de la phase supraconductrice. Ce système est en équilibre lorsque F_S est minimale par rapport à $|\Psi|^2$. Pour être valide, le terme β doit être positif sinon l'énergie libre serait minimale pour des valeurs très importantes de $|\Psi|^2$. Deux cas apparaissent suivant que α soit positif ou négatif.

Si $\alpha > 0$, alors l'énergie libre minimale apparaît à $|\Psi|^2 = 0$ et vaut F_N ($T > T_c$).

Si $\alpha < 0$ ($T < T_c$) et si on considère en absence d'induction magnétique que Ψ est constant dans l'espace, le minimum apparaît avec :

$$|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \equiv |\Psi_0|^2 \quad (1.6)$$

En réinsérant dans l'équation (1.5), il résulte :

$$F_S = F_N - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\beta} \quad (1.7)$$

Le paramètre α change de signe à T_c suivant l'équation du premier ordre :

$$\alpha \propto \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \quad (1.8)$$

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

Un paramètre qui est à relier au coefficient α est la longueur de cohérence $\xi(T)$ telle que :

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|} \propto \frac{T_c}{T_c - T} \quad (1.9)$$

La longueur de cohérence rend compte de la distance sur laquelle le paramètre d'ordre Ψ varie dans l'espace. Elle croît avec la température et diverge à T_c .

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué au supraconducteur, des nouveaux termes apparaissent dans l'équation de l'énergie libre :

$$F_S = F_N + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} |(-i\hbar\nabla - 2eA)\Psi|^2 + \frac{\mu_0\hbar^2}{2} \quad (1.10)$$

Le quatrième terme correspond à l'équation de Schrödinger d'une particule chargée sous un champ magnétique. A est le potentiel vecteur relié au champ local $h(r)$ tel que $\mu_0 h(r) = \nabla \times A$. On considère dans ce cas une charge $2e$ (paire d'électrons) avec une masse effective m^* . Le dernier terme de l'équation (1.10) correspond à l'énergie emmagasinée du champ magnétique dans le matériau.

L'énergie libre minimale de cette équation est donnée par les deux équations de Ginzburg-Landau :

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - 2eA)^2\Psi = 0 \quad (1.11)$$

$$j = \nabla \times h = \frac{e}{m^*} [\Psi^*(i\hbar\nabla - 2eA)\Psi + \Psi(i\hbar\nabla - 2eA)\Psi^*] \quad (1.12)$$

où j est le courant des paires et Ψ^* le complexe conjugué de Ψ . Dans le cas où la fonction d'onde est constante dans l'espace, l'équation (1.12) permet de définir une longueur caractéristique de la variation du champ magnétique local, la profondeur de pénétration (longueur de London) dont l'expression peut s'écrire :

$$\lambda^2(T) = \frac{m^*}{e^2|\Psi_0|^2} \propto \frac{T_c}{T_c - T} \quad (1.13)$$

En comparant les relations (1.9) et (1.13), on remarque que les deux longueurs caractéristiques présentent la même variation en fonction de la température. La théorie de Ginzburg-Landau introduit un paramètre κ indépendant de la température :

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (1.14)$$

Suivant la valeur de κ , deux types de supraconducteur sont définis. Les supraconducteurs de type I pour lesquels $\kappa < 1/\sqrt{2}$ présentent un diamagnétisme parfait jusqu'à ce que le module du champ magnétique appliqué H atteigne une valeur critique H_c . Les supraconducteurs de type II sont tels que $\kappa > 1/\sqrt{2}$, ils présentent un état mixte où se

côtoient des régions supraconductrices avec des régions normales (vortex) sous champ magnétique comprises entre H_{c1} et H_{c2} .

Les supraconducteurs à haute température critique sont de type II, notamment les cuprates. De plus, soulignons que la théorie de Ginzburg-Landau présentée ici ne prend pas en compte l'anisotropie. Les propriétés supraconductrices, notamment les longueurs de cohérence et de pénétration, dépendent de la direction du champ magnétique et du courant par rapport aux axes cristallins.

1.3 Etat Normal

On considère maintenant la partie du diagramme de phase au-dessus de la température critique de supraconductivité ($T > T_c$). Tandis que la partie sur-dopée du diagramme de phase (Cf. figure 1.1) présente les propriétés électroniques les plus proches de celles d'un métal, la partie sous-dopée montre l'existence d'un pseudo-gap en dessous de T^* ($> T_c$). Le rôle du pseudo-gap vis à vis de la supraconductivité est débattu. Il y a également discussion sur l'influence du dopage sur T^* .

1.3.1 Comportement non-liquide de Fermi

Dans l'état normal, les cuprates supraconducteurs très sur-dopés sont métalliques comme le vérifient les mesures ARPES [Yusof2002] et de transport [Proust2002; Sutherland2003].

Dans un *métal conventionnel*, la dépendance en température de la résistivité ρ dépend des mécanismes microscopiques de relaxation. La résistivité reflète les interactions : ρ_D , ρ_{ph} et ρ_{el} .

- ρ_D : interactions électrons / défauts (impuretés) de la structure, indépendant de la température et efficace à basse température.
- ρ_{ph} : interactions électrons / phonons, varie en fonction de la température et contribue majoritairement à la résistivité à haute température. La résistivité suit loi de Bloch-Grüneisen qui prédit un comportement linéaire à haute température ($T \gg \Theta_D$ température de Debye). A plus basse température ($T \ll \Theta_D$), la résistivité varie en T^5 .
- ρ_{el} : interactions électrons / électrons, a un rôle mineur car souvent masqué par les autres types d'interactions.

A plus haute température, la résistivité sature (critère de Ioffe-Regel) lorsque le libre parcours moyen s'approche des paramètres du réseau.

Pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, la variation linéaire de la résistivité s'étend jusqu'à 10 K [Martin1990] ce qui correspondrait à une valeur faible de Θ_D . Néanmoins, les données de chaleur spécifique déterminent une température de Debye Θ_D comprise entre 200 et 300 K [Yamada1994; Yu1994].

De plus, les SHTc montrent un comportement linéaire de la résistivité sur un intervalle de température très large, au delà de 1000 K pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [Gurvitch1987; Takagi1992]. Ceci n'étant pas permis par le couplage électron-phonon, le principal mécanisme responsable de la dépendance linéaire de la résistivité en température a une autre origine. Les porteurs de charge dans les cuprates supraconducteurs ne sont pas des particules libres sans interactions comme dans un métal normal, mais des particules fortement corrélées.

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

A basse température, et sous champ magnétique intense, le comportement supraconducteur est remplacé par un comportement semi-conducteur [Boebinger1996]. Cette particularité montre de nouveau que les cuprates ne se comportent pas comme un métal ordinaire.

1.3.2. Phase de pseudo-gap

Une autre signature du comportement non-liquide de Fermi dans l'état normal est la réduction partielle des excitations électroniques au niveau de Fermi à des températures comprises entre T_c et une plus haute température T^* . La présence d'un tel pseudo-gap dans le spectre d'énergie électronique au delà de T_c , a été directement visualisée par des expériences de dynamique de charge et de mesures magnétiques.

- Les expériences de photo émission résolue en angle (ARPES) [Ding1996; Ino1999; Loeser1996; Norman1997] montrent une diminution progressive de la surface de Fermi en dessous de T^* jusqu'aux nœuds de symétrie d à T_c (figure 1.13). Cela signifie que la surface de Fermi n'est pleinement définie qu'à haute température.

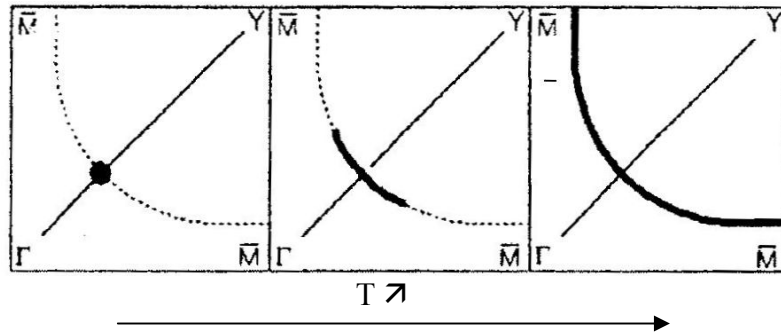


Figure 1.13 : Evolution de la surface de Fermi avec la température à partir de mesures ARPES [Norman1997].

L'évolution progressive du pseudo-gap avec la même symétrie « d » vers le gap supraconducteur sans aucune anomalie à T_c suggère que la phase de pseudo-gap correspond à un état de paires supraconductrices incohérentes et que leur cohérence s'établirait à T_c .

- Le pseudo-gap affecte également les propriétés de transport. Le comportement linéaire $\rho(T)$ est observé à des températures au dessus T^* . A cause de la diminution de la diffusion, qui résulte de l'ouverture du pseudo-gap, un épaulement apparaît dans la résistivité en dessous de T^* (figure 1.14) [Wanatabe1997].

- Les mesures de conductivité optique dans les plans ab montre également une suppression du taux de diffusion $1/\tau$ en dessous d'une température caractéristique. Au-dessus de 700 cm^{-1} , $1/\tau$ mesuré sur un monocristal de Bi-2212 sous-dopé, présente une dépendance linéaire en fonction de la fréquence mais sans dépendance en température. En dessous de 700 cm^{-1} , la variation de $1/\tau(\omega)$ s'écarte de cette loi linéaire vers le bas, avec une déviation d'autant plus importante que la température est basse [Puchkov1996]. La partie électronique de la conductivité optique selon l'axe c montre aussi une diminution en dessous d'une température caractéristique à faibles fréquences dans le système YBCO [Homes1993].

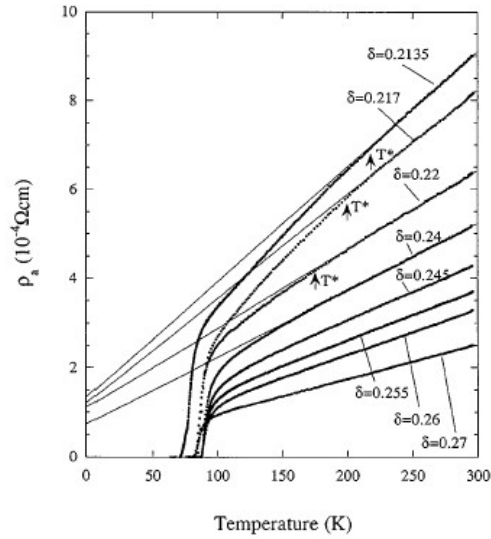


Figure 1.14 : Dépendance en température de la résistivité de cristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec différentes teneurs en oxygène δ dans les plans (ab). T^* représente la température de pseudo-gap [Wanatabe1997]

- Des mesures de spectroscopie tunnel (STM) [Kugler2001; Oda2000; Tao1997] montrent également une diminution des états électroniques à des températures supérieures à T_c .
- La résonance magnétique nucléaire (RMN) du noyau du cuivre (qui sondent les fluctuations de spins AF) a montré que ce gap entraîne une diminution des temps de relaxation des réseaux de spins, une réduction du « Knight shift » au fur et à mesure que la température diminue [Alloul1989; Bobroff2004; Takigawa1991; Warren1989].

Le développement du pseudo-gap autour du niveau de Fermi est également observé par mesure de diffusion inélastique de neutrons [Bourges2003; Rossat-Mignod1993; Thurston1989] où l'existence d'un pic $Q_{AF} = (\pi, \pi)$ dans la région supraconductrice persiste jusqu'à une température située au dessus de T_c [Rossat-Mignod1993]. Par ailleurs, le pseudo-gap entraîne une diminution du coefficient de chaleur spécifique électronique [Loram1997]. Le pseudo-gap se manifeste également par une perte du poids spectral dans les mesures de diffusion Raman [Chen1997].

Bien que l'existence d'un pseudo-gap soit communément acceptée et confirmée par plusieurs techniques expérimentales [Timusk1999], la réelle nature du gap est toujours débattue. La question est de savoir si la supraconductivité et le pseudo-gap ont une origine commune. La spectroscopie tunnel montre que le pseudo-gap correspond au gap supraconducteur à T_c [Kugler2001]. Quant aux données ARPES, elles montrent que le pseudo-gap et le gap supraconducteur ont un croisement de symétrie d'ordre d dans l'espace réciproque k [Loeser1996]. Ces observations montrent une intime connexion entre phase supraconductrice et phase de pseudo-gap.

La température T^* à partir de laquelle les effets du pseudo-gap apparaissent, peut être déterminée par plusieurs techniques expérimentales. Néanmoins, différentes T^* ont été utilisées dans la littérature et le pseudo-gap défini est variable suivant les techniques expérimentales. On parle alors plus d'une température « crossover » que d'une température de transition. Les données ARPES sondant les excitations de charge (dans YBaCuO)

[Nakano1998] ont montré un pseudo-gap deux fois plus large que celui obtenu par mesure RMN basé sur les excitations de spins [Mihailovic1998]. Clairement, la température de crossover T^* se situe au dessus de T_c dans les échantillons sous-dopés et diminue rapidement avec le dopage. Sa fusion à T_c dans la région sur-dopée ou au dopage optimal est débattu. Les données expérimentales qui devraient être capables de différencier les phénomènes se déroulant à $T^* > T_c$ et $T^* = T_c$ pour des échantillons fortement sous-dopés, se contredisent [Tallon2001].

1.4 Approche théorique – Modèles

Jusqu'à présent aucun modèle théorique ne peut expliquer l'ensemble du diagramme de phase des cuprates. Un consensus est loin d'être atteint dans le cas du dopage optimal ce qui multiplie les scénarios possibles de l'effet de pseudo-gap.

Le point de départ est l'hamiltonien de Hubbard qui introduit les états $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre hybridés avec les états p_σ de l'oxygène. Le modèle de Hubbard à une bande décrit la compétition entre les fortes corrélations électroniques et les effets de bande. Il s'écrit :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} \quad (1.16)$$

Avec t la fréquence de saut (de l'ordre de l'eV) ; $c_{i,\sigma}^\dagger$ et $c_{j,\sigma}$ respectivement les opérateurs de création et d'annihilation de spin σ . $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$ définit le nombre d'électron par site, il varie entre 0 et 2.

Le premier terme de l'hamiltonien correspond à l'énergie cinétique en terme de saut d'un électron d'un site au site voisin. Si on suppose que les orbitales sont de type s, tous les sauts sont équivalents d'où $t_{ij} = t$. Le deuxième terme rend compte de la répulsion Coulombienne U entre deux électrons sur le même site.

Selon Anderson, le modèle de Hubbard résume l'essentiel de la physique des cuprates à basse énergie [Anderson1987]. La classification adoptée divise les différents modèles selon l'importance des corrélations U par rapport à la largeur de bande t . Pour décrire l'état métallique, on peut soit (i) partir de la phase isolante antiferromagnétique à dopage nul dans lequel on injecte des porteurs de charges (limite couplage fort $U \gg t$) ou (ii) considérer l'état métallique dans lequel on traite les corrélations magnétiques en perturbations (limite couplage faible $U \ll t$). Dans le cas des cuprates, les résultats expérimentaux et théoriques indiquent que U est de l'ordre de t , ils sont donc décrits par une situation de corrélations intermédiaires.

1.4.1 $U \ll t$: Modèles de corrélations faibles

Dans ce cas limite, on considère le concept classique d'un liquide de Fermi avec la notion de quasi-particules². De la même manière que l'état de Néel peut être considéré comme un point de départ du côté isolant, le liquide de Fermi peut servir de point de départ du côté métallique. Soulignons cependant que « l'état métallique » des cuprates est bien

² La théorie du liquide de Fermi (introduite par Landau) permet de simplifier l'analyse des propriétés physiques des systèmes en interaction, en redéfinissant les porteurs de charges en terme de quasi-particules. Celles-ci sont caractérisées par un temps de vie effectif et une masse effective.

différent d'un liquide de Fermi conventionnel, comme nous l'avons déjà vu. La structure électronique est calculée à partir d'un modèle de liaisons fortes dans les plans CuO_2 . La surface de Fermi déduite est présentée sur la figure 1.15 :

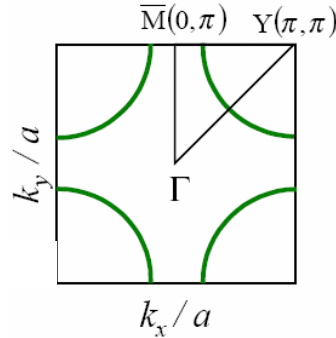


Figure 1.15 : Représentation schématique de la surface de Fermi sur la première zone de Brillouin.

1.4.1.1 Modèle de point critique quantique

- Liquide de Fermi presque antiferromagnétique

Cette approche est basée sur l'idée que le pseudo-gap et les mécanismes de la supraconductivité sont indépendants voire même en compétition. Pines a développé le modèle de Fermi liquide presque antiferromagnétique (NAFL : Nearly antiferromagnetic Fermi liquid) pour décrire la physique des supraconducteurs [Pines1997]. Deux classes de quasi-particules, occupant différentes régions de la surface de Fermi, sont distinguées dans les composés supraconducteurs : les quasi-particules froides et chaudes. On parle alors de « hot spots » (partie de la surface de Fermi avec des quasi-particules ayant de temps de vie très court) et de « cold spots » (partie de la surface de Fermi avec des quasi-particules ayant des temps de vie très longs). Les quasi-particules chaudes interagissent via des corrélations anti-ferromagnétiques et sont responsables du comportement non-liquide de Fermi des cuprates dans l'état normal. Une fois franchie T^* un gap s'ouvre dans le spectre des quasi-particules chaudes, définissant ainsi l'état de pseudo-gap. Les quasi-particules chaudes ne participent pas à la transition supraconductrice. Les quasi-particules froides, d'un autre côté, révèlent un comportement de liquide de Fermi. Indépendamment des quasi-particules chaudes, ces particules se condensent à T_c via un mécanisme d'appariement basé sur des corrélations antiferromagnétiques. Par conséquent, l'ampleur du pseudo-gap (et T^*) n'est pas à relier à T_c . Cette théorie considère l'existence d'un point critique quantique (QCP) à $T = 0$ proche du dopage optimal [Sachdev2003].

- Liquide de Fermi marginal

Beaucoup d'auteurs partagent l'idée de l'existence de ce QCP, mais souvent avec un point de vue différent : courants orbitaux, ondes de densité de charges commensurables ou incommensurables et ondes de densité de spins [Caprara1998; Castellani1995; Chakravarty2001; Varma1999; Vojta2000]. L'ensemble de ces approches est résumé dans la phase ordonnée présentée dans la figure 1.16. Dans ce graphe, la ligne en pointillé sépare une région avec un comportement type liquide de Fermi normal (à droite) d'une région avec un comportement métallique anormal (à gauche). Expérimentalement, le QCP peut être

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

relié à la transition métal-isolant observé par Ando dans le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ sous un champ magnétique pulsé de 61 Teslas [Ando1995; Boebinger1996]. Effectivement ils ont observé que la supraconductivité était détruite à basse température sous le fort champ magnétique et qu'il apparaissait une transition métal-isolant proche du dopé optimum. Ce résultat suggère qu'à l'état fondamental ($T = 0$ K), les cuprates sont isolants jusqu'au dopage optimal et sont métalliques au-delà. Cette idée est en accord avec l'hypothèse du QCP.

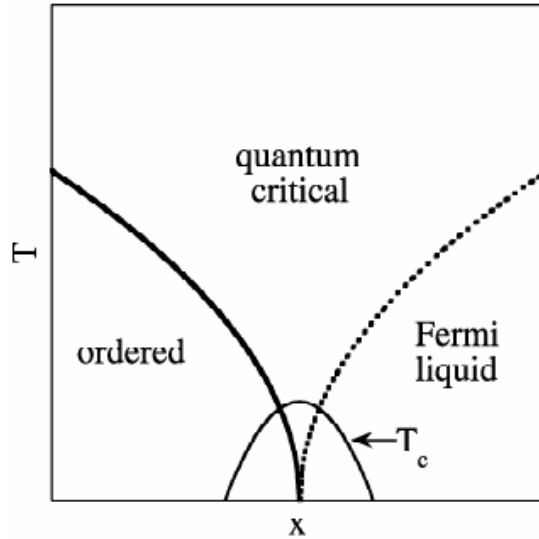


Figure 1.16 : Diagramme de phase du modèle QCP.

1.4.2 $U \gg t$ Modèles de corrélations fortes

Le saut de trous d'une position à une autre peut s'interpréter par le modèle t-J, caractérisé par l'Hamiltonien suivant :

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j - t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) \quad (1.17)$$

Considérons tout d'abord l'état fondamental au demi-remplissage : $n = 1$ (un électron par site, dopage nul). En prenant $t = 0$, le deuxième terme est nul et les excitations de basse énergie sont alors magnétiques et décrites par l'Hamiltonien de Heisenberg. L'interaction de super-échange $J \approx 4t^2/U$ a été déterminée à 0,12 eV à partir du spectre d'ondes de spins sur plusieurs cuprates à dopage nul [Bourges2003].

Dans ce modèle, l'occupation par deux électrons sur le même site cuivre est énergiquement défavorisée et il existe une bande interdite (un gap) pour les excitations de charge. Ce gap sépare la bande de Hubbard inférieure (LHB) de la bande de Hubbard supérieure (UHB). La LHB est complètement remplie i.e. les charges sont localisées par la répulsion Coulombienne : il s'agit d'un isolant à transfert de charges ($U \gg k_B T$).

Du fait de la proximité énergétique et du recouvrement géométrique, nous avons parlé d'une hybridation entre les bandes $2p_\sigma$ et $2p_{\pi^\perp}$ de l'oxygène et $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre. Certains auteurs ont montré qu'un modèle de Hubbard à trois bandes est plus réaliste

[Emery1987]. A dopage nul (sous demi-remplissage), nous arrivons au schéma de la figure 1.17.

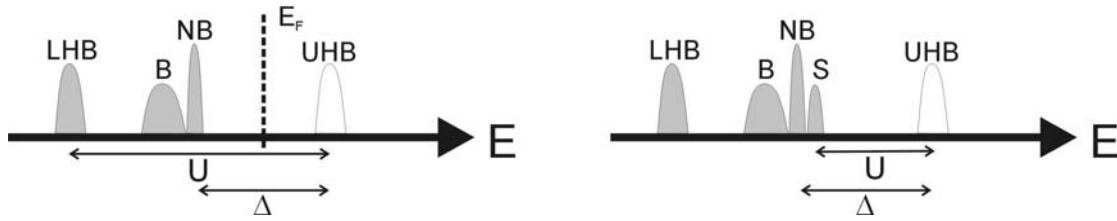


Figure 1.17 : a) Structure de bande d'un plan CuO₂. On note LHB et UHB les bandes de Hubbard basse (Lower) et haute (Upper) sur Cu. B et NB sont les bandes liantes et antiliantes de l'hybridation O-Cu, U la répulsion coulombienne sur site Cu et Δ l'énergie de transfert de charges entre Cu et O. b) Effet d'un trou supplémentaire selon Zhang et Rice. Il y a création d'un singulet S.

Au dessus de E_F (énergie de Fermi), nous retrouvons la bande UHB de type d vide. En dessous, il y a les deux bandes de l'oxygène et LHB, toutes les trois pleines. Dans ce cas, c'est la bande de l'oxygène qui joue le rôle de bande de valence. Lorsque la bande d'hybridation entre la UHB et les états liés aux trous sur les orbitales de l'oxygène est prise en compte, la bande liante p est séparée en deux bandes (le singulet et le triplet de ZHANG-RICE) suffisamment éloignées pour l'on puisse négliger celle de plus basse énergie (le triplet en l'occurrence) [Zhang1988; Zhang1997]. Expérimentalement, des mesures de photoémission résolue en spin sur des composés dopés optimum Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} semblent confirmer l'existence de tels singulets [Brookes2001]. Le problème est alors simplifié au modèle de Hubbard à une bande et permet de décrire l'isolant à transfert de charge comme un isolant de Mott « dopé » où le singulet de Zhang-Rice devient la bande de Hubbard inférieure.

1.4.2.1 Modèle RVB

Ce scénario basé sur la séparation spin-charge, a été proposé par Anderson dans le modèle RVB (Resonating Valence Bond) [Anderson1987]. Les plans CuO₂ sont décomposés en spinons (spin $\frac{1}{2}$ fermions) sans charge et en holons (bosons) sans spin. La formation de l'état supraconducteur est réalisée lorsqu'il y a appariement des spinons et des holons. A cause des fortes corrélations antiferromagnétiques, les spinons sont appariés à T_{RVB} pour former le pseudo-gap dans le spectre des excitations de spins. Les holons se condensent à T_{BE} (condensation de Bose), température en dessous de laquelle les excitations de charge sont cohérentes. Dans le diagramme de phase correspondant, le pseudo-gap est un gap de spin et la température T^* est une température de « crossover » qui se termine dans la région sur-dopée.

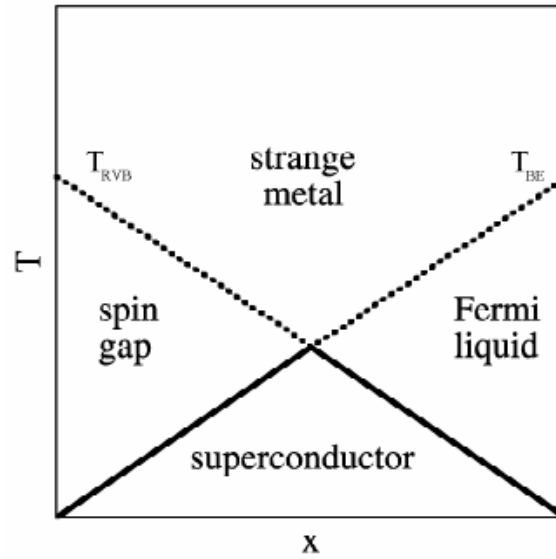


Figure 1.18 : Diagramme de phase du modèle RVB.

1.4.2.2 Modèle de pré-appariement

Suivant la théorie BCS, deux conditions doivent être remplies pour que la phase supraconductrice s'établisse : (1) appariement et (2) cohérence de phase à longue distance. Emery et Kivelson [Emery 1999; Emery1995] supposent que dans les supraconducteurs conventionnels, où il y a une importante densité de porteurs de charge, les deux conditions sont remplies simultanément à T_c . Les supraconducteurs à haute température critique, sont caractérisés par une faible densité de superfluide. Les fluctuations de phase jouent alors un rôle important dans la détermination de T_c . Dans leur théorie, la température T^* correspond à l'apparition d'un état d'appariement électronique sans cohérence de phase. La supraconductivité est établie à une plus faible température T_c lorsqu'il y a cohérence de phase du mouvement des paires. La température T_c , en dessous de laquelle la cohérence de phase est possible, est plus faible que la température T^* , en dessous de laquelle l'appariement devient localement important, à cause des fluctuations de phase. Plus faible est la densité des porteurs de charge, plus les fluctuations de phase ont un rôle important. Ceci explique pourquoi les effets d'un pré-appariement, considéré par Emery et Kivelson, sont plus marqués pour les cuprates sous-dopés que pour les sur-dopés et les supraconducteurs classiques (BCS). Cette hypothèse est en accord avec la diminution de T^* par le dopage observée expérimentalement.

1.4.2.3 Modèle de rubans de charges

L'appariement lui-même peut trouver son origine depuis une séparation de phase qui apparaîtrait en dessous d'une certaine température critique T_0 , légèrement supérieure à T^* [Emery 1999]. En dessous de T_0 , des « rubans de charges » (stripes) unidimensionnels dynamiques sont générés sur une échelle microscopique, séparés par des régions anti-ferromagnétiques isolantes. En dessous de la température T^* , un gap de spin s'ouvre dans ces domaines anti-ferromagnétiques, conduisant à l'appariement des porteurs de charge. En effet, la présence d'un gap de spins entraîne que le saut d'une paire entre stripes de charges et régions anti-ferromagnétiques est énergiquement plus favorable qu'un saut d'une seule particule ; autrement dit un type d'effet magnétique de proximité prendrait place. La

supraconductivité est établie en dessous de T_c , où il y a cohérence de phase de mouvement des paires de stripe en stripe. Ceci signifie qu'à T_c , un couplage Josephson entre les stripes métalliques devient suffisamment important pour conduire à une totale cohérence de phase. Emery et Kivelson [Emery 1999; Kivelson2001], pensent que la structure « stripes » disparaît avec la supraconductivité à haute température critique quand le matériau passe du régime sous-dopé au régime sur-dopé. Cette théorie est en accord avec les deux scénarios de la figure 1.16 et 1.18. Dans leur vision, la phase de pseudo-gap est précurseur de la phase supraconductrice. Ces paires précurseurs ne seraient pas des paires réelles de l'espace mais plutôt des corrélations dynamiques.

1.5 Rubans de charge « Stripes »

Quelque soit la théorie qui décrira le comportement original des cuprates supraconducteurs à haute température critique de façon précise, elle devra tenir compte de l'observation d'un ordre électronique particulier dans les plans CuO_2 : les stripes. Beaucoup de scientifiques ont reporté l'observation de pics magnétiques incommensurables dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons dans les composés supraconducteurs (notamment $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$) dans la partie sous-dopée [Aeppli1997; Arai1999; Cheong1991; Hunt1999; Mason1992; Mason1994; Tranquada1997; Yamada1997]. L'observation des fluctuations incommensurables aux positions $(\pi/a(1+\delta), \pi/a)$ et $(\pi/a, \pi/a(1+\delta))$ suggère une interprétation en terme d'ordre de dynamique de charges. Les rubans de charge séparent les zones antiferromagnétiques avec une distance entre eux inversement proportionnelle à la valeur d'incommensurabilité δ , qui augmente avec le dopage en trous.

Parce que la diffusion observée est purement *inélastique*, ces fluctuations ne peuvent être que *dynamiques*. [Cheong1991]. Tranquada a été le premier à découvrir un état *statique* de modulations spatiales de spins sur des mesures de diffusion *élastique* dans le composé $\text{La}_{1.475}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$ à la concentration en trous $p \sim 1/8$ par plan CuO_2 [Tranquada1995]. Cette découverte a confirmé l'hypothèse que des régions antiferromagnétiques, séparées les unes des autres par des murs de domaines riches en trous (statiques ou dynamiques) existent dans les cuprates supraconducteurs : les stripes.

Les fluctuations de spin ainsi reportées suggèrent que, dans les plans CuO_2 , la forte compétition entre propagation des trous et ordre antiferromagnétique conduit à une ségrégation des trous dans des régions sans ordre antiferromagnétique. Ces dernières régions forment des structures unidimensionnelles (Cf figure 1.19). La formation des stripes peut s'expliquer comme ceci : lorsqu'un trou est introduit dans les plans CuO_2 , il y a cassure de l'ordre antiferromagnétique du système (Cf. figure 1.6). Une séparation de phase apparaît à courte distance. Lorsque beaucoup de trous sont introduits, les interactions de Coulomb entrent également en compétition. En terme d'énergie, le meilleur compromis est une localisation des trous sur des bandes linéaires, séparées par des régions intermédiaires antiferromagnétiques.

Stojkovic a étudié la compétition entre répulsion coulombienne à longue distance et « l'expulsion » des trous des domaines antiferromagnétiques [Stojkovic1999]. Il a montré que les porteurs de charge sont contraints à s'aligner à cause de la répulsion Coulombienne par le biais d'énergies d'interactions J . Lorsque J a des valeurs modérées, il y a formation de stripes alors que pour des valeurs plus élevées il y a formation de verre de spins (spin glass).

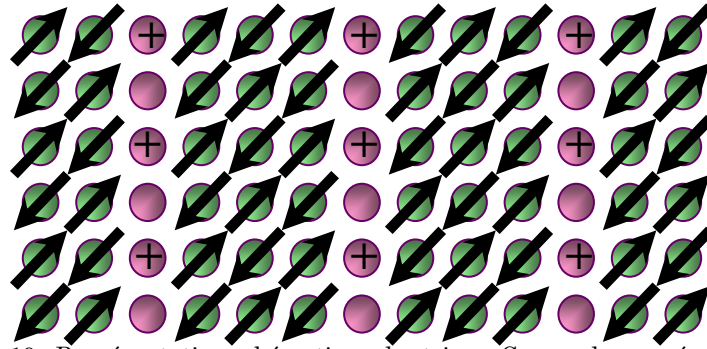


Figure 1.19 : Représentation schématique de stripes. Ces cercles représentent les atomes de cuivre des plans CuO_2 . Pour clarifier le schéma, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés. Lorsque que la concentration en trous est de $1/8$, (ici représentés par des « + »), ces charges s'alignent en une dimension. Il y a alors formation de régions antiferromagnétiques séparées par des lignes de charges unidimensionnelles : stripes [Zhou1999].

Les stripes sont plus facilement visualisés quand ils sont statiques, mais cet ordre statique de charge paraît incompatible avec le comportement métallique des cuprates à haute température critique [Kivelson1998]. En fait, les stripes dans les supraconducteurs sont dynamiques, et diffèrent d'un système à un autre. Dans le composé $\text{La}_{1,475}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ les stripes sont statiques à cause de la substitution au néodyme [Tranquada1997; Tranquada1997; Tranquada1996; Tranquada1995]. Effectivement le néodyme, a une même valence que le lanthane mais a un plus petit rayon ionique que le strontium. Le néodyme conduit à une transition orthorhombique / quadratique vers 70 K, comme décrit au chapitre 2 [Crawford1991]. La différence entre les deux structures cristallographiques s'explique par un léger tilt des octaèdres CuO_6 . Ce déplacement de structure lié à la phase quadratique, se couple avec les modulations de charges générées par la concentration en trous $p \sim 1/8$ atomes de cuivre. La nature statique de cet ordre de charge observée pour cette concentration particulière ($x = 0,125$) en strontium est une conséquence de ce fort couplage. Une représentation est donnée sur la figure 1.20. Le lien entre stripes et supraconductivité à haute T_c reste très discuté. L'observation de fluctuations incommensurables dans l'ordre microscopique magnétique, ajoute de nouvelles discussions de la physique des supraconducteurs à haute température critique.

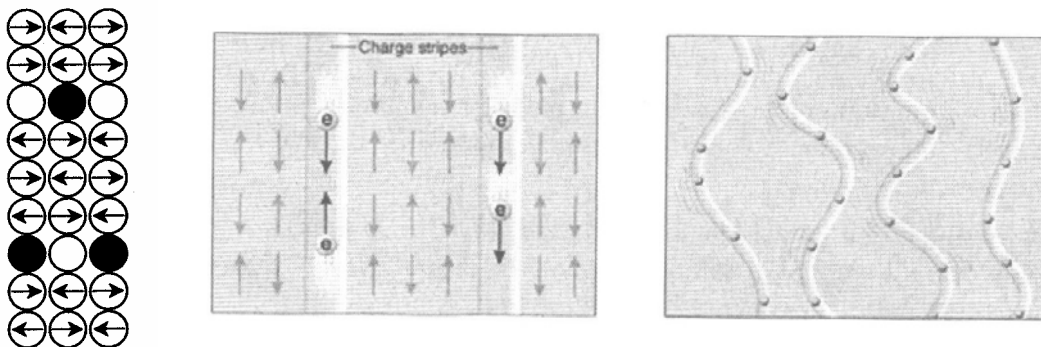


Figure 1.20 (a): Maille magnétique dans $\text{La}_{1,575}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ selon Tranquada [Tranquada1995]. Les cercles de la figure représentent les sites cuivre, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés. Les flèches indiquent l'orientation des moments magnétiques. Les rangées de cercles sans flèches correspondent aux murs de domaines antiferromagnétiques où les trous s'agglomèrent. Les cercles vides correspondent aux trous (concentration de $1/8$). (b) : Représentation de stripes statiques et dynamiques selon Zaanen [Zaanen1999].

1.6 Modèles de résistivité

Dans le paragraphe 1.3.1, nous avons montré que la diffusion des électrons par les phonons ne suffisait pas pour décrire les résultats expérimentaux des cuprates. Un mécanisme de diffusion alternatif ou parallèle doit être considéré. Dans un liquide de Fermi classique, la contribution de la diffusion électronique suit une loi en T^2 . A partir de cette approche, différents modèles de résistivité ont été proposés pour expliquer la linéarité de la résistivité des cuprates. De nombreuses études sont basées sur une origine magnétique liée à la diffusion des électrons par les fluctuations de spins pour justifier les propriétés anormales de transport des cuprates.

- Liquide de Fermi marginal

Selon Ben Ali et al. [Ben Ali1997] la diffusion électron-électron correspond à des fluctuations de spins près d'une instabilité d'onde de spin autour de $Q(\pi/2, \pi/2)$ qui est lié à la propriété d'emboîtement de la surface de Fermi près du demi-remplissage [Virosztek1990].

Une autre approche est basée sur le modèle QCP. La partie sur-dopée du diagramme de phase correspond à un liquide de Fermi. La partie sous-dopée présente une phase intermédiaire, entre un comportement à basse température semi-conducteur ($d\rho/dT < 0$) et un comportement à haute température métallique ($d\rho/dT > 0$). Dans cette phase intermédiaire, l'état fondamental est décrit par des courants orbitaux [Varma1999]. La température qui sépare cette phase du liquide de Fermi marginal correspondrait à la température d'ouverture du pseudo-gap, et expliquerait l'écart à la linéarité. Dans ce modèle, la variation linéaire de la résistivité est liée à des échanges entre fluctuations de spins et de charges.

- Liquide de Fermi presque antiferromagnétique

Dans ce modèle, la linéarité de la résistivité est expliquée par une interaction magnétique entre toutes les quasi-particules (chaudes et froides) de la surface de Fermi. La résistivité suit la loi $\rho \sim g^2(T/\omega\xi^2)$ où g est le couplage entre les quasi-particules, ω l'énergie des fluctuations de spins et ξ , la longueur des corrélations magnétiques [Stojkovic1999].

- Modèle RVB

Ce scénario est basé sur la séparation spin-charge où les cuprates sont décrits par des spinons et des holons. Sous l'effet d'un champ électrique, le mouvement des holons entraînerait le mouvement des spinons en sens inverse. Le temps de relaxation des holons et des spinons est proportionnel au nombre de spinons excités ce qui entraîne la linéarité de la résistivité [Gabay1993]. En dessous de la température T^* , la condensation des spinons

diminue la diffusion holons/spinons, la résistivité est donnée par : $\frac{\delta\rho}{\rho} = \sqrt{\frac{T-T^*}{T^*}}$.

Selon Lee et Nagaosa [Lee1992], il existe un couplage entre les spinons et les holons par un champ de jauge. Les interactions holons/champ de jauge expliqueraient la variation linéaire de la résistivité. Le gap de spin qui s'ouvre en dessous de T^* supprime les fluctuations de champ de jauge et diminue la diffusion avec les holons. La variation de la résistivité est donnée par : $\rho(T) = T(1 - c(1 - T/T^*)^d)$. c est une constante, fonction du dopage et d un exposant critique qui exprime la déviation linéaire.

- Modèle de rubans de charge (Moschalkov)

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

Dans ce modèle, la température T^* correspond à la formation de rubans de charges dans les plans CuO_2 séparés par des zones antiferromagnétiques (Cf. figure 1.21 a). Les propriétés de transport sont gouvernées par la diffusion d'origine magnétique. Le pseudo-gap observé correspond à un gap de spin Δ qui se forme dans un ruban 1D. La résistivité est contrôlée par l'inverse de la conductivité quantique avec la longueur de diffusion inélastique L_ϕ qui est déterminée par la longueur de corrélation magnétique (figure 1.21 b). La résistivité est alors déterminée par : $\rho(T) = \rho_0 + cT \cdot \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right)$. A basse température, le désordre perturbe les rubans de charge ce qui entraîne le rétablissement du régime 2D [Moshchalkov1999].

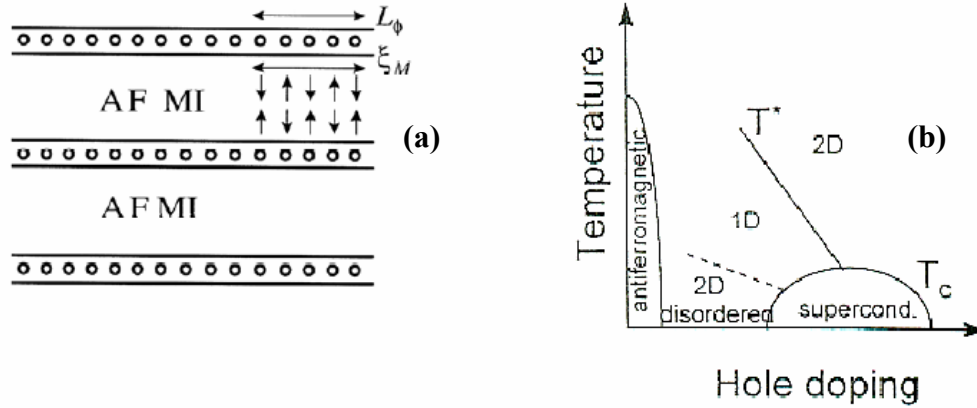


Figure 1.21 : (a) Formation de ruban de charge séparés par des régions antiferromagnétiques. (b) Diagramme de phase proposée par Moshchalkov [Moshchalkov1999].

Moshchalkov et al. [Moshchalkov1999] ont validé leurs travaux sur un large intervalle de température sur le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Néanmoins, Konstantinovic a montré que le modèle s'ajustait sur un intervalle plus restreint de température sur des films minces de Bi-2212 [Konstantinovic2000].

Au dessus de T^* , la variation linéaire de la résistivité est expliquée à partir des corrélations magnétiques de courte portée.

1.7 Effet d'une impureté non-magnétique

La supraconductivité à haute température critique est fortement réduite lorsqu'il y a substitution d'impuretés non-magnétiques sur site cuivre des plans CuO_2 . Le phénomène est d'autant plus surprenant que la suppression de la supraconductivité est trois fois plus efficace avec un dopage au zinc, élément diamagnétique ($S = 0$), qu'un dopage au nickel paramagnétique ($S = 1$) dans YBCO. Les travaux récents de Bobroff [Bobroff2004] ont montré un élargissement identique de la raie RMN de l'oxygène pour trois types d'impuretés non-magnétiques : Zn^{2+} , Li^+ et défauts interstitiels introduits par irradiation d'électrons. Ce résultat montre que la charge de l'impureté n'est pas un facteur déterminant mais que le seul caractère non-magnétique de l'impureté compte.

Les impuretés non magnétiques constituent des centres de diffusion très forts indépendants du dopage [Fukuzumi1996; Rullier-Albenque2000; Uchida2001]. L'origine de la diffusion par cette impureté est seulement liée au fait d'avoir enlevé un spin dans le réseau corrélé [Bobroff2004]. D'autre part, la pente métallique de $\rho(t)$ n'est pas affectée

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

par les défauts [Uchida2001] ce qui semble indiquer que le dopage ne change pas avec la substitution de l'impureté zinc. Les mesures de pouvoir thermoélectrique [Tallon1993] et RMN [Bobroff2004] confirment ce résultat.

Dans le cadre des supraconducteurs conventionnels, la théorie d'Abrikosov-Gork'ov prévoit que l'introduction d'impuretés magnétiques brise les paires de Cooper [Abrikosov1961; Gor'kov1985]. Les travaux de Rullier-Albenque [Rullier-Albenque2003] dans le cas de défauts par irradiation, ont montré que la décroissance prévue par Abrikosov-Gork'ov n'est obtenue qu'à faibles concentrations de défauts. A plus forts taux, l'approche d'Emery et Kivelson fondée sur les fluctuations de phase semble plus appropriée [Emery1995]. Cela signifie que l'introduction d'impuretés reviendrait à augmenter le désordre et par suite, augmenter les fluctuations et donc réduire la T_c .

Dans les supraconducteurs classiques, la présence de l'impureté magnétique entraîne l'apparition d'états liés localisés autour de l'impureté [Flatté1997]. Ces mêmes effets sont prédits dans les cuprates supraconducteurs en présence d'une impureté non magnétique. Pan et al. [Pan2000] ont montré dans le composé Bi-2212 en présence de zinc et par microscopie par effet tunnel, qu'un pic de densité d'états locale apparaissait (à 1,5 meV) sur les sites premiers voisins de l'impureté et décroissait assez rapidement avec la distance (Cf. figure 1.22).

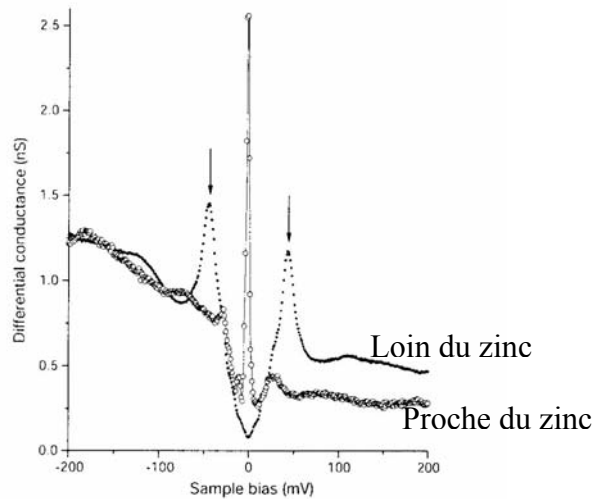


Figure 1.22 : Mesures par microscopie par effet tunnel de la densité d'états dans l'état supraconducteur de Bi-2212 substitué avec du zinc, prises près et loin du zinc [Pan2000].

La création d'états liés dans le voisinage immédiat du zinc pourrait mener à l'apparition d'une bande supplémentaire qui induirait une densité d'états au niveau de Fermi. Cet effet de densité d'états supplémentaire expliquerait les mesures de chaleur spécifique [Loram1990] et correspondrait également à l'apparition d'un poids spectral à basse énergie dans $\chi''(Q_{AF}, \omega)$ sondé par neutrons [Sidis1996].

Nachumi et Uemara ont proposé le modèle du « gruyère » [Nachumi1996]. Dans celui-ci, chaque impureté détruit localement la supraconductivité sur une distance ξ (longueur de cohérence). La variation spatiale observée autour du zinc et présentée ci-dessus par microscopie STM semble en accord avec ce modèle.

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

Les travaux de l'équipe de Koike [Akoshima1998; Koike2001] sur l'impureté zinc suggèrent que le zinc agit comme un centre de piégeage de stripes dynamiques. Selon Emery et Kivelson, ces stripes seraient une conséquence de fluctuations de spins incommensurables [Emery1995], le piégeage des stripes entraînerait alors la diminution de la température critique.

1.8 Problématique

Dans ce chapitre sur les propriétés électroniques des cuprates, nous avons présenté différentes régions du diagramme de phase (T, dopage) des cuprates supraconducteurs. Ces phases ne se manifestent pas de la même façon suivant la technique expérimentale utilisée. Le dopage est souvent difficile à contrôler ce qui complique l'étude du diagramme de phase. De plus, des spécificités propres à chaque famille peuvent intervenir (hétérogénéités, distorsions structurales) : la comparaison des cuprates est difficile et il est délicat de distinguer ce qui est propre à un composé de ce qui est générique des cuprates.

Dans cette thèse, nous nous proposons d'apporter des informations sur le diagramme de phase générique (T, dopage) à travers l'étude de deux familles de cuprates : LSCO et Bi[Y]-2212.

Pour cela, nous allons comparer la conductivité optique de deux échantillons monocristallins : $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ (sous-dopé) et $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (sur-dopé). Nous nous intéresserons ensuite aux composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ où le dopage est contrôlé par la concentration en yttrium. Nous nous attacherons à élaborer des poudres homogènes en vue de la croissance cristalline de monocristaux de même composition. Les études physiques de ces monocristaux permettront de comparer les comportements avec ceux obtenus sur LSCO.

Des mesures de résistivité sur ces échantillons céramiques seront effectuées en faisant varier le dopant. Enfin, nous étudierons l'influence de l'impureté zinc sur les propriétés de transport.