

# Table des matières

Introduction	1
1 Présentation des cuprates	3
1.1 Composé parent et dopage . . . . .	3
1.1.1 Structure cristalline du composé parent . . . . .	3
1.1.2 Structure électronique du composé parent . . . . .	5
1.1.3 Dopage en trous . . . . .	8
1.2 Composé sur-dopé . . . . .	9
1.3 Enchevêtrement de phases aux dopages intermédiaires . . . . .	10
1.3.1 Pseudogap et métal étrange . . . . .	11
1.3.2 Supraconductivité . . . . .	15
1.3.3 Stripes et ordre de charge . . . . .	19
1.3.4 Ordre antiferromagnétique et verre de spin . . . . .	22
2 Technique expérimentale : Résonance Magnétique Nucléaire	27
2.1 Introduction à la RMN dans les solides . . . . .	27
2.1.1 Principe de la RMN . . . . .	27
2.1.2 Mouvement de précession d'un spin dans un champ magnétique externe . . . . .	30
2.1.3 Impulsion radio-fréquence et référentiel tournant . . . . .	31
2.2 Interactions avec l'environnement . . . . .	33
2.2.1 Aspect statique des interactions : modification du spectre RMN . . .	33
2.2.2 Variations dynamiques de l'aimantation : phénomènes de relaxation	35
2.2.3 Théorie de la relaxation de Bloembergen, Purcell et Pound . . . . .	38
2.3 Dispositif de mesure . . . . .	43
2.3.1 Canne de mesure et circuit résonant . . . . .	43
2.3.2 Spectromètre et séquence d'impulsions . . . . .	46
2.4 Champs intenses permanents . . . . .	49
2.4.1 Aimants supraconducteurs . . . . .	49
2.4.2 Aimants résistifs . . . . .	50

3	Gel de spin dans Eu-LSCO autour de $p^*$	53
3.1	Motivations pour ces mesures . . . . .	53
3.1.1	Survol du diagramme de phase de LSCO . . . . .	53
3.1.2	Précédente étude en RMN et en ultrasons dans LSCO en champs intenses . . . . .	54
3.1.3	Etudes en champs intenses dans Eu-LSCO . . . . .	56
3.1.4	Quelques spécificités du diagramme de phase de Eu-LSCO . . . . .	57
3.2	Caractérisation des échantillons . . . . .	61
3.2.1	Transitions structurales . . . . .	61
3.2.2	Transition supraconductrice . . . . .	62
3.3	Mesures de $T_1$ dans Eu-LSCO . . . . .	64
3.3.1	Eu-LSCO $p \simeq 0.21$ . . . . .	64
3.3.2	Eu-LSCO $p \simeq 0.24$ . . . . .	67
3.3.3	Eu-LSCO $p \simeq 0.26$ . . . . .	69
3.3.4	Coefficient d'étirement des ajustements des courbes de relaxation .	70
3.4	Discussion . . . . .	73
3.4.1	Disparition du gel de spin à $p^*$ . . . . .	73
3.4.2	Lien avec l'onde de densité de charge . . . . .	75
3.4.3	Cas particulier de l'échantillon à $p \sim p^*$ . . . . .	76
4	(Absence de) gel de spin dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$	79
4.1	Motivations . . . . .	79
4.1.1	Quelques particularités de Bi-2201 . . . . .	79
4.1.2	Survol du diagramme de phase de Bi-2201 . . . . .	80
4.1.3	Précédentes études en champ dans Bi-2201 . . . . .	81
4.2	Mesures de $T_1$ dans Bi-2201 . . . . .	84
4.2.1	Caractérisation des échantillons . . . . .	84
4.2.2	Echantillon de référence . . . . .	86
4.2.3	A la recherche de magnétisme induit sous champ . . . . .	87
4.2.4	Discussion . . . . .	90
5	Technique expérimentale : ultrasons	93
5.1	Pourquoi mesurer la vitesse du son et l'atténuation dans un solide? . . . .	93
5.1.1	Elasticité dans les solides . . . . .	93
5.1.2	Vitesse du son et thermodynamique . . . . .	95
5.1.3	Atténuation de l'onde ultrasonore . . . . .	96
5.1.4	Comportement classique attendu . . . . .	97
5.2	Théorie de Landau . . . . .	98

5.2.1	Définition de l'énergie libre du système . . . . .	98
5.2.2	Couplage déformation-paramètre d'ordre bilinéaire . . . . .	99
5.2.3	Couplage déformation-paramètre d'ordre quadratique . . . . .	102
5.3	Dispositif expérimental . . . . .	104
5.3.1	Principe de la mesure pulse-echo . . . . .	104
5.3.2	Spectromètre . . . . .	105
5.3.3	Préparation des échantillons . . . . .	108
5.3.4	Récapitulatif des différents modes et de leur polarisation . . . . .	111
5.4	Champs magnétiques intenses pulsés . . . . .	111
6	Prospection en ultrasons dans Eu-LSCO . . . . .	113
6.1	Caractérisation des échantillons : transitions structurales . . . . .	113
6.1.1	Signatures expérimentales dans d'autres cuprates au lanthane . . . . .	113
6.1.2	Sensibilité des différents modes dans Eu-LSCO $p \simeq 0.21$ . . . . .	115
6.1.3	Evolution de la structure à haut dopage dans Eu-LSCO . . . . .	118
6.2	Etude à basse température : transition supraconductrice et gel de spin . . . . .	119
6.2.1	Signatures expérimentales dans LSCO . . . . .	119
6.2.2	Signature de supraconductivité anormale dans le mode $c_{11}$ dans Eu-LSCO $p \simeq 0.21$ . . . . .	121
6.2.3	Supraconductivité dans le mode $c_{11}$ dans Eu-LSCO $p \simeq 0.24$ . . . . .	123
6.2.4	Comparaison des deux dopages . . . . .	125
6.2.5	Basses températures dans le mode $c_{11}$ dans Eu-LSCO $p \simeq 0.26$ . . . . .	129
6.2.6	Autres modes étudiés dans Eu-LSCO $p \simeq 0.21$ : absence de signature du gel de spin . . . . .	130
7	Recherche d'un mode sensible au gel de spin dans YBCO . . . . .	133
7.1	Motivations . . . . .	133
7.1.1	Dopage et diagramme de phase de YBCO . . . . .	133
7.1.2	Structure cristalline et modes ultrasonores . . . . .	134
7.2	Prospection en champs pulsés dans YBCO $p \simeq 0.07$ . . . . .	135
7.2.1	Mode $c_{11}$ . . . . .	135
7.2.2	Mode $c_{22}$ . . . . .	136
7.2.3	Mode transverse selon 110 . . . . .	137
7.2.4	Comparaison des différents modes . . . . .	138
8	Etude complémentaire de LSCO $p \simeq 0.04$ . . . . .	141
8.1	Motivations . . . . .	141
8.2	Gel de spin étudié en US . . . . .	141

8.2.1	Mode $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$ . . . . .	141
8.2.2	Mode $c_{11}$ . . . . .	142
8.2.3	Mode L110 . . . . .	143
8.3	Découverte d'un mode mou . . . . .	145
Conclusion		147
Annexes		149
A	Chauffage par les impulsions RMN . . . . .	150
B	Détermination du temps de corrélation $\tau_c$ à partir des valeurs de $T_1$ . . . .	151
C	Détermination de $T_{\text{melt}}$ et du champ équivalent dans les plans . . . . .	152
D	Estimation de $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ avec un seul point de $\frac{1}{T_1}$ . . . . .	154
E	Mesure du mode $c_{11}$ en champs continus . . . . .	155
Bibliographie		159
Résumé		174



# Introduction

Alors qu'ils ont réussi à liquéfier de l'hélium en 1908 et réalisent des mesures systématiques sur la résistance des métaux, H. Kamerlingh Onnes et son équipe ne se doutent pas qu'ils vont faire une découverte qui va révolutionner la physique du solide au XX<sup>ème</sup>. En effet, en 1911, ils mesurent une résistance nulle pour le mercure en-dessous de 4.2 K [1]. Il s'agit là de la première manifestation expérimentale de la supraconductivité. Il faut attendre 1933 et les travaux de Meissner et Orchsenfeld [2] pour découvrir une deuxième signature de la supraconductivité qui porte aujourd'hui le nom de son découvreur : l'effet Meissner. Il s'agit de l'expulsion du champ magnétique par le matériau supraconducteur.

Dans les années suivantes, plusieurs matériaux supraconducteurs sont découverts, notamment des alliages à base de niobium ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{NbTi}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ , ...) qui présentent les records de température critique pendant de nombreuses années ( $T_c < 30 \text{ K}$ ) [3]. En 1957, la première théorie de la supraconductivité est proposée par Bardeen, Cooper et Schrieffer (théorie BCS dans la suite) [4]. Ils suggèrent que la supraconductivité est due à la condensation d'électrons appariés en paires, dites de Cooper, par le biais des phonons. Pour leur contribution, ils seront récompensés du prix Nobel en 1972. Tous les supraconducteurs connus alors vérifient cette théorie.

En 1979, on découvre que  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , un fermion lourd présentant une phase magnétique, est supraconducteur en-dessous de  $T_c = 0.6 \text{ K}$  [5]. Dans ce composé, l'appariement des électrons ne se fait pas au travers des phonons comme décrit dans la théorie BCS. Dès l'année suivante, une nouvelle famille de supraconducteurs ne vérifiant pas la théorie BCS est découverte [6]. Il s'agit des conducteurs organiques qui présentent des  $T_c$  faibles sous-pression. On commence, alors, à parler de supraconductivité non-conventionnelle en opposition à la supraconductivité conventionnelle qui vérifie la théorie BCS.

Mais la grande révolution de la supraconductivité se produit en 1986 quand Bednorz et Müller découvrent que des oxydes de cuivre, aussi appelés cuprates, sont supraconducteurs [7]. Ils obtiendront le prix Nobel dès l'année suivante, preuve de leur découverte

extraordinaire. En effet, ces composés présentent des températures critiques anormalement élevées. Le premier composé découvert,  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ , a une  $T_c \simeq 30$  K. Mais dès l'année suivante, un nouveau cuprate est découvert et brise une nouvelle barrière :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  présente une température critique supérieure à la température de liquéfaction de l'azote ( $T_c = 93$  K au dopage optimal) [8]. Dans les années qui suivent, l'engouement est fort pour ces nouveaux supraconducteurs et les records s'enchainent. En 1993, on arrive à la plus haute  $T_c$  mesurée jusqu'à aujourd'hui à pression ambiante dans cette famille :  $T_c = 133$  K dans  $\text{HgBaCa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{1+x}$  [9]. On cherche encore aujourd'hui à comprendre le mécanisme responsable de la supraconductivité dans ces composés.

D'autres familles de supraconducteurs non-conventionnels ont été découvertes plus récemment. On peut citer les supraconducteurs à base de fer, découverts en 2008 [10]. Ils présentent certaines similitudes avec les cuprates et ont ainsi suscité beaucoup d'intérêt chez les scientifiques au début des années 2010 notamment. Enfin, plus récemment, des alliages à base d'hydrogène ont montré des températures critiques très proches de la température ambiante mais sous haute pression [11] avec un record à  $T_c = 260$  K sous 200 GPa. On a récemment annoncé la découverte de supraconductivité à température ambiante dans ces composés mais ces résultats sont encore soumis à controverse [12].

Les supraconducteurs à haute température critique sont, aujourd'hui encore, au centre de l'attention en physique de la matière condensée. Tout d'abord, d'un point de vue purement fondamental, ils représentent un grand mystère de la physique du solide moderne car on ne connaît pas les mécanismes responsables de cette supraconductivité non-conventionnelle. Par ailleurs, ils suscitent beaucoup d'intérêt dans la physique appliquée. En effet, les applications de la supraconductivité sont nombreuses (stockage et transport de l'énergie, production de champ magnétique intense, ...) mais la production de basses températures est coûteuse. La compréhension des mécanismes responsables de la supraconductivité à haute température critique (telle qu'entendue actuellement :  $T_c > 30$  K) apparaît donc essentielle pour espérer un jour avoir accès à des supraconducteurs dans des conditions de température et de pression ambiante. Cette thèse s'inscrit dans ce contexte. On s'attache à présenter plus en détails les cuprates supraconducteurs dans le chapitre 1 de ce manuscrit. On introduit les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse dans les chapitres 2 (RMN) et 5 (ultrasons). Dans le chapitre 3, on présente l'étude du verre de spin dans Eu-LSCO autour de  $p^*$  par RMN. Dans le chapitre 4, on cherche ce verre de spin dans Bi-2201. Dans le chapitre 6, on expose les mesures ultrasonores dans Eu-LSCO. On présente des prospections dans YBCO en ultrasons dans le chapitre 7. Enfin, on présente brièvement une étude ultrasonore dans LSCO dans le chapitre 8.

# Chapitre 1 | Présentation des cuprates

## 1.1 Composé parent et dopage

### 1.1.1 Structure cristalline du composé parent

Les cuprates sont des céramiques constituées d'un empilement de plans  $\text{CuO}_2$  qui sont une caractéristique commune à tous ces composés. Entre ces plans, différents éléments s'intercalent dans des couches dites intercalaires. Selon les éléments que l'on retrouve dans les couches intercalaires, on obtient différentes familles de cuprates dont les propriétés diffèrent. On peut citer par exemple :

- les cuprates au lanthane :  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO),  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Eu-LSCO),  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Nd-LSCO),  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YBCO) et sa variation stoechiométrique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (YBCO-248)
- les cuprates au bismuth :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$  avec  $n = 1, 2, 3, \dots$ . On utilise souvent une notation simplifiée avec le symbole du premier élément et les nombres stoechiométriques des différents éléments. Donc pour  $n = 1$ , on a Bi-2201, pour  $n = 2$  Bi-2212, pour  $n = 3$  Bi-2223, ...
- les cuprates au mercure (qui détiennent les records de  $T_c$ ) :  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+2n}$  avec  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Comme pour les composés au bismuth, on note Hg-1201, Hg-1212, Hg-1223 pour  $n = 1, 2, 3$ .
- les cuprates au thallium :  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$  avec  $n = 1, 2, 3$ . Comme pour les composés au bismuth et au mercure, on note Tl-2201, Tl-2212, Tl-2223 pour  $n = 1, 2, 3$ .

Dans ces composés, le paramètre de maille  $c$  (direction perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$ ) est beaucoup plus grand que les paramètres  $a$  et  $b$  ( $a \simeq b = 3.79 \text{ \AA}$  et  $c = 13.14 \text{ \AA}$  dans Eu-LSCO  $x \simeq 0.125 - 0.15$  [13]). Les plans  $\text{CuO}_2$  sont donc assez éloignés, donnant des propriétés électroniques quasi-bidimensionnelles aux cuprates. Quelques exemples de structures cristallines sont donnés sur la figure 1.1. Ces structures varient d'un composé à un autre mais également en fonction du dopage.

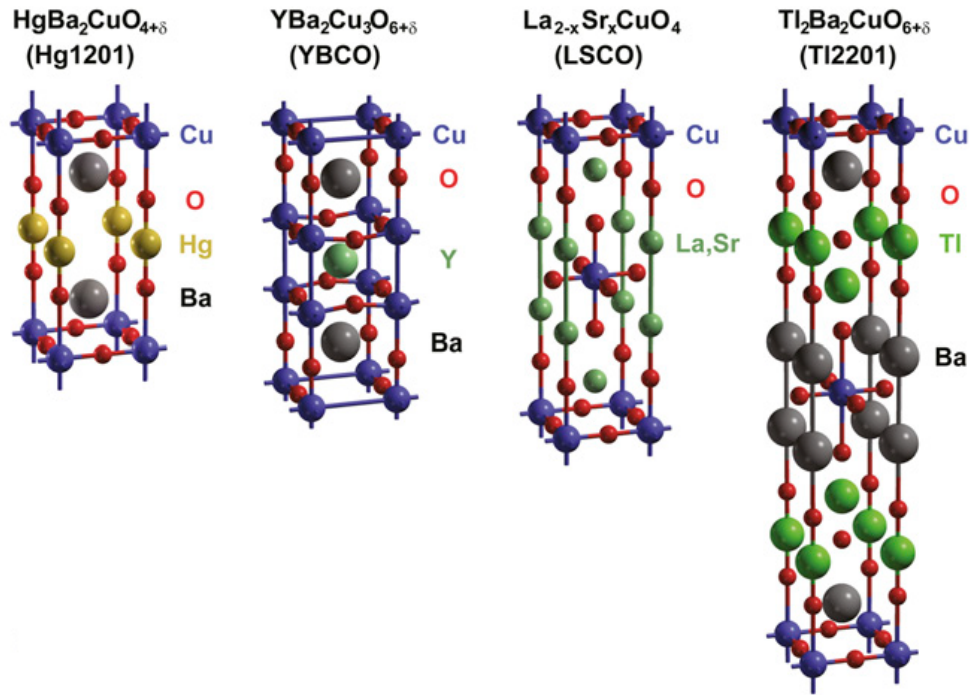


FIGURE 1.1 – **Structures cristallines de différents cuprates d'après [14].** L'axe  $c$  est selon la verticale de la figure.

Les trois familles de cuprates au bismuth, thallium et mercure présentent la particularité d'avoir un nombre de plans  $\text{CuO}_2$  variable (donné par  $n$ ) dans la cellule unitaire. Il a été montré expérimentalement que la  $T_c$  maximale augmente avec le nombre de plans jusqu'à  $n = 3$  avant de diminuer à nouveau quand  $n$  continue d'augmenter ([15] et références incluses). Les propriétés des différents composés évoqués ici sont rassemblées dans le tableau 1.1.

Formule chimique	Notation simplifiée	Nombre de plans	$T_c$ maximale	Année de découverte
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	LSCO	1	39 K	1986
$\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	Eu-LSCO	1	15 K	1987
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	YBCO	2	93 K	1987
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$	Bi-2201	1	20 K	1987
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	Bi-2212	2	90 K	1988
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	Bi-2223	3	110 K	1988
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+\delta}$	Bi-2234	4	90 K	1988
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$	Tl-2201	1	93 K	1987
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	Tl-2212	2	110 K	1988
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	Tl-2223	3	125 K	1988
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+\delta}$	Tl-2234	4	104 K	1988
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	Hg-1201	1	98 K	1993
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$	Hg-1212	2	114 K	1993
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$	Hg-1223	3	133 K	1993
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$	Hg-1234	4	125 K	1993

TABLE 1.1 – **Récapitulatif des températures critiques de différents cuprates d'après [14, 16–18].** Les cas de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  est un peu particulier, comme on le verra dans la suite, puisqu'on peut doper ce composé de deux manières : en substituant des atomes de strontium par des atomes de lanthane et en ajoutant des oxygènes. On retrouve le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  pour  $x = 0$ .

### 1.1.2 Structure électronique du composé parent

En l'absence de dopage, dans les plans  $\text{CuO}_2$ , le cuivre est formellement sous la forme  $\text{Cu}^{2+}$  et l'oxygène sous la forme  $\text{O}^{2-}$ . Leur configuration électronique est donc respectivement  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ar}] 4s^0 3d^9$  et  $[\text{O}^{2-}] = [\text{He}] 2s^2 2p^6$ . Le champ cristallin provoque une levée de dégénérescence des orbitales d du cuivre et p de l'oxygène (Figure 1.2). L'orbitale partiellement remplie du cuivre est donc la  $3d_{x^2-y^2}$  qui s'hybride avec les  $2p_x$  et  $2p_y$  de l'oxygène. Une représentation des orbitales responsables de la conduction est proposée sur la figure 1.3.

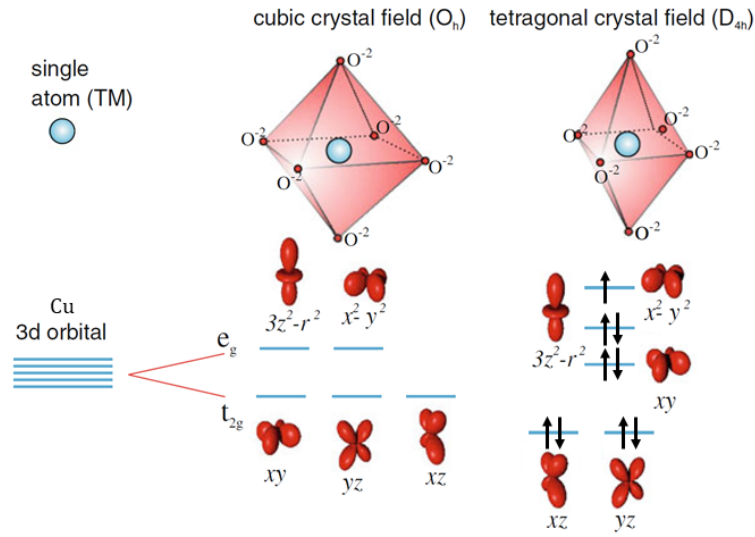


FIGURE 1.2 – **Levée de dégénérescence due au champ cristallin** (figure adaptée de [19]). Les orbitales 3d du cuivre sont dégénérées pour un atome isolé. Le champ cristallin, créé par l’octaèdre d’atomes d’oxygène autour de l’atome de cuivre, provoque une levée de dégénérescence entre deux niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$ . L’allongement de l’octaèdre selon l’axe  $c$  lève la dégénérescence sur les niveaux de plus hautes énergies. L’orbitale partiellement remplie est donc la  $3d_{x^2-y^2}$ . Elle s’hybride avec les orbitales de l’oxygène. Il est à noter qu’une levée de dégénérescence similaire se produit lorsque l’atome de cuivre est dans un tétraèdre d’atomes d’oxygène (cuprates multiplans).

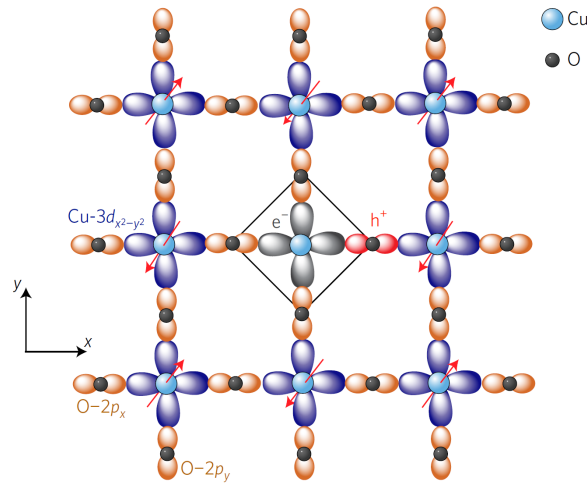


FIGURE 1.3 – **Orbitales responsables de la conduction dans les plans CuO<sub>2</sub>** d’après [20]. En bleu sont représentées les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  du cuivre et en orange les orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  de l’oxygène. Les flèches rouges sur les atomes de cuivre indiquent l’orientation des spins selon un ordre antiferromagnétique. e<sup>-</sup> et h<sup>+</sup> signifient respectivement électron et trou.

Si l’on raisonne maintenant sur le plan dans son ensemble, la théorie des bandes voudrait que l’on ait une bande (originaires de l’hybridation entre les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  du

cuivre avec les orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  de l'oxygène) partiellement remplie comme représenté sur la figure 1.4a. Ainsi, le composé parent des cuprates devraient être conducteur dans les plans  $\text{CuO}_2$  avec une énergie cinétique des charges dictée par l'intégrale de saut d'une charge d'un site à un autre  $t$ . La réalité est tout autre : le composé parent est en fait isolant. Pour l'expliquer, il faut prendre en compte la répulsion coulombienne. En effet, pour placer deux charges sur le même site de cuivre, il faut apporter une énergie supérieure ou égale à l'énergie de répulsion coulombienne sur site  $U$ . Ainsi, il y a une séparation de la bande 3d en deux bandes : l'une occupée et l'autre vide. L'énergie entre ces deux bandes 3d est  $U$ . On a donc un isolant de Mott. La bande 2p de l'oxygène se retrouve entre les deux bandes 3d. On note  $\Delta$  l'écart d'énergie entre la bande 2p et la bande 3d supérieure (Figure 1.4b).

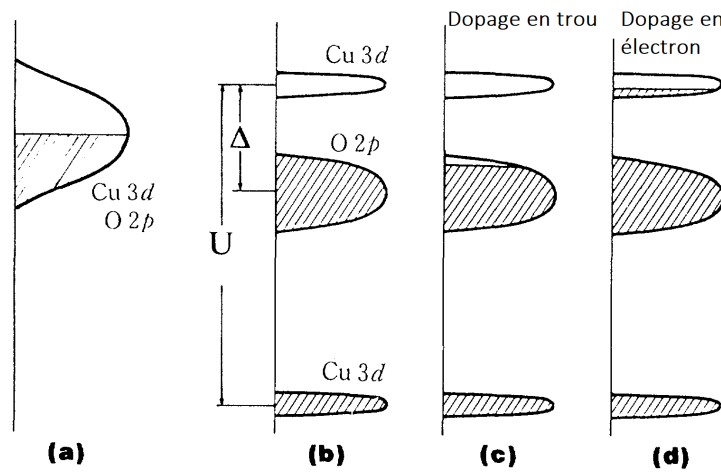


FIGURE 1.4 – Représentation schématisée des bandes responsables de la conduction dans les plans  $\text{CuO}_2$  d'après [21].

Pour rendre un cuprate conducteur (et a fortiori supraconducteur), il faut donc le doper pour avoir des charges mobiles. Il y a deux possibilités de dopage :

- en électrons : on ajoute des électrons dans les plans  $\text{CuO}_2$  et on a donc des électrons de conduction à caractère 3d (Figure 1.4d).
- en trous : on retire des électrons dans les plans  $\text{CuO}_2$  et on a donc des électrons de conduction à caractère 2p (Figure 1.4c). C'est ce dopage qui donne les plus hautes températures critiques dans les cuprates et qui a été le plus étudié. On ne s'intéressera qu'à cette forme de dopage dans la suite.

On remarque que lorsqu'on dope, les charges passent d'une orbitale associée aux atomes d'oxygène à une orbitale associée aux atomes de cuivre. On parle donc d'isolant à transfert de charge.

Avant d'étudier le dopage en trous des cuprates, il est important de décrire la structure magnétique des plans dans le composé parent. Le recouvrement des orbitales 2p

de l'oxygène et 3d du cuivre permet une interaction de super-échange entre les spins de cuivre au travers des orbitales d'oxygène. Le couplage résultant est antiferromagnétique comme présenté sur la figure 1.3. L'interaction de super-échange est régie par le paramètre suivant :

$$J = \frac{4t^2}{U} \quad (1.1)$$

avec  $t$  le paramètre de saut indiquant la probabilité qu'un électron passe d'un site de cuivre à un autre (ce qui n'est possible que si les spins sont opposés) et  $U$  la répulsion coulombienne représentant l'énergie nécessaire pour forcer deux électrons sur le même site de cuivre.

### 1.1.3 Dopage en trous

Il existe plusieurs manières de doper les plans en trous. Dans tous les cuprates, les couches intercalaires servent de réservoirs de charges positives qui compensent la charge négative des plans  $\text{CuO}_2$ . Le principe du dopage est donc d'insérer des éléments avec une valence plus faible dans les couches intercalaires. Pour s'entourer du bon nombre d'électrons, ce substituant va donc pomper des électrons aux plans  $\text{CuO}_2$  et ainsi libérer des trous dans ces plans.

Dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , le dopage est obtenu en remplaçant des atomes de lanthane ( $\text{La}^{3+}$ ) par des atomes de strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ) de valence plus faible. Chaque substitution introduit un trou dans les plans, le dopage est donc directement relié au nombre de strontium introduit :  $p = x$ .

Dans les autres cuprates, le dopage est souvent provoqué par l'augmentation de la concentration d'oxygène dans les couches intercalaires. C'est le  $y$  ou  $\delta$  que l'on voit dans les formules des différents composés ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  avec  $y = 6 + \delta$  par exemple). Le lien entre cette concentration et le dopage  $p$  est moins direct, on le précisera dans chaque cas étudié dans la suite (pour YBCO [22]).

Enfin, il existe certains cas où les deux types de dopages se cumulent comme par exemple dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ . Dans ce cas particulier, la situation  $x = 0, \delta = 0$  correspond au dopage maximal. On le diminue en substituant les atomes de strontium par des atomes de lanthane (l'inverse du dopage dans LSCO). Et on peut l'augmenter en ajoutant de l'oxygène (comme dans YBCO).

Le dopage en trous permet de balayer le diagramme de phase des cuprates que l'on se propose de présenter à présent.



## 1.2 Composé sur-dopé

Commençons par nous intéresser à l'autre extrémité du diagramme de phase : le composé sur-dopé. Dans les plans  $\text{CuO}_2$ , à dopage nul, on a vu que la présence d'un électron libre par site de cuivre rendait le composé isolant. Si on retire des électrons (dopage en trou), on débloque cette situation et on peut imaginer intuitivement que le mouvement des électrons est alors possible. Cette intuition est vérifiée pour un dopage en trou supérieur à  $p \sim 0.25$  dans les cuprates. On retrouve des signatures expérimentales d'un liquide de Fermi dans les composés sur-dopés, à commencer par la résistivité qui suit une loi  $T^2$  à basse température. La première observation du liquide de Fermi dans les cuprates a été réalisée dans Tl-2201 [23]. Ce composé est le plus étudié à haut dopage car les hauts dopages y sont facilement accessibles avec des échantillons encore assez propres, ce qui n'est pas le cas de tous les cuprates. Les courbes de  $\rho(T) \sim T^2$  dans ce composé sont représentées sur la figure 1.5a. Des mesures similaires ont pu être réalisées dans LSCO des années plus tard [24]. Elles confirment le comportement liquide de Fermi des cuprates sur-dopés. Aujourd'hui, ce comportement est admis pour tous les cuprates même si tous n'ont pas pu être mesurés à haut dopage.

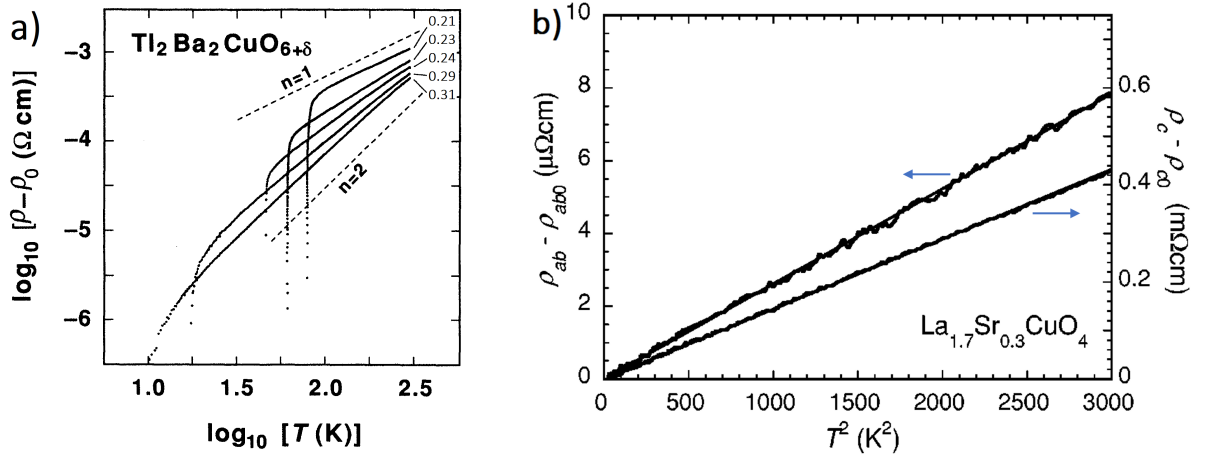


FIGURE 1.5 – Résistivité en  $T^2$  dans Tl-2201 et LSCO sur-dopés. a) Résistivité en échelle logarithmique dans Tl-2201 sur-dopé d'après [23]. Les dopages, indiqués en haut à droite, sont déduits des  $T_c$  d'après [25]. Les lignes pointillées correspondent à  $\rho = \rho_0 + AT^n$ . Ainsi, entre  $p = 0.21$  et  $p = 0.31$ , la résistivité passe d'un comportement linéaire en  $T$  à un comportement en  $T^2$  caractéristique du liquide de Fermi. b) Résistivité dans LSCO sur-dopé  $p = 0.3$  d'après [24]. La résistivité dans les plans et celle selon l'axe  $c$  présentent un comportement en  $T^2$ .

Une autre signature caractéristique du liquide de Fermi est la vérification de la loi de Wiedemann-Franz : les mêmes quasi-particules sont responsables de la conduction

électrique  $\sigma$  et de la conduction thermique  $\kappa$ . Ainsi, on doit avoir :

$$\frac{\kappa}{T} = L_0 \sigma \quad \text{avec } L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \text{ la constante de Lorentz} \quad (1.2)$$

Cette loi est vérifiée expérimentalement à basse température dans Tl-2201 sur-dopé [26], confirmant le caractère liquide de Fermi des cuprates sur-dopés.

La détermination de la forme de la surface de Fermi a également participé à affirmer le caractère liquide de Fermi des cuprates sur-dopés. En effet, cette dernière prend la forme d'une poche de trous centrée sur les points  $(\pi, \pi)$  recouvrant plus de la moitié de la première zone de Brillouin (Figure 1.6) ce qui est prédit par la théorie des bandes pour un liquide de Fermi. Les premières observations en ont été faites grâce aux oscillations de la magnétorésistance angulaire (AMRO) [27] puis ont été confirmées par spectroscopie photoélectronique résolue en angle (ARPES) [28] et par oscillations quantiques [29].

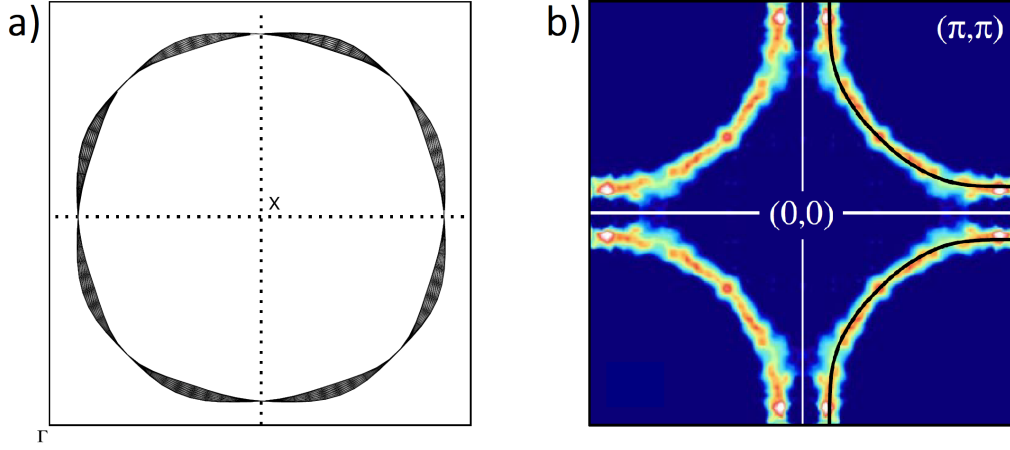


FIGURE 1.6 – **Surface de Fermi de Tl-2201 sur-dopé.** **a).** Représentation de la surface de Fermi centrée sur  $(\pi, \pi)$  obtenu par AMRO d'après [27]. **b)** Représentation de la surface de Fermi centrée sur  $(0,0)$  obtenu en ARPES d'après [28].

Les cuprates passent donc d'un état isolant de Mott fortement corrélé à dopage nul à un liquide de Fermi à fort dopage. Voyons maintenant la partie la plus riche du diagramme de phase des cuprates entre ces deux extrêmes.

### 1.3 Enchevêtrement de phases aux dopages intermédiaires

La diversité des phases en présence aux dopages intermédiaires rend très complexe l'étude et la compréhension des phénomènes en jeu dans les cuprates. Un diagramme de phase très schématique est proposé sur la figure 1.7. On y voit la diversité des phases entre le composé parent isolant de Mott antiferromagnétique et le liquide de Fermi. L'ordre antiferromagnétique disparaît très rapidement avec le dopage au profit d'un ordre de spin

moins longue portée qui disparaît finalement quand la supraconductivité se développe. Cette dernière présente une petite faiblesse autour du dopage  $p = 0.12$ . C'est autour de ce dopage que se développe l'ordre de charge. Enfin, l'ensemble de cette zone est délimité par la phase pseudogap qui englobe une large zone du diagramme de phase. Au-dessus de la température  $T^*$ , on observe un métal dit étrange.

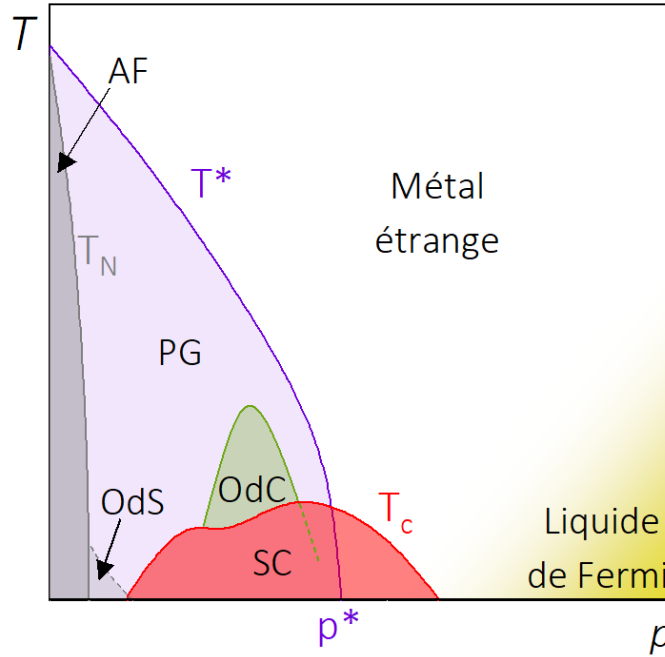


FIGURE 1.7 – **Diagramme de phase schématisé des cuprates.** AF = isolant de Mott antiferromagnétique, PG = pseudogap, OdS = ordre de spin différent de l'ordre antiferromagnétique à dopage nul, OdC = ordre de charge, SC = supraconductivité.

Nous allons maintenant passer en revue ces différentes phases.

### 1.3.1 Pseudogap et métal étrange

Un des grands mystères des cuprates est la phase pseudogap qui recouvre une large partie du diagramme de phase : du composé parent jusqu'à un dopage, appelé  $p^*$ , dans la phase supraconductrice. La nature de cette phase, présente dans tous les cuprates, est encore soumise à discussion aujourd'hui. Lorsque qu'on refroidit un cuprate à un dopage intermédiaire, on traverse tout d'abord une zone appelée métal étrange caractérisée par des signatures en transport particulières [30]. On entre ensuite dans la phase pseudogap en-dessous de la température  $T^*$ . Cette dernière correspond à l'ouverture d'un gap partiel à l'énergie de Fermi, donnant son nom à la phase sous-jacente. De nombreuses questions sont encore à l'étude sur cette phase et son rôle dans l'apparition de la supraconductivité à plus basse température. On s'efforcera dans cette partie de dresser un état des lieux

des connaissances à son sujet. Pour une revue détaillée des évidences expérimentales du pseudogap avant les années 2000, on pourra se référer à [31].

### 1.3.1.1 Découverte expérimentale du pseudogap par RMN

Les premières évidences expérimentales du pseudogap ont été obtenues par RMN dans YBCO (RMN du  $^{63}\text{Cu}$  [32, 33] et RMN du  $^{89}\text{Y}$  [34]). On observe une diminution progressive du taux de relaxation spin-réseau en-dessous de  $T^*$  et un déplacement de Knight (*Knight shift*) vers les basses fréquences lorsqu'on diminue la température (Figure 1.8). Ce comportement est différent de ce qui est observé dans un métal classique. De plus, on remarque un effet du dopage sur cette signature : lorsque le dopage augmente la diminution du déplacement de Knight commence à plus basse température. Dans les années qui suivent, plusieurs mesures de RMN ou de susceptibilité magnétique mettent en évidence le même comportement dans d'autres composés (LSCO [35], Bi-2212 [36], Hg-1223 [37]).

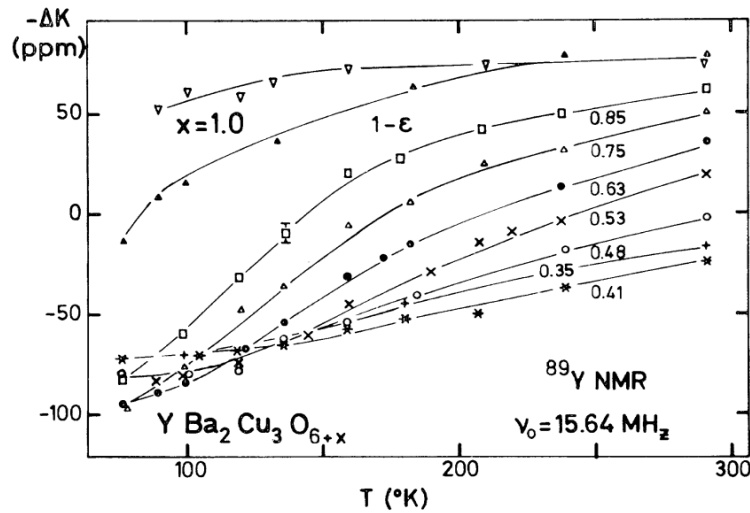


FIGURE 1.8 – Signature anormale dans le déplacement de Knight d'après [34]. Déplacement magnétique de la raie centrale de l'yttrium 89 sondée par RMN à 7.5 T. Les lignes sont des guides à l'œil. Les échantillons présentés ici s'étendent sur une large gamme de dopage :  $x = 0.35$  correspond à  $p \simeq 0.06$ ,  $x = 1$  correspond à  $p \simeq 0.19 \simeq p^*$ .

### 1.3.1.2 Observation du pseudogap par ARPES

Ce n'est qu'à la fin des années 1990 que la spectroscopie photoélectronique résolue en angle (ARPES) a permis de déterminer la surface de Fermi des cuprates aux dopages intermédiaires et ainsi d'identifier l'ouverture d'un pseudogap en-dessous de  $T^*$  pour  $p \leq p^*$  [38] (Figure 1.9). Ce dernier présente la même symétrie d que le gap supraconducteur (Figure 1.10).

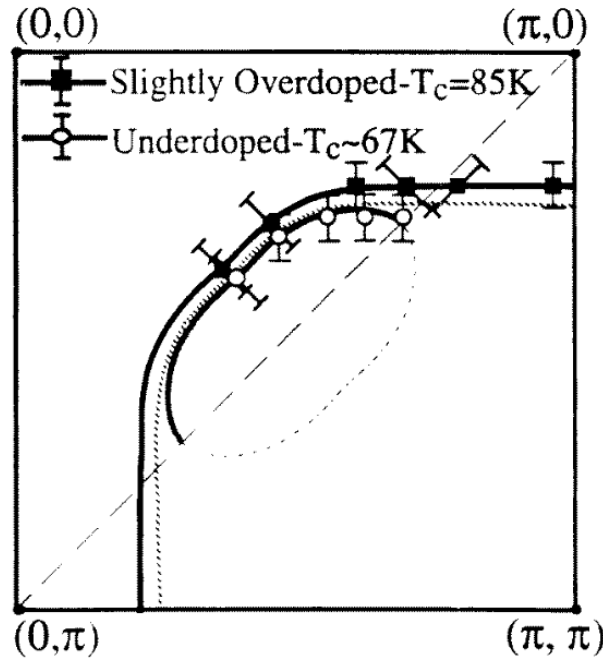


FIGURE 1.9 – **Ouverture d'un gap partiel en-dessous de  $p^*$  dans Bi-2212 d'après [38].** Un quart de la première zone de Brillouin (*FBZ*) est représentée ici, on retrouve la *FBZ* par symétrie de rotation autour du point  $(0,0)$ . Pour l'échantillon sur-dopé (carrés pleins), on a une poche de trous autour de  $(\pi, \pi)$  alors que pour le composé légèrement sous-dopé ( $p < p^*$ , ronds vides), on a un arc de Fermi témoin de l'ouverture d'un gap selon la direction anti-nodale (autour des points  $(\pi, 0)$ ).

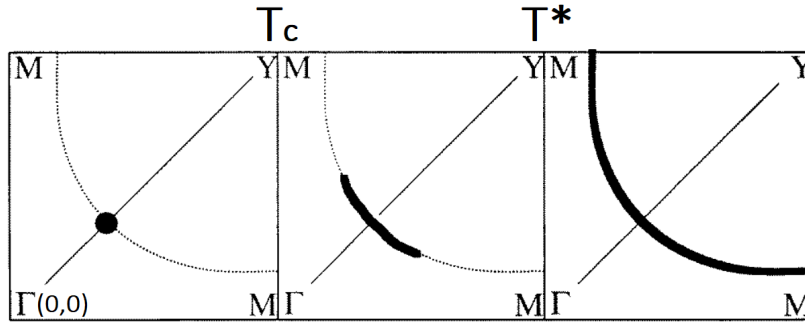


FIGURE 1.10 – **Représentation de la fermeture partielle du gap supraconducteur à  $T_c$  dans la phase pseudogap d'après [39].** A gauche, la surface de Fermi dans la phase supraconductrice, au milieu dans la phase pseudogap et à droite au-delà de  $T^*$ . Pour rappel, les différents points caractéristiques de la première zone de Brillouin sont :  $\Gamma = (0,0)$ ,  $Y = (\pi, \pi)$  et  $M = \bar{M} = (0, \pi) = (\pi, 0)$ .

Le passage d'une surface de Fermi continue au-dessus de  $T^*$  à une surface de Fermi partielle plus petite en-dessous provoque une perte de densité d'états électroniques. Cette dernière pourrait être responsable de la diminution du déplacement de Knight observé en RMN présenté précédemment.

## 1.3.1.3 Autres propriétés du pseudogap et métal étrange : mesures de transport

D'autres mesures ont par la suite permis de compléter les connaissances sur le pseudogap, et notamment des mesures de transport. Autour de  $p^*$ , la résistivité  $\rho$  est linéaire au-dessus de  $T^*$  jusqu'à très haute température (1100 K pour LSCO, 600 K pour YBCO [40], 700 K pour Bi-2201 [41]). Ainsi le métal ne suit pas un comportement typique d'un liquide de Fermi ( $\rho \sim T^2$ ) à basse température dans cette région du diagramme de phase, on parle de métal étrange. On pourra se référer à [30] pour une revue récente sur le sujet.

A l'entrée dans la phase pseudogap (ie. en-dessous de  $T^*$ ), la résistivité dans les plans dévie du comportement linéaire (diminuation dans YBCO [42], augmentation dans LSCO [43]) comme on le voit sur la figure 1.11.

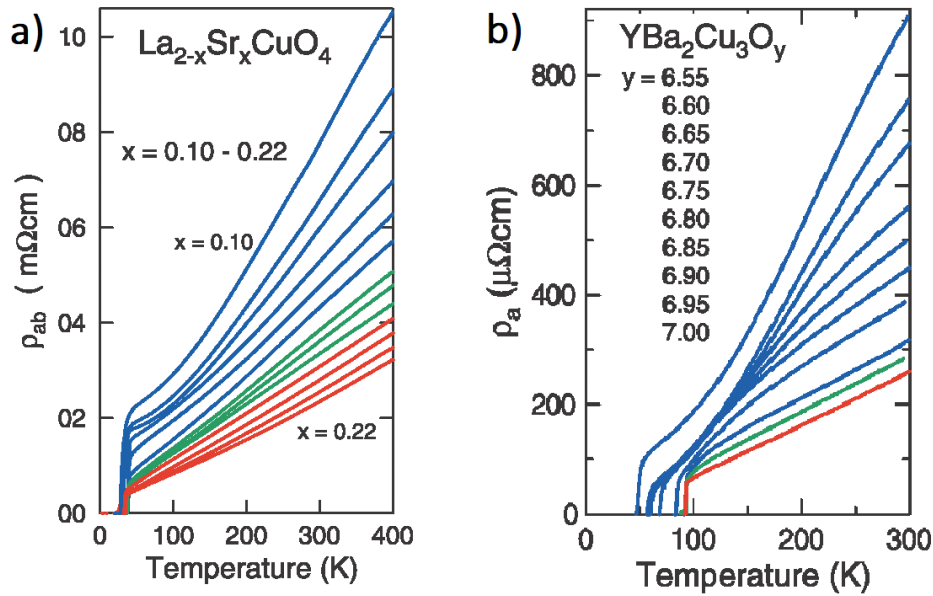


FIGURE 1.11 – Résistivité dans LSCO (a) et YBCO (b) dans la phase pseudogap d'après [44].

Les récentes mesures d'effet Hall ont apporté un nouvel éclairage sur cette région du diagramme de phase autour de  $T^*$  à basse température. En effet, le nombre de porteurs de charge passe de  $n = p$  à  $n = 1 + p$  à  $p^*$  en champ intense (ie. en l'absence de supraconductivité) et dans la limite  $T \rightarrow 0$  (Figure 1.12) (pour YBCO [45], pour Nd-LSCO [46], pour Bi-2201 et Tl-2201 [25]). Ces résultats mettent en évidence un changement d'état fondamental à  $p^*$  en champ magnétique intense. Cette zone du diagramme de phase et cette transition en champ magnétique intense nous intéresseront particulièrement dans la suite.

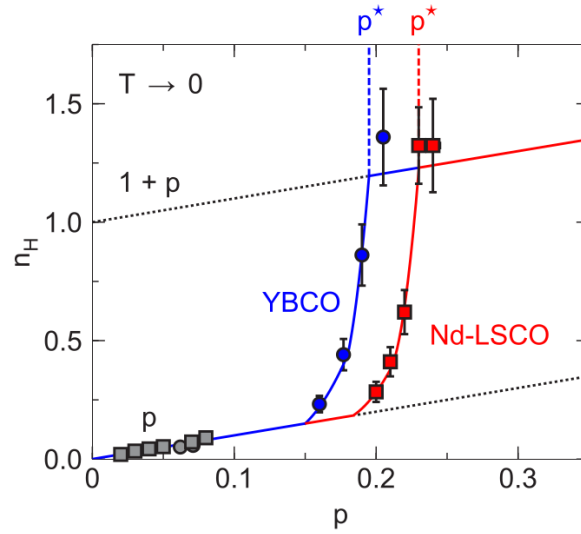


FIGURE 1.12 – **Evolution du nombre de porteurs de charge au travers du diagramme de phase de YBCO et Nd-LSCO d'après [46].** Les valeurs de nombres de porteurs sont extraites des mesures de  $R_H$  extrapolées à  $T = 0$  pour  $H = 33$  T. La valeur de  $p^*$  est légèrement différentes pour les deux composés : 0.19 pour YBCO et 0.23 pour Nd-LSCO. Les lignes sont des guides à l'œil.

### 1.3.2 Supraconductivité

La phase la plus célèbre de ce diagramme de phase est évidemment la phase supraconductrice. Elle est présente sur une large gamme de dopages de  $p \sim 0.05$  à  $p \sim 0.25 - 0.3$  avec un optimum de  $T_c$  autour de  $p \sim 0.16$  (les valeurs de  $T_c$  maximale pour chaque famille de cuprates sont présentées dans le tableau 1.1). On parle de composé sous-dopé en-dessous du dopage optimal et de composé sur-dopé au-dessus. Le dôme supraconducteur présente une anomalie autour du dopage  $p \sim 0.12$  plus ou moins marquée selon les composés et qui coïncide avec le développement de l'ordre de charge qu'on présentera dans la suite. La supraconductivité dans les cuprates est dite non-conventionnelle, entre autres car elle présente un gap de symétrie  $d_{x^2-y^2}$ , contrairement aux supraconducteurs conventionnels qui présentent une symétrie de type  $s$  [47, 48]. Si cette symétrie fait consensus aujourd'hui, il n'en est pas de même pour le mécanisme responsable de l'appariement des paires de Cooper. Un des scénarios possibles est un appariement au travers d'interactions magnétiques, on pourra se référer à la revue [49] pour plus de détails. Ce dernier point est important pour la suite de l'étude puisqu'on s'attachera particulièrement à l'étude de l'ordre magnétique dans les cuprates.

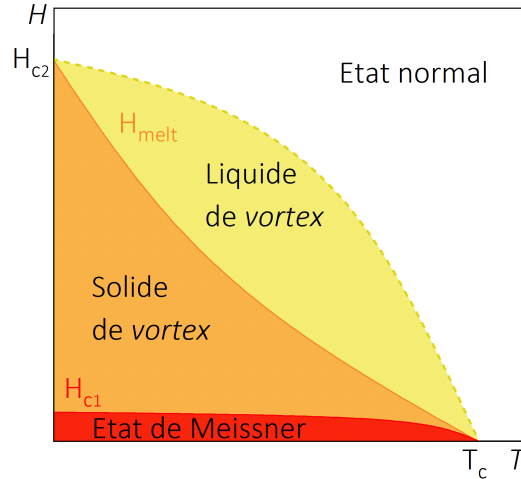


FIGURE 1.13 – **Diagramme  $H(T)$  de la phase supraconductrice des cuprates.**

En-dessous de l'état normal, les cuprates passent d'abord par un état mixte constitué de zones dans l'état normal (les *vortex*) et d'autres dans l'état supraconducteur avant de rentrer dans la phase supraconductrice pure dite état de Meissner.  $H_{c2}$  délimite la zone mixte et présente des valeurs de plusieurs dizaines de T dans les cuprates. Le champ d'irréversibilité  $H_{irr}$  délimite l'entrée dans la phase solide de *vortex*. Le champ  $H_{c1}$  délimite l'état de Meissner, ses valeurs sont très faibles dans les cuprates : quelques mT seulement.

### 1.3.2.1 Etat mixte dans les cuprates

Les cuprates sont des supraconducteurs de type II : ils présentent un état mixte entre l'état normal et l'état supraconducteur. Dans cette phase, des *vortex* (lignes de champ) pénètrent dans le supraconducteur au-dessus d'un champ caractéristique  $H_{c1}$ . Le cœur de ces *vortex* est dans l'état normal et ils sont chargés d'un quantum de flux magnétique. Lorsqu'on augmente le champ, on augmente la densité de *vortex* dans le matériau, jusqu'à ce qu'ils se recouvrent et on retrouve alors l'état normal. Dans les cuprates, la phase de l'état mixte se décompose en fait en deux phases principales. En effet, lorsqu'on augmente le champ magnétique, les *vortex* sont d'abord figés dans un réseau, on parle de solide de *vortex*. En augmentant le champ magnétique, on finit par faire "fondre" ce réseau et on a un liquide de *vortex* [50]. Une représentation schématique du diagramme de phase  $H = f(T)$  est proposée sur la figure 1.13.

La transition entre l'état normal et l'état mixte devrait être une transition de phase du deuxième ordre au sens de la théorie de Landau, définie par un champ critique  $H_{c2}$ . Cependant, la présence de fluctuations thermiques transforme cette transition en un *cross-over* entre le liquide de *vortex* et l'état normal [51]. On a alors toute une zone du diagramme de phase autour de la ligne  $H_{c2}$  définie en l'absence de fluctuations thermiques. Ce champ critique  $H_{c2}$  n'existe plus qu'à température nulle.

Cependant, une nouvelle transition de phase fait son apparition dans le diagramme de



phase de l'état mixte : il s'agit de la fusion du réseau de *vortex*. En effet, celle-ci brise une symétrie de translation. Elle est repérée par la ligne  $H_{\text{melt}}$  sur la figure 1.13. Les sondes thermodynamiques sont sensibles à cette transition (chaleur spécifique, vitesse du son, ...). Du fait de la présence de défauts dans les cristaux de cuprates, les *vortex* sont piégés sur ces défauts. Comme l'ancrage des *vortex* sur le réseau cristallin est irréversible, on note le champ où il se produit  $H_{\text{irr}}$  bien qu'il ne s'agisse pas d'une transition de phase. Certaines sondes expérimentales sont sensibles à cet ancrage, c'est le cas notamment de la résistivité qui s'annule lorsqu'il n'y a plus de dissipation donc quand les *vortex* sont ancrés. Comme la fusion et le désancrage du réseau de *vortex* se produisent à peu près en même temps dans les cuprates, on fait souvent l'amalgame entre  $H_{\text{melt}}$  et  $H_{\text{irr}}$  bien que ces deux grandeurs n'aient pas du tout le même sens physique. On résume la sensibilité des différentes sondes expérimentales à la fusion et au désancrage du réseau de *vortex* dans le tableau 1.2.

Sondes expérimentales	$H_{c_2}$ (à $T = 0$ )	$H_{\text{melt}}$ (solidification du réseau de <i>vortex</i> )	$H_{\text{irr}}$ (ancrage du réseau de <i>vortex</i> )
résistivité	-	-	$\rho = 0$
vitesse ultrasons	saut	-	remontée vitesse du son
fréquence du circuit résonant RMN	-	-	changement fréquence
chaleur spéci- fique	-	pic ou épaulement	-

TABLE 1.2 – **Sensibilité de diverses sondes expérimentales à la supraconductivité dans les cuprates.** La fréquence du circuit résonant RMN dépend de l'impédance de la bobine entourant l'échantillon. Cette dernière est modifiée quand la susceptibilité de l'échantillon change (ie. quand les vortex se figent).

### 1.3.2.2 De la définition de $H_{c_2}$ dans les cuprates

Avant d'aller plus loin, nous proposons de discuter brièvement la controverse concernant les limites de la phase liquide de *vortex*. Les études réalisées avec des sondes thermodynamiques (conduction thermique [52], chaleur spécifique [53], susceptibilité magnétique [54] dans YBCO par exemple) mais aussi par résistivité [55] présentent les mêmes

valeurs de champs critiques  $H_{c2}$ . Cependant, des mesures récentes de résistivité avec des courants très faibles montrent la persistance de la supraconductivité à bien plus haut champ que mesuré jusqu'alors (dans YBCO [56, 57], dans LSCO [58, 59]). La figure 1.14 présente les lignes de fusion du réseau de *vortex* mesurés par résistivité. Les études avec des courants très faibles suggèrent l'existence d'une supraconductivité "fragile" à haut champ que des courants de quelques mA suffisent à détruire par dissipation dans le liquide de *vortex*. Une autre hypothèse avancée récemment par des théoriciens [60] est que cette supraconductivité "rémanente" est en fait due aux impuretés dans l'échantillon et ne concerne donc qu'une partie infime de l'échantillon. Cette question est centrale pour l'interprétation de certains résultats. En effet, on sait que la supraconductivité est en compétition avec d'autres phases dans les cuprates, comme l'ordre de charge ou l'ordre magnétique. Il est donc important de connaître le champ nécessaire pour supprimer la supraconductivité dans l'étude de ces autres phases. Dans la suite, on utilisera les valeurs de  $H_{c2}$  déterminées thermodynamiquement.

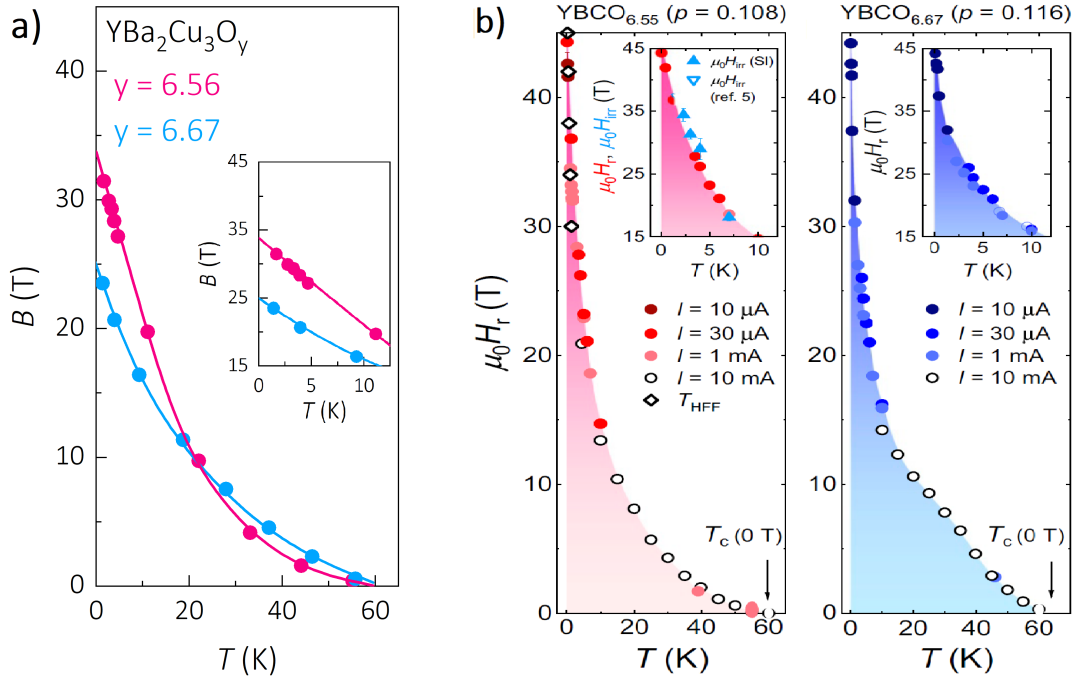


FIGURE 1.14 – **Etendue de la phase solide de *vortex* dans YBCO.** a) Mesures de résistivité dans YBCO adapté d'après [55]. Ces dernières sont en accord avec les mesures thermodynamiques citées précédemment. b) Mesures de résistivité d'après [56]. Les points à très basse température sont obtenus avec des faibles courants électriques.

### 1.3.3 Stripes et ordre de charge

On a mentionné que la supraconductivité s'affaiblissait autour du dopage  $p \simeq 0.12$ . Il semble que cela soit lié à la présence d'une modulation spatiale de la charge appelée *stripes* ("rayures"). Ces dernières ont pour la première fois été observées en 1995 par diffusion de neutrons dans Nd-LSCO [61]. Cette modulation de charges présente une périodicité de quatre fois la maille unitaire. Elle s'accompagne d'une modulation des spins de période deux fois plus grande. Il semble donc y avoir un lien entre ces deux modulations. Une représentation schématique de ces *stripes* est proposée sur la figure 1.15.

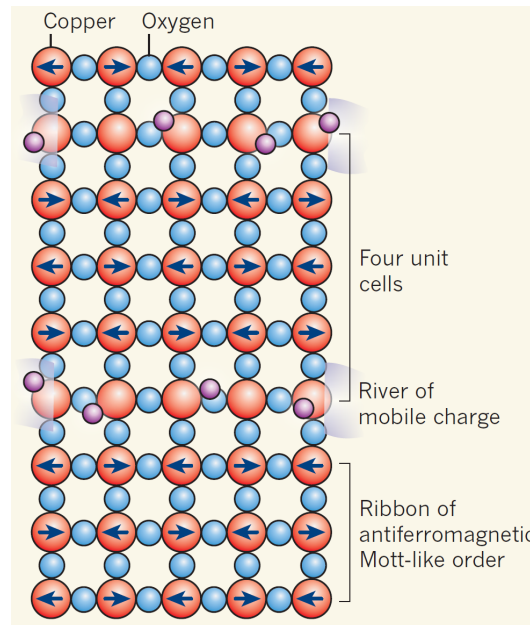


FIGURE 1.15 – Modulations des charges et des spins dans la vision "*stripes*" [61], figure reproduite d'après [62] La notion de "rivière de charges" est une représentation imagée utilisée par certains groupes pour décrire les *stripes*.

Après cette découverte, des *stripes* sont observées dans d'autres composés au lanthane comme LBCO [63]. Les premières mesures par diffusion de rayons X confirmant ces mesures sur LBCO arrivent au cours des années 2000 [64]. Cependant, ces composés (Nd-LSCO, LBCO) présentent une structure tétragonale à basse température qui semble favoriser l'ancrage des rivières de charges. En effet, dans la géométrie tétragonale, il y a une anisotropie dans le couplage hyperfin entre deux cuivres voisins (voir chapitre 3 pour une description détaillée). Les *stripes* s'ancrent donc sur cette anisotropie. Cependant, des mesures de STM dans Bi-2212 ont révélé la présence d'une modulation de charges à courte portée autour des cœurs de *vortex* sous champ [65] puis même en champ nul [66] laissant penser à une propriété plus universelle qu'initialement pensé. De plus, l'effet du champ montre qu'il existe une compétition entre la modulation de charge (et de spin) et

la supraconductivité, suggérant une cause électronique et non structurale à ces *stripes*. En effet, on observe un renforcement de l'ordre de charge dans LSCO [67] et de l'ordre de spin dans LBCO [68] et LSCO [69] quand la supraconductivité est affaiblie.

En 2007, des mesures d'oscillations quantiques dans YBCO [70] révèlent que la surface de Fermi se reconstruit autour du dopage  $p \sim 0.12$  pour faire apparaître de petites poches (Figure 1.16a). Des mesures d'effet Hall [71] montrent que ces poches sont des poches d'électrons ( $R_H < 0$ ) (Figure 1.16b). Ces mesures révèlent une brisure de symétrie de translation suggérant la présence éventuelle de *stripes*.

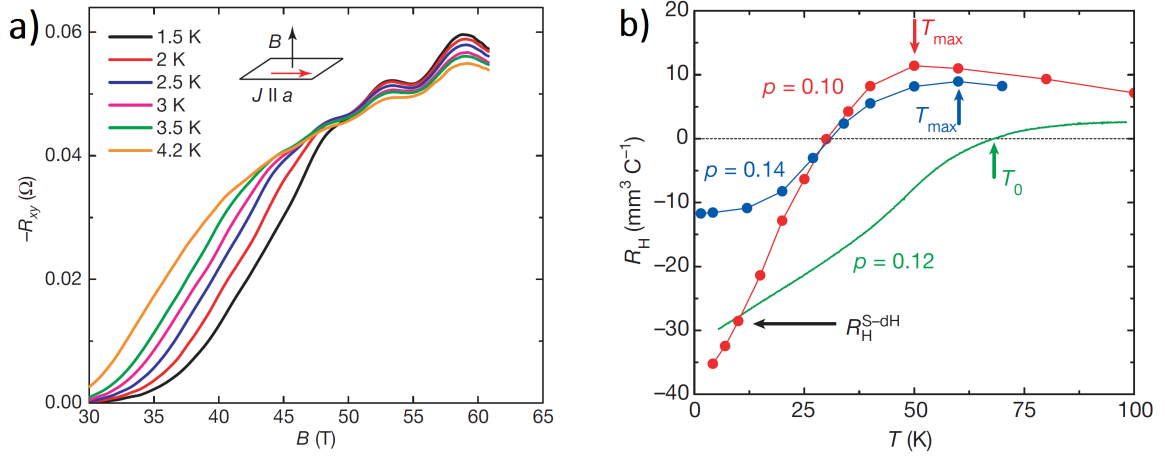


FIGURE 1.16 – **Reconstruction de la surface de Fermi autour de  $p \simeq 0.12$  dans YBCO.** a) Oscillations quantiques dans YBCO  $p \simeq 0.1$  mesurées d'après [70]. b) Coefficient de Hall dans trois échantillons de YBCO autour de  $p \simeq 0.12$  d'après [71]. On voit que la température à laquelle le coefficient de Hall devient négatif est maximale pour  $p = 0.12$ .

En 2011, des mesures de RMN [72] révèlent une modulation unidirectionnelle de la charge (sans modulation de spin) dans les plans  $\text{CuO}_2$  sous champ magnétique intense dans YBCO. Cette modulation présente en plus une corrélation entre les mailles selon l'axe  $c$ , lui conférant un caractère tri-dimensionnel [73]. On parle maintenant d'onde de densité de charge 3D. Des mesures par diffusion de rayons X et de RMN ont par la suite révélé l'existence d'un autre ordre de charge en champ nul dans l'état normal : la modulation est alors bidirectionnelle et la corrélation entre les mailles selon l'axe  $c$  est faible, on parle d'onde de densité de charge 2D [74–76]. On a donc dans YBCO, deux ondes de densité de charge (OdC, *Charge Density Wave*, *CDW* en anglais) dont les propriétés sont résumées dans le tableau 1.3 et dont le diagramme de phase est représenté sur la figure 1.17. Il a été montré plus récemment que l'ordre de charge 3D présentait des signatures thermodynamiques [77]. En revanche, il semble que ce soit l'ordre de charge 2D qui soit responsable de la reconstruction de la surface de Fermi car cette dernière a été observée dans Hg-1201 dans lequel il n'y a pas d'ordre de charge 3D [78]. Plus récemment, l'ordre

de charge 2D a également été observé par spectroscopie Raman [79].

OdC 2D	OdC 3D
présent en champ nul	induit sous champ
modulation bidirectionnelle de la charge	modulation unidirectionnelle de la charge
faible corrélation entre les mailles selon l'axe c $\xi_c \sim 7 \text{ \AA}$	corrélation entre les mailles selon l'axe c $\xi_c \geq 50 \text{ \AA}$
$\xi_a \sim \xi_b \simeq 75 \text{ \AA}$ pour YBCO $y = 6.67$	$\xi_b \geq 230 \text{ \AA}$ pour YBCO $y = 6.51$ $\xi_b \geq 180 \text{ \AA}$ pour YBCO $y = 6.67$
opposition de phase entre les mailles selon l'axe c	en phase entre les mailles selon l'axe c

TABLE 1.3 – **Propriétés des deux ordres de charge dans YBCO.** Les valeurs numériques de longueur de corrélation proviennent de [75] pour l'ordre de charge 2D (2 K, 0 T) et de [73, 80] pour l'ordre de charge 3D (10 K, 28 T). Dans ces deux dernières références, la résolution de la mesure permet seulement d'avoir une borne inférieure pour les valeurs de  $\xi$ .

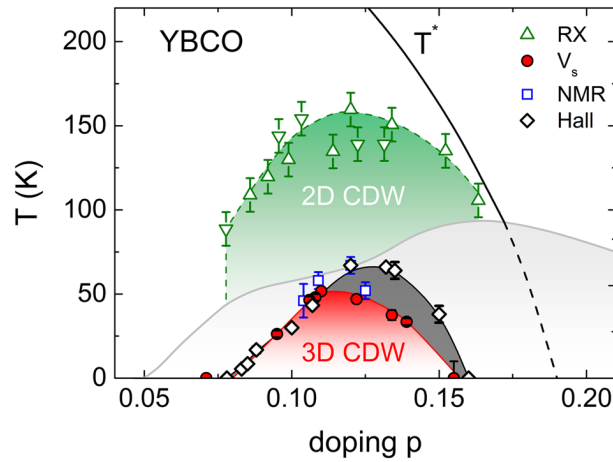


FIGURE 1.17 – **Diagramme de phase de YBCO mettant en évidence les ordres de charge dans YBCO d'après [81].** Les points déterminés par effet Hall correspondent à la température à laquelle le coefficient de Hall s'annule, ce dernier commence à diminuer à bien plus haute température. La proximité avec la température d'apparition de l'ordre de charge 3D est donc fortuite.

L'ordre de charge 2D apparaît donc comme une caractéristique universelle des cuprates. Cependant, son étendue n'est pas toujours bien connue dans les différents composés. Dans la suite, on précisera les limites en dopage de l'ordre de charge pour chaque cuprate étudié. La modulation de spin associée à l'ordre de charge ne semble pas systématique mais seulement présente dans les cuprates au lanthane. Néanmoins, de nombreux

cuprates présentent un ordre de spin en dehors de la région présentant de l'ordre de charge que l'on se propose de décrire à présent.

### 1.3.4 Ordre antiferromagnétique et verre de spin

Comme présenté dans la partie 1.1, à dopage nul, les cuprates sont des isolants de Mott présentant un ordre antiferromagnétique à longue portée en dessous d'une température  $T_N$ , appelée température de Néel. Dès que l'on dope, on retire des électrons des plans  $\text{CuO}_2$ , les liens magnétiques entre les moments des atomes de cuivre des plans sont donc rompus. L'antiferromagnétisme à longue portée de type Néel disparaît très rapidement dans le diagramme de phase : vers  $p \simeq 0.02$  dans LSCO [82] et  $p \simeq 0.04$  pour YBCO [83] par exemple. Cependant, un ordre magnétique persiste à basse température à plus haut dopage.

#### 1.3.4.1 Terminologie

Les premières observations d'un tel ordre sont faites dès la fin des années 90 dans LSCO [84]. Cependant, il faut attendre une dizaine d'années pour que cet ordre soit étudié plus en détail. A la fin des années 90, des mesures de diffusion de neutrons dans LSCO mettent en évidence des pics de diffraction à des vecteurs d'onde incommensurables [63, 85, 86]. L'apparition d'une sur-structure avec une périodicité différente de celle du réseau cristallographique est attribuée à un ordre antiferromagnétique. De plus, sa périodicité n'est pas  $2a$  (avec  $a$  le paramètre de maille) mais  $8a$ , c'est pourquoi on parle de modulation incommensurable. Des mesures similaires ont été réalisées sur YBCO par la suite [87, 88]. La température à laquelle les pics de Bragg apparaissent correspond à la température d'apparition de l'ordre magnétique à l'échelle d'énergie des neutrons (ie. la température à laquelle les fluctuations des spins ont la même énergie que la sonde expérimentale). Cependant, des techniques plus basse énergie telle que la résonance magnétique nucléaire (RMN ou *NMR* en anglais), la résonance quadripolaire nucléaire (*NQR*), la relaxation de spin des muons ( $\mu\text{SR}$ ) mesurent des températures plus basses pour le développement de l'ordre magnétique [89] (et les références dans cette revue pour LSCO). Ceci laisse penser que la transition n'est pas une transition de phase thermodynamique mais plutôt un *cross-over* ou un gel progressif des fluctuations. Cette observation mène à la requalification de l'ordre magnétique observé à basse température comme verre de spin antiferromagnétique (*spin glass*). De plus, cette terminologie est en accord avec des mesures d'aimantation et de susceptibilité magnétique dans LSCO  $0.02 \leq p \leq 0.05$  qui présentent des caractéristiques d'une transition vitreuse, notamment une irréversibilité de l'aimantation au cours du gel des spins [90, 91] (Figure 1.18).

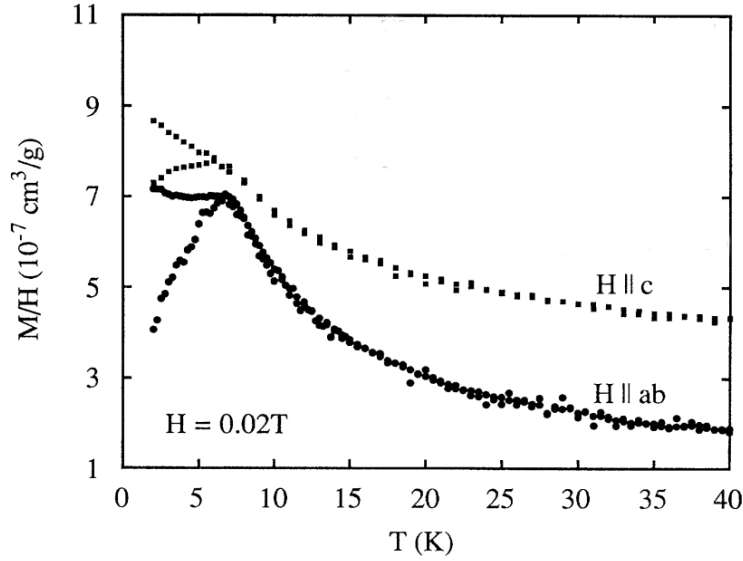


FIGURE 1.18 – **Irréversibilité de l'aimantation dans LSCO  $p = 0.04$  d'après [91].** A basse température, les données refroidies en champ non-nul dévient des données refroidies en champ nul. Les courbes sont décalées arbitrairement pour plus de lisibilité.

L'ordre magnétique observé pour  $0.02 \leq p \leq 0.05$  s'étend jusque dans la phase supraconductrice. On suppose qu'il est de même nature et on continue donc à parler de verre antiferromagnétique bien que les mesures d'aimantation ne soient plus réalisables à cause de l'effet Meissner.

Il est à noter que dans LSCO, la modulation de spins se fait selon la direction [110] pour  $p < 0.05$ . Elle change lors de l'entrée dans la phase supraconductrice ( $p \geq 0.05$ ) pour se faire selon les directions cristallographiques [100] et [010] [92] comme dans YBCO.

Dans la suite, on qualifiera le processus de ralentissement des fluctuations de spin de "gel de spin" et la phase gelée de "verre de spin" ou "verre antiferromagnétique".

#### 1.3.4.2 Spécificité des différentes familles de cuprates en champ nul

Les principales différences entre les familles de cuprates apparaissent dès lors que d'autres phases entrent en jeu (supraconductivité, ordre de charge). Dans YBCO, le verre de spin s'affaiblit jusqu'à disparaître autour de  $p \sim 0.08$  [93].

En revanche, dans LSCO (et a fortiori dans tous les composés au lanthane), on observe un affaiblissement du verre de spin jusque  $p \simeq 0.1$  puis un renforcement spectaculaire du verre de spin autour de  $p \simeq 0.12$  [89] (et références incluses) lorsque l'ordre de charge se développe. A plus haut dopage, le verre s'affaiblit à nouveau jusqu'à disparaître pour  $p \simeq 0.135$  [94].

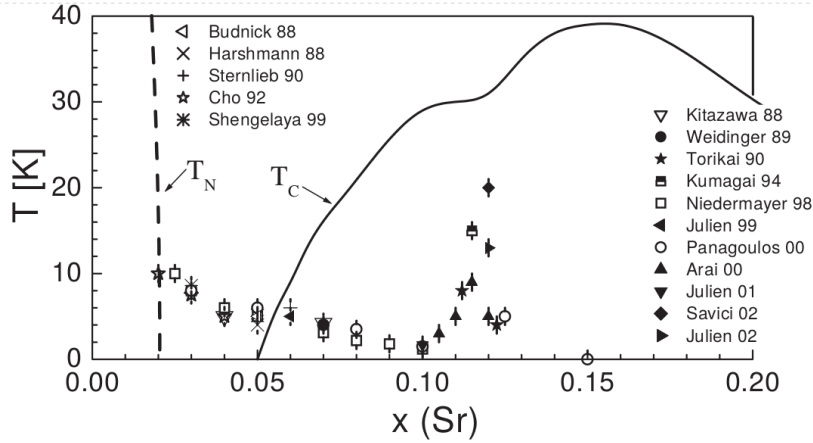


FIGURE 1.19 – **Diagramme de phase de LSCO d'après [89]**. Tous les points de mesure représentent la température de gel des spins déterminée par RMN,  $NQR$  ou  $\mu SR$ . Ils sont issus des références citées dans la revue.

Enfin, dans les composés au bismuth, il y a des traces de gel des spins à très basse température pour  $p \simeq 0.06$  [95]. On reviendra plus en détail sur l'ordre magnétique dans ce composé au chapitre 4.

#### 1.3.4.3 Effet du champ sur le verre de spin

Il est également important de s'intéresser à l'effet du champ sur le verre antiferromagnétique. Des mesures de diffusion de neutrons ont mis en évidence un renforcement du verre de spin dans LSCO  $p \simeq 0.12$  dès les années 2000 [96,97] et dans YBCO  $p \simeq 0.08$  [87]. Il a même été vu que l'on pouvait induire le verre de spin sous champ à des dopages où il n'y a pas d'ordre magnétique en champ nul ( $p \simeq 0.145$ ) [69,98] (Figure 1.20a). Enfin, plus récemment, des mesures de RMN et d'ultrasons, ont permis de mettre en évidence que le verre de spin pouvait en fait être induit jusqu'à  $p^*$  sous champ magnétique très intense [99] (Figure 1.20b). On reviendra plus en détail sur cette étude dans le chapitre 3.

On peut proposer une explication intuitive au renforcement du verre de spin avec le champ magnétique. En effet, le magnétisme est en compétition avec la supraconductivité. Le verre de spin se développe dans les zones de l'échantillon qui sont dans l'état normal. Lorsqu'on applique un champ magnétique sur un supraconducteur de type II, des *vortex*, dont le coeur est dans l'état normal, apparaissent. Plus on augmente le champ, plus le nombre de *vortex* augmente. Ainsi, il y a de plus en plus de régions de l'échantillon dans l'état normal où le magnétisme peut se développer.

Dans YBCO, une dépendance en champ du verre de spin a aussi été observée en neutrons [87] et en RMN [100]. Cependant, la compétition avec la supraconductivité et l'ordre de charge semble forte et on n'a jamais vu d'ordre magnétique pour  $p > 0.1$ .



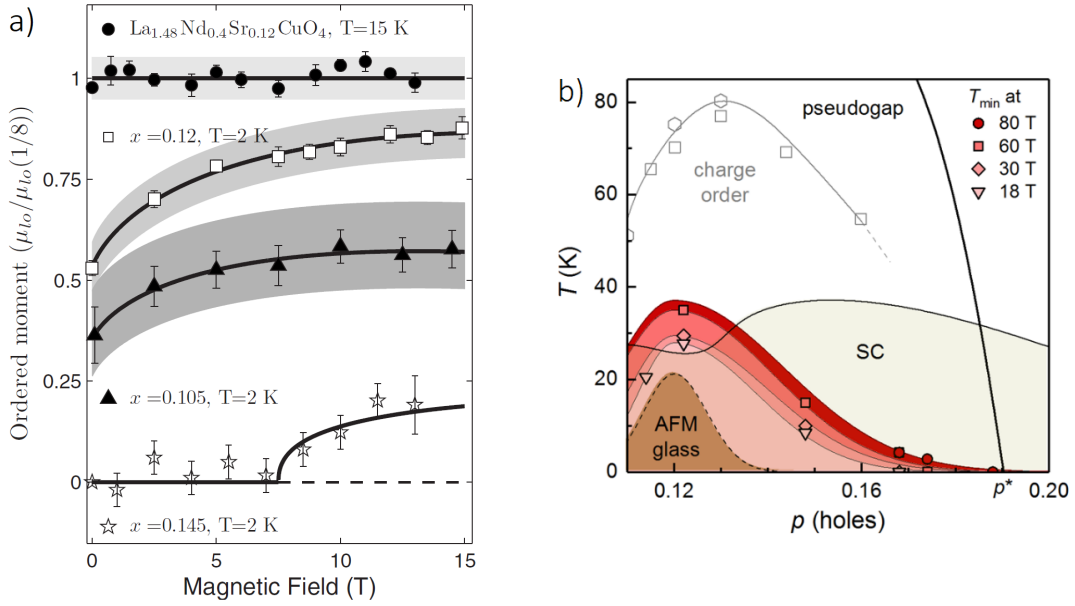


FIGURE 1.20 – Effet du champ sur le verre de spin dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . a) Intensité des moments ordonnés d'après [69] à différents dopages en fonction du champ. b) Diagramme de phase en champ d'après les mesures de RMN et d'ultrasons de [99]. Les valeurs de  $T_c$  représentées sont celles en champ nul. Au champ maximal, la supraconductivité est complètement détruite.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'universalité du verre de spin observé jusqu'à  $p^*$  dans LSCO. On se propose donc d'effectuer des mesures dans plusieurs systèmes : Eu-LSCO, YBCO, Bi-2201 en champ magnétique intense.



# Chapitre 2 | Technique expérimentale : Résonance Magnétique Nucléaire

## 2.1 Introduction à la RMN dans les solides

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique de mesure d'une grande utilité en physique des solides. En effet, elle permet d'étudier localement le comportement des électrons en utilisant les noyaux comme sonde. On trouve des descriptions très complètes des principes des mesures RMN dans [101] et [102] par exemple.

### 2.1.1 Principe de la RMN

Tout comme les électrons, les protons et les neutrons portent un spin. Ainsi les noyaux possèdent un spin global qui est la somme des spins des protons et des neutrons le composant. Il peut être nul si les spins des protons et des neutrons s'annihilent. Le spin est noté  $\vec{I}$  et son amplitude vaut  $I$  (demi-entier ou entier). Le nombre quantique de spin  $m$  peut alors prendre les valeurs demi-entières (resp. entières) dans l'intervalle  $[-I; +I]$  si  $I$  est demi-entier (resp. entier). On définit le moment cinétique de spin comme  $\vec{J} = \hbar \vec{I}$ . On peut relier le moment magnétique de spin ( $\vec{\mu}$ ) au moment cinétique de spin par le biais du rapport gyromagnétique  $\gamma$  correspondant aux isotopes étudiés (voir tableau 2.1 pour des valeurs caractéristiques) :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

L'application d'un champ magnétique dans la direction  $z$  provoque une levée de dégénérescence des états d'énergie du spin. En effet, il apparaît plusieurs niveaux d'énergie accessibles aux spins, on parle d'effet Zeeman. Le hamiltonien résultant de l'interaction des spins avec le champ magnétique  $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$  est :

$$H_{\text{Zeeman}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\hbar \gamma \vec{B} \cdot \vec{I} = -\hbar \gamma B_0 I_z \quad (2.2)$$

Isotope	Spin $I$	$\frac{\gamma}{2\pi}$ (MHz/T)
$^{63}\text{Cu}$	$\frac{3}{2}$	11.285
$^{65}\text{Cu}$	$\frac{3}{2}$	12.090
$^{139}\text{La}$	$\frac{7}{2}$	6.0146
$^{89}\text{Y}$	$\frac{1}{2}$	2.08637

TABLE 2.1 – Spins et rapports gyromagnétiques des noyaux communément étudié en RMN du solide dans les cuprates. On a donné directement  $\frac{\gamma}{2\pi}$  en MHz/T qui permet de déduire facilement la fréquence de travail à partir du champ magnétique appliqué.

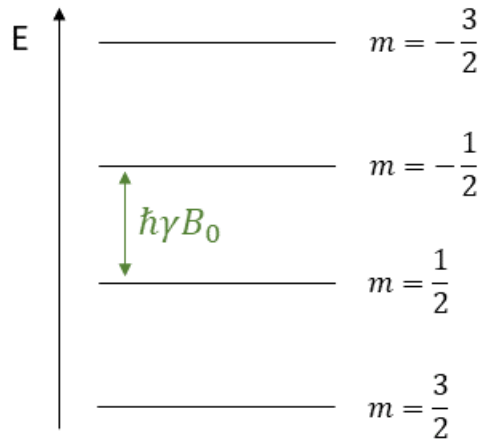


FIGURE 2.1 – Niveaux d'énergie séparés par effet Zeeman dans le cas d'un noyau avec un spin  $\frac{3}{2}$ . On remarque que les niveaux d'énergie les plus élevés sont associés aux valeurs de  $m$  les plus faibles. L'écart entre les niveaux d'énergie est constant et égal à  $\hbar\gamma B_0$  comme indiqué sur la figure.

Ainsi, les niveaux d'énergie associés à chaque nombre quantique de spin (représentés dans le cas d'un spin  $\frac{3}{2}$  sur la figure 2.1) sont :

$$E_m = -\hbar\gamma B_0 m \quad (2.3)$$

Les spins peuvent passer d'un niveau à l'autre sous l'effet d'une excitation magnétique. Dans ce cas-là, l'échantillon absorbe de l'énergie puis la ré-émet à une fréquence donnée, on parle alors de résonance. Les règles de sélection imposent que seules les transitions entre niveaux adjacents sont autorisées. Il y a donc une unique fréquence de résonance :

$$\nu_0 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_m - E_{m-1}}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.4)$$

Par exemple, pour l'isotope de lanthane étudié dans la suite ( $^{139}\text{La}$ )  $^{139}\gamma \simeq 37.8 \cdot 10^6 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . On trouve souvent des tables avec les valeurs de  $\frac{\gamma}{2\pi}$  exprimées en MHz/T qui permettent de déduire facilement la fréquence de travail du champ appliqué. Donc en appliquant un champ de 15 T, la fréquence de transition entre niveaux est  $\nu_0(^{139}\text{La}, 15 \text{ T}) \simeq 90.2 \text{ MHz}$ .

Passons maintenant à une vision macroscopique du magnétisme nucléaire en introduisant la notion d'aimantation. Tout d'abord, à l'échelle macroscopique, la population d'un niveau d'énergie  $N_m$  est définie par la statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$N_m = N \frac{e^{-\frac{E_m}{k_B T}}}{\sum_m e^{-\frac{E_m}{k_B T}}} \quad (2.5)$$

avec  $N$  le nombre total de spins dans le système et  $E_m$  l'énergie du niveau étudié. L'aimantation est définie par :

$$M = \sum_m N_m \mu_m = \sum_m N \frac{e^{-\frac{E_m}{k_B T}}}{\sum_m e^{-\frac{E_m}{k_B T}}} \hbar \gamma m \quad (2.6)$$

En effectuant l'approximation  $-E_m = \hbar \gamma B m \sim 10^{-25} \text{ J} \ll k_B T \sim 10^{-23} \text{ J}$  jusqu'à basse température (quelques Kelvin), on peut faire un développement limité de l'exponentielle :

$$e^{-\left(\frac{E_m}{k_B T}\right)} \sim 1 - \frac{E_m}{k_B T} \sim 1 + \frac{\hbar \gamma B_0 m}{k_B T}$$

L'expression de l'aimantation se simplifie de la manière suivante :

$$\begin{aligned} M &= \sum_m N \frac{1 + \frac{\hbar \gamma B_0 m}{k_B T}}{\sum_{m=-I}^{m=+I} 1 + \frac{\hbar \gamma B_0 m}{k_B T}} \hbar \gamma m \quad \text{or} \quad \sum_{m=-I}^{m=+I} m = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{m=-I}^{m=+I} 1 = 2I + 1 \\ &= \frac{N \hbar \gamma}{2I + 1} \sum_{m=-I}^{m=+I} \left(1 + \frac{\hbar \gamma B_0 m}{k_B T}\right) m \\ &= \frac{N \hbar^2 \gamma^2 B_0}{(2I + 1) k_B T} \sum_{m=-I}^{m=+I} m^2 \quad \text{or} \quad \sum_{m=-I}^{m=+I} m^2 = \frac{(2I + 1)(I + 1)I}{3} \end{aligned}$$

Ainsi, on obtient finalement :

$$M = \frac{N \hbar^2 \gamma^2 B}{3 k_B T} I(I + 1) \quad (2.7)$$

Il y a plusieurs conclusions à tirer de cette expression. En effet, on remarque que plusieurs paramètres ont une influence sur l'amplitude de l'aimantation nucléaire et donc sur l'intensité du signal RMN.

- influence de  $N$  : plus il y a de noyaux dans l'échantillon plus il y a de signal
- influence de  $\gamma$  : les noyaux possédant un grand  $\gamma$  donnent plus de signal
- influence de  $B$  : appliquer un plus haut champ permet d'avoir plus de signal
- influence de  $I$  : les noyaux portant un spin élevé donnent plus de signal
- influence de  $T$  : on a plus de signal à basse température

### 2.1.2 Mouvement de précession d'un spin dans un champ magnétique externe

A présent, nous nous contenterons d'une approche semi-classique de la RMN qui se révélera suffisante pour la compréhension des techniques de mesure présentées dans la suite. Ainsi, nous considérerons uniquement des grandeurs vectorielles.

Lorsqu'un champ magnétique  $\vec{B}$  est appliqué, un couple magnétique s'applique sur le moment magnétique :  $\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}$ . On peut alors appliquer le théorème du moment cinétique pour étudier les variations temporelles du moment :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{J}}{dt} &= \vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} \\ \Rightarrow \frac{d\vec{\mu}}{dt} &= \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Si on considère un champ magnétique statique selon l'axe  $z$  ( $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$ ), on a :

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \gamma \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \gamma B_0 \begin{pmatrix} \mu_y \\ -\mu_x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Si à l'instant initial, le moment magnétique fait un angle  $\alpha$  par rapport à l'axe  $z$  et un angle  $\phi$  avec l'axe  $y$ , il s'exprime de la manière suivante :

$$\vec{\mu}(0) = \mu_0 \begin{pmatrix} \sin(\alpha) \sin(\phi) \\ \sin(\alpha) \cos(\phi) \\ \cos(\alpha) \end{pmatrix}$$

Alors l'évolution temporelle vérifiant l'équation 2.9 est :

$$\vec{\mu}(t) = \mu_0 \begin{pmatrix} \sin(\alpha) \sin(\omega_0 t + \phi) \\ \sin(\alpha) \cos(\omega_0 t + \phi) \\ \cos(\alpha) \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

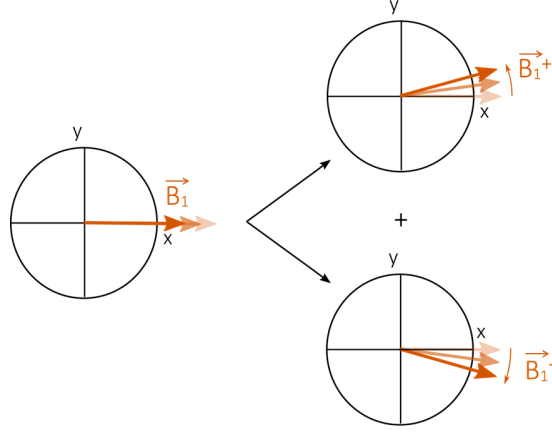


FIGURE 2.2 – Représentation de la décomposition du champ oscillant  $\vec{B}_1$  en deux composantes tournant dans des sens opposés :  $\vec{B}_{1+}$  et  $\vec{B}_{1-}$ .

avec  $\omega_0 = \gamma B_0$ . Ainsi, le moment magnétique tourne autour de l'axe z à la vitesse angulaire  $-\omega_0$ , on parle de précession de Larmor, à la fréquence de résonance calculée précédemment. On voit que dans ces conditions l'énergie du système est  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_0 B_0 \cos(\alpha)$ . Cette dernière est minimale quand  $\alpha = 0$ . Le système est donc à l'équilibre quand le moment magnétique est aligné avec le champ externe.

### 2.1.3 Impulsion radio-fréquence et référentiel tournant

Le principe de la RMN par impulsions est d'écarter l'aimantation nucléaire de sa position d'équilibre puis d'observer la précession décrite dans la section précédente et son retour à l'équilibre. Pour écarter le moment magnétique d'un angle  $\alpha$  par rapport à l'équilibre, on applique une impulsion de champ magnétique oscillant  $\vec{B}_1 = 2B_1 \cos(\omega_r t) \vec{e}_x$  perpendiculaire au champ permanent  $\vec{B}_0$ . L'amplitude de ce champ  $B_1$  est de quelques mT. Pour se représenter l'effet de ce champ magnétique oscillant, on peut le décomposer en deux composantes tournant dans deux sens opposés, l'une à la vitesse  $\omega_r$  et l'autre à la vitesse  $-\omega_r$  (Figure 2.2) :

$$\vec{B}_1 = B_1(\cos(\omega_r t) \vec{e}_x + \sin(\omega_r t) \vec{e}_y) + B_1(\cos(-\omega_r t) \vec{e}_x + \sin(-\omega_r t) \vec{e}_y) \quad (2.11)$$

Seule la composante tournant dans le même sens que le moment magnétique va interagir avec ce dernier si  $\omega_r \sim \omega_0$ , on la note  $\vec{B}_{1+}$ . L'autre composante ne sera plus considérée dans la suite. Il convient alors de se placer dans un référentiel tournant autour de l'axe z à la vitesse  $\vec{\Omega} = -\omega_r \vec{e}_z$  (Figure 2.3). Dans ce référentiel, la nouvelle base fixe est  $\vec{e}_{x'}$ ,  $\vec{e}_{y'}$

et  $\vec{e}_{x'}$ . Les coordonnées s'expriment de la manière suivante dans cette nouvelle base :

$$\begin{aligned}\vec{e}_{x'} &= \cos(\omega_r t) \vec{e}_x + \sin(\omega_r t) \vec{e}_y \\ \vec{e}_{y'} &= -\sin(\omega_r t) \vec{e}_x + \cos(\omega_r t) \vec{e}_y \\ \vec{e}_{z'} &= \vec{e}_z\end{aligned}$$

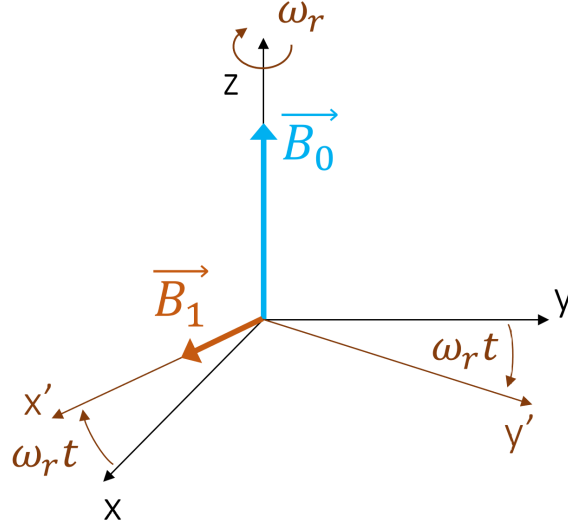


FIGURE 2.3 – Référentiel tournant  $(x', y', z)$  autour du repère  $(x, y, z)$  à la vitesse  $-\omega_r$  autour de l'axe  $z$ .

Dans ce référentiel tournant, le champ magnétique oscillant apparaît statique et s'exprime :  $\vec{B}_1 = B_1 \vec{e}_{x'}$ . On peut simplement exprimer le théorème du moment cinétique dans le référentiel statique par l'intermédiaire du référentiel tournant :

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{\mu}}{dt}|_{R'} &= \frac{d\vec{\mu}}{dt}|_R + \vec{\Omega} \wedge \vec{\mu} \\ &= \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0 + \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B}_1 + \vec{\Omega} \wedge \vec{\mu} \\ &= \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B}_{eff}\end{aligned}\tag{2.12}$$

$$\text{avec } \vec{B}_{eff} = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 - \frac{\omega_r}{\gamma} \end{pmatrix}.$$

La perturbation est maximale quand la composante de  $\vec{B}_{eff}$  selon l'axe  $z$  est nulle. Donc on ajuste la fréquence de l'impulsion de champ magnétique oscillant  $\vec{B}_1$  pour annuler le terme  $B_0 - \frac{\omega_r}{\gamma}$ , soit  $\omega_r = \gamma B_0$  ce qui correspond à la fréquence de résonance des noyaux étudiés. On parle souvent d'impulsion radio-fréquence (RF) du fait de la gamme de fréquence de travail : de l'ordre de quelques dizaines de MHz qui correspond aux ondes



radio. Pendant l'impulsion radio-fréquence, l'évolution du moment magnétique qui vérifie la condition initiale  $\vec{\mu}(t=0) = \mu_0 \vec{e}_z$  est donc la suivante :

$$\vec{\mu} = \mu_0 \begin{pmatrix} 0 \\ -\sin(\omega_1 t) \\ \cos(\omega_1 t) \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

avec  $\omega_1 = \gamma B_1$ .

Si on considère une durée d'impulsion  $t_p$ , il y a plusieurs situations remarquables :

- si  $\omega_1 t_p = \frac{\pi}{2}$  alors  $\vec{\mu}(t_p) = -\mu_0 \vec{e}_y$ . Après l'impulsion, les spins sont dans le plan  $x'y'$ , on dit qu'on a appliqué une "impulsion  $\frac{\pi}{2}$ ".
- si  $\omega_1 t_p = \pi$  alors  $\vec{\mu}(t_p) = -\mu_0 \vec{e}_z$ . Les spins ont donc été inversés par rapport au champ extérieur, on dit qu'on a appliqué une "impulsion  $\pi$ " responsable d'une inversion.

On utilisera ces notions lorsque nous discuterons les séquences d'impulsions permettant la mesure RMN dans 2.3.2. Jusqu'ici, nous avons considéré un système dans lequel les spins nucléaires n'interagissaient qu'avec le champ magnétique extérieur. Ce n'est pas le cas dans la réalité, les spins interagissent avec leur environnement provoquant des déviations au comportement présenté jusque là. La mesure de ces déviations nous renseigne sur les phénomènes en jeu dans le composé étudié.

## 2.2 Interactions avec l'environnement

### 2.2.1 Aspect statique des interactions : modification du spectre RMN

Pour l'instant, nous n'avons considéré qu'une interaction entre le spin nucléaire et le champ magnétique extérieur, mais ce n'est pas la seule interaction intervenant dans les solides. Tout d'abord, le spin nucléaire peut interagir avec son environnement électronique, à commencer par le gradient de champ électrique local créé par les charges électroniques au travers d'une interaction quadrupolaire. Le spin nucléaire peut également interagir avec les électrons (et notamment les spins électroniques) au travers d'une interaction magnétique dite hyperfine. Ensuite, le spin nucléaire interagit également magnétiquement avec son environnement nucléaire : directement avec les spins des noyaux voisins et indirectement au travers des électrons de liaisons avec les noyaux plus éloignés. Le hamiltonien est ainsi modifié :

$$H = H_{\text{Zeeman}} + \underbrace{H_{\text{électronique}}}_{H_{\text{quadrupolaire}} + H_{\text{hyperfine}}} + H_{\text{noyau-noyau}} \quad (2.14)$$

Ces interactions ont plusieurs conséquences sur le spectre RMN. En leur absence, ce dernier est simplement constitué d'une raie unique à la fréquence de résonance  $\nu_0$ . L'interaction magnétique hyperfine provoque une modification uniforme de l'espacement entre les niveaux d'énergie. Ainsi, la fréquence de résonance est décalée, on parle de déplacement de Knight noté  $K$  (*Knight shift*) dans les métaux. La mesure de  $K$  renseigne donc sur l'environnement électronique des noyaux étudiés (mesure du pseudogap des cuprates par exemple). L'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau et le gradient de champ électrique créé par les électrons est responsable d'une modification non-uniforme de l'espacement entre les niveaux d'énergie. Les désexcitations entre les différents niveaux adjacents donnent maintenant des fréquences différentes. On n'a donc plus une, mais  $2I$  raies dans le spectre. Les variations de fréquence des raies satellites renseignent sur l'environnement électronique des noyaux étudiés (mesure de l'ordre de charge dans les cuprates par exemple). Enfin, l'interaction avec l'environnement nucléaire provoque un élargissement des raies dans le spectre RMN. Cet effet est rarement mesurable dans les cuprates car les impuretés et les inhomogénéités provoquent un élargissement des raies bien plus important. L'ensemble de ces effets est résumé sur la figure 2.4 et dans le tableau 2.2.

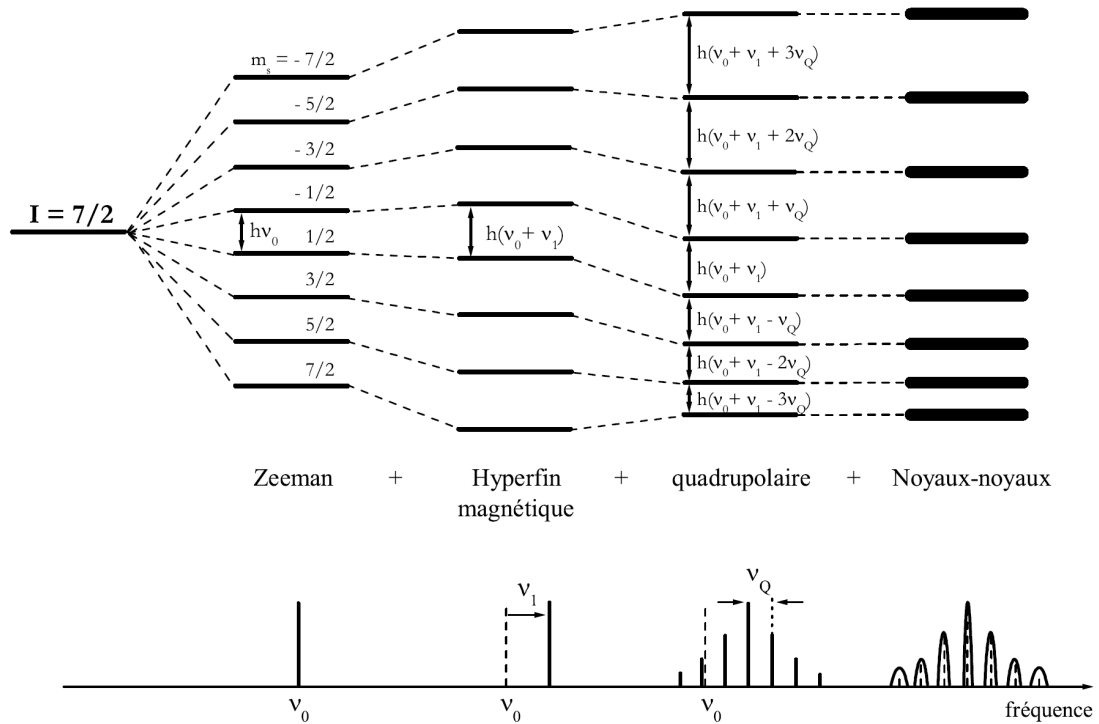


FIGURE 2.4 – Effets des différentes interactions, électroniques et nucléaires, sur les niveaux d'énergie d'un spin  $\frac{7}{2}$  et sur le spectre RMN correspondant d'après [103].  $\nu_0$  est la fréquence de résonance donnée par le champ extérieur  $B_0$  :  $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ .  $\nu_1$  est le déplacement hyperfin dû à l'interaction magnétique hyperfine.  $\nu_Q$  est la fréquence quadrupolaire.

Nature de l'interaction	Effet sur le spectre	Utilité dans les cuprates
hyperfine magnétique	déplacement de la raie centrale	<i>Knight shift</i> : détermination de $T^*$ du pseudogap [32–34]
quadrupolaire	éclatement du spectre : apparition de raies satellites	découverte de l'onde de densité de charge dans YBCO [72]
noyau-noyau	élargissement des raies	

TABLE 2.2 – Effet des différentes interactions sur le spectre RMN et mesures associées dans les cuprates.

Dans cette thèse, on a uniquement travaillé sur la raie centrale des noyaux de  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{139}\text{La}$  sur laquelle on a étudié la relaxation de l'aimantation.

### 2.2.2 Variations dynamiques de l'aimantation : phénomènes de relaxation

Revenons maintenant à une vision macroscopique avec la notion d'aimantation et ignorons dans un premier temps les interactions avec l'environnement. Comme l'aimantation  $\vec{M} = \sum_m N_m \vec{\mu}_m$ , sa variation suit les mêmes lois que le moment magnétique d'un unique spin. Ainsi, une fois la perturbation appliquée, il ne reste plus que le champ magnétique pour interagir avec l'aimantation :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 \quad (2.15)$$

On peut décomposer cette dernière équation en deux composantes : une selon  $z$  et une dans le plan  $xy$ . Il s'agit des équations de Bloch pour l'aimantation d'un système de spins isolés.

$$\begin{aligned} \frac{dM_{x,y}}{dt} &= \gamma (\vec{M} \wedge \vec{B}_0)_{x,y} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma (\vec{M} \wedge \vec{B}_0)_z = 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

On voit que le champ extérieur seul ne permet pas de ramener l'aimantation à sa position d'équilibre. Cependant, dans un matériau réel, l'environnement autour d'un noyau influence la dynamique de retour à l'équilibre des spins. Il convient donc d'intégrer ces interactions aux équations 2.16. Tout comme pour le cas statique, les spins nucléaires interagissent avec leur environnement électronique (qu'on appelle réseau) et nucléaire.

### 2.2.2.1 Interaction spin-spin

Lors de leur précession, les spins interagissent avec leur voisin. Ils finissent par perdre leur cohérence dans le plan xy au bout d'un temps  $T_2$ , appelé temps de relaxation spin-spin. Cependant, l'aimantation dans le plan xy s'annule, elle, en général au bout d'un temps  $T_2^*$ , dit  $T_2$  apparent, beaucoup plus court. En effet, des inhomogénéités de champ ressenties par chaque spin les font tourner à des vitesses différentes et donc l'aimantation dans le plan s'annule rapidement. Si l'inhomogénéité de champ est statique (par exemple si le champ extérieur  $B_0$  est inhomogène), les spins ne perdent pas leur cohérence et pourront être refocalisés (voir 2.3.2),  $T_2$  n'est donc pas affecté. En revanche si l'inhomogénéité est dynamique (par exemple si le champ local créé par les spins autour du noyau étudié varie dans le temps), la cohérence est perdue plus rapidement car un spin donné voit sa vitesse de précession changer au cours de la mesure. Ceci provoque un raccourcissement de  $T_2$ . La mesure de  $T_2$  renseigne donc sur l'environnement magnétique, et sa dynamique, des spins étudiés. Cependant, l'analyse de ces mesures est souvent rendue très complexe par le nombre de phénomènes à prendre en compte pour expliquer la perte de cohérence des spins. L'équation 2.16 se modifie alors :

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma(\vec{M} \wedge \vec{B}_0)_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2^*} \quad (2.17)$$

### 2.2.2.2 Interaction spin-réseau

Considérons maintenant l'interaction d'un spin avec son environnement électronique (charges et spins) que l'on appelle réseau. L'échange d'énergie entre le système de spins nucléaires et son environnement permet le retour de l'aimantation à sa valeur initiale en un temps caractéristique, appelé  $T_1$ , le temps de relaxation spin-réseau. Ce temps de relaxation  $T_1$  est minimal lorsque les fluctuations de l'environnement du spin se font à la même fréquence que la fréquence de travail. En effet, dans ces conditions, l'échange d'énergie est optimal et la relaxation très rapide. Dans les cuprates, la relaxation se fait principalement par l'intermédiaire des spins électroniques. Ainsi, on utilisera la mesure de ce temps  $T_1$  pour étudier le phénomène de gel de spin qui correspond à un ralentissement des fluctuations magnétiques à basse température dans ces composés.

On note  $M_0$  l'aimantation à l'équilibre et  $M_z$  la projection de l'aimantation à l'instant  $t$  sur l'axe z. Ainsi, la dynamique de la composante selon z de l'aimantation est la suivante :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.18)$$

Selon le processus responsable de la relaxation, cette dernière ne suivra pas la même loi. Dans le cas d'une relaxation magnétique (comme lors du gel des spins dans les cuprates par exemple), pour la raie d'un spin  $\frac{1}{2}$ , la courbe de relaxation peut être modélisée par :

$$M_z = M_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad (2.19)$$

Pour la raie centrale d'un spin  $\frac{7}{2}$  (noyau de lanthane par exemple), l'expression est un peu plus compliquée (elle est calculée dans l'annexe de la thèse [103]) :

$$M_z = M_0 \left( 1 - \frac{1}{84} e^{-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\beta} - \frac{3}{44} e^{-\left(6\frac{t}{T_1}\right)^\beta} - \frac{75}{364} e^{-\left(15\frac{t}{T_1}\right)^\beta} - \frac{1225}{1716} e^{-\left(28\frac{t}{T_1}\right)^\beta} \right) \quad (2.20)$$

Il est à noter que ces deux expressions sont calculées pour le retour à l'équilibre après une saturation ( $M(t=0) = 0$ ) (voir 2.3.2 pour les différentes excitations). Dans la suite, on réalisera également des inversions ( $M(t=0) = -M_0$ ). Dans ce deuxième cas, il y a un facteur 2 en plus devant les termes exponentiels dans les équations 2.19 et 2.20. Le coefficient d'étirement  $\beta$  reflète la distribution des valeurs de  $T_1$  due à l'inhomogénéité de la relaxation magnétique dans l'échantillon. Nous utiliserons cette formule pour ajuster les courbes de retour à l'équilibre des spins des noyaux de lanthane et en extraire des valeurs de  $T_1$ . On présente deux exemples de courbes plus ou moins étirées sur la figure 2.5.

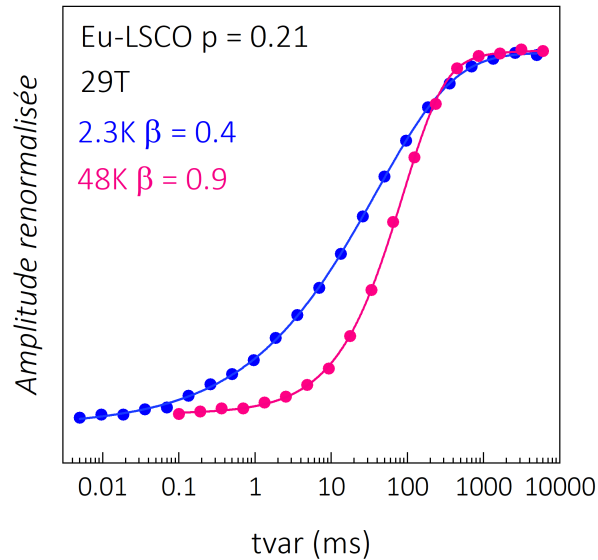


FIGURE 2.5 – **Courbes de retour à l'équilibre avec deux coefficients d'étirements différents.** Les lignes sont issues des ajustements avec la formule 2.20.

Afin de décrire la relaxation magnétique microscopiquement, on considère que les spins nucléaires interagissent avec un champ local fluctuant dû à l'environnement. Les

fluctuations de ce champ local sont dues aux fluctuations des spins électroniques et nous renseignent donc sur le magnétisme dans le composé étudié. Le champ fluctuant peut se décomposer en trois composantes selon les 3 directions de l'espace :  $\vec{h} = h_x \vec{e}_x + h_y \vec{e}_y + h_z \vec{e}_z$ . L'interaction entre ce champ fluctuant et l'aimantation donne (on fait abstraction du champ extérieur pour simplifier) :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \wedge \vec{h}) = \gamma \begin{pmatrix} M_y h_z - M_z h_y \\ M_z h_x - M_x h_z \\ M_x h_y - M_y h_x \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Ainsi, la composante du champ fluctuant selon l'axe z modifie la vitesse de précession mais n'affecte pas la relaxation spin-réseau qui est reliée aux variations de l'aimantation selon l'axe z. Donc seul le champ fluctuant dans le plan xy impacte la relaxation spin-réseau. Dans la suite, nous étudierons uniquement les modifications de l'aimantation parallèle au champ statique extérieur (ie. processus  $T_1$ ).

On a vu que le temps de relaxation spin-réseau était régi par l'interaction entre les fluctuations du champ local dans le plan et les noyaux étudiés. Dans cette description en terme de champ fluctuant, on peut donc définir  $T_1$  comme [104] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma}{2} \int_0^\infty e^{-i\omega_0 t} \langle h_x(t)h_x(0) + h_y(t)h_y(0) \rangle dt \quad (2.22)$$

à partir d'ici  $\gamma$  est la constante renormalisée  $\frac{\gamma}{2\pi}$  souvent exprimée en MHz/T. Cette expression est très générale. Dans la suite, on se propose d'étudier une théorie de la relaxation magnétique applicable aux cuprates.

### 2.2.3 Théorie de la relaxation de Bloembergen, Purcell et Pound

La théorie de Bloembergen, Purcell et Pound (abrégée BPP dans la suite) a été développée à la fin des années 40 pour décrire les phénomènes de relaxation des noyaux d'hydrogène dans les liquides [105]. Nous commencerons par présenter cette théorie initiale puis l'adapterons aux systèmes étudiés dans la thèse. La généralisation de la théorie BPP s'appuie notamment sur le chapitre 5 de [102].

#### 2.2.3.1 Théorie de 1948 ...

On considère que la fonction d'auto-corrélation du champ local suit une évolution exponentielle :

$$\langle h(t)h(0) \rangle = \langle h_\perp^2 \rangle e^{-\frac{t}{\tau_c}} \quad (2.23)$$

où l'inverse du temps de corrélation  $\frac{1}{\tau_c}$  peut être vu comme un taux de passage d'un état de champ à un autre. On note  $\langle h_\perp^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  la valeur moyenne de la norme du champ local fluctuant dans le plan xy, on l'abrègera "champ fluctuant" dans la suite. Ainsi on voit que plus on va aux temps longs ( $t \gg \tau_c$ ), plus il y a de chances que  $h(t)$  soit différent de l'état initial  $h(0)$  (voir Annexe C de [102] pour le calcul détaillé). On peut faire la transformée de Fourier de cette fonction d'auto-corrélation pour obtenir  $\frac{1}{T_1}$  (voir équation 2.22) :

$$\frac{1}{T_1} = \langle h_\perp^2 \rangle \gamma^2 \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} \quad (2.24)$$

On s'intéresse maintenant à la variation de  $\frac{1}{T_1}$  avec la température. Seul  $\tau_c$  dépend de la température. Ainsi, on voit que quand le temps de corrélation des fluctuations responsables de la relaxation se rapproche de la fréquence de travail RMN ( $\omega_0 \tau_c \rightarrow 1$ ),  $T_1$  se raccourcit. Il va même jusqu'à atteindre un minimum quand la fréquence des fluctuations est exactement égale à la fréquence de travail RMN. Ceci est cohérent avec le fait que quand les fluctuations se font à la même vitesse que la précession des spins nucléaires, l'échange d'énergie est optimal et donc la relaxation est très rapide. Ainsi, un ralentissement de fluctuations couplées aux spins nucléaires, provoque l'apparition d'un pic dans le  $\frac{1}{T_1}$  au moment où la fréquence de travail s'accorde avec la fréquence des fluctuations. La valeur de  $\frac{1}{T_1}$  maximale est donc :

$$\left( \frac{1}{T_1} \right)_{max} = \langle h_\perp^2 \rangle \gamma^2 \tau_c = \frac{\langle h_\perp^2 \rangle \gamma^2}{\omega_0} = \frac{\langle h_\perp^2 \rangle \gamma}{B_0} \quad (2.25)$$

On voit que  $\frac{1}{T_1}$  est proportionnel au carré du champ local créé par les spins environnants. La valeur de  $\frac{1}{T_1}$  au pic est également inversement proportionnelle au champ magnétique statique extérieur à travers la fréquence de travail qui dépend du champ. La moyenne de la norme du champ local fluctuant  $\langle h_\perp^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  est donc la grandeur adaptée pour étudier l'influence du champ magnétique sur le phénomène étudié.

Le temps de corrélation,  $\tau_c$ , dépend de la température : on postule une divergence exponentielle à  $T = 0$  pour un gel de spin [106]. L'annexe B présente une tentative de détermination expérimentale de l'expression de  $\tau_c$ . Cependant, on considèrera dans la suite l'expression suivante inspirée de [106] :

$$\tau_c(T) = \tau_\infty e^{\frac{E_0}{k_B T}} \quad (2.26)$$

qui décrit un ralentissement continu des fluctuations quand on diminue la température,

allant jusqu'à geler complètement à  $T = 0$ . On a introduit une énergie caractéristique  $E_0$  qui correspond, dans le cas d'un gel de spin, à la température au-dessus de laquelle l'agitation thermique l'emporte sur l'alignement des spins. En introduisant 2.26 dans 2.25, on obtient une estimation de la température à laquelle apparaît le pic :

$$T_{\text{pic}} = -\frac{E_0}{k_B \ln(\omega_0 \tau_\infty)} \quad (2.27)$$

On remarque ici que la position du pic est dépendante de la fréquence de travail  $\omega_0$ . Ainsi des mesures de neutrons verront un gel des fluctuations à plus haute température que la RMN du fait d'une fréquence de travail plus élevée (Figure 2.6).

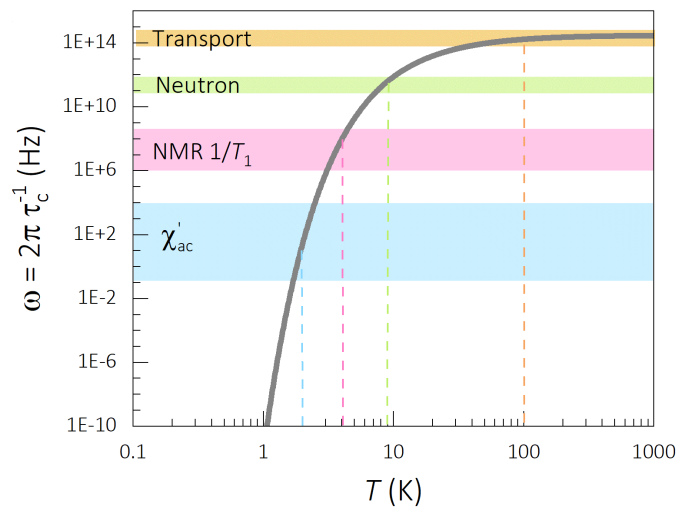


FIGURE 2.6 – **Représentation de la variation de la fréquence des fluctuations.** On a matérialisé par des bandes de couleurs les gammes de fréquence utilisées dans les différentes techniques (transport, neutrons, RMN, susceptibilité). On voit ainsi clairement la variation de la température à laquelle a lieu l'accord entre la fréquence de travail et la fréquence des fluctuations selon les techniques.

### 2.2.3.2 ... appliquée aux verres de spins dans les cuprates

Dans les cuprates au lanthane, un ordre magnétique apparaît à basse température. Cet ordre est en fait un verre de spin antiferromagnétique. Cet aspect vitreux donne une distribution des valeurs de  $\tau_c$  donc de  $T_1$ . Ainsi, l'évolution du taux de relaxation spin-réseau en fonction de la température présente un pic plus large que la lorentzienne 2.24. Pour une description détaillée de la méthode de calcul de la distribution de  $\frac{1}{T_1}$ , voir [107] et les références incluses. On résume ici les grandes lignes de cette méthode. On introduit tout d'abord une distribution gaussienne autour de  $E_0$  pour l'énergie d'activation des fluctuations de spin  $E_a$ . Cette distribution traduit l'inhomogénéité du gel dans l'échantillon.



La largeur de cette distribution gaussienne est  $\Delta E_0$ .

$$\frac{1}{T_{1 \text{ dist.}}} (T) = \frac{1}{N} \int_0^\infty \langle h_\perp^2 \rangle \gamma^2 \frac{2\tau_\infty e^{\frac{E_a}{T}}}{1 + (\omega\tau_\infty e^{\frac{E_a}{T}})^2} e^{-\frac{(E_0 - E_a)^2}{2\Delta E_0^2}} dE_a \quad (2.28)$$

avec la normalisation suivante :

$$N = \int_0^\infty e^{-\frac{(E_0 - E_a)^2}{2\Delta E_0^2}} dE_a$$

On introduit ensuite une distribution de  $\tau_\infty$  qui est la limite de  $\tau_c$  à haute température. Pour plus de simplicité, on utilise  $a = \ln(\tau_\infty)$  et on introduit la distribution gaussienne centrée sur  $a_0$  et de largeur  $\Delta a$ .

$$\frac{1}{T_{1 \text{ double dist.}}} (T) = \frac{1}{N} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \langle h_\perp^2 \rangle \gamma^2 \frac{2e^{a+\frac{E_a}{T}}}{1 + (\omega e^{a+\frac{E_a}{T}})^2} e^{-\frac{(a_0 - a)^2}{2\Delta a^2}} e^{-\frac{(E_0 - E_a)^2}{2\Delta E_0^2}} da dE_a \quad (2.29)$$

avec cette fois-ci :

$$N = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{(a_0 - a)^2}{2\Delta a^2}} e^{-\frac{(E_0 - E_a)^2}{2\Delta E_0^2}} da dE_a$$

Dans les cuprates au lanthane, on prendra comme valeur centrale pour la distribution de  $\tau_\infty = 0.02 \text{ ps}$  (ie.  $a_0 = -31.5$ ) [107, 108]. On peut donc réaliser des ajustements BPP des courbes de  $\frac{1}{T_1}$  en fonction de la température à  $B_0$  fixé.

### 2.2.3.3 Interprétation des ajustements BPP

Tout d'abord, l'énergie  $E_0$  introduite dans le modèle BPP est à comparer avec l'agitation thermique. En effet :

si  $E_0 \gg k_B T \Rightarrow \tau_c \gg \tau_\infty$  : les fluctuations de spins ralentissent fortement

si  $E_0 \ll k_B T \Rightarrow \tau_c \sim \tau_\infty$

Ainsi,  $E_0$  correspond à l'échelle d'énergie en-dessous de laquelle l'agitation thermique ne suffit plus à empêcher les spins de s'ordonner. On peut faire une analogie entre cette énergie  $E_0$  et la rigidité  $\rho_s$  d'un antiferromagnétique [109, 110] :

$$\rho_s \sim \frac{E_0}{2\pi k_B} \quad (2.30)$$

Comme  $\rho_s$  est proportionnelle à la constante de couplage  $J$ , elle renseigne sur la force des interactions entre les spins voisins. Ainsi,  $E_0$  indique la température nécessaire pour que l'agitation thermique brise l'ordre magnétique. Dans LSCO, il semble que l'ordre de charge favorise une rigidification des spins. En effet, les rivières de charges associées à

l'ordre de charge dans les cuprates au lanthane piègent les spins et donc favorisent leur gel. Comme on le voit sur la figure 2.7, la rigidité des spins ( $\sim E_0$ ) est fortement renforcée lorsque l'ordre de charge apparaît. Etant donné que ces rivières de charges, et le piégeage des spins associé, sont des caractéristiques des cuprates au lanthane, on s'attend à une corrélation similaire entre  $E_0$  et la température d'apparition de l'ordre de charge dans d'autres composés de la même famille comme Eu-LSCO par exemple.

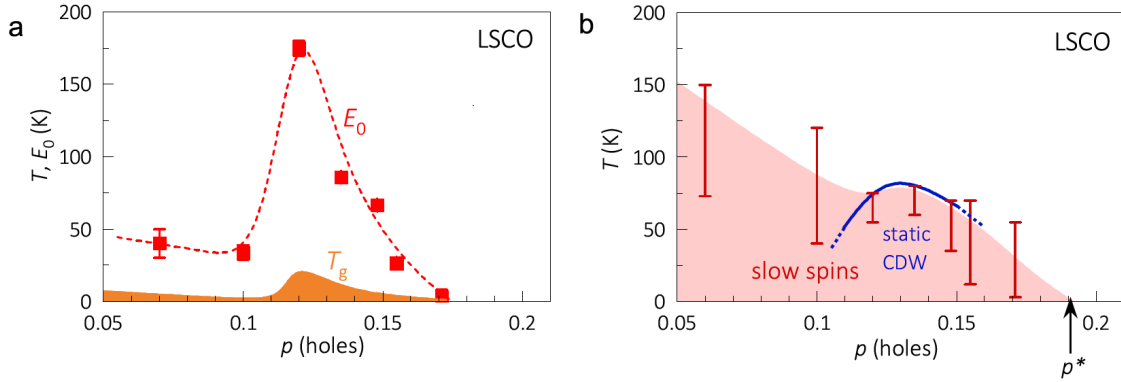


FIGURE 2.7 – **Ralentiement des fluctuations de spins dans LSCO d'après [110].**

**a)** Evolution de  $\frac{E_0}{k_B}$  et  $T_g$  avec le dopage d'après les ajustements BPP réalisés sur les courbes de  $\frac{1}{T_1}$  présentant un pic en champ intense dans LSCO. On voit nettement un pic apparaître autour de  $p \simeq 0.125$ . **b)** Corrélation entre le renforcement du ralentissement des fluctuations de spins et l'apparition de l'ordre de charge à  $p \simeq 0.125$ .

Avec ces mesures, on n'a pas accès à l'amplitude des moments ordonnés dans le plan  $\langle h_{\perp} \rangle$ . On détermine seulement la valeur moyenne de la norme du champ fluctuant  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ . C'est, tout de même, une information précieuse pour estimer la force du magnétisme. On s'attend à ce que  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  augmente quand on augmente le champ au moins jusqu'à  $H_{c2}$ . En effet, la supraconductivité étant en compétition avec le gel des spins, si on l'affaiblit en augmentant le champ magnétique, on renforce l'ordre de spin et donc  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  augmente. Cependant, dans LSCO, il a été observé que cette augmentation se poursuivait au-delà de  $H_{c2}$  (Figure 2.8). Il sera donc intéressant d'étudier le comportement de ce paramètre dans d'autres systèmes.

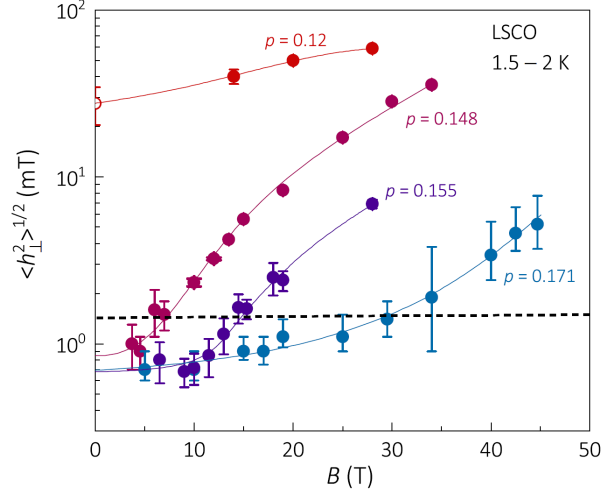


FIGURE 2.8 – **Renforcement de l'ordre de spin avec le champ magnétique d'après [110]**. On voit que  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$  ne fait qu'augmenter avec le champ dans ces échantillons. La ligne pointillée correspond à la valeur de  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$  correspondant au gel de spin dans l'échantillon  $p \simeq 0.148$  déterminée par neutrons. Celle-ci permet de définir un champ de ralentissement des fluctuations de spins  $B_{slow}$ .

## 2.3 Dispositif de mesure

### 2.3.1 Canne de mesure et circuit résonant

L'impulsion radio-fréquence (RF) permettant d'exciter l'échantillon est produite par une bobine enroulée autour de l'échantillon (Figure 2.9). Lorsqu'une impulsion électrique RF est envoyée dans cette bobine, elle produit un champ magnétique  $\vec{B}_1$  selon son axe. Si elle est placée perpendiculairement au champ externe et que la fréquence est accordée à la fréquence de résonance du noyau, alors cette impulsion permet de sortir les spins étudiés de leur position d'équilibre. Cette bobine est placée dans un circuit résonant (Figure 2.10) composé d'une capacité variable d'accord (*tuning*) et de deux capacités variables d'adaptation (*matching*). La capacité de *tuning* permet de modifier la fréquence de résonance du circuit et donc de l'accorder avec la fréquence de résonance  $\nu_0$  des spins étudiés. Les capacités de *matching* permettent d'adapter l'impédance en sortie de la bobine au reste du dispositif de mesure pour optimiser le transfert d'énergie entre le spectromètre et la sonde. En effet, les impédances d'entrée et de sortie du spectromètre RMN sont de  $50 \Omega$ . Il faut donc ajuster les capacités variables de *matching* pour que l'impédance du circuit résonant soit également de  $50 \Omega$ .

Commençons par déterminer la résonance du circuit : elle est atteinte quand la sur-tension sur la bobine est maximale, soit quand  $\left| \frac{U_L}{U} \right|$  est maximal. Si on raisonne en terme

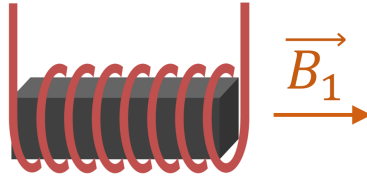


FIGURE 2.9 – Représentation de la bobine entourant l'échantillon étudié.

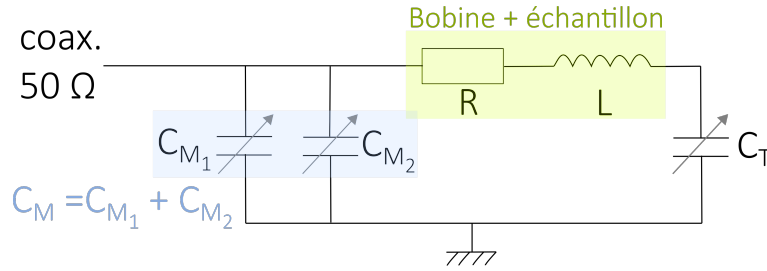


FIGURE 2.10 – **Circuit résonant dans lequel est insérée la bobine de mesure.** La bobine contenant l'échantillon est assimilée à une inductance et une résistance en série. Il y a 3 capacités variables dans le circuit : deux capacités d'adaptation (dites de *matching*)  $C_{M_1}$  et  $C_{M_2}$  et une capacité d'accord (dite de *tuning*)  $C_T$ . Les deux capacités de *matching* en parallèle peuvent être simplifier en une seule capacité  $C_M = C_{M_1} + C_{M_2}$ . L'impédance de ce circuit résonant doit être adaptée à  $50\ \Omega$  pour maximiser la puissance transmise à l'échantillon.

d'impédance, la condition de résonance est donc :

$$\left| \frac{U_L}{U} \right| = \left| \frac{jL\omega}{R + jL\omega + \frac{1}{jC_T\omega}} \right| = \left( \frac{L^2\omega^2}{R^2 + \left( L\omega - \frac{1}{C_T\omega} \right)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{maximal} \quad (2.31)$$

Cette condition donne finalement

$$\omega_0 \simeq \frac{1}{\sqrt{LC_T}} \quad (2.32)$$

Pour estimer les paramètres permettant l'adaptation en impédance du circuit au spectromètre, il faut calculer l'impédance du circuit résonant dans son ensemble. L'impédance de la branche parcourue par le courant  $i_T$  correspond à l'impédance d'un circuit RLC et celle de la branche parcourue par  $i_M$  est simplement l'impédance d'une capacité :

$$\begin{cases} Z_{RLC} = R + j \left( L\omega - \frac{1}{C_T\omega} \right) \\ Z_M = \frac{1}{jC_M\omega} \end{cases}$$

Comme ces deux branches sont en parallèle, l'impédance du circuit résonant est :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{Z} &= \frac{1}{Z_{RLC}} + \frac{1}{Z_M} = jC_M\omega + \frac{1}{R + j\left(L\omega - \frac{1}{C_T\omega}\right)} \\
 \Rightarrow Z &= \frac{1}{jC_M\omega + \frac{1}{R + j\left(L\omega - \frac{1}{C_T\omega}\right)}} \\
 (\dots) \\
 \Rightarrow Z &= \frac{R + j(C_M L^2 \omega^3 + (L - R^2 C_M)\omega - \frac{1}{C_T\omega}(1 + \frac{C_M}{C_T}))}{(1 + \frac{C_M}{C_T} - C_M L \omega^2)^2 + R^2 C_M^2 \omega^2}
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

Les conditions expérimentales imposent  $C_M \gg C_T$  ie.  $\frac{C_M}{C_T} \gg 1$  et  $L \gg R^2 C_M$  [111]. Ainsi, l'impédance se simplifie comme suit :

$$Z \simeq \frac{R + j\left(C_M L^2 \omega^3 + L\omega - \frac{C_M}{C_T^2 \omega}\right)}{(\frac{C_M}{C_T} - C_M L \omega^2)^2 + R^2 C_M^2 \omega^2} \tag{2.34}$$

Une fois que la fréquence de résonance du circuit est ajustée à la fréquence de travail RMN il convient d'adapter l'impédance de ce circuit à celle du spectromètre, à savoir  $50 \Omega$ . On reprend l'impédance 2.34 et on se place à la résonance soit  $\omega_0^2 \simeq \frac{1}{LC_T}$ , on trouve finalement :

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{res}} &\simeq \frac{RLC_T + jL\sqrt{LC_T}}{R^2 C_M^2} \\
 \Rightarrow |Z_{\text{res}}| &= \frac{LC_T}{R^2 C_M^2} \sqrt{R^2 + \frac{L}{C_T}} = 50 \Omega
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

D'après les approximations présentées précédemment,  $\frac{L}{C_T} \gg R^2$  ainsi :

$$|Z_{\text{res}}| = \frac{L}{R^2 C_M^2} \sqrt{LC_T} = 50 \Omega \tag{2.36}$$

Voici quelques ordres de grandeurs des composants utilisés pour le circuit résonant :

- l'inductance de la bobine autour de l'échantillon dépend du type de fil utilisé, du nombre de spires, de la longueur et de la section de la bobine. Sa valeur est d'environ  $L \sim 10^{-7} - 10^{-8} \text{ H}$ .
- la bobine est en cuivre, elle a donc une résistance non nulle liée à la résistivité du

matériau :  $R \sim 1 \Omega$  à température ambiante.

- pour avoir une fréquence de l'ordre de plusieurs dizaines de MHz, il faut donc une capacité variable de *tuning* de  $C_T \sim 1 - 10 \text{ pF}$ .
- la capacité de *matching*, quand à elle, varie de quelques dizaines à quelques centaines de pF pour permettre d'adapter l'impédance du circuit à  $50 \Omega$ .

Il est à noter que l'échantillon positionné dans la bobine de mesure influence l'inductance de cette dernière. En effet, l'inductance d'une bobine dépend non seulement du nombre de spires la composant mais aussi du milieu dans lequel le champ magnétique est produit à travers le coefficient de perméabilité magnétique du matériau  $\mu_r$  :

$$L = \mu_0 \mu_r \frac{N^2 S}{l} \quad (2.37)$$

avec  $N$  le nombre de spires,  $S$  la section entourée par la bobine et  $l$  la longueur de la bobine. Le coefficient de perméabilité magnétique relative  $\mu_r$  dépend du matériau étudié mais aussi de l'état dans lequel est le matériau. Il est important de rappeler que la perméabilité magnétique relative et la susceptibilité magnétique sont reliées ainsi :  $\mu_r = 1 + \chi_m$ . Un supraconducteur est un diamagnétique parfait pour  $H < H_{c1}$  donc  $\chi_m = -1$ . L'apparition de zones supraconductrices figées (solide de *vortex*) fait donc chuter la susceptibilité magnétique. Donc l'inductance de la bobine est fortement modifiée lors de la transition entre le liquide et le solide de *vortex*, et donc la fréquence du circuit résonant change brusquement à cette transition. En mesurant l'évolution de cette fréquence avec la température, on peut ainsi déterminer la  $T_{\text{melt}}$  (voir 1.3.2.1) du matériau placé dans la bobine. C'est cette méthode qui sera utilisée dans la suite pour caractériser les échantillons.

La bobine, dans laquelle est placé l'échantillon, est installée dans un goniomètre qui permet de modifier l'orientation de l'échantillon par rapport au champ extérieur même quand la canne est plongée dans le cryostat. La bobine et le reste du circuit résonant sont placés au bout d'une canne de mesure d'environ 2 m de long qui plongera dans le cryostat. En effet, on s'efforce à rassembler tous les composants du circuit résonant dans un faible volume pour limiter la sensibilité au bruit. De longues tiges permettent ensuite d'ajuster les capacités variables en haut de canne.

### 2.3.2 Spectromètre et séquence d'impulsions

La canne de mesure sur laquelle est montée l'échantillon et le circuit résonant est ensuite reliée au spectromètre RMN. Ce dernier est constitué de :

- un générateur radio-fréquence

- une carte *spin-core* permettant de générer des impulsions de puissance
- un amplificateur de puissance
- un récepteur radio-fréquence (inclus dans la carte *spin-core* dans notre cas)

Nous allons maintenant nous intéresser précisément à la séquence d'impulsion permettant de mesurer l'aimantation de l'échantillon étudié. Pour mesurer l'aimantation à un instant donné, on utilise une séquence dite  $\frac{\pi}{2} - \pi$  appelée écho de spin (Figure 2.11). On commence par appliquer une "impulsion  $\frac{\pi}{2}$ " comme décrite dans la partie 2.1.3. Celle-ci permet de mettre les spins dans le plan xy. Ils précessent alors librement pendant un temps  $\tau_{var}$ . On applique ensuite une impulsion  $\pi$  qui en fait le symétrique par rapport à l'axe x de l'impulsion initiale. Au bout d'un temps  $\tau_{var}$  les spins sont refocalisés sur l'axe de la bobine et on peut mesurer l'amplitude de l'aimantation. L'aimantation mesurée sur cet écho est plus faible que celle du système après le pulse  $\frac{\pi}{2}$  à cause du  $T_2$ . Cependant, cette séquence d'impulsions permet d'éloigner l'impulsion du moment de la mesure, et ainsi au récepteur de ne pas être aveuglé par l'impulsion.

Cette séquence d'impulsion est utilisée telle quelle pour réaliser des spectres par exemple. Elle est également utilisée à la suite d'une inversion pour les mesures de  $T_1$ . En effet, dans ce cas-là, on commence par appliquer une impulsion  $\pi$  qui va retourner les spins (Figure 2.12). L'aimantation se retrouve alors selon  $-\vec{e}_z$ . On laisse relaxer le système pendant un temps variable  $t_{var}$  et on applique ensuite la séquence d'écho de spin pour mesurer l'aimantation du système après la relaxation. On utilise une liste de  $t_{var}$  de quelques microsecondes à quelques secondes, on répète la mesure d'aimantation pour chaque  $t_{var}$  et on reconstitue ainsi une mesure complète de la courbe de relaxation. Sur la figure 2.13, on a représenté plusieurs orientations des spins au cours de la relaxation sur la courbe de retour à l'équilibre de l'aimantation.

La bobine permettant de générer les impulsions est en cuivre et présente donc une résistance non-nulle. Lorsqu'on envoie une impulsion, il y a de l'effet Joule dans la bobine qui peut chauffer l'échantillon s'il est trop important. Dans certains cas, l'impulsion radio-fréquence peut chauffer directement l'échantillon en excitant les électrons. Avant chaque mesure, on s'assure donc que l'on ne chauffe pas l'échantillon avec les impulsions envoyées. La procédure est expliquée dans l'annexe A.

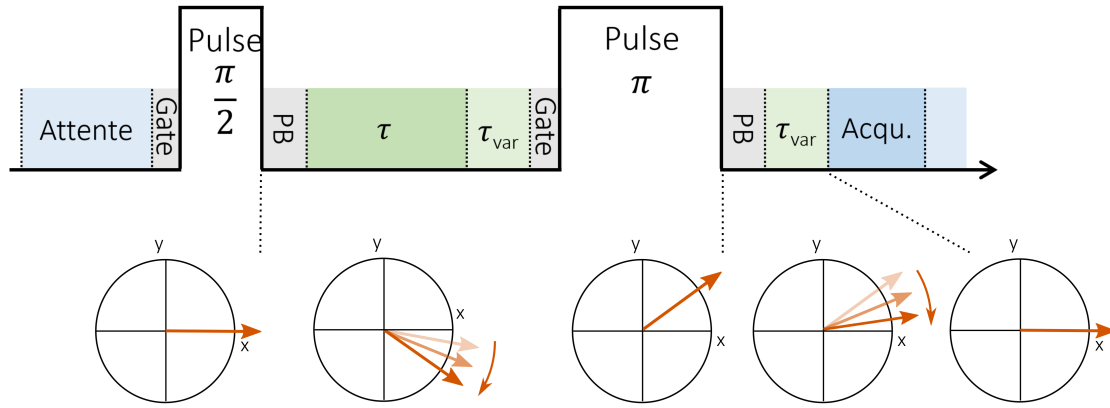


FIGURE 2.11 – **Séquence d'impulsion  $\frac{\pi}{2} - \pi$ .** La durée *gate* est prévue pour le préchauffage de l'ampli de puissance : la sortie de l'ampli est ouverte avant l'impulsion. Le *post-blanking* permet de protéger le récepteur d'une éventuelle saturation juste après l'impulsion de puissance, il dure en général quelques  $\mu s$ . Le temps d'attente permet de s'assurer que les spins sont revenus à leur position d'équilibre avant de renouveler la mesure. Il peut varier de quelques dizaines de ms à plusieurs s selon la durée de la relaxation spin-réseau. Le temps d'acquisition est le temps laissé au récepteur pour enregistrer la mesure, en général 10 ms suffisent. Enfin, les durées  $\tau$  et  $\tau_{var}$  sont à ajuster pour ne pas perdre la cohérence des spins dans le plan xy, il faut donc  $\tau + \tau_{var} < T_2$ . En dessous de la séquence d'impulsion, on a représenté la projection des spins dans le plan xy. On ignore ici la composante selon l'axe z qui n'est pas utile pour la mesure mais elle est bien existante. Sur le premier cadran, on voit l'état des spins juste après l'impulsion  $\frac{\pi}{2}$ . Sur le deuxième cadran est représentée l'évolution des spins pendant le temps  $\tau_{var}$  : ils précessent autour de l'axe z à des vitesses différentes à cause des inhomogénéités spatiales de champ. Sur le troisième cadran, on a représenté l'état du système après l'impulsion  $\pi$  qui retourne les spins d'un angle  $\pi$  par rapport à l'axe x. Sur le quatrième cadran, on voit l'évolution des spins pendant le deuxième temps  $\tau_{var}$ . Dans le dernier cadran, on voit que les spins sont revenus selon l'axe x au moment de l'acquisition, on a refocalisé les spins avec le pulse  $\pi$ .

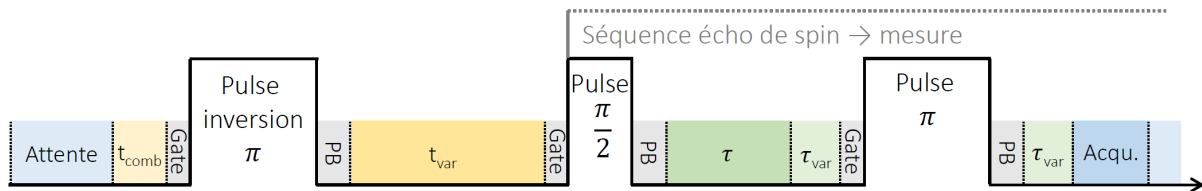


FIGURE 2.12 – **Séquence d'impulsion permettant l'inversion des spins puis la mesure de l'aimantation.** La séquence de mesure est la même que sur la figure 2.11. On a ajouté une séquence permettant l'inversion des spins. Comme expliqué, on applique une impulsion " $\pi$ " afin de retourner les spins. Ils relaxent ensuite pendant une durée  $t_{var}$  avant que l'on mesure l'aimantation.



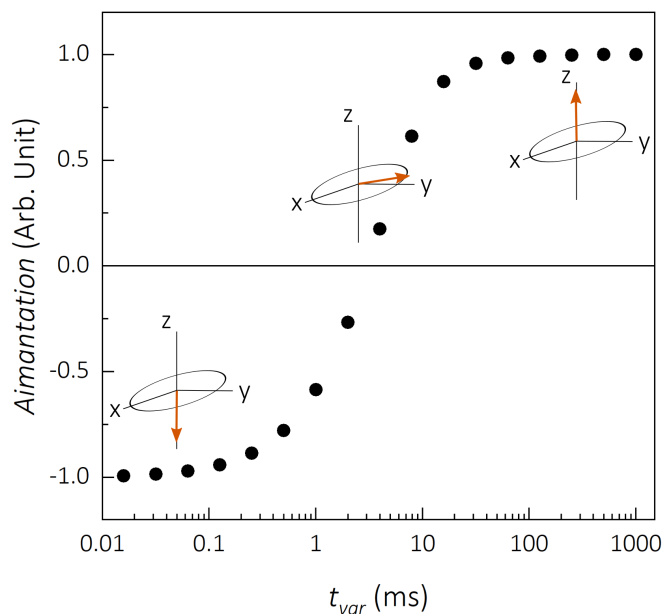


FIGURE 2.13 – **Courbe de retour à l'équilibre de l'aimantation.** Pour  $t_{var}$  court, on mesure l'état du système juste après l'impulsion  $\pi$ . Ainsi l'aimantation est selon  $-z$ . Plus on mesure l'aimantation longtemps après l'impulsion  $\pi$  (ie. quand  $t_{var}$  augmente), plus l'aimantation se rapproche de sa position d'équilibre.

## 2.4 Champs intenses permanents

Pour réaliser des mesures de RMN, il faut nécessairement un champ magnétique extérieur. Il existe plusieurs moyens de produire un champ magnétique intense. Nous en avons utilisé deux dans cette thèse.

### 2.4.1 Aimants supraconducteurs

La plupart des mesures présentées dans la suite ont été réalisées dans un aimant supraconducteur. Il s'agit d'une bobine de fil d'un matériau supraconducteur refroidit à 4 K par un bain d'hélium liquide. Ainsi, le fil est dans l'état supraconducteur. Il existe plusieurs matériaux composant les bobines supraconductrices : NbTi et Nb<sub>3</sub>Sn notamment. Nb<sub>3</sub>Sn présente un champ critique plus élevé que NbTi ce qui permet d'atteindre des valeurs de champ magnétique plus élevées avec une bobine dans ce matériau. Cependant, il est aussi plus coûteux. On a donc des bobines avec ces deux matériaux au laboratoire. Lorsque l'on veut appliquer un champ magnétique, on fait passer un courant dans la bobine grâce à une source de courant basse tension (100 A, 10 V). Une fois que le courant permanent est établi, on peut déconnecter la bobine de l'alimentation et le courant persiste sans perte dans la bobine. On a ainsi un champ statique disponible pendant de très longues durées (ie. des jours voire des semaines).

Dans la réalité, il y a des pertes mais elles sont très faibles. Pour la bobine de 15 T utilisée principalement dans la suite, le champ diminue de 12 ppm/jour soit 0.2 mT/jour.

Ce dispositif présente de nombreux avantages : champ stable pendant de longues durées, champ homogène sur un volume important, faible consommation électrique. Il présente aussi des inconvénients : consommation d'hélium pour le maintien en froid de la bobine, valeur maximale limitée par le champ critique du matériau composant la bobine. C'est en raison de ce dernier point que nous sommes parfois amenés à utiliser des aimants résistifs.

### 2.4.2 Aimants résistifs

En effet, il est parfois nécessaire d'avoir accès à des champs supérieurs à 20 T, or nous n'avons pas d'aimant supraconducteur dépassant cette limite au laboratoire. En revanche, les installations résistives du LNCMI de Grenoble permettent d'atteindre des champs de plus de 30 T. Ces aimants sont constitués d'une bobine parcourue par un courant électrique qui génère le champ magnétique. La bobine est fabriquée dans un alliage de cuivre (composant principal) avec d'autres métaux permettant d'améliorer ses propriétés mécaniques notamment. En effet, elle subit d'importantes contraintes mécaniques. Le courant appliqué est de l'ordre de 40 kA pour près de 3000 V. On parle d'aimant résistif car le cuivre présente une résistance non nulle. De ce fait, la bobine s'échauffe par effet Joule et doit être refroidie en continu tant que le champ est appliqué. Un système de pompes permet donc de faire circuler 300 L/s d'eau dans la bobine afin de limiter son échauffement.

Ce système est très intéressant d'un point de vue scientifique car il permet d'accéder à des champs magnétiques permanents très intenses. Cependant, ces installations sont très coûteuses en énergie électrique (puissance de 24 MW à pleine puissance) et nécessitent également une grande quantité d'eau pour être refroidies. Leur usage est donc réservé à des expériences nécessitant des champs intenses et qui ont été testées au préalable dans des aimants supraconducteurs.

Résumé du principe de la mesure RMN :

- fabrication d'une bobine entourant l'échantillon dont l'inductance permet la résonance du circuit RMN à une fréquence imposée par le champ magnétique et le noyau étudié ( $\gamma$ )
- montage de la bobine sur la canne de mesure et insertion dans un cryostat pour pouvoir refroidir jusqu'à 1.5 K grâce à un VTI (Variable Temperature Insert)
- orientation de l'échantillon grâce au goniomètre de la canne
- mesure des spectres et/ou des courbes de retour à l'équilibre à différentes températures
- extraction des grandeurs physiques intéressantes ( $T_1$ ,  $T_2$ , ...) grâce à des ajustements des courbes précédemment mesurées.



## Chapitre 3 | Gel de spin dans Eu-LSCO autour de $p^*$

Dans ce chapitre, nous discuterons les mesures de résonance magnétique nucléaire sur le noyau de lanthane dans le supraconducteur  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  en champ magnétique intense autour du dopage  $p^*$ . Avant d'aborder les mesures à proprement parler, il est important de comprendre l'intérêt de cette étude. Pour cela, nous allons commencer par discuter le cas de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) qui a déjà été étudié par RMN du  $^{139}\text{La}$  dans ces conditions.

### 3.1 Motivations pour ces mesures

#### 3.1.1 Survol du diagramme de phase de LSCO

Les différentes phases présentes dans le diagramme de phase de LSCO ont déjà été décrites au chapitre 1. On se contente ici de rappeler les limites en dopage de ces phases en champ nul. L'isolant de Mott antiferromagnétique disparaît à un dopage de  $p \simeq 0.02$ , un verre de spin antiferromagnétique persiste à plus haut dopage. Ce dernier est même renforcé autour de  $p \simeq 0.12$  et se termine vers  $p \simeq 0.135$  (Figure 3.1). La supraconductivité, quant à elle, apparaît pour  $p \simeq 0.05$  et persiste jusqu'à  $p \simeq 0.3$ . La phase pseudogap se termine à  $p^* \simeq 0.19$ . Un ordre de charge se développe autour de  $p \simeq 0.12$  également.

Il a également été observé par diffusion de neutrons que le verre de spin à basse température était renforcé par l'application d'un champ magnétique [96, 97] et pouvait également être induit à plus haut dopage [69, 98]. Cependant, il y a peu d'études réalisées à des dopages proches de  $p^*$ , la limite du pseudogap à température nulle. De plus, la plupart de ces études se contentent de champs magnétiques obtenus dans des bobines supraconductrices limitées à une quinzaine de Tesla. Pour cela, l'étude réalisée par Mehdi Frachet et Igor Vinograd, présentée dans la partie suivante, est d'une importance capitale [99].

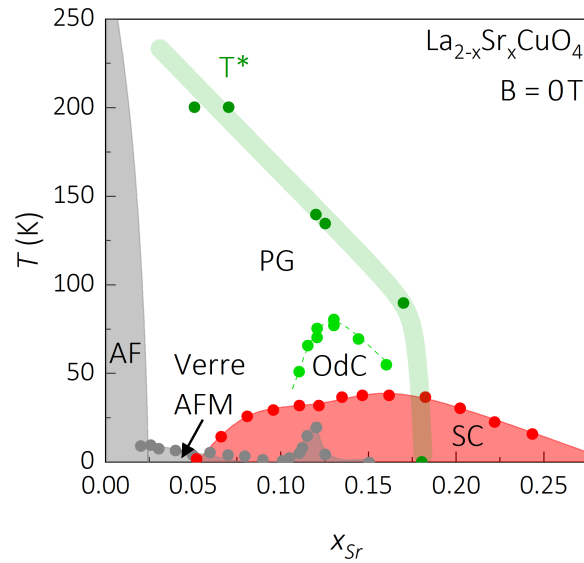


FIGURE 3.1 – **Diagramme de phase de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  en champ nul.** Les données de structure et de  $T_c$  sont reprises de [99], les données de magnétisme d’après [89], les valeurs de  $T^*$  d’après [112], l’ordre de charge d’après [113, 114].

### 3.1.2 Précédente étude en RMN et en ultrasons dans LSCO en champs intenses

Les résultats présentés ici proviennent des travaux de thèse de Mehdi Frachet [115] et Igor Vinograd [107] et ont été publiés dans l’article intitulé *Hidden magnetism at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor* [99].

Dans cette étude, les dopages suivants sont notamment étudiés :  $p = 0.148$ ,  $p = 0.155$ ,  $p = 0.17$ ,  $p = 0.21$ . Sachant que  $p^* = 0.19$  dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , on remarque que les échantillons étudiés sont de part et d’autre de ce dopage. Les mesures de résonance magnétique nucléaire ont été réalisées sur des aimants statiques jusqu’à 45 T et les mesures ultrasonores ont été réalisées en champs pulsés jusqu’à 80 T. On note ici la complémentarité de ces deux techniques expérimentales. En effet, la RMN permet d’établir la nature microscopique des phénomènes étudiés, notamment en différenciant les effets de charge et de spin. Les ultrasons, quant à eux, donnent accès à des valeurs de champs plus intenses grâce aux champs magnétiques pulsés, difficilement accessibles à la RMN. En effet, cette dernière nécessite des plateaux de champs de plusieurs minutes voire de plusieurs heures pour effectuer des mesures de relaxation, ce qui n’est pas compatible avec les champs pulsés. De plus, les ultrasons sont sensibles aux symétries du système et on verra plus en détail dans la suite la complémentarité des deux techniques.

On s’intéresse tout d’abord à un échantillon avec un dopage  $p \simeq 0.148$  (Figure 3.2b). Le champ critique dans les plans  $\text{CuO}_2$  est bien supérieur à celui perpendiculaire aux plans.

Ainsi avec 19 T dans les plans, la supraconductivité n'a pas été supprimée. La courbe de  $\frac{1}{T_1}$  en fonction de la température présente une chute au moment de l'apparition de la supraconductivité correspondant à l'ouverture du gap supraconducteur à  $T_c$ . A l'inverse, lorsqu'on applique le champ magnétique selon l'axe  $c$  du cristal, on affecte beaucoup plus la supraconductivité et on voit apparaître un pic de  $\frac{1}{T_1}$  qui correspond au gel de spin. De plus, on remarque que la température du pic de  $\frac{1}{T_1}$  et son amplitude dépendent du champ magnétique appliqué (Figure 3.2a). On vérifie ainsi ce qui était exposé plus haut : le verre de spin est dépendant du champ magnétique appliqué à l'échantillon.

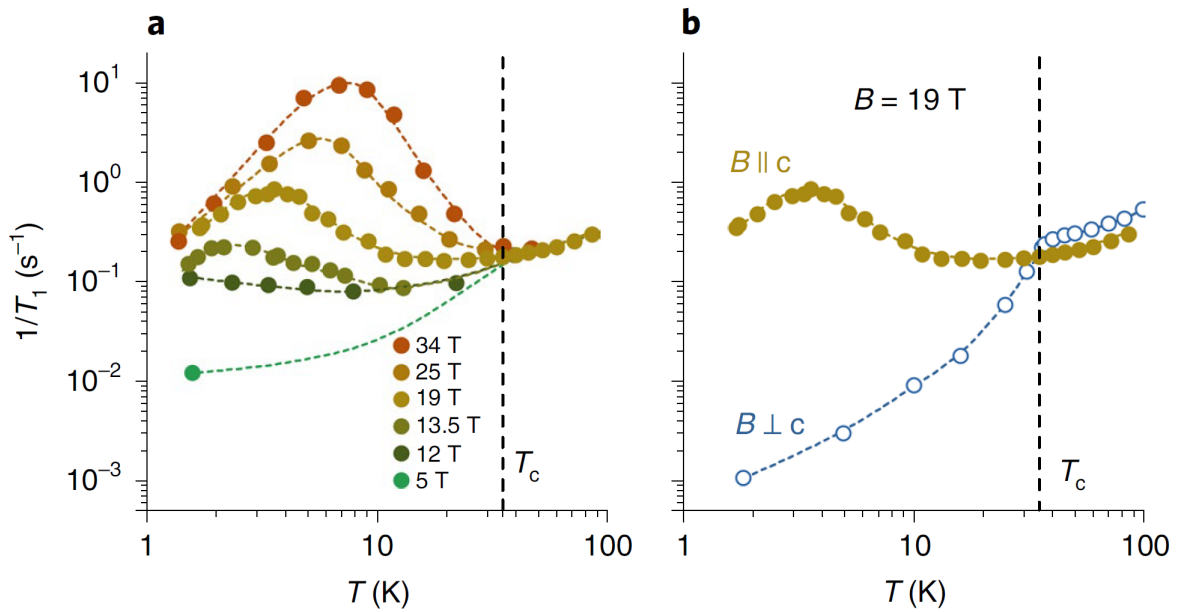


FIGURE 3.2 – Courbes de  $\frac{1}{T_1}$  en fonction de la température dans  $\text{La}_{1.852}\text{Sr}_{0.148}\text{CuO}_4$  d'après [99]. a) Etude en champ avec le champ magnétique appliqué selon l'axe  $c$ . b) Comparaison entre deux orientations du champ magnétique à 19 T. Dans le cas où le champ est dans le plan, la supraconductivité est peu affectée et on voit le gap supraconducteur apparaître.

La grande nouveauté de cette étude se situe à plus haut dopage. En effet, il y a été observé que le gel de spin pouvait en fait être induit par le champ magnétique jusqu'à  $p^*$ . Au delà de  $p^*$ , aucun gel des spins n'a été observé malgré les champs magnétiques très intenses appliqués sur les échantillons. Ainsi, en champ intense, le diagramme de phase de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  se transforme comme présenté sur la figure 3.3. Sous champ magnétique intense, le dopage  $p^*$  est donc le siège d'une transition de phase à  $T = 0$  K où se termine le verre de spin.

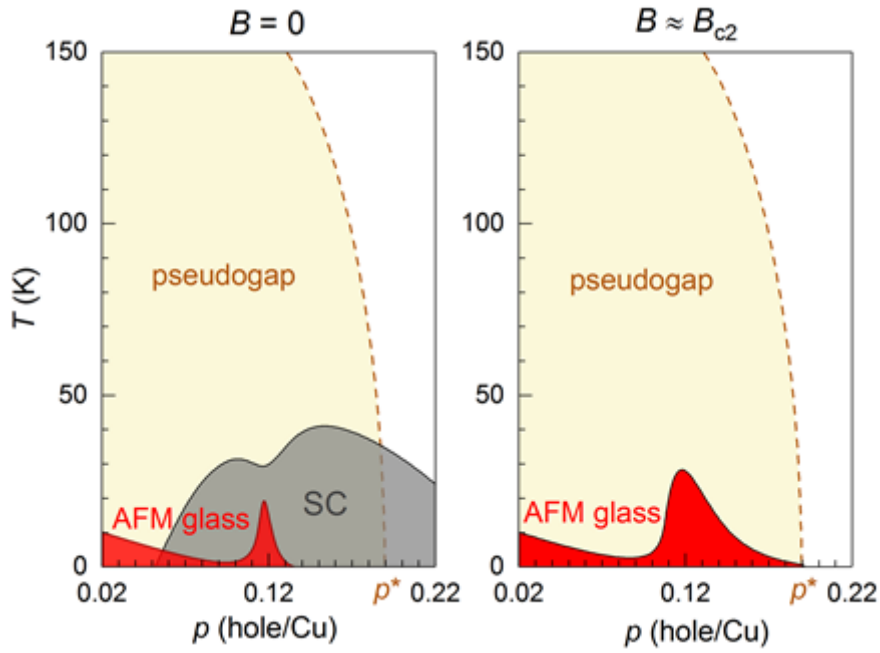


FIGURE 3.3 – Effet du champ sur le diagramme de phase de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . **A gauche** : En champ nul, le dôme supraconducteur s’étend sur une large gamme de dopage ( $p \simeq 0.05$  à  $0.3$ ) et le verre antiferromagnétique se développe à basse température jusqu’à  $p \simeq 0.13$  environ. **A droite** : Avec un champ magnétique de l’ordre du champ critique supérieur, la supraconductivité est complètement détruite et le verre de spin persiste jusqu’à  $p^*$ .

### 3.1.3 Etudes en champs intenses dans Eu-LSCO

Nous allons ici nous concentrer sur des mesures de chaleur spécifique en champs magnétiques intenses dans  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Eu-LSCO) et  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Nd-LSCO). La chaleur spécifique électronique à basse température et en champ magnétique intense présente un pic autour du dopage  $p^*$  dans ces composés [116] (Figure 3.4). Une des signatures caractéristiques d’un point critique quantique (point dans l’espace des phases présentant une transition de phase quantique du deuxième ordre) est la divergence de la chaleur spécifique autour de ce point. Ainsi, ce pic observé à température finie laisse penser que la chaleur spécifique électronique pourrait diverger à  $T = 0\text{ K}$ . Cependant, l’origine de cette criticalité quantique n’est pas connue. Une origine magnétique a été exclue à l’époque [116] en se basant sur une étude de résonance de spins de muons en champ nul qui montre que le verre de spin n’est plus présent à  $p \simeq 0.20$  donc qu’il disparaît bien avant  $p^* = 0.24$  dans Nd-LSCO [117]. Mais, étant donné la découverte faite dans LSCO de la présence d’ordre magnétique jusqu’à  $p^*$  en champs magnétiques intenses, il apparaît nécessaire de reconsidérer l’interprétation des mesures de chaleur spécifique.

Nd-LSCO et Eu-LSCO sont très proches et présentent des diagrammes de phase similaires. Nous n’avons pas effectué de mesures sur Nd-LSCO car le néodyme porte un



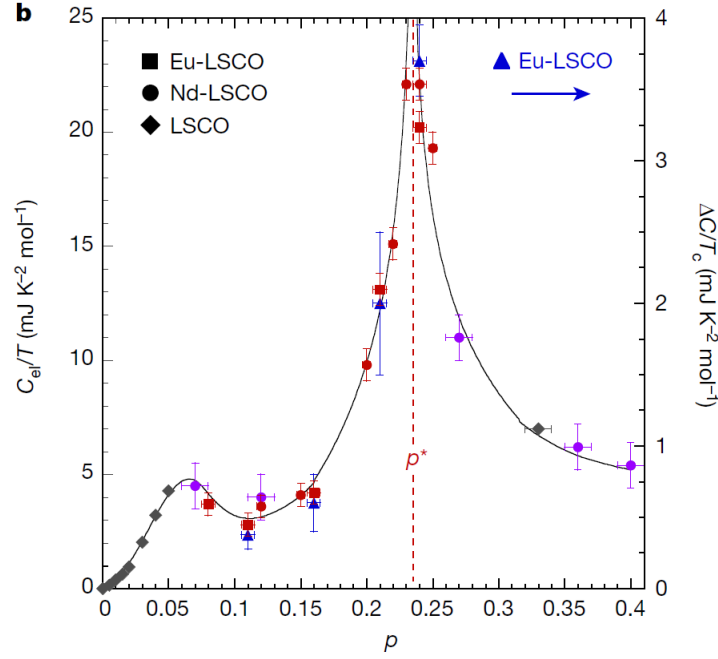


FIGURE 3.4 – Chaleur spécifique électronique en fonction du dopage en trous dans plusieurs cuprates au lanthane d'après [116]. Ces données sont mesurées à  $T = 0.5$  K et sous un champ de 8 à 18 T.

moment magnétique non-nul. Les fluctuations de ce spin participent à la relaxation de  $T_1$  sur le lanthane et masquent les fluctuations magnétiques des plans  $\text{CuO}_2$ . Ainsi, nous allons nous attacher dans la suite à étudier l'évolution du verre de spin en champs magnétiques intenses et autour de  $p^*$  dans Eu-LSCO. Avant de présenter les résultats, nous allons passer en revue les différences entre ce système et son cousin LSCO.

### 3.1.4 Quelques spécificités du diagramme de phase de Eu-LSCO

#### 3.1.4.1 Structure

Tout d'abord, il est important de souligner la présence d'une transition structurale supplémentaire dans Eu-LSCO par rapport à LSCO. En effet, la substitution de certains atomes de lanthane par de l'euprimum modifie la structure de l'échantillon : une phase tétragonale (LTT) se développe à basse température et jusqu'à un certain dopage en strontium dans Eu-LSCO. Le dopage en strontium finit par "compenser" la substitution avec les europium, au-delà de  $p \simeq 0.20$ , et on retrouve une phase orthorhombique (LTO) comme dans LSCO (Figure 3.5).

Ces différences structurales ont un impact sur les propriétés électroniques des échantillons. En effet, dans la phase orthorhombique, les octaèdres d'oxygène s'inclinent selon l'axe 110. Ainsi, les atomes d'oxygène et de cuivre des plans ne sont plus alignés. En

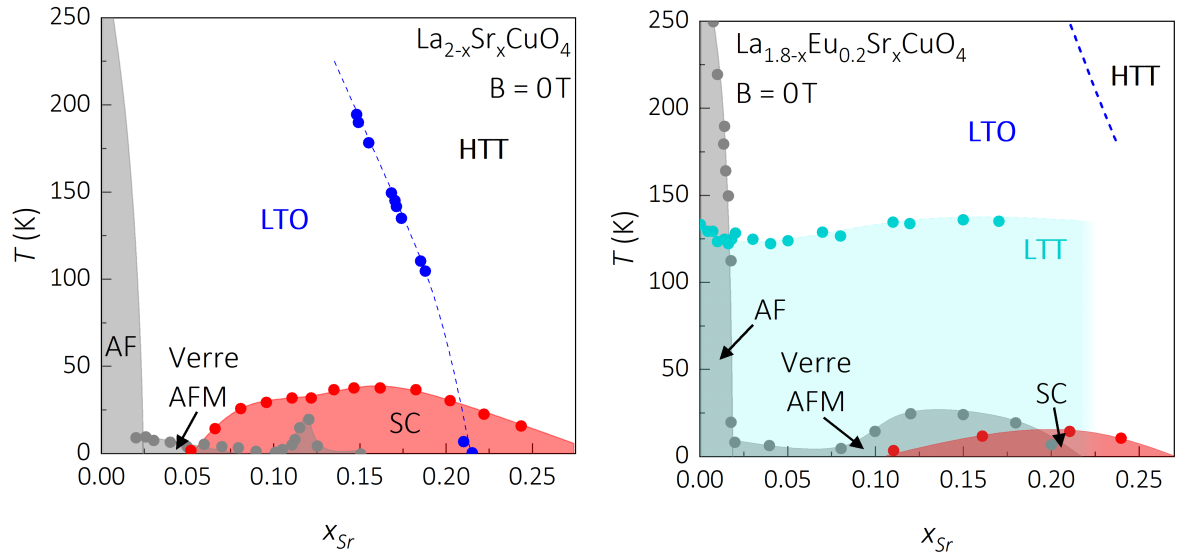


FIGURE 3.5 – Diagrammes de phase de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (à gauche) et  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (à droite). La phase tétragonale à basse température dans Eu-LSCO se termine vers  $p \simeq 0.20$  quand l'introduction des atomes de strontium compense l'inclinaison provoquée par les atomes d'euprémium, on parle d'un angle d'inclinaison critique ("critical tilt angle"). La phase verre de spin se termine à  $p \simeq 0.13$  dans LSCO alors qu'elle persiste jusqu'à plus de  $p \simeq 0.13$  dans Eu-LSCO, proche de la fin de la phase tétragonale. La  $T_c$  maximale dans Eu-LSCO est de 15 K contre 35 K dans LSCO. Le diagramme de phase de LSCO est reproduit d'après [113], à l'exception de la transition structurale d'après [99], et celui de Eu-LSCO d'après [118].

revanche, dans la phase tétragonale à basse température, les octaèdres s'inclinent selon l'axe 100. Cette fois, les atomes de cuivre et d'oxygène restent parfaitement alignés dans une des directions cristallographiques (Figure 3.6).

La distorsion du réseau provoquée par l'inclinaison des octaèdres crée une anisotropie du recouvrement des orbitales. Cette dernière favorise le piégeage des charges dans la direction où les atomes de cuivre et d'oxygène sont alignés, faisant apparaître une modulation spatiale de charge (Figure 3.7a) [120]. Il semble que la présence de cette onde de densité de charge favorise le développement d'un ordre de spin à basse température [61] (Figure 3.7b). On fait remarquer ici que  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  sont deux systèmes très similaires présentant les mêmes propriétés électroniques.

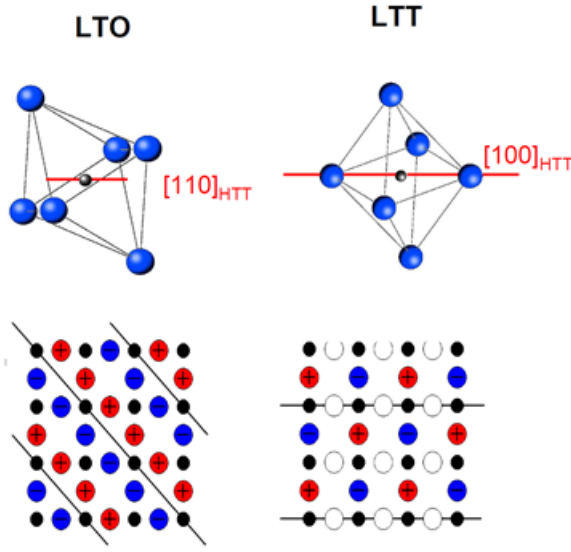


FIGURE 3.6 – Inclinaison des octaèdres cuivre-oxygène dans les phases LTT et LTO de Eu-LSCO d'après [119]. Les atomes de cuivre sont représentés par les petits points noirs et les atomes d'oxygène par des gros points colorés. **En haut** : les octaèdres sont inclinés par rapport aux plans  $\text{CuO}_2$ . Dans la phase LTO, l'inclinaison se fait selon l'axe cristallographique 110. Dans la phase LTT, elle se fait selon l'axe 100. **En bas** : En rouge sont représentés les atomes d'oxygène se retrouvant au-dessus du plan  $\text{CuO}_2$ , en bleu ceux se trouvant en-dessous de ce même plan. Dans la phase LTO, il n'y a plus aucun atome d'oxygène dans le plan  $\text{CuO}_2$ . A l'inverse, dans la phase LTT, spécifique à Eu-LSCO, il reste des atomes d'oxygène dans le plan qui sont alignés avec les atomes de cuivre.

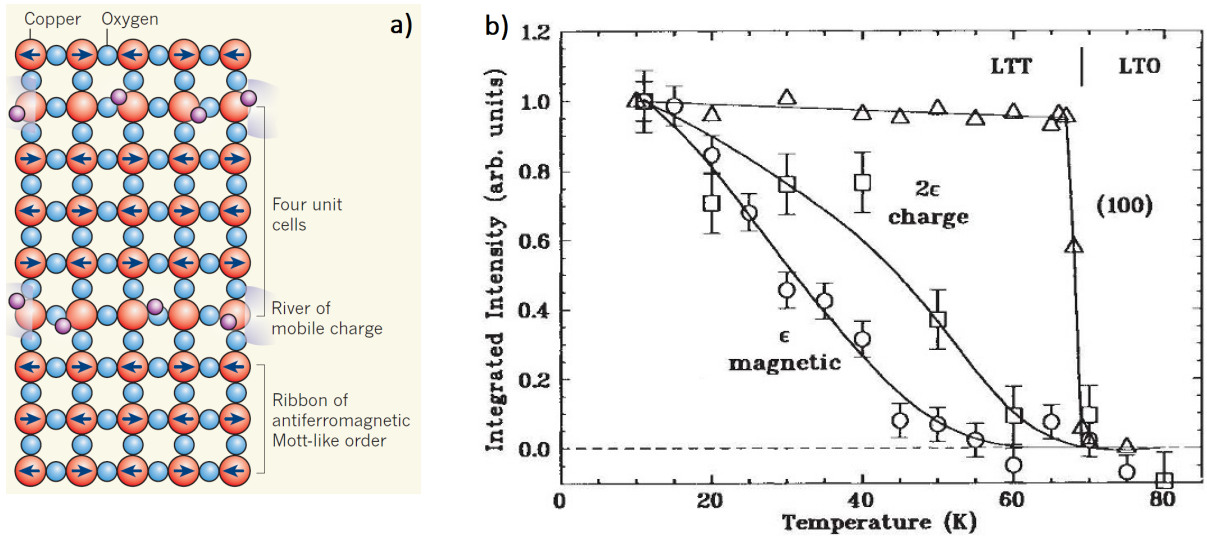


FIGURE 3.7 – Onde de densité de charge et ordre magnétique. **a)** Onde de densité de charge, représentée comme une modulation de charges piégées dans des "rivières" d'après [62]. **b)** Intensité des pics de diffraction de neutrons en fonction de la température dans  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  d'après [61]. La transition entre la phase LTO et la phase LTT est la première à avoir lieu autour de 70 K. On observe le développement, plus progressif, de l'onde de densité de charge puis de l'ordre magnétique à plus basse température ( $T \lesssim 60$  K).

## 3.1.4.2 Pseudogap

Une autre différence importante entre LSCO et Eu-LSCO est le dopage  $p^*$  auquel se termine la phase pseudogap. Dans le cas de LSCO,  $p^* \simeq 0.19$  mais pour Eu-LSCO,  $p^* \simeq 0.23 \pm 0.01$ . La valeur de  $p^*$  dans Eu-LSCO n'est pas connue avec une grande précision car peu de mesures ont été réalisées dans ce composé autour de  $p^*$ . La figure 3.8 en présente un résumé. On voit qu'il y a peu de mesures d'ARPES qui est la technique faisant le plus consensus dans la détermination de la température de l'ouverture du pseudogap.

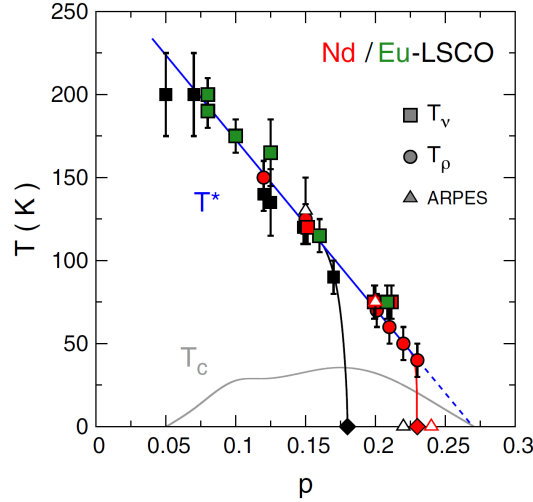


FIGURE 3.8 – **Détermination de  $T^*$  dans les cuprates au lanthane d'après [112].** Les points expérimentaux correspondant à LSCO sont en noir, ceux pour Nd-LSCO en rouge et ceux pour Eu-LSCO en vert. Les carrés correspondent aux valeurs de  $T^*$  déterminées par effet Nernst. Les ronds correspondent à la température à laquelle la résistivité dévie du comportement linéaire. Les triangles, quant à eux, correspondent aux valeurs déterminées par ARPES. Les losanges repèrent la valeur estimée de  $p^*$ .

Dans la suite, nous allons donc étudier trois échantillons à des dopages proches de  $p^*$  :  $p \simeq 0.21 < p^*$ ,  $p \simeq 0.24 \sim p^*$  et  $p \simeq 0.26 > p^*$ . Nous commencerons par les caractériser en étudiant les transitions structurales et supraconductrices. Dans un second temps nous présenterons les mesures réalisées en champ magnétique intense et à basse température.

## Objectifs :

- étudier le verre de spin dans Eu-LSCO en fonction du champ magnétique autour de  $p^*$  pour connaître l'état fondamental de la phase pseudogap en champ.
- réaliser des ajustements BPP des courbes de  $\frac{1}{T_1}$  dans Eu-LSCO afin de mieux comprendre le mécanisme à l'origine du gel des spins et de comparer les résultats avec LSCO.

## 3.2 Caractérisation des échantillons

Les deux échantillons à  $p \simeq 0.21$  et  $p \simeq 0.24$  ont été fournis par l'équipe du Pr. Takagi du Max Planck Institute de Stuttgart. Les échantillons à  $p \simeq 0.26$  sont le fruit d'une collaboration avec le Pr. Wu de l'université de Hefei (Chine).

Sur le diagramme de phase de Eu-LSCO de la figure 3.5, les transitions structurales et supraconductrices pour les échantillons à  $p \simeq 0.21$ ,  $p \simeq 0.24$  et  $p \simeq 0.26$  ont été mesurées par nos soins. Ce sont ces températures caractéristiques qui nous permettent de caractériser le dopage de l'échantillon. Cependant, cette zone du diagramme de phase ayant été très peu étudiée, il reste une incertitude sur l'évolution attendue de ces transitions avec le dopage. En effet, le seul dopage déjà étudié par RMN est  $p \simeq 0.21$  (on peut se référer à [121] pour l'étude et à la figure 3.12 pour la courbe à haute température).

### 3.2.1 Transitions structurales

Lors de la transition structurale de la phase tétragonale à haute température (HTT) à la phase orthorhombique à basse température (LTO), des fluctuations du gradient de champ électrique contribuent à la relaxation et donc provoquent un raccourcissement de  $T_1$  autour de la transition, comme on le voit sur la figure 3.9a. De plus, à cause de cette relaxation quadrupolaire, la loi de retour à l'équilibre n'est plus la même. Comme on a continué à ajuster les courbes avec la même loi (qui décrit normalement une relaxation purement magnétique), le coefficient d'étirement des ajustements des courbes de relaxation s'éloigne de  $\beta = 1$  correspondant à une relaxation purement magnétique, comme on le voit sur la figure 3.9b. La transition structurale entre la phase orthorhombique et la phase tétragonale à basse température (LTT) est, quant à elle, une transition de phase du premier ordre : il n'y a pas de fluctuations critiques à l'approche de la transition, donc pas de remontée de  $\frac{1}{T_1}$  au-dessus de la transition. On observe en revanche une chute de  $\frac{1}{T_1}$ .

L'échantillon  $p \simeq 0.21$  présente deux transitions quand on diminue la température. Tout d'abord, il passe de la phase HTT à la phase LTO (pic de  $\frac{1}{T_1}$ ) puis il passe dans la phase LTT (discontinuité de  $\frac{1}{T_1}$ ). A l'inverse, les échantillons à plus haut dopage présentent uniquement une transition HTT-LTO, confirmant ainsi ce qui était attendu : la phase tétragonale à basse température laisse la place à une phase orthorhombique pour  $p \lesssim 0.23$ . Les températures de transitions structurales sont rassemblées dans le tableau 3.1. On les a également représentées sur la figure 3.10.

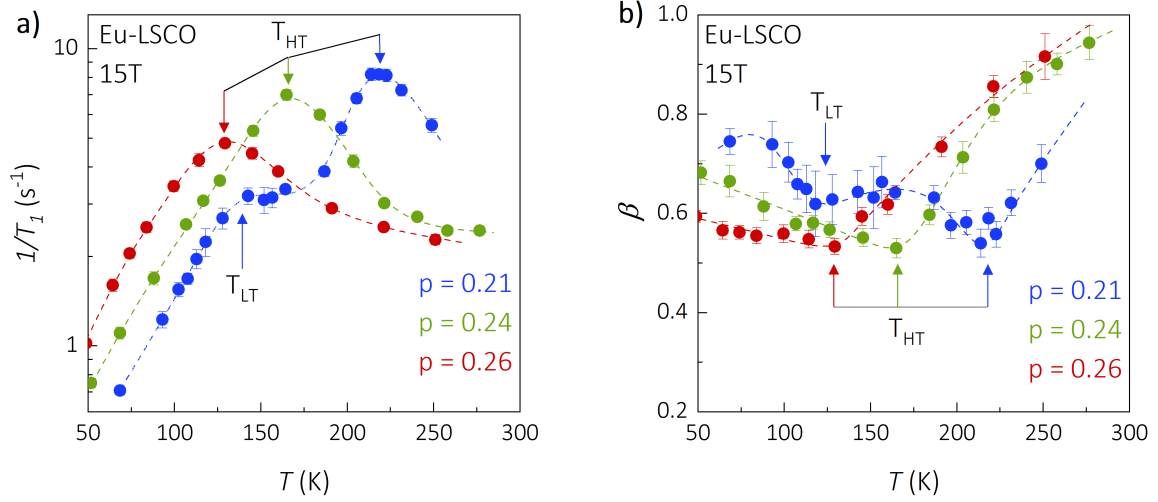


FIGURE 3.9 – **Transition structurale dans Eu-LSCO**  $p \simeq 0.21$ ,  $p \simeq 0.24$  et  $p \simeq 0.26$ . **a)**  $\frac{1}{T_1}$  pour les trois échantillons à 15 T. On observe un pic se décalant vers les basses températures quand on augmente le dopage qui correspond à la transition  $HTT \rightarrow LTO$ . La rupture de pente associée à la transition  $LTO \rightarrow LTT$  n'est présente que dans l'échantillon à  $p \simeq 0.21$ . **b)** Coefficient d'étirement des ajustements des courbes de retour à l'équilibre. Chaque transition structurale est caractérisée par un minimum. Les lignes pointillées sont des guides à l'oeil.

	$p \simeq 0.21$	$p \simeq 0.24$	$p \simeq 0.26$
HTT $\rightarrow$ LTO	$218 \pm 3$ K	$169 \pm 3$ K	$130 \pm 4$ K
LTO $\rightarrow$ LTT	$134 \pm 2$ K	-	-

TABLE 3.1 – **Transitions structurales dans Eu-LSCO**  $p \simeq 0.21$ ,  $p \simeq 0.24$  et  $p \simeq 0.26$ . Comme expliqué précédemment, au-delà d'un certain dopage  $p \simeq 0.22 - 0.23$ , la phase LTT disparaît.

### 3.2.2 Transition supraconductrice

Comme présenté dans la partie 2.3.1, une estimation de  $T_c$  peut être faite en suivant l'évolution de la fréquence de résonance du circuit RMN avec la température. En effet, la résistance d'un supraconducteur dans la phase solide de *vortex* s'annule. Ce changement dans la résistance de l'échantillon modifie l'inductance de la bobine et donc la fréquence de résonance du circuit. En suivant l'évolution de cette fréquence, on voit donc une chute de cette dernière au moment de la fusion du réseau de *vortex*. Les résultats sont présentés sur la figure 3.11. En champ nul, la température de fusion du réseau de *vortex* est égale à la  $T_c$  thermodynamique. On peut en déduire les valeurs présentées dans le tableau 3.2 de températures caractéristiques ( $T_{melt}$  la température de fusion du réseau de *vortex*).

On remarque une forte anisotropie de l'effet du champ sur la supraconductivité en

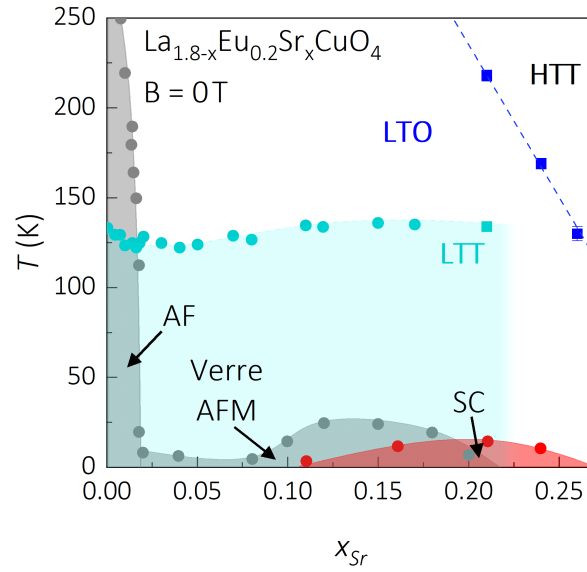


FIGURE 3.10 – **Diagramme de phase faisant apparaître les transitions structurales dans Eu-LSCO.** Les mesures présentées précédemment sont représentées pas les carrés aux dopages  $p \simeq 0.21$ ,  $p \simeq 0.24$  et  $p \simeq 0.26$ .

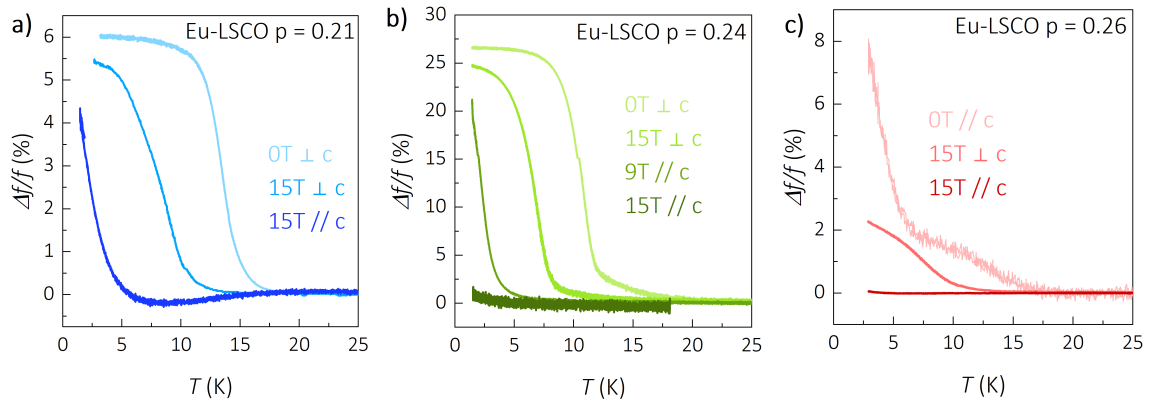


FIGURE 3.11 – **Transition supraconductrice pour Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$ ,  $p \simeq 0.24$  et  $p \simeq 0.26$ , mesurée en suivant la fréquence de résonance du circuit RMN au travers de la fusion du réseau de *vortex*.** a) Echantillon  $p \simeq 0.21$  b) Echantillon  $p \simeq 0.24$  c) Echantillon  $p \simeq 0.26$ . On remarque deux composantes dans la courbe à 0 T : il est possible que ce soit une propriété intrinsèque de ce dopage [122]. Cependant, la transition principale se produit en-dessous de 5 K ce qui est attendu à ce dopage. On ignorera donc dans la suite la "traîne" entre 5 K et 15 K.

fonction de son orientation. Lorsqu'on applique le champ dans les plans  $\text{CuO}_2$ , la supraconductivité est beaucoup moins affectée que lorsqu'on l'applique selon l'axe  $c$ . Quand le champ est appliqué selon l'axe  $c$ , des boucles de courant apparaissent dans les plans  $\text{CuO}_2$  et la supraconductivité est détruite. En revanche, quand le champ est appliqué dans les plans  $\text{CuO}_2$ , les boucles de courant associées sont des courants Josephson (entre deux plans supraconducteurs au travers d'une zone plutôt isolante). Il faut un champ bien plus

fort pour détruire la supraconductivité dans ce cas.

	$p \simeq 0.21$	$p \simeq 0.24$	$p \simeq 0.26$
$T_c$ (0 T)	$13.6 \pm 0.4$ K	$10.7 \pm 0.2$ K	$< 3$ K
$T_{\text{melt}}$ (15 T $\perp$ c)	$8.9 \pm 0.3$ K	$6.8 \pm 0.2$ K	$< 1.5$ K
$T_{\text{melt}}$ (15 T $//$ c)	$< 1.5$ K	0 K	0 K

TABLE 3.2 – **Transition supraconductrice dans Eu-LSCO**  $p \simeq 0.21$ ,  $p \simeq 0.24$  et  $p \simeq 0.26$  **en fonction du champ**. Les valeurs sont déterminées grâce aux dérivées présentées dans l'annexe C.

### 3.3 Mesures de $T_1$ dans Eu-LSCO

#### 3.3.1 Eu-LSCO $p \simeq 0.21$

Nous allons commencer par étudier l'échantillon à  $p \simeq 0.21 < p^*$ . Cette zone du diagramme de phase a, en fait, déjà été étudiée en champ nul ou faible. Il existe notamment plusieurs études de résonance magnétique nucléaire, de résonance quadrupolaire nucléaire (NQR) [121, 123, 124] et de  $\mu\text{SR}$  [118] à un dopage de  $p \simeq 0.20 - 0.21$ . Toutes ces études concordent en montrant la présence de gel de spin même en champ nul à basse température. On voit notamment un pic de  $\frac{1}{T_1}$  à basse température dans les mesures de RMN (Figure 3.12). Ainsi, en champ nul, l'état fondamental à  $p \simeq 0.21$  est magnétique.

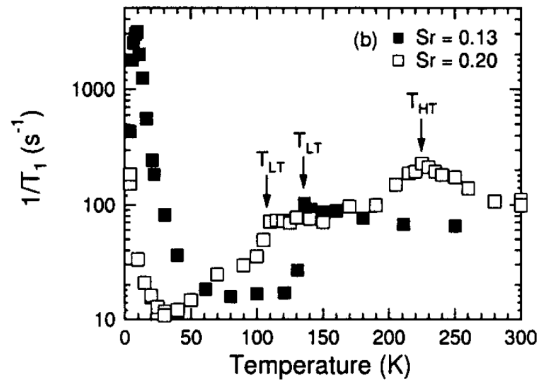


FIGURE 3.12 – **Signature de verre de spin dans Eu-LSCO observé en RMN d'après [121]**. Les carrés vides correspondent au dopage de  $p = 0.20$ . Cette courbe présente une remontée à basse température due au gel des spins. Les pics et la discontinuité à haute température correspondent aux transitions structurales (voir ci-dessus).

Nous avons pu vérifier ces précédentes observations en appliquant un champ de 15 T dans les plans  $\text{CuO}_2$  ( $\perp$  c). Ainsi, on se place dans des conditions proches du champ nul mais



avec une fréquence de travail RMN assez élevée améliorant le rapport signal sur bruit des mesures. Sur la figure 3.13, on remarque tout d'abord que la courbe avec le champ dans les plans  $\text{CuO}_2$  présente un pic très large de  $\frac{1}{T_1}$  ce qui confirme la présence d'ordre magnétique en champ faible à ce dopage. Ensuite, en appliquant le champ selon l'axe  $c$ , donc perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$ , on détruit totalement la supraconductivité de l'échantillon. On voit que le pic de  $\frac{1}{T_1}$  a une bien plus grande amplitude. Le champ magnétique a donc renforcé l'ordre magnétique en affaiblissant la supraconductivité dans l'échantillon. Tout comme dans LSCO  $p \simeq 0.12$ , le champ semble renforcer l'ordre magnétique dans un échantillon présentant déjà un gel de spin en champ nul.

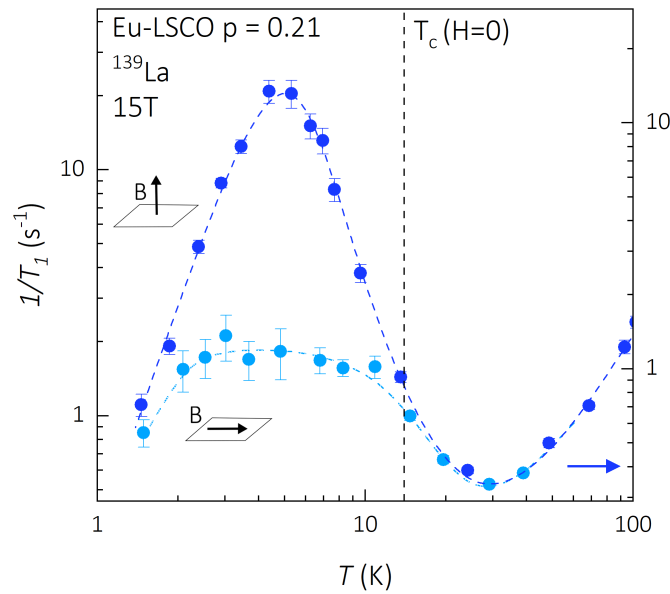


FIGURE 3.13 – **Signature de verre de spin dans Eu-LSCO**  $p \simeq 0.21$ . Sur la courbe en bleu clair, le champ est appliqué dans les plans  $\text{CuO}_2$  et sur la courbe en bleu foncé, le champ est appliqué selon l'axe  $c$ , supprimant ainsi la supraconductivité. Les lignes pointillées sont des guides à l'œil. La courbe avec le champ dans le plan est décalée verticalement d'une demi décade environ par rapport à celle avec le champ selon l'axe  $c$ . En effet, les raies ne sont pas de la même largeur en fonction de la direction du champ. Ainsi, on n'irradie pas exactement les mêmes spins donc les valeurs de  $T_1$  sont différentes à haute température où il n'y a pas de phénomène dépendant du champ. On décale donc artificiellement les courbes pour faire coïncider les points à haute température.

Nous avons ensuite effectué des mesures dans des aimants résistifs pour avoir accès à de plus hauts champs magnétiques. En effet, dans LSCO, le gel de spin semble dépendant du champ même au-delà de  $H_{c2}$ , il est donc intéressant de voir ce qu'il en est dans Eu-LSCO. Les résultats sont présentés sur la figure 3.14. A première vue, on pourrait croire que l'amplitude du pic n'est pas affectée par le champ magnétique mais c'est oublier que la valeur de  $\frac{1}{T_1}$  maximale est inversement proportionnelle au champ magnétique dans

la théorie de Bloembergen, Purcell et Pound (BPP) (voir 2.2.3). Il faut donc étudier l'évolution, en fonction du champ magnétique extérieur, du champ hyperfin fluctuant résultant des fluctuations de spins électroniques dans les plans. Pour cela, on compare les valeurs de "champ fluctuant"  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ . On voit que dans l'échantillon de Eu-LSCO à  $p \simeq 0.21$ ,  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  augmente avec le champ (Figure 3.15a). Il est probable que le moment ordonné (proportionnel à  $\langle h_{\perp} \rangle$ ) augmente également. Ainsi l'ordre magnétique se renforce sous champ. On remarque également que le pic de  $\frac{1}{T_1}$  à 29 T est légèrement décalé vers les plus hautes températures par rapport à 15 T. Ce décalage avec le champ magnétique a deux origines. Tout d'abord, lorsqu'on augmente le champ magnétique extérieur, on augmente la fréquence de travail  $\omega_0$ . L'accord entre  $\omega_0$  et la fréquence de fluctuations des spins  $\frac{1}{\tau_c}$  se fait donc à plus haute température, décalant le pic de  $\frac{1}{T_1}$  vers les plus hautes températures. L'autre cause est microscopique et se retrouve dans l'évolution de l'énergie caractéristique  $E_0$ . En effet, cette quantité caractérise la rigidité de l'ordre de spin. Plus elle est grande, plus il faut une forte agitation thermique pour désordonner les spins (on se référera à la partie 2.2.3 pour plus de détails). On voit sur la figure 3.15b que  $E_0$  augmente avec le champ appliqué. La rigidité de l'ordre de spin augmente donc avec le champ.

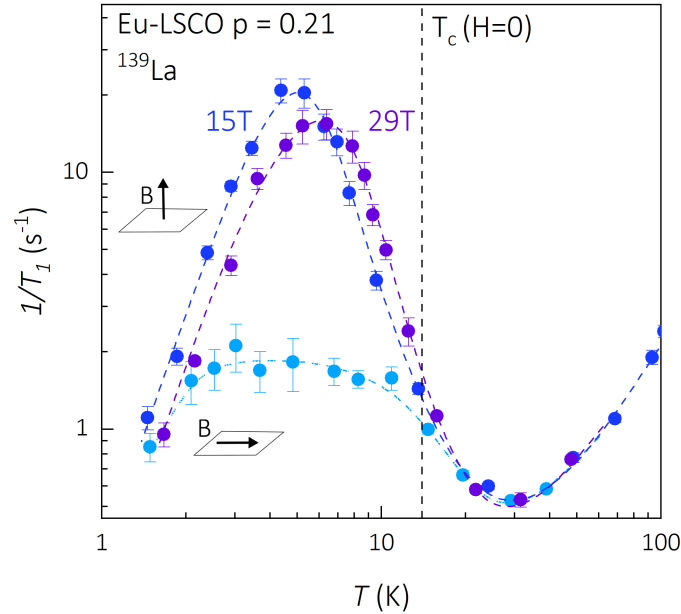


FIGURE 3.14 – **Gel de spin dépendant du champ dans Eu-LSCO**  $p \simeq 0.21$ . Les courbes bleues correspondent à celles de la figure 3.13 à 15 T. La courbe violette est obtenue en appliquant un champ magnétique de 29 T selon l'axe c. Les lignes pointillées sont des guides à l'œil. Comme précédemment, les différentes courbes sont décalées pour faire coïncider les points à haute température.

On observe donc un clair renforcement de l'ordre antiferromagnétique avec le champ même au delà de  $H_{c2}$  dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21 < p^*$ .

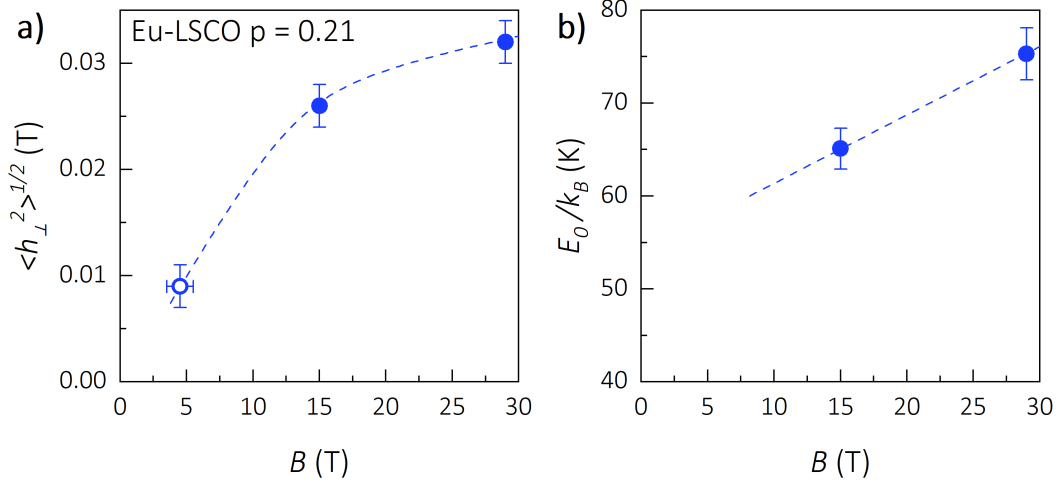


FIGURE 3.15 – **Paramètres des ajustements BPP dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$ .** a) Champ fluctuant moyen dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Le rond vide correspond à l'estimation de  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$  avec un seul point de  $\frac{1}{T_1}$  comme présenté dans l'annexe D. Le champ équivalent lorsque le champ est appliqué dans le plan est déterminé comme expliqué dans l'annexe C. b) Température caractéristique  $\frac{E_0}{k_B}$ . L'ajustement de la courbe avec le champ dans les plans ne converge pas et on n'a donc pas pu extraire de valeur de  $E_0$ . Les lignes pointillées sont des guides à l'œil.

### 3.3.2 Eu-LSCO $p \simeq 0.24$

A présent, nous allons étudier un échantillon à un dopage de  $p \simeq 0.24 \simeq p^*$ . À l'inverse du précédent échantillon, un tel dopage en trou n'a jamais été étudié par RMN dans Eu-LSCO. Comme précédemment, nous commençons par appliquer le champ magnétique dans les plans  $\text{CuO}_2$  pour voir si l'échantillon présente un ordre magnétique en présence de supraconductivité. On voit sur la figure 3.16 que la courbe avec le champ dans le plan (en vert clair) présente une chute dans le  $\frac{1}{T_1}$  lors de l'apparition de la supraconductivité qui correspond à l'ouverture du gap supraconducteur. En revanche, il n'y a pas de signature de gel des spins à basse température. Lorsque le champ est appliqué selon l'axe  $c$ , on remarque tout d'abord qu'il n'y a plus de trace de la supraconductivité. En effet, on a vu sur la figure 3.11 qu'un champ de 15 T supprimait complètement la supraconductivité. En outre, une remontée à basse température apparaît. Cette dernière n'est pas attendue dans les cuprates. En effet, on s'attend à un comportement linéaire à basse température en l'absence de supraconductivité. Il y a donc un ralentissement des fluctuations magnétiques dû au gel des spins à 15 T.

Nous avons ensuite effectué une nouvelle mesure en champs résistifs pour étudier l'effet du champ bien au-delà de  $H_{c2}$ . On voit qu'à 29 T, à basse température,  $T_1$  est plus court qu'à 15 T (Figure 3.17a). Il y a donc un effet clair du champ magnétique sur les fluctuations magnétiques à ce dopage. On pourrait croire que la courbe présente un maximum vers

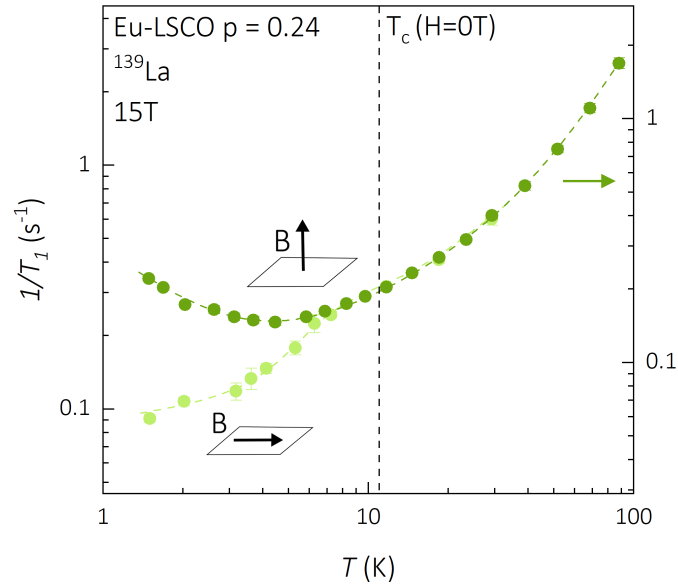


FIGURE 3.16 – **Fluctuations de spin de basses fréquences induites par le champ magnétique dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.24$ .** La courbe en vert clair correspond à la mesure avec le champ dans les plans. La chute de  $\frac{1}{T_1}$  vers 8 K est due à l’ouverture du gap supraconducteur. Ainsi  $T_c$  (15 T  $\perp$  c)  $\simeq$  8 K. La courbe en vert foncé est mesurée avec le champ parallèle à l’axe c. Dans ces conditions, la supraconductivité est complètement supprimée. Les lignes pointillées sont des guides à l’œil. Comme dans le précédent échantillon, les différentes courbes sont décalées pour faire coïncider les points à haute température.

2 K mais il semble trop étroit pour un pic de type BPP associé à un gel de spin. On pense donc qu’il s’agit simplement d’une dispersion des points relevant d’imprécision de mesure de température et/ou de  $T_1$ . Comme nous n’observons pas de pic de  $\frac{1}{T_1}$ , nous n’accédons pas à la phase gelée avec les conditions de champ et de température qui sont à notre disposition. Il faudrait par exemple descendre à bien plus basse température dans un cryostat à hélium 3 ou à dilution pour espérer voir un maximum de  $\frac{1}{T_1}$ . Cette mesure serait d’un grand intérêt pour extraire des valeurs de  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  et  $E_0$ . Nous observons tout de même une dépendance en champ du gel de spin dans cet échantillon.

Comme les courbes de  $\frac{1}{T_1}$  ne présentent pas de pic à ce dopage, il n’est pas possible de faire des ajustements BPP. Cependant, il est possible d’extraire une estimation de  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  grâce aux points à basse température aux différents champs (voir Annexe D). La valeur de  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  ainsi obtenue est légèrement sous-estimée puisque qu’on prend une valeur de  $\frac{1}{T_1}$  en-dessous du pic. Les résultats sont présentés sur la figure 3.17b et mettent en évidence la dépendance en champ de l’ordre de spin dans cet échantillon. En effet,  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ , et donc probablement le champ local  $\langle h_{\perp} \rangle$ , augmente avec le champ appliqué. Ainsi, à la limite de la phase pseudogap, on peut induire un gel des moments magnétiques sous champ

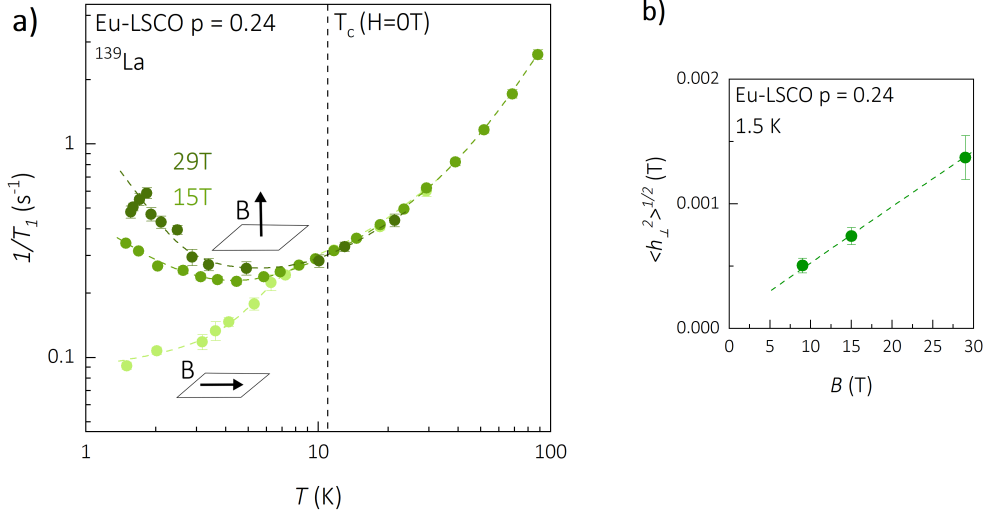


FIGURE 3.17 – **Ralentiement des fluctuations de spins sous champ dans Eu-LSCO**  $p \simeq 0.24$ . **a)** Les courbes à 15 T sont les mêmes que sur la figure 3.16. La courbe à 29 T présente une dispersion de points à basse température mais pas de maximum de  $\frac{1}{T_1}$ . **b)** Valeurs de  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  extraites à partir d’une unique valeur de  $\frac{1}{T_1}$  à basse température pour chaque champ magnétique. Les lignes pointillées sont des guides à l’œil.

magnétique intense. Que se passe-t-il au-delà de  $p^*$ ? Cet ordre magnétique disparaît-il complètement comme dans LSCO? Nous allons tenter d’y répondre à présent.

### 3.3.3 Eu-LSCO $p \simeq 0.26$

Le dernier échantillon d’Eu-LSCO étudié présente un dopage de  $p \simeq 0.26$ , ce qui le place au-delà de  $p^*$ . À notre connaissance, il n’existe pas de mesures publiées dans un échantillon aussi surdopé. Nous avons travaillé sur plusieurs lots d’échantillons fournis par le groupe de Tao Wu. Nous présenterons ici uniquement les résultats obtenus sur le lot présentant la meilleure qualité : homogénéité, présence d’impuretés, dopage, ...

A nouveau, nous avons commencé par effectuer des mesures dans un aimant supraconducteur de 15 T pour tester l’effet de l’orientation du champ magnétique sur les propriétés de l’échantillon. Pour rappel, lors de la caractérisation de ces échantillons, nous avons mesuré  $T_c = 4$  K en champ nul. Lorsqu’on applique le champ dans les plans  $\text{CuO}_2$ , on ne voit plus de traces de la supraconductivité dans le suivi de la fréquence de résonance du circuit RMN (voir 3.11). Sur la figure 3.18, on ne voit pas non plus l’ouverture du gap supraconducteur sur la courbe de  $\frac{1}{T_1}$  avec le champ appliqué dans les plans. Contrairement aux précédents échantillons étudiés, lorsque le champ est appliqué selon l’axe  $c$ , il n’y a aucune différence dans la courbe de  $\frac{1}{T_1}$ . Ainsi, on n’observe pas de gel de spin à bas champ dans cet échantillon et l’orientation du champ n’y change rien.

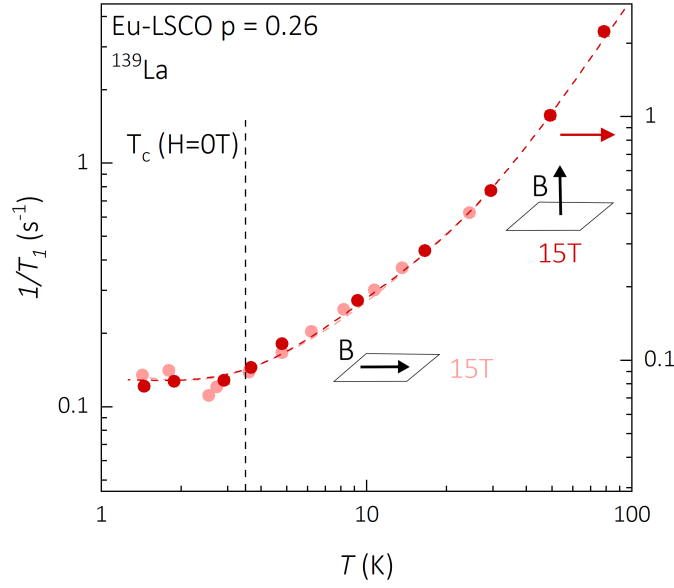


FIGURE 3.18 – **Effet de l'orientation du champ sur le temps de relaxation  $T_1$  dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.26$ .** La courbe en rose correspond à la mesure avec le champ dans les plans. La courbe en rouge est mesurée avec le champ parallèle à l'axe  $c$ . Les lignes pointillées sont des guides à l'œil. Comme dans le précédent échantillon, les différentes courbes sont décalées pour faire coïncider les points à haute température.

A nouveau, nous avons mesuré le  $T_1$  à 29 T. Les résultats sont présentés sur la figure 3.19. On remarque que le  $T_1$  suit exactement la même tendance qu'à 15 T. Ceci confirme qu'il n'y a pas de gel des spins à basse température dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.26$ , même à haut champ magnétique.

### 3.3.4 Coefficient d'étirement des ajustements des courbes de relaxation

Il est utile de rappeler ici que pour extraire les valeurs de  $T_1$ , on réalise un ajustement des courbes de relaxation avec la formule suivante correspondant à une relaxation purement magnétique (voir 2.2.2 pour plus de détails) :

$$m(t) = m_0 - m_1 \times \left( \frac{1}{84} \exp\left(-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\beta\right) + \frac{3}{44} \exp\left(-\left(6\frac{t}{T_1}\right)^\beta\right) + \frac{75}{364} \exp\left(-\left(15\frac{t}{T_1}\right)^\beta\right) + \frac{1225}{1716} \exp\left(-\left(28\frac{t}{T_1}\right)^\beta\right) \right)$$

Le coefficient  $\beta$  est le coefficient d'étirement des courbes de relaxation (*stretch coefficient*). Il nous renseigne sur l'inhomogénéité de la relaxation des spins. On retrouve l'évolution du coefficient  $\beta$  aux différents dopages et différents champs étudiés précédemment sur la figure 3.20. A haute température, les courbes de retour à l'équilibre sont un peu étirées du fait de la proximité de la transition structurale HTT-LTO. En effet, les fluctuations quadrupolaires au voisinage de cette transition modifient la dynamique de

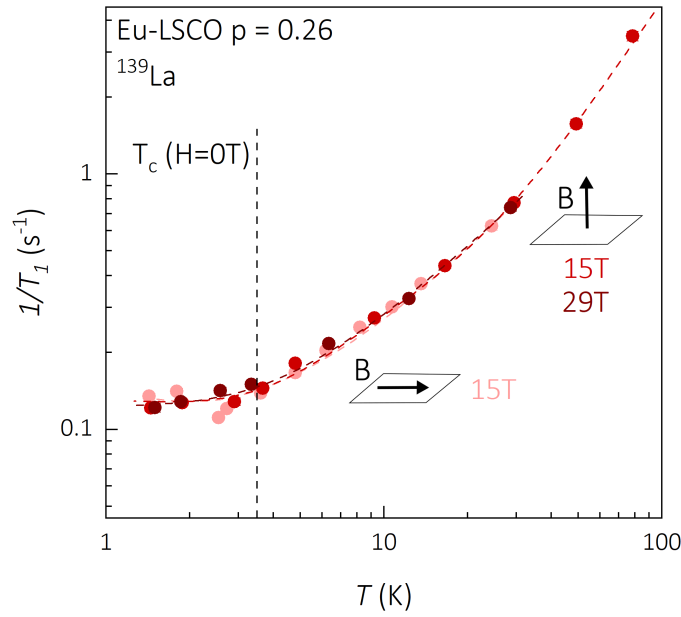


FIGURE 3.19 – **(Non)-dépendance en champ du  $T_1$  dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.26$ .** Les courbes à 15 T sont les mêmes que sur la figure 3.16. La courbe à 29 T (en bordeaux) se superpose aux mesures à 15 T.

retour à l'équilibre des spins. La relaxation n'est plus purement magnétique mais on a quand même continué à ajuster les courbes de  $\frac{1}{T_1}$  avec la formule précédente. Comme elle n'est plus adaptée à la relaxation étudiée,  $\beta$  diminue artificiellement. C'est pourquoi  $\beta \neq 0$  à haute température.

Pour l'échantillon à  $p \simeq 0.21$ , on voit une forte diminution de  $\beta$  en-dessous de 20–30 K, lorsque les spins commencent à geler. Ceci est dû aux inhomogénéités spatiales liées à la physique du verre de spin. En effet, tous les spins ne gèlent pas en même temps (ils ne présentent pas la même dynamique à une température donnée). Ceci provoque une distribution de  $T_1$  entre les différents sites. Les courbes de retour à l'équilibre sont donc étirées. On observe peu de différence avec le champ car la température du début de ralentissement des fluctuations de spins est assez similaires dans les trois cas. Ceci est semblable à ce qui a été observé dans LSCO par [107]. De plus, lorsque le champ est appliqué dans les plans, la supraconductivité est encore bien présente dans l'échantillon et elle présente également des inhomogénéités spatiales, notamment à cause des *vortex*. Il y a donc plusieurs phénomènes responsables de l'élargissement des courbes de relaxation aux différents champs. Ceci peut expliquer que l'on ne voit aucune différence entre les valeurs de  $\beta$  dans les trois conditions de champ à ce dopage.

Dans l'échantillon à  $p \simeq 0.24$ , on observe également un étirement des courbes de retour à l'équilibre en-dessous de 10 K. Cette fois, il y a une différence entre les différentes conditions de champ. En effet, les spins ne s'ordonnent pas quand le champ est dans le

plan alors qu'ils commencent à le faire à 29 T. Ainsi, l'étirement est plus large à 29 T qu'à 15 T, qui lui-même est plus large qu'à 15 T avec le champ dans les plans. L'étirement dans cette dernière condition est probablement dû à l'apparition de la supraconductivité qui n'est pas homogène dans tout l'échantillon.

Enfin, à  $p \simeq 0.26$ , le coefficient d'étirement varie très peu et surtout il ne dépend pas du champ ce qui est conforme aux observations sur  $\frac{1}{T_1}$ . Il est probable que la légère diminution de  $\beta$  à  $T < 10$  K soit due à l'inhomogénéité des fluctuations magnétiques autour des impuretés dans l'échantillon.

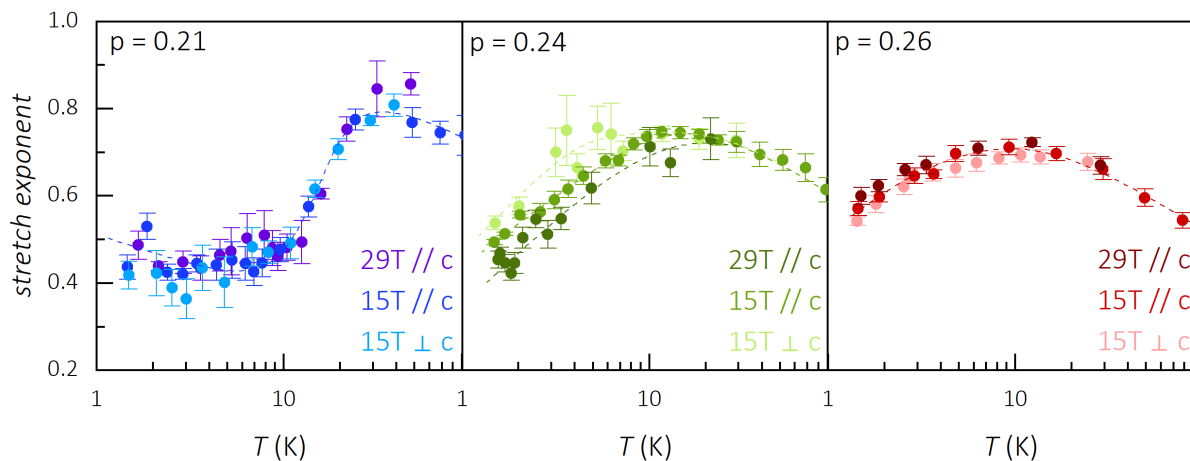


FIGURE 3.20 – Dépendance en champ magnétique du coefficient d'étirement  $\beta$  dans Eu-LSCO à  $p \simeq 0.21$ ,  $p \simeq 0.24$  et  $p \simeq 0.26$ . Les lignes pointillées sont des guides à l'œil.



### 3.4 Discussion

#### 3.4.1 Disparition du gel de spin à $p^*$

##### 3.4.1.1 Comparaison avec LSCO

Il est intéressant de comparer l'amplitude des variations de  $\frac{1}{T_1}$  aux différents dopages. Sur la figure 3.21, on a utilisé les mêmes échelles pour les trois échantillons d'Eu-LSCO. On remarque que l'amplitude du pic à  $p \simeq 0.21$  est bien plus grande que celle de la remontée due au ralentissement des fluctuations de spins à  $p \simeq 0.24$ , en champ magnétique intense. On observe un très fort affaiblissement de l'ordre antiferromagnétique à l'approche de  $p^*$ . Enfin, à  $p \simeq 0.26$  il n'y a plus aucune trace de gel de spin. Ainsi en présence de champ magnétique intense, il est possible de renforcer le gel de spin en-dessous de  $p^*$  et de l'induire à  $p^*$  dans Eu-LSCO mais pas au-delà.

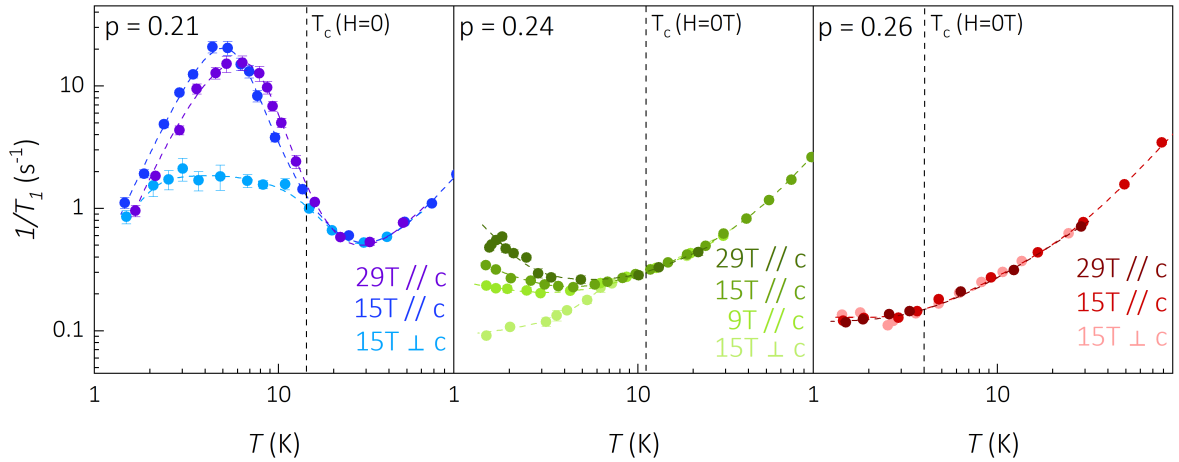


FIGURE 3.21 – **Dépendance en champ magnétique du temps de relaxation  $T_1$  dans Eu-LSCO à  $p \simeq 0.21$ ,  $p \simeq 0.24$  et  $p \simeq 0.26$ .** L'échelle de  $\frac{1}{T_1}$  pour chaque condition de champ est commune aux trois échantillons. Comme expliqué précédemment, les valeurs de  $\frac{1}{T_1}$  sont décalées entre les différentes conditions de champ pour faire coïncider les courbes à haute température et s'affranchir des différences dues à la largeur de la raie irradiée. Les lignes pointillées sont des guides à l'œil.

Pour une analyse quantitative, on s'intéresse aux paramètres des ajustements BPP. On a déjà vu (Figure 3.15) que le verre de spin se renforce avec le champ appliqué dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$ , puisque  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  augmente avec le champ. Il est intéressant de comparer cette évolution à celle observée dans LSCO par [110]. On voit que les valeurs de  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  obtenues dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$  se situent entre les valeurs de LSCO  $p = 0.12$  et  $p = 0.148$ . Ceci est compatible avec un dopage proche de la fin de la phase verre de

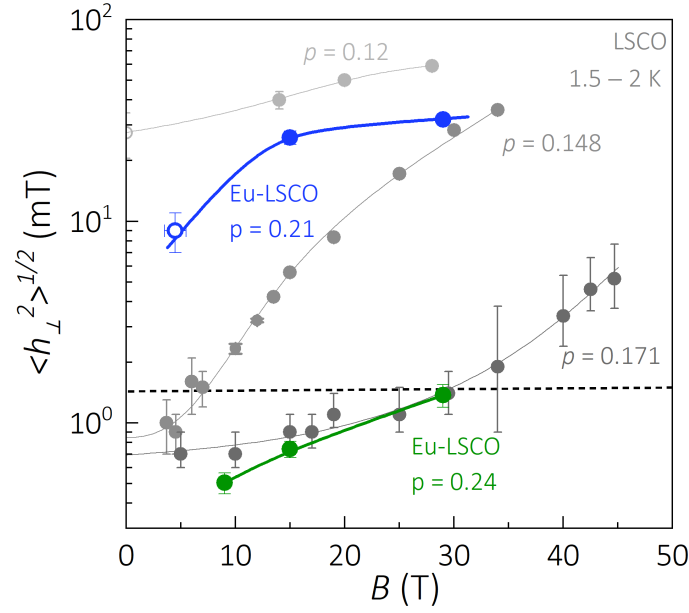


FIGURE 3.22 – Dépendance de  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$  en champ dans LSCO (d’après [110]) et Eu-LSCO (présente étude). Les points en nuances de gris sont les mesures dans 3 échantillons de LSCO de dopage :  $p \simeq 0.12$ ,  $p \simeq 0.148$  et  $p \simeq 0.171$  inférieurs à  $p^*$ . Les mesures à haut champ sont obtenues grâce aux ajustements BPP et les valeurs à bas champ grâce à aux valeurs de  $\frac{1}{T_1}$  à basse température. Les valeurs dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$  (resp.  $p \simeq 0.24$ ) sont représentées en bleu (resp. vert). Les lignes sont des guides à l’œil.

spin en champ nul. Dans le cas de l’échantillon de Eu-LSCO  $p \simeq 0.24$ , les valeurs de  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$  estimées correspondent à celles d’un échantillon de LSCO vers  $p = 0.17$ . Il s’agit d’un échantillon légèrement sur-dopé et dont le dopage se situe en-dessous de  $p^*$  alors que dans Eu-LSCO, la supraconductivité est déjà très affaiblie et on est proche de  $p^*$  à  $p \simeq 0.24$ . Ainsi, dans Eu-LSCO proche de  $p^*$ , l’ordre de spin est plus fort que dans LSCO au même dopage. Il disparaît ensuite de manière abrupte. De plus, on remarque que les valeurs de  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{1/2}$  semblent saturer à des champs inférieurs à ce qui est observé dans LSCO. La supraconductivité étant affaiblie dans Eu-LSCO, les valeurs de  $H_{c2}$  y sont plus faibles que dans LSCO. Il faudrait peut-être aller à plus haut champ dans LSCO pour voir une saturation.

#### 3.4.1.2 Criticalité quantique

Par ailleurs, comme présenté précédemment (Figure 3.4), il a été observé dans Eu-LSCO des signatures de criticalité quantique autour de  $p^*$  en champs intenses, notamment par des mesures de chaleur spécifique [116]. L’origine de cette criticalité n’est pas connue à ce jour. Cependant, nous avons pu mettre en évidence une transition de phase à  $T =$

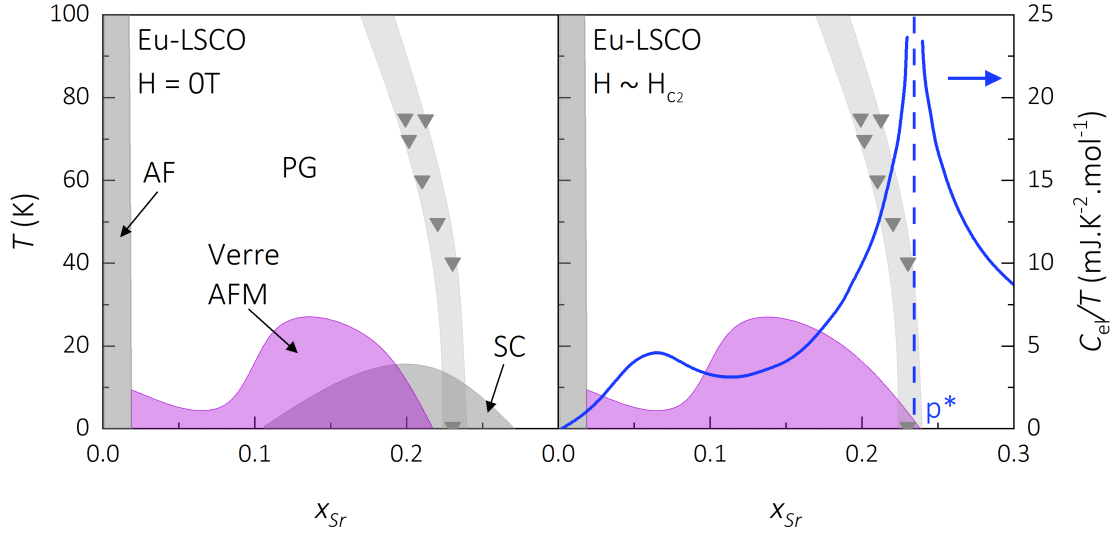


FIGURE 3.23 – **Transition de phase quantique à  $p^*$  en champs magnétiques intenses.** À gauche, diagramme de phase à champ nul. À droite, diagramme de phase en champ intense. L'ordre de spin est modifié seulement aux dopages étudiés ici. Les données de chaleur spécifique proviennent de [116]. La supraconductivité est supprimée par le champ et le verre de spin est induit jusqu'à  $p^*$ .

0 K se produisant à  $p^*$  en champ intense entre une phase antiferromagnétique ordonnée pour  $p < p^*$  et une phase désordonnée pour  $p > p^*$ . Par désordonnée, on entend une phase qui ne présente pas d'ordre magnétique mais qui peut présenter des moments et des corrélations magnétiques. Nous ne connaissons pas l'ordre de cette transition et ne pouvons donc pas affirmer que  $p^*$  est un point critique quantique mais nous pouvons tout de même proposer cette transition comme candidate pour expliquer les données de chaleur spécifique (Figure 3.23).

### 3.4.2 Lien avec l'onde de densité de charge

Dans les composés au lanthane, il est communément admis qu'il existe une corrélation entre la présence de l'ordre de charge et celle de l'ordre de spin (voir Figure 3.7). Nous avons souhaité vérifier cette propriété dans Eu-LSCO sur-dopé. Malheureusement, il existe peu de données sur l'ordre de charge dans cette zone du diagramme de phase : nous allons principalement nous baser sur des mesures de diffraction de rayons X et de neutrons. Ces dernières mettent en évidence une onde de densité de charge présente au moins entre  $p \simeq 0.10$  et  $p \simeq 0.20$ , centrée sur  $1/8$ , comme l'ordre de spin (Figure 3.24 a). L'ordre de charge favorise le gel progressif des spins ce qui rigidifie le réseau de spins caractérisé par  $E_0$ . Il est aussi important de noter que les fluctuations de spins commencent en fait à ralentir sensiblement à une échelle de température de l'ordre de celle à laquelle l'onde de densité de charge se développe comme on le voit sur la figure 3.24. Cela a été très montré

et très largement discuté dans LSCO [110]. Ainsi, comme dans LSCO, la présence d'un ordre de charge préalable au développement du verre de spin semble favoriser ce dernier. Cependant, cette condition est nécessaire mais pas suffisante puisqu'il existe des systèmes présentant une onde de densité de charges mais pas d'ordre de spin à basse température (YBCO, Bi-2201 par exemple) et inversement (LSCO à bas dopage).

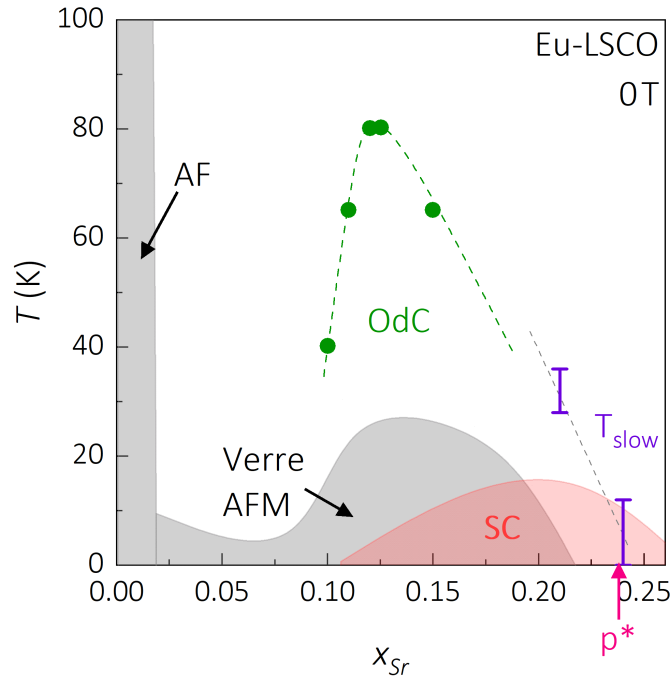


FIGURE 3.24 – **Diagramme de phase de Eu-LSCO faisant apparaître l'onde de densité de charge.** Les points verts foncés correspondent à la température d'apparition de l'onde de densité de charge statique observée par diffraction de rayons X d'après [125]. Les barres d'erreur en violet correspondent à la température de ralentissement des fluctuations estimées pour les deux échantillons  $p \simeq 0.21$  et  $p \simeq 0.24$  en champ nul. La valeur maximale est celle à laquelle le coefficient d'étirement  $\beta$  s'écarte de 1 et le minimum est obtenu avec la température à laquelle  $\frac{1}{T_1}$  présente un minimum. Toutes les courbes en pointillés sont des guides à l'œil.

### 3.4.3 Cas particulier de l'échantillon à $p \sim p^*$

On a conclu des mesures précédentes que l'ordre de spin pouvait être induit sous champ jusqu'à  $p^* \simeq 0.23 \pm 0.01$  mais pas au-delà dans Eu-LSCO. Or, on a vu dans l'échantillon à  $p \simeq 0.24$  qu'on pouvait encore induire un gel des spins bien qu'on soit autour de  $p^*$ . Il est à noter que l'on mesure une valeur de  $\frac{1}{T_1}$  moyenne pour tous les noyaux de lanthane de l'échantillon. Il est tout à fait possible que ce dernier ne soit pas parfaitement homogène en dopage et que certaines zones soient un peu en-dessous ou un peu au-dessus de  $p \simeq 0.24$ .

On mesure alors le ralentissement des fluctuations sur une partie seulement des noyaux (ceux à  $p < p^*$ ). Par ailleurs, il semble que ces composés présentent une séparation de phase autour de  $p^*$  [126]. De la même manière que pour les impuretés, nous ne sommes pas capables de différencier plusieurs zones de l'échantillon avec nos mesures de  $\frac{1}{T_1}$  et ne déterminons donc que des valeurs moyennes. Le ralentissement des fluctuations observé dans l'échantillon à  $p \simeq 0.24$  n'est donc pas en contradiction avec la conclusion générale de cette étude concernant la nature magnétique de l'état fondamental de la phase pseudogap en champ dans Eu-LSCO.

À retenir :

- l'état fondamental de Eu-LSCO en champ intense est magnétique au moins jusqu'à  $p \simeq 0.21$  en champ nul.
- le champ renforce l'ordre de spin et l'induit à  $p^* \simeq 0.24$  mais pas au-delà.
- la fin de la phase verre de spin est une bonne candidate pour expliquer la criticalité quantique observée autour de  $p^*$  en chaleur spécifique.
- la présence de l'onde de densité de charge semble renforcer le gel de spin dans les cuprates au lanthane.

À faire pour continuer :

- étudier l'ordre de charge statique autour de  $p^*$  dans Eu-LSCO, en champ nul et en champ intense pour comprendre comment l'ordre de charge favorise le gel de spin dans les composés au lanthane.

Questions encore plus générales :

**scénario 1** Le pseudogap, l'ordre de charge et l'ordre de spin se terminent à  $p^*$  : forte corrélation entre ces deux derniers ordres qui semblent liés à l'ouverture du pseudogap.

**scénario 2** L'ordre de charge persiste au-delà de  $p^*$  alors que l'ordre de spin disparaît au-delà : affirmation du caractère magnétique du pseudogap.

**scénario 3** L'ordre de charge se termine avant  $p^*$  alors que l'ordre de spin persiste jusqu'à  $p^*$  : affirmation du caractère magnétique du pseudogap. L'ordre de charge ne fait que favoriser le verre de spin autour de  $p \simeq 0.12$ .



## Chapitre 4 | (Absence de) gel de spin dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$

Dans ce chapitre, nous allons à nouveau réaliser des mesures de RMN sur les noyaux de lanthane mais aussi de cuivre dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ . Le but de cette étude est de déceler la présence d'un verre de spin à basse température. Nous allons commencer par présenter le système  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  et les études déjà menées dans ce composé avant d'exposer nos résultats.

### 4.1 Motivations

#### 4.1.1 Quelques particularités de Bi-2201

Bien que faisant partie de la grande famille des cuprates, le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  présente de nombreuses différences par rapport à  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Il appartient à la famille des cuprates au bismuth qui ont pour formule générale  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-n}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  avec  $n = 1, 2, 3, \dots$  qui correspond au nombre de plans  $\text{CuO}_2$  dans la cellule unitaire. La structure de ces composés est présentée sur la figure 4.1. On se reportera au chapitre 1 pour plus de détails.

Nous allons maintenant nous concentrer sur le cas de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (abrégié dans la suite Bi-2201). Expérimentalement, il a été montré que le composé parent,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ , est dopé avec  $p \simeq 0.22$  [127]. Pour diminuer le dopage, on substitue des atomes de strontium par des atomes de lanthane dans les couches entre les plans  $\text{CuO}_2$ . Selon les conditions de recuit au cours de la synthèse, la quantité d'oxygène entre les plans varie, modifiant le dopage en trous. Ainsi ce dernier n'est pas directement relié à la proportion d'atomes de lanthane substitués, à l'inverse de LSCO par exemple. Comme la concentration en oxygène  $6 + \delta$  est difficile à déterminer, on utilise seulement la concentration en lanthane pour estimer une approximation du dopage (Figure 4.2). L'incertitude est donc grande sur le dopage en trous des échantillons de Bi-2201.

Par ailleurs, les échantillons de Bi-2201 sont très fins en général. Comme on souhaite

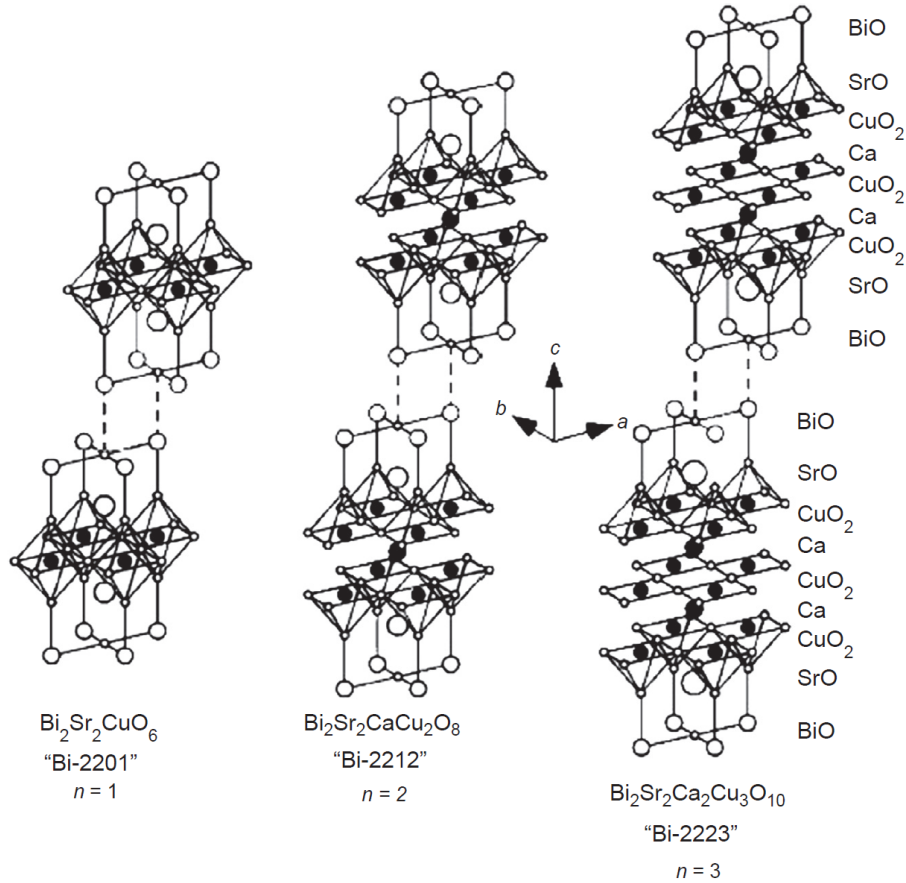


FIGURE 4.1 – Structure cristalline de la cellule élémentaire de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-n}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  pour  $n = 1, 2, 3$  d'après [16]. **A gauche** : Dans le cas  $n = 1$ , il y a un seul plan  $\text{CuO}_2$  entre les couche interplanaires  $\text{SrO}$  et  $\text{BiO}$ . C'est ce système là que l'on étudiera dans la suite. **Au milieu** : Quand on a  $n = 2$ , il y a deux plans  $\text{CuO}_2$  séparés seulement par une couche de  $\text{Ca}$ . Ce composé Bi-2212 est le premier de la famille des cuprates au bismuth à avoir été découvert. **A droite** : Le cas avec 3 plans  $\text{CuO}_2$  est le plus favorable à la supraconductivité puisque ce matériau présente les records de  $T_c$  dans la famille des cuprates au bismuth.

faire de la RMN sur les noyaux de lanthane qui sont relativement peu nombreux, on cherche à augmenter le volume de matière pour améliorer le signal. Ainsi, on a collé plusieurs échantillons de Bi-2201 à l'aide d'une couche micrométrique de colle Crystalbond®.

#### 4.1.2 Survol du diagramme de phase de Bi-2201

Le diagramme de phase de Bi-2201 a été moins étudié que celui de LSCO présenté auparavant. On va s'efforcer de résumer brièvement l'état actuel des connaissances dans ce composé. Un diagramme de phase rassemblant les études connues sur ce système est proposé sur la figure 4.3. Tout d'abord, les très bas dopages sont difficilement accessibles chimiquement. On n'a pas connaissance d'étude dans cette gamme de dopages dans Bi-



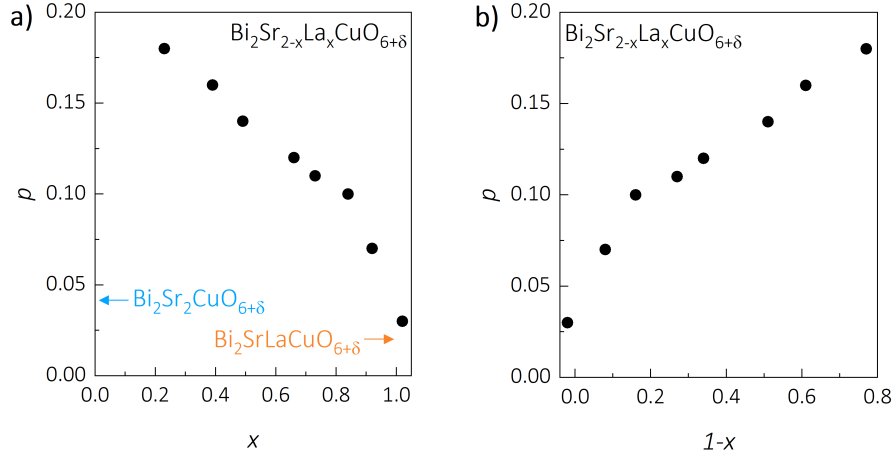


FIGURE 4.2 – **Evolution du dopage en trous avec la quantité de strontium substitué d'après [128].** a) Le dopage en trou est tracé en fonction de la proportion de strontium substitué par du lanthane  $x$ . Le composé parent  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  correspond au dopage maximal atteignable ( $p \simeq 0.22$ ). En substituant le strontium, on réduit le dopage. b) On préfère parfois étudier l'évolution du dopage en fonction de  $1 - x$ .

2201. La phase supraconductrice a été étudiée en résistivité notamment [129], elle s'étend sur la gamme de dopage  $0.08 \leq p \leq 0.23-0.24$ . Les dopages au-delà de  $p \simeq 0.22$  ( $x = 0$ ) ne sont pas accessibles chimiquement, on n'a donc pas de données au-delà. La phase pseudogap est également bien caractérisée par RMN [130]. Elle se termine à  $p^* \simeq 0.22$ . Des mesures de diffusion de neutrons ont montré un ralentissement des fluctuations magnétiques à basse température à  $p \simeq 0.06$  [95]. Une mesure de  $\mu\text{SR}$  corrobore cette dernière observation [131]. Il y a donc des traces de verre de spin à basse température et bas dopage dans Bi-2201. Une étude de RMN prétend que l'ordre de spin persiste jusqu'à plusieurs dizaine de K [132]. Cependant, le critère retenu pour déterminer la température de gel n'est pas approprié. En effet, ils définissent la température de Néel comme la température où commence la perte de signal sur les noyaux de cuivre, *wipe-out*, due au ralentissement des fluctuations magnétiques. Or les fluctuations commencent à ralentir bien avant l'apparition de l'ordre des spins à proprement parlé. La perte de signal, *wipe-out*, associée se produit donc à bien plus haute température que la température de gel des spins mesurée par RMN. On n'a donc pas retenu ces mesures dans le diagramme de phase présenté ici. Enfin, un ordre de charge à courte portée se développe dans une large gamme de dopages  $0.07 \leq p \leq 0.16$  [133, 134]. Une étude de RMN a également mis en évidence l'apparition d'un ordre de charge induit sous champ à plus basse température [135].

#### 4.1.3 Précédentes études en champ dans Bi-2201

Il existe plusieurs études en champ magnétique intense qui n'ont pas montré de signe d'ordre magnétique à basse température dans Bi-2201 au-delà de  $p \simeq 0.12$ . En effet, Zheng

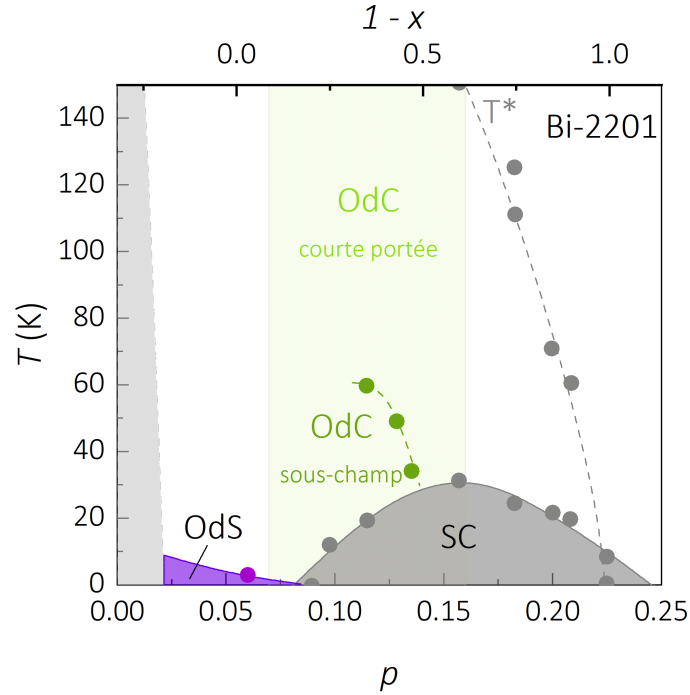


FIGURE 4.3 – **Diagramme de phase de Bi-2201.** Les mesures de  $T_c$  et  $T^*$  viennent de [130]. Le point d'ordre de spin est obtenu par diffusion de neutrons dans [95]. La zone verte claire correspond à l'ordre de charge à courte portée qui s'étend jusqu'à  $T^*$  environ d'après [134]. L'ordre de charge sous champ est repris d'après [135]. Toutes les lignes sont des guides à l'œil.

et al. [130] ont effectué des mesures de  $T_1$  sur le cuivre 63 sur des échantillons de Bi-2201 couvrant des dopages de 0.12 à 0.21 environ (Figure 4.4). Le champ appliqué de 28.5 T est suffisant pour supprimer la supraconductivité et se placer dans des conditions similaires à celles ayant permis de révéler le gel de spin dans LSCO et Eu-LSCO. Cependant, il n'y a pas de signatures caractéristiques du gel des spins. On pourrait s'arrêter à ces résultats et admettre qu'il n'y a pas de gel de spin induit sous champ dans Bi-2201.

Cependant, toutes ces mesures ont été effectuées sur les noyaux de cuivre. Or ces derniers se situant dans les plans  $\text{CuO}_2$ , ils sont très sensibles au gel de spin. Si des noyaux gèlent, leur temps de relaxation spin-spin,  $T_2$ , se raccourcit tellement que l'on ne mesure plus le signal sur ces noyaux. Ceci provoque une perte d'intensité dans le signal RMN lors de la transition de phase ou de gel, on parle de *wipe-out* [108]. On voit sur la figure 4.5 que pour les deux échantillons ( $x = 0.8$  et  $x = 0.9$ ), présentant probablement un ordre de spin à basse température ( $T \leq 2$  K voir 4.3), l'intensité du signal diminue très fortement dès les hautes températures (50 K pour  $x = 0.8$  et 150 K pour  $x = 0.9$ ). Pour l'échantillon  $x = 0.75$ , la mesure d'intensité s'arrête vers 10 K, elle ne présente pas de diminution au-dessus de cette température. Malheureusement, cette mesure n'a pas été effectuée pour les échantillons à plus haut dopage dont les courbes de  $\frac{1}{T_1 T}$  ont été présentées sur la figure

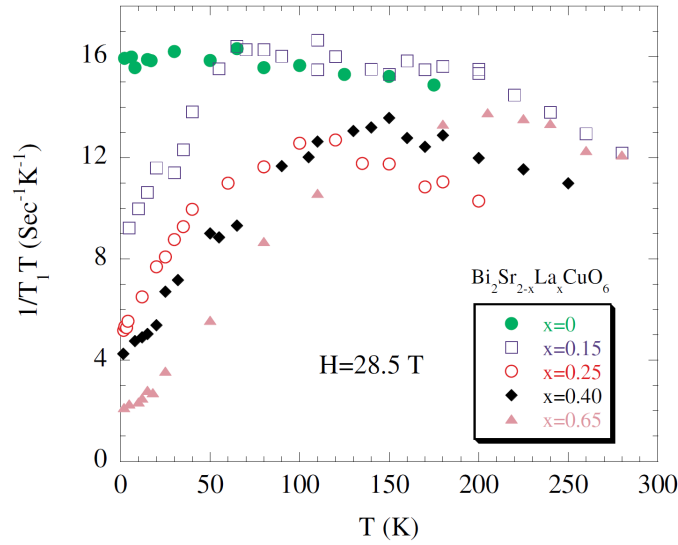


FIGURE 4.4 –  $\frac{1}{T_1 T}$  dans Bi-2201 sur une large plage de dopage en dehors de l'anti-ferromagnétisme de Néel d'après [130].

4.4. Il se peut donc que ces dernières ne reflètent le comportement que d'une partie des noyaux des cuivre et que les autres soient en fait gelés. Ainsi, nous nous proposons dans la suite de reproduire ces mesures sur les noyaux de cuivre pour vérifier qu'il n'y a pas une forte perte d'intensité. Nous avons également effectué des mesures sur les noyaux de lanthane qui sont hors des plans et présentent donc un champ hyperfin bien plus faible. Pour cela, nous avons étudié deux échantillons :  $x = 0.4$  et  $x = 0.7$ .

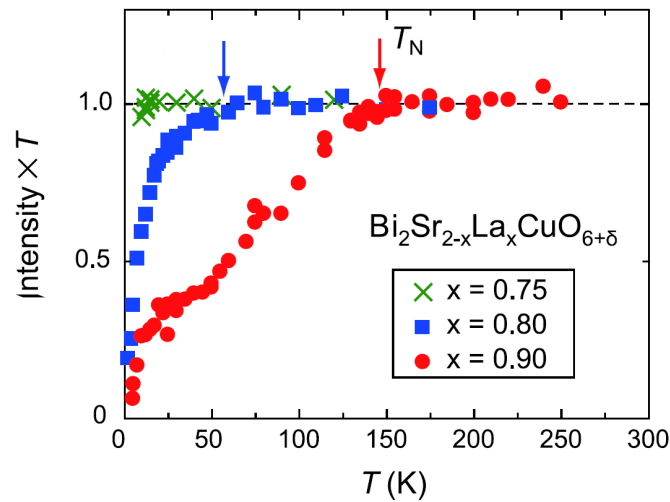


FIGURE 4.5 – Intensité du signal RMN sur Bi-2201 faiblement dopé d'après [132]. Les courbes sont renormalisées à 1. La flèche rouge (resp. bleue) indique la température où commence la perte d'intensité sur les noyaux de cuivre pour l'échantillon  $x = 0.9$  (resp.  $x = 0.8$ ). Comme évoqué précédemment, ces dopages ne présentent qu'un gel des fluctuations magnétiques à très basse température. La perte de signal sur les noyaux de cuivre se produit à bien plus haute température que le gel des spins.

Objectif :

- rechercher la présence d'un verre de spin à basse température en-dehors de la zone antiferromagnétique à faible dopage pour confirmer ou infirmer les précédentes études dans ce composé.
- plus généralement, on cherche à établir l'universalité ou non de la phase verre de spin dans les cuprates.

## 4.2 Mesures de $T_1$ dans Bi-2201

### 4.2.1 Caractérisation des échantillons

Dans un premier temps, nous avons évalué la  $T_c$  de ces échantillons afin de caractériser leur dopage. Pour cela, on utilise la méthode exposée au 2.3.1 qui consiste à suivre la fréquence de résonance du circuit résonant en fonction de la température. Les résultats sont présentés sur la figure 4.6.

On voit clairement apparaître la transition supraconductrice dans l'échantillon  $x = 0.4$  ( $1 - x = 0.6$ ). Elle est particulièrement large. Depuis le début de cette thèse, on a retenu comme critère pour déterminer la  $T_c$ , le milieu du saut dans la fréquence de résonance du circuit RMN (ie le maximum de la dérivée). On trouve  $T_c \simeq 15$  K. Cependant, on voit que le changement de fréquence commence à bien plus haute température ( $T_{\text{onset}} \simeq 30$  K). Il y a donc des parties de l'échantillon supraconductrices dès 30 K. La  $T_c$  mesurée en résistivité à  $x = 0.39$  est 38 K [128]. Or la résistivité d'un échantillon supraconducteur s'annule dès qu'il existe un chemin supraconducteur entre les deux contacts permettant la mesure. Il est donc normal de trouver une valeur de  $T_c$  en résistivité légèrement supérieure à celle déterminée en suivant la fréquence de résonance du circuit RMN. L'échantillon à  $x = 0.7$  ne présente pas de changement de fréquence similaire à l'échantillon  $x = 0.4$ . Il y a une légère augmentation de la fréquence mais elle n'est pas abrupte comme dans l'échantillon supraconducteur. Elle est probablement due à la diminution monotone de la résistivité du cuivre de la bobine quand on diminue la température. Le dopage de ce dernier échantillon est donc légèrement surestimé car la supraconductivité apparaît normalement pour  $1 - x \geq 0.2$  (ie.  $x \leq 0.8$ ). Ceci peut-être dû soit à une mauvaise estimation de la concentration en lanthane, soit à une concentration en oxygène différente des mesures de résistivité précédemment évoquées. Dans la suite, on notera cet échantillon " $x = 0.7$ " bien qu'on estime plutôt sa concentration en lanthane à  $x \simeq 0.8$ .

De plus, si on applique un champ magnétique de 15 T sur l'échantillon  $x = 0.4$ , on voit que la supraconductivité est complètement supprimée (Figure 4.7). Ainsi, dans ces

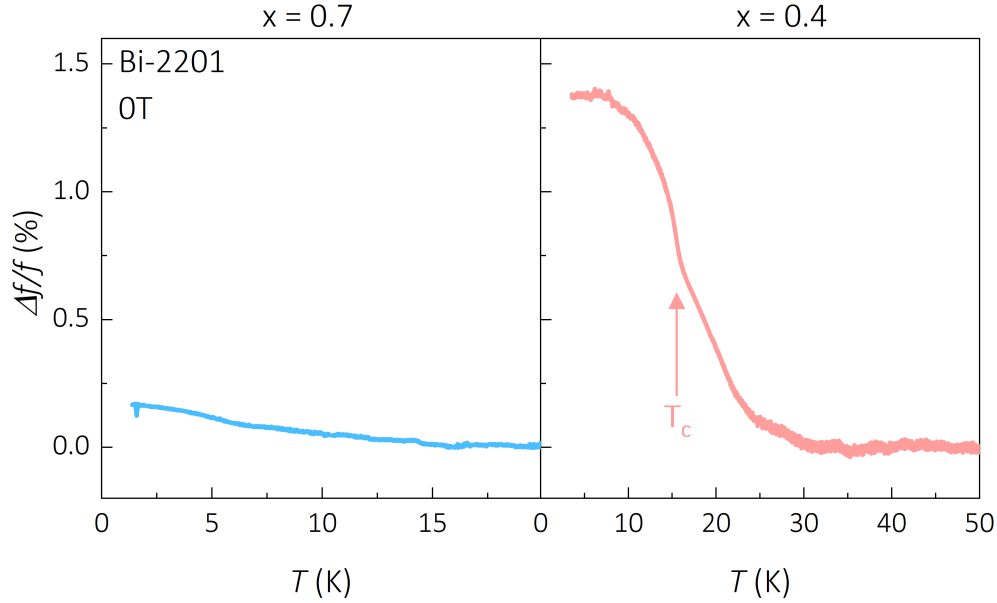


FIGURE 4.6 – Suivi de la fréquence de résonance du circuit RMN pour deux échantillons de Bi-2201 en champ nul. **A gauche** : échantillon avec un dopage annoncé de  $x = 0.4$ . On ne voit pas de saut de fréquence à basse température, l'échantillon n'est pas supraconducteur. **A droite** : échantillon avec un dopage annoncé de  $x = 0.7$ . Il y a un saut de fréquence d'une amplitude importante (plus de 1 % de la fréquence dans l'état normal) entre 25 K et 10 K. La valeur de  $T_c$  retenue est celle au niveau du point d'inflexion (ie. là où la dérivée présente un maximum). La largeur du saut est due à l'inhomogénéité de l'échantillon. Une ligne de base, déduite de la mesure à 15 T, a été soustraite aux courbes dans l'échantillon  $x = 0.4$  pour s'affranchir de la dérive de fréquence due à la diminution monotone de la résistivité du cuivre de la bobine quand on diminue la température. L'échelle des ordonnées est commune aux deux graphiques.

conditions, nous devrions être en mesure d'observer un gel des spins si celui-ci a été entravé par la supraconductivité.

L'échantillon " $x = 0.7$ ", comme il est plutôt à  $x \simeq 0.8$ , devrait présenter un verre de spin à basse température en champ nul au vu du diagramme de phase. Nous allons donc l'utiliser comme échantillon de référence pour tester la sensibilité des différents noyaux au gel de spin dans Bi-2201.

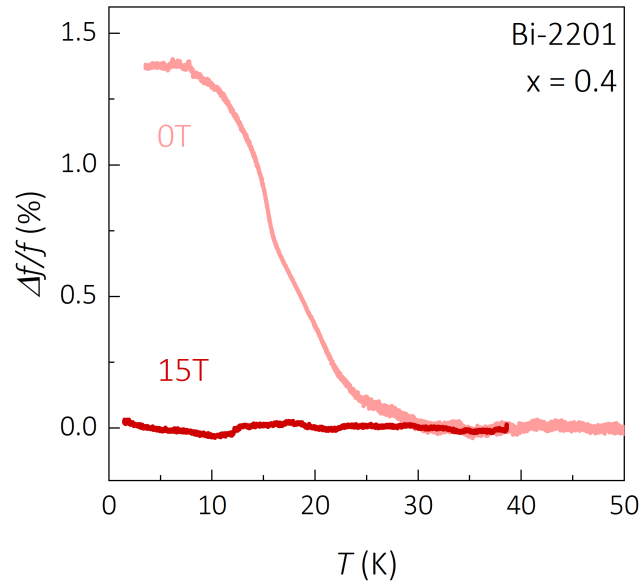


FIGURE 4.7 – **Suivi de la fréquence de Bi-2201  $x = 0.4$  à 0 T et 15 T.** A 15 T, la fréquence de résonance du circuit résonant ne varie plus avec la température, l'échantillon n'est donc plus supraconducteur.

#### 4.2.2 Echantillon de référence

Il est nécessaire de s'assurer que les noyaux de lanthane sont sensibles au gel de spin dans ce composé. En effet, ils sont situés en-dehors des plans  $\text{CuO}_2$  et la distance interplanaire est près de deux fois plus grande dans Bi-2201, par rapport à LSCO ( $c_{\text{Bi-2201}} \simeq 24 \text{ \AA}$  [136] contre  $c_{\text{LSCO}} \simeq 13 \text{ \AA}$  [85]). Le couplage hyperfin est dicté par le recouvrement des orbitales et le couplage dipolaire qui décroît en  $\frac{1}{r^3}$ . Donc le couplage hyperfin entre les noyaux de lanthane et les plans  $\text{CuO}_2$  doit être plus faible dans Bi-2201 que dans LSCO. A la connaissance de l'auteur, il n'y a jamais eu d'étude RMN sur les noyaux de lanthane dans Bi-2201. Ainsi, nous allons commencer par nous assurer de la sensibilité des noyaux de lanthane au gel des spins comme dans LSCO et Eu-LSCO. Pour cela nous mesurons le temps de relaxation spin-réseau à basse température et à 15 T dans l'échantillon " $x = 0.7$ ", dopage où le gel de spin a déjà été observé. Les résultats sont présentés sur la figure 4.8.

Le raccourcissement du  $T_1$  pour  $T \leq 10 \text{ K}$  est une signature d'un ralentissement des fluctuations magnétiques. On ne voit pas de pic évident se dessiner. Si gel, il y a, il se produit pour  $T \leq 2 \text{ K}$ , ce qui est cohérent avec les précédentes observations [95, 131]. L'augmentation de l'étirement des courbes de retour à l'équilibre à basse température ( $\beta$  diminue avec la température) rend compte de l'inhomogénéité de ce gel et donc du caractère vitreux du phénomène. Comme on le verra par la suite, les courbes de retour à l'équilibre sont étirées même en l'absence de gel de spin car les échantillons sont très

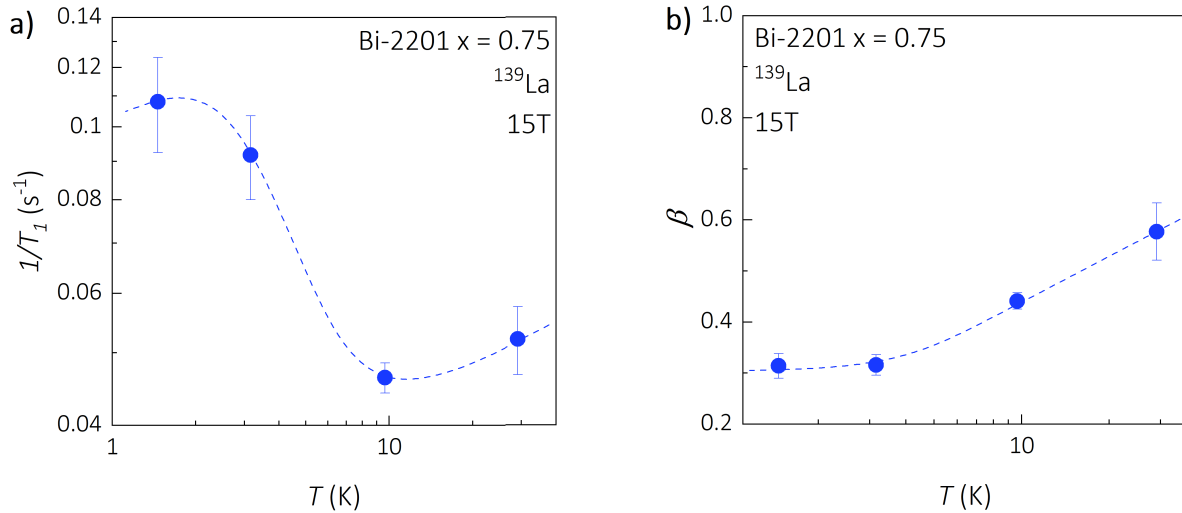


FIGURE 4.8 – **Gel des spins à basse température dans Bi-2201 " $x = 0.7$ ".** **a)**  $\frac{1}{T_1}$  en fonction de la température à 15 T. Les fluctuations de spin ralentissent en-dessous de 10 K environ. **b)** Coefficient d'étirement des ajustements des courbes de retour à l'équilibre. Les valeurs sont éloignées de 1 avant le début de pic de  $\frac{1}{T_1}$ . Il y a donc une grande distribution de fréquences de fluctuation dans l'échantillon, peut-être due à une forte inhomogénéité. Les lignes pointillées sont des guides à l'oeil.

inhomogènes ( $\beta \simeq 0.6$ ). Le lanthane est donc une sonde sensible au magnétisme dans Bi-2201, de la même manière que dans LSCO ou Eu-LSCO étudié auparavant. On va maintenant pouvoir réaliser les mêmes mesures dans l'échantillon à  $x = 0.4$ .

#### 4.2.3 A la recherche de magnétisme induit sous champ

Maintenant que l'on sait que les noyaux de lanthane sont sensibles au gel des spins, nous allons pouvoir explorer une zone du diagramme de phase où ce gel n'a jamais été observé. On se place à 15 T dans l'échantillon  $x = 0.4$ . Comme on l'a vu précédemment, avec ce champ magnétique, on supprime la supraconductivité jusqu'à 1.5 K (la température de base du VTI utilisé). On commence donc par mesurer les courbes de retour à l'équilibre sur les noyaux de lanthane. Les valeurs de  $T_1$  et de  $\beta$  obtenues sont présentées sur la figure 4.9. On remarque tout d'abord un rallongement continu du temps de relaxation spin-réseau sur toute la gamme de température étudiée (entre 1.8 K et 100 K). Le  $T_1$  est particulièrement long à basse température (environ 18 min) ce qui rend les mesures très longues, c'est pourquoi nous n'avons pas beaucoup de points de mesures sur ces courbes. En tout cas, ces valeurs de  $T_1$  ne sont pas compatibles avec l'émergence d'un gel de spin à basse température dans cet échantillon. De plus, on voit que le coefficient d'étirement des ajustements varie assez peu en fonction de la température ce qui est cohérent avec

l'absence de gel des spins. La valeur, à peu près constante, de  $\beta \simeq 0.6 - 0.7$  témoigne d'une inhomogénéité de l'échantillon. Cependant, comme évoqué auparavant, les noyaux de lanthane étant éloignés des plans  $\text{CuO}_2$ , ils pourraient ne pas être sensibles au ralentissement des fluctuations si l'amplitude de ces dernières est faible. Nous allons donc maintenant effectuer les mêmes mesures sur les noyaux de cuivre 63, afin de nous assurer de l'absence de ralentissement des fluctuations magnétiques à ce dopage.

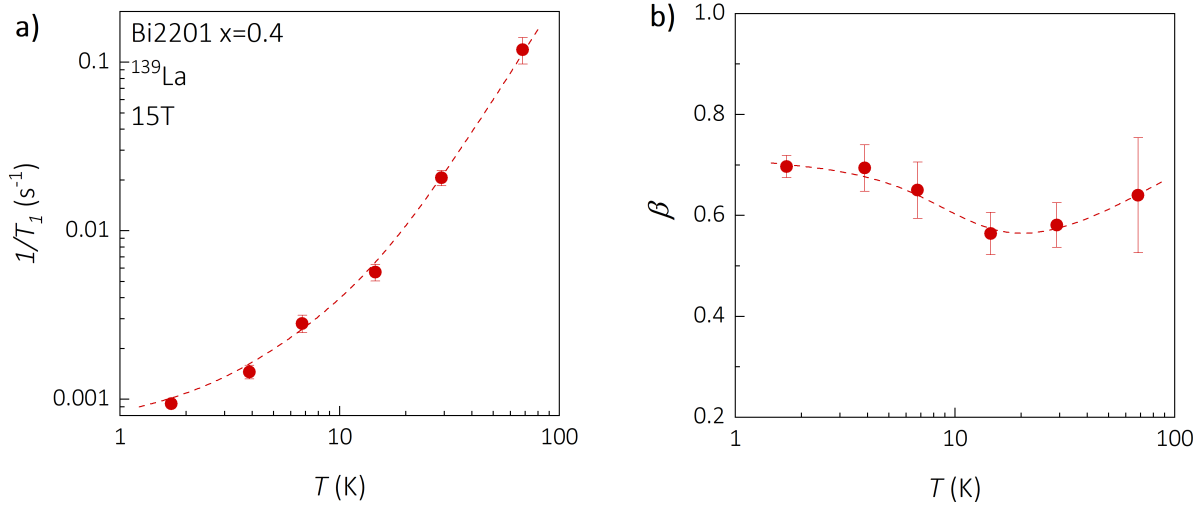


FIGURE 4.9 – **Relaxation des spins des noyaux de lanthane dans Bi-2201  $x = 0.4$ .**

a)  $\frac{1}{T_1}$  sur le lanthane à 15 T. Le temps de relaxation spin-réseau ne fait que se rallonger lorsqu'on diminue la température. b) Coefficient d'étirement des ajustements des courbes de retour à l'équilibre. La variation de  $\beta$  avec la température est faible. Il n'est pas égal à 1 car l'échantillon est inhomogène mais il n'y a pas de gel progressif des spins comme dans le  $x = 0.75$ . Les lignes pointillées sont des guides à l'oeil.

Les noyaux de cuivre étant dans les plans  $\text{CuO}_2$ , ils relaxent beaucoup plus rapidement que les noyaux de lanthane. Comme on le voit sur la figure 4.10, le temps de relaxation spin-réseau est environ 1000 fois plus court sur les noyaux de cuivre que sur les noyaux de lanthane. Cependant, le  $\frac{1}{T_1}$  ne fait que diminuer et ne présente pas de pic. Ainsi, les noyaux de cuivre ne "voient" pas non plus de magnétisme à basse température. De plus, on voit que le coefficient d'étirement est à peu près constant sur toute la gamme de température, renforçant la conclusion qu'il n'y a pas de gel des spins électroniques à basse température.

Comme évoqué au début de cette partie, il est possible que l'on ne mesure en fait qu'une partie des noyaux de cuivre. Si certaines zones de l'échantillon sont gelées, le  $T_2$  des noyaux de cuivre dans ces régions peut être trop court pour qu'on parvienne à mesurer du signal RMN. On pourrait donc passer à côté et ne mesurer que les noyaux qui n'ont pas gelé. Ainsi, il est nécessaire de s'assurer que l'on n'a pas perdu de signal. Pour



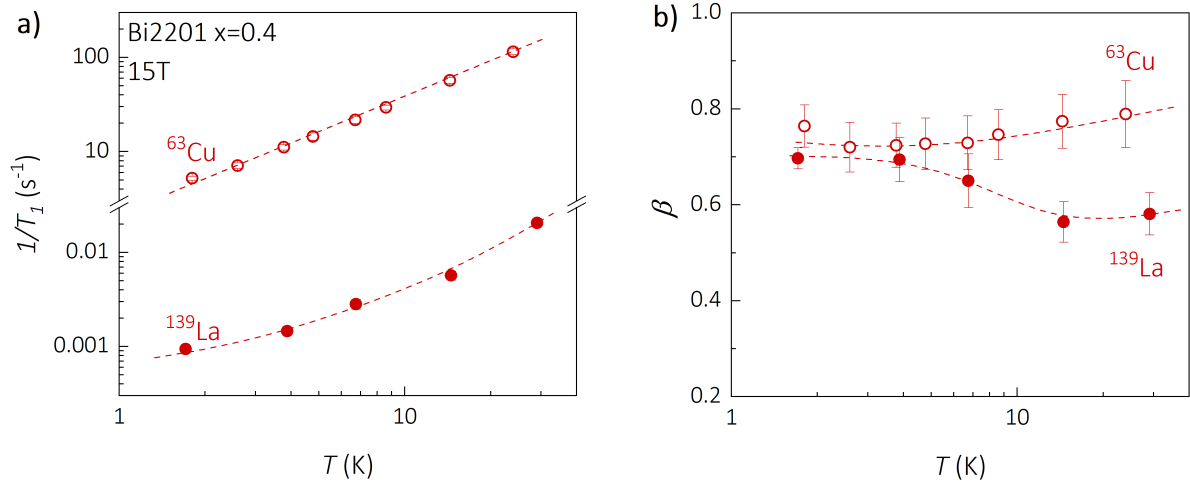


FIGURE 4.10 – **Relaxation des spins des noyaux de cuivre dans Bi-2201  $x = 0.4$ .**  
**a)** On a reproduit la courbe de  $\frac{1}{T_1}$  sur le lanthane d'après la figure 4.9. Le temps de relaxation sur les noyaux de cuivre (ronds vides) est environ 1000 fois plus court que sur le lanthane (ronds pleins). La courbe de  $\frac{1}{T_1}$  suit la même tendance décroissante sur toute la gamme de température étudiée. **b)** Coefficient d'étirement des ajustements des courbes de retour à l'équilibre les noyaux de cuivre (ronds vides) et de lanthane (ronds pleins). Les lignes pointillées sont des guides à l'oeil.

cela, on réalise des spectres RMN sur les noyaux de cuivre à différentes températures. Ensuite, on renormalise ces spectres par la température puisque l'aimantation dépend de cette dernière de manière inversement proportionnelle (voir 2.1). L'amplitude du signal est également renormalisée par  $e^{2\frac{\tau}{T_2}}$  puisque qu'on effectue la mesure à un temps  $\tau$  non-nul après le pulse d'excitation. Ainsi, on perd un peu de signal par rapport au moment de l'excitation. Surtout, comme  $T_2$  diminue avec la température, cette perte de signal est plus importante à basse température. Cette renormalisation est donc nécessaire. On voit sur la figure 4.11a que les spectres renormalisés sont très similaires aux différentes températures. Pour quantifier cette observation, on intègre l'amplitude des spectres et on voit sur la figure 4.11b que l'intensité ne varie pas en fonction de la température. Il n'y a donc pas de *wipe out* du signal sur les noyaux de cuivre et on n'est pas passé à côté du gel des spins à basse température. Ceci corrobore les résultats présentés au début de cette partie.

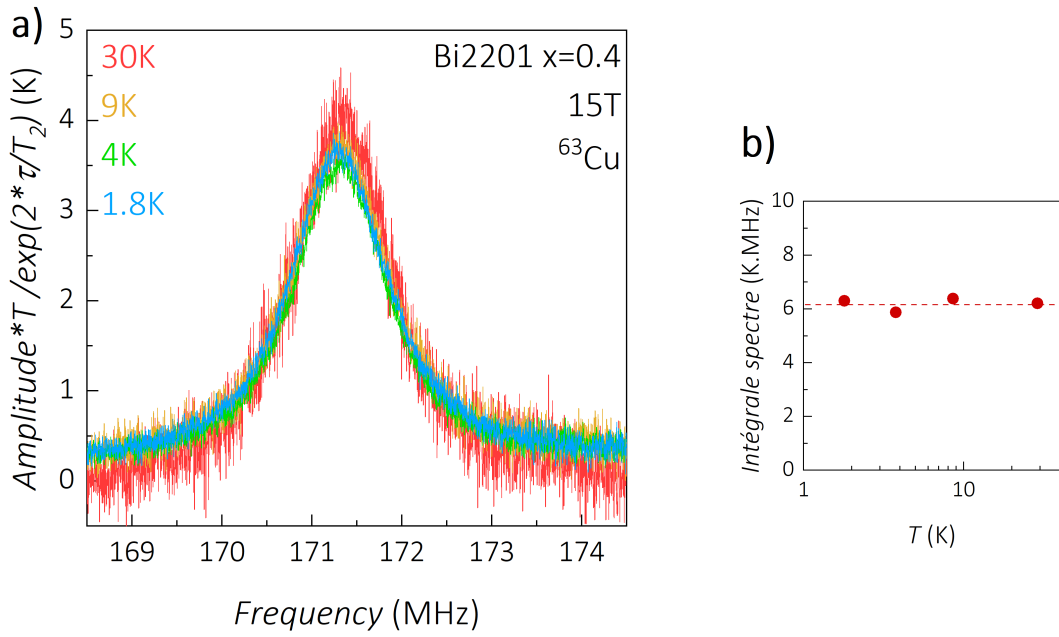


FIGURE 4.11 – **Intensité du signal sur les noyaux de cuivre.** a) Spectre sur les noyaux de cuivre dans Bi-2201 à différentes températures. Les courbes sont renormalisées par la température et le  $T_2$ . b) Intensité du signal sur les noyaux de cuivre à basse température. Ces valeurs sont obtenues par intégration des courbes en a). La ligne pointillée est un guide à l'oeil.

#### 4.2.4 Discussion

Il est intéressant de corréler ces résultats avec les mesures de résistivité dans les plans  $\text{CuO}_2$  de [129]. En effet, un certain nombre d'études ont attribué les remontées de résistivité en champ à basse température au gel des spins [137]. Comme on le voit sur la figure 4.12, il y a des remontées de résistivité à basse température dans les échantillons les moins dopés :

- à 0 T, seul l'échantillon à  $x = 0.84$  présente une remontée
- à 60 T, le début d'une remontée semble discernable à  $x = 0.73$

Ceci semble cohérent avec nos mesures. On note, tout de même, qu'une large gamme de dopage n'a pas été étudiée (ni par RMN, ni par mesure de transport) entre  $x \simeq 0.6$  et  $x \simeq 0.4$ . Or c'est aussi dans cette gamme de dopage qu'a été observé un ordre de charge induit sous champ [135]. Comme le développement de l'ordre de spin semble être favorisé par la présence de l'ordre de charge dans LSCO, il serait pertinent d'étudier ces dopages intermédiaires à la recherche d'un ordre magnétique à basse température sous champ.

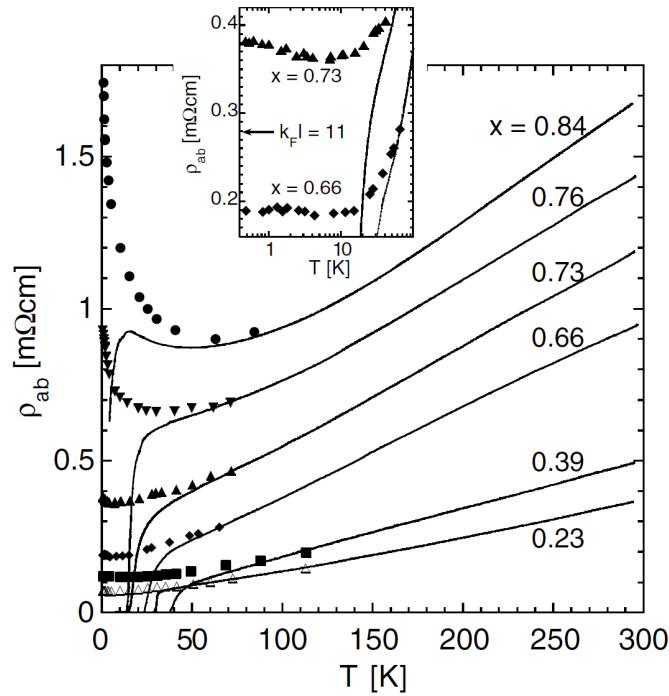


FIGURE 4.12 – **Remontée de résistivité dans Bi-2201 d’après [129]**. Les courbes en trait plein sont celles à 0 T et les symboles sont les données à 60 T. Dans l’encart, un grossissement sur les basses températures des échantillon à  $x = 0.66$  et  $x = 0.73$ . On voit une remontée à  $x = 0.73$ , elle est beaucoup moins flagrante à  $x = 0.66$ .

A retenir :

- les noyaux de lanthane sont une sonde sensible au magnétisme dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ .
- il n’y a pas de magnétisme dans l’échantillon à  $x = 0.4$ , soit proche du dopage optimal, à un champ de 15 T.

Pour aller plus loin :

- une mesure en champ plus intense dans l’échantillon  $x = 0.4$  semble nécessaire pour s’assurer qu’il n’y a pas de gel des spins induit sous champ au-delà de  $H_{c2}$  puisqu’avec 15 T on est très proche de  $H_{c2}$ .
- peu de mesures dans la zone de dopage entre  $x = 0.65$  et  $x = 0.4$  où se développe l’onde de densité de charge sous champ intense. Il serait intéressant de s’assurer qu’il n’y a pas non plus d’ordre de spin dans cette gamme de dopage.



## Chapitre 5 | Technique expérimentale : ultrasons

Les mesures ultrasonores sont d'une grande utilité en physique des solides. En effet, l'évolution de la vitesse du son est directement liée à l'énergie libre du système, faisant de sa mesure une sonde thermodynamique facilement réalisable. De plus, l'onde ultrasonore est absorbée par les degrés de liberté internes du système. L'atténuation de l'onde est donc également une grandeur intéressante en physique des solides. Nous étudierons tout d'abord la théorie de l'élasticité dans les solides qui permet de comprendre l'intérêt des mesures de vitesse du son. On s'intéressera ensuite au dispositif expérimental permettant de faire ces mesures. Pour une description plus détaillée des mesures ultrasonores, le lecteur peut se référer à [138] et [139]. La thèse de Mehdi Frachet [115] (en français) offre également une description complète de la technique ultrasonore appliquée aux cuprates.

### 5.1 Pourquoi mesurer la vitesse du son et l'atténuation dans un solide ?

#### 5.1.1 Elasticité dans les solides

On considère un échantillon dont on repère la position d'un point par un vecteur  $\vec{r}$  à un instant  $t$ . Sous l'application d'une contrainte, ce point peut se déplacer d'un vecteur  $\vec{u}(\vec{r}, t)$ . Ce vecteur déplacement peut, a priori, varier spatialement et temporellement. Dans la suite, on ne considère que des variations spatiales. On introduit le tenseur des déformations :

$$v_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial r_j} \quad (5.1)$$

On utilise en général le tenseur des déformations symétrisé, qui permet de s'affranchir de la rotation d'ensemble de l'échantillon [138] :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}(v_{ij} + v_{ji}) \quad (5.2)$$

Après une déformation, il apparaît des forces internes qui tendent à ramener le système à l'équilibre. Ces forces sont décrites par le tenseur des contraintes (représenté sur la figure 5.1). On note  $\sigma_{ij}$  la contrainte due à la force appliquée selon la direction  $i$  sur la surface perpendiculaire à  $j$ . La contrainte subie par un échantillon déformé est donnée par la loi de Hooke généralisée 5.3 au travers du tenseur des constantes élastiques :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (5.3)$$

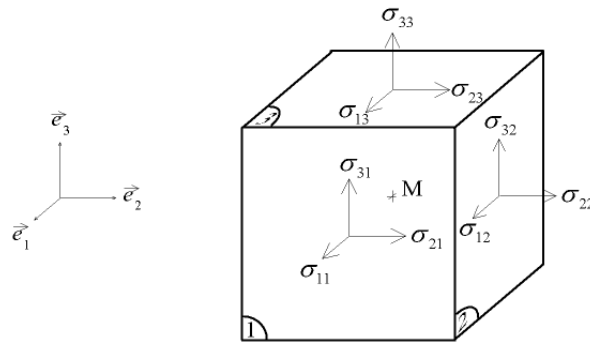


FIGURE 5.1 – **Représentation des différentes composantes du tenseur des contraintes sur un cube.** Le tenseur des contraintes étant symétrique, ne sont représentées que la moitié des composantes. *Source : wikipedia tenseur des contraintes*

Le tenseur des constantes élastiques  $c_{ijkl}$  caractérise la capacité à se déformer d'un système : il renseigne sur la contrainte nécessaire à appliquer pour déformer le matériau. Il est symétrique par définition. Il est donc indépendant de l'ordre des indices. On introduit alors la notation de Voigt pour simplifier l'expression du tenseur des constantes élastiques : les  $c_{ijkl}$  sont remplacés par les  $c_{mn}$  avec l'équivalence suivante pour les indices :

$$11 \rightarrow 1 \quad 22 \rightarrow 2 \quad 33 \rightarrow 3 \quad 23 \rightarrow 4 \quad 13 \rightarrow 5 \quad 12 \rightarrow 6 \quad (5.4)$$

On peut alors réécrire la loi de Hooke :

$$\sigma_m = \sum_n c_{mn} \epsilon_n \quad (5.5)$$

avec  $\sigma_{ij} = \sigma_m$ ,  $\epsilon_{ii} = \epsilon_n$  pour  $n = 1, 2, 3$  et  $\epsilon_{ij} = \epsilon_n$  pour  $n = 4, 5, 6$ .

On peut aussi définir le tenseur des constantes de souplesse  $s_{ij}$  qui est l'inverse du tenseur des constantes élastiques. Cependant, on utilisera peu cette notion dans la suite.

Selon la géométrie du système étudié, la forme du tenseur des constantes élastiques varie. Dans un système orthorhombique (comme YBCO par exemple), le tenseur des

constantes élastiques se simplifie et comporte seulement 9 constantes indépendantes :

$$c_{ij}^{\text{orth.}} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix}$$

Dans le cas d'un système tétragonal (comme Eu-LSCO dans la phase tétragonale à haute température par exemple), il y a deux directions équivalentes, le tenseur des constantes élastiques se simplifie donc de la manière suivante :

$$c_{ij}^{\text{tetrag.}} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix}$$

Ces rappels d'élasticité faits, nous pouvons désormais nous intéresser aux liens avec la vitesse du son.

### 5.1.2 Vitesse du son et thermodynamique

La contrainte et la déformation sont des variables d'état conjuguées des potentiels thermodynamiques. L'énergie libre  $F$  est très utile car elle permet de facilement calculer les transformations isothermes. Dans les expériences, on utilise souvent l'énergie de Gibbs  $G$  qui permet de contrôler la température et la contrainte. A volume constant, l'énergie libre s'écrit :

$$dF = \sigma d\epsilon \quad (5.6)$$

On peut alors dériver cette expression et remonter à la constante élastique :

$$c = \frac{d^2 F}{d\epsilon^2} \quad (5.7)$$

Lors d'une transition de phase, si l'énergie libre est couplée à la déformation, alors elle passe par un minimum. On va donc pouvoir observer cette transition de phase en étudiant les variations de constante élastique. Pour déterminer les variations de la constante élastique, on étudie les variations de vitesse du son. En effet, la propagation d'une onde

sonore dans un solide, en l'absence de force extérieure, est régie par l'équation d'onde suivante [139] :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} \quad (5.8)$$

avec  $\rho$  la masse volumique du matériau dans lequel se propage l'onde.

On peut utiliser les formules 5.1 et 5.3 pour simplifier l'équation d'onde. On obtient alors :

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} &= \sum_{jkl} c_{ijkl} \frac{\partial \epsilon_{kl}}{\partial r_j} \\ \Rightarrow \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} &= \sum_{jkl} c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial r_j \partial r_l} \end{aligned} \quad (5.9)$$

On considère des solutions sous la forme d'onde plane à cette équation :  $\vec{u}_i(\vec{r}, t) = u_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{e}_i$ . On injecte cette solution dans l'équation précédente pour aboutir à la relation de dispersion suivante :

$$\begin{aligned} -\rho \omega^2 \vec{e}_i &= c_{ijkl} k_j k_l \vec{e}_k \\ \Rightarrow \sum_{ikl} (c_{ijkl} k_j k_l - \rho \omega^2 \delta_{ik}) &= 0 \end{aligned} \quad (5.10)$$

On a ainsi un lien direct entre la constante élastique et la vitesse du son :

$$c_{ijkl} = \rho v^2 \quad (5.11)$$

En général, on mesure la variation relative de vitesse. On peut donc remonter à la variation relative de la constante élastique :

$$\frac{\Delta c_{ijkl}}{c_{ijkl}} = 2 \frac{\Delta v}{v} \quad (5.12)$$

On verra dans la partie 5.3 comment mesurer la variation de la vitesse du son.

### 5.1.3 Atténuation de l'onde ultrasonore

Jusqu'à maintenant, on a considéré seulement la propagation de l'onde avec une amplitude constante. Cependant, l'onde ultrasonore est atténuée lors de sa traversée du



matériau. Il convient donc d'ajouter un terme dans l'expression de l'onde :

$$\vec{u}_j(\vec{r}, t) = u_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha t} e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{e}_j \quad (5.13)$$

Le coefficient  $\alpha$  est appelé coefficient d'atténuation. Le facteur  $\frac{1}{2}$  est introduit car l'atténuation est en fait l'amortissement de l'énergie et pas de l'amplitude.

L'atténuation est en fait due à l'interaction entre l'onde ultrasonore et son environnement. L'atténuation est forte si l'échange d'énergie entre l'onde et l'environnement est grand. Comme la fréquence de travail en ultrasons se situe dans le domaine radiofréquence, la mesure de l'atténuation se rapproche des mesures de temps de relaxation de RMN. Lors d'une transition structurale du second ordre par exemple, des fluctuations critiques apparaissent et favorisent l'échange d'énergie, l'atténuation sera alors maximale au voisinage de la transition.

#### 5.1.4 Comportement classique attendu

Avant de s'intéresser aux signatures des phénomènes électroniques que l'on étudie dans la suite, il est important de connaître l'évolution de la vitesse du son attendue dans un matériau classique, qu'il soit métallique ou isolant. En l'absence de transition de phase, le réseau cristallin se rigidifie lorsque la température diminue. Il devient donc de plus en plus difficile de déformer le matériau : il faut appliquer une plus grande contrainte pour effectuer la même déformation. Ceci se reflète dans l'augmentation des constantes élastiques lorsqu'on diminue la température. Ce comportement est décrit empiriquement par [140] à travers l'équation suivante :

$$c_{ij}(T) = c_{ij}^0 - \frac{s}{e^{t/T} - 1} \quad (5.14)$$

avec  $c_{ij}^0$  la valeur de la constante élastique à température nulle et  $s$  et  $t$  deux constantes.

On peut relier cette expression empirique à la théorie de Debye (voir l'analyse dans [138]). Pour cela, on étudie le comportement aux extrêmes de la constante élastique :

$$\begin{aligned} c_{ij} &\underset{T \gg t}{\sim} c_{ij}^0 - \frac{s}{t} T \\ c_{ij} &\underset{T \ll t}{\sim} c_{ij}^0 - s e^{-t/T} \end{aligned} \quad (5.15)$$

On voit que la constante  $t$  émerge comme un analogue de la température de Debye  $\Theta_D$ . Pour  $T \ll \Theta_D$ , on attend normalement un comportement en  $-T^4$  pour la constante élastique [138]. Cependant, l'expression empirique 5.14 décrit très bien les courbes mesurées expérimentalement. On utilisera donc cette formule pour ajuster le *background* purement

phononique et le soustraire dans les mesures présentées dans la suite. En effet, les transitions de phases peuvent provoquer des déviations à ce comportement classique que l'on peut décrire par la théorie de Landau.

## 5.2 Théorie de Landau

La théorie de Landau, développée par Lev Landau dans les années 30, présente une description phénoménologique universelle des transitions de phase au cours desquelles une (ou plusieurs) symétrie est brisée. Dans cette théorie, l'énergie libre du système est une fonction polynomiale de variables d'état du système et d'un paramètre d'ordre noté  $Q$  dans la suite. Ce paramètre d'ordre caractérise les phases au voisinage de la transition se produisant à une température critique  $T_0$  :

- $Q = 0$  pour  $T > T_0$
- $Q \neq 0$  pour  $T < T_0$

### 5.2.1 Définition de l'énergie libre du système

Dans notre cas, la variable d'état accessible est la déformation du système  $\epsilon$ . Ainsi, l'énergie libre du système s'exprime :

$$F = \underbrace{F_0}_{\text{terme indépendant de } Q \text{ et } \epsilon} + \frac{1}{2}c_0\epsilon^2 + \sum_n \alpha_n Q^{2n} + \underbrace{\sum_{kl} \beta_{kl}\epsilon^k Q^l}_{\text{couplage } Q-\epsilon} \quad (5.16)$$

Le terme  $\frac{1}{2}c_0\epsilon^2$  est un terme élastique indépendant du paramètre d'ordre. Les termes en puissances paires du paramètre d'ordre non-couplés avec la déformation permettent une brisure de symétrie et ainsi une transition de phase même en l'absence de couplage. Dans la suite, on prendra un polynôme de la forme suivante :

$$\frac{a(T)}{2}Q^2 + \frac{b}{4}Q^4$$

avec  $b > 0$  et  $a(T) = a_0(T - T_0)$  où  $a_0 > 0$  et  $T_0$  la température de la transition de phase. En fait,  $a(T) = \frac{1}{\chi(T)}$  est l'inverse de la susceptibilité associée à la transition.

Les termes de couplage déformation-paramètre d'ordre varient en fonction de la transition étudiée. L'énergie libre étant un scalaire, il faut que le terme  $\epsilon^k Q^l$  soit également un scalaire. La vérification de cette condition va donc dépendre des symétries de  $\epsilon$  et  $Q$ .

### 5.2.2 Couplage déformation-paramètre d'ordre bilinéaire

Dans ce premier cas, l'énergie libre s'exprime donc :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}c_0\epsilon^2 + \frac{a(T)}{2}Q^2 + \frac{b}{4}Q^4 - g\epsilon Q \quad (5.17)$$

avec  $g = \beta_{11}$  de l'équation 5.16. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'énergie libre est minimale donc quand :

$$\frac{\partial F}{\partial \epsilon} = \frac{\partial F}{\partial Q} = 0$$

On se propose de faire le calcul détaillé dans ce cas-là et dans les parties suivantes, les résultats seront directement donnés sans démonstration.

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \epsilon} = 0 &\Rightarrow c_0\epsilon - gQ = 0 \Rightarrow \epsilon = \frac{gQ}{c_0} \\ \frac{\partial F}{\partial Q} = 0 &\Rightarrow \left(a(T) - \frac{g^2}{c_0}\right)Q + bQ^3 = 0 \end{aligned}$$

Il y a deux solutions à cette deuxième équation :

$$\begin{cases} Q = 0 & \text{pour } T > \tilde{T}_0 = T_0 + \frac{g^2}{a_0c_0} \\ Q^2 = \frac{\frac{g^2}{c_0} - a(T)}{b} = \frac{a_0\left(\frac{g^2}{a_0c_0} + T_0 - T\right)}{b} & \text{pour } T < \tilde{T}_0 \end{cases} \quad (5.18)$$

On voit que la transition de phase est décalée vers les plus hautes températures à cause du couplage déformation-paramètre d'ordre. En effet, il apparaît une température de transition modifiée :  $\tilde{T}_0 = T_0 + \frac{g^2}{a_0c_0}$ . Le paramètre d'ordre  $Q$  passe donc d'une valeur nulle au-dessus de la transition à une valeur finie en-dessous.

On peut maintenant calculer la constante élastique en dérivant l'énergie libre grâce à l'expression simplifiée suivante :

$$c = \frac{d^2F}{d\epsilon^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon \partial Q}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial Q^2}\right)^{-1} \quad (5.19)$$

Cette expression est justifiée dans le cas des transitions de phase du second ordre dans [138].

On peut donc calculer la constante élastique pour les deux valeurs de  $Q$  calculées précé-

demment (équation 5.18) :

$$\begin{cases} c = c_0 - \frac{g^2}{a_0(T - T_0)} & \text{pour } T > \tilde{T}_0 \\ c = c_0 - \frac{g^2}{\frac{3g^2}{c_0} - 2a_0(T - T_0)} & \text{pour } T < \tilde{T}_0 \end{cases} \quad (5.20)$$

Cette solution est représentée sur la figure 5.2. Le mode sensible au couplage bilinéaire déformation-paramètre d'ordre se ramollit à l'approche de la transition avant de re-durcir en-dessous. On parle de mode mou de la transition. Lors des transitions structurales, il y a souvent un mode mou associé à la transition. La mesure de la vitesse du son de ce dernier permet de déterminer la température à laquelle cette transition se produit.

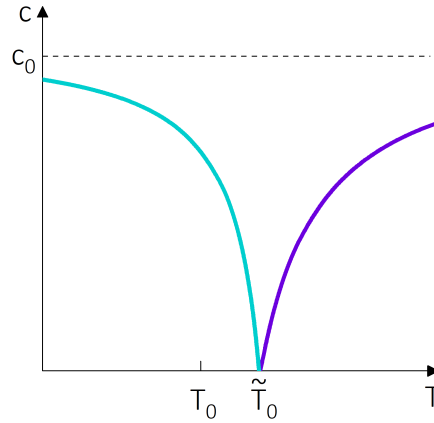


FIGURE 5.2 – **Variation de la constante élastique d'un mode sensible à la transition de phase présentant un couplage bilinéaire entre la déformation et le paramètre d'ordre.** La constante élastique diminue donc le mode est mou à la transition. On voit que la transition est décalée vers les hautes températures par le couplage bilinéaire.

Le comportement à la transition verre de spin dans LSCO semble indiquer un couplage de ce type entre les fluctuations de spins électroniques et les phonons. Cependant, la théorie de Landau n'est vérifiée que dans la limite thermodynamique, soit quand la fréquence de travail est très petite devant la fréquence des fluctuations du système étudié. Or, lors du gel de spin cette limite n'est plus vérifiée. En effet, les fluctuations des spins électroniques ralentissent lentement jusqu'à atteindre des fréquences de l'ordre de la fréquence de travail. On n'est alors plus dans la limite thermodynamique. Les phonons couplés aux fluctuations de spins électroniques ralentissent en même temps que ces dernières jusqu'à atteindre une fréquence trop éloignée de leur fréquence caractéristique. On assiste alors à un découplage et les spins ne sont plus couplés qu'au réseau cristallin (Figure 5.3). On observe donc une augmentation de leur vitesse jusqu'à retrouver le comportement classique présenté dans la partie 5.1.4. Ainsi, la signature du gel de spin sera un minimum

dans la vitesse du son dans les modes couplés aux spins électroniques.

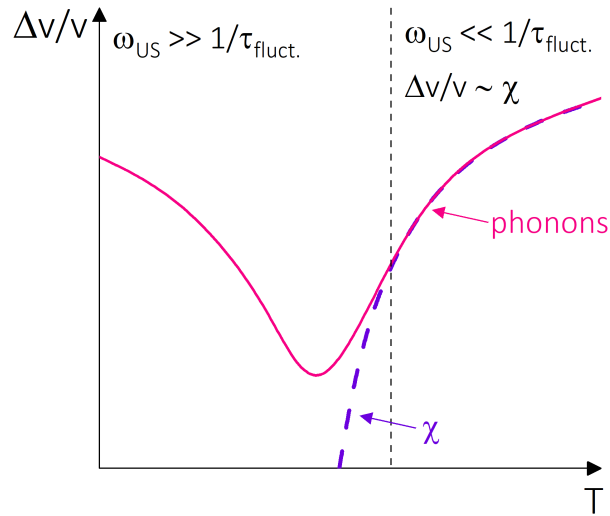


FIGURE 5.3 – **Signature expérimentale dans la vitesse du son du gel de spin dans les cuprates.** A haute température, on est dans la limite thermodynamique : la fréquence des fluctuations est très grande devant la fréquence de travail. Les phonons (trait plein rose) sont couplés aux fluctuations de spins (ligne pointillée violette) et leur vitesse diminue. La ligne pointillée verticale repère le moment où les phonons se découplent des fluctuations de spins : leur fréquence est trop faible par rapport à celle des phonons. Les phonons retrouvent alors le comportement attendu pour le réseau cristallin : leur vitesse augmente.

### 5.2.3 Couplage déformation-paramètre d'ordre quadratique

Dans le cas d'une transition supraconductrice, le paramètre d'ordre est complexe. L'énergie libre devant être scalaire, le couplage déformation-paramètre d'ordre doit nécessairement être quadratique en  $Q$ . Le cas le plus simple est celui d'un couplage quadratique.

#### 5.2.3.1 Couplage quadratique

Dans ce cas, l'énergie libre s'exprime :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}c_0\epsilon^2 + \frac{a(T)}{2}Q^2 + \frac{b}{4}Q^4 - h\epsilon Q^2 \quad (5.21)$$

En suivant la même démarche que précédemment, on trouve que les valeurs de  $Q$  minimisant l'énergie libre sont :

$$\begin{cases} Q = 0 & \text{pour } T > T_0 \\ Q^2 = \frac{a(T)}{\frac{2h^2}{c_0} - b} & \text{pour } T < T_0 \end{cases} \quad (5.22)$$

La constante élastique sensible à ce couplage est donc la suivante :

$$\begin{cases} c = c_0 & \text{pour } T > T_0 \\ c = c_0 - \frac{2h^2}{b} & \text{pour } T < T_0 \end{cases} \quad (5.23)$$

Cette solution est présentée sur la figure 5.4. Le saut de constante élastique à la transition est directement relié aux propriétés thermodynamiques de la transition et notamment au saut de chaleur spécifique associé [141] par le biais de la relation d'Erhenfest :

$$\Delta c(T_0) = -\frac{\Delta C_p(T_0)}{V_{mol}T_0} \left( \frac{\partial T_0}{\partial \epsilon} \right)^2 \quad (5.24)$$

avec  $\Delta C_p(T_0)$  le saut de chaleur spécifique à la température critique et  $V_{mol}$  le volume molaire.

Cependant, ce couplage ne suffit pas à décrire la signature observée en ultrason lors de la transition supraconductrice dans les cuprates.

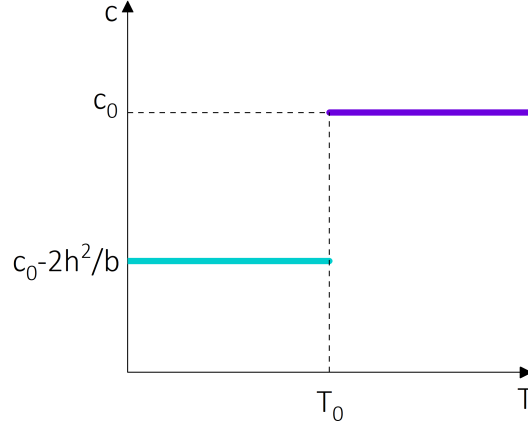


FIGURE 5.4 – Variation de la constante élastique d'un mode sensible à la transition de phase présentant un couplage quadratique entre la déformation et le paramètre d'ordre.

### 5.2.3.2 Couplage biquadratique

Pour cela, on ajoute un terme de couplage biquadratique qui, lui, est autorisé pour les ondes longitudinales et transverses. L'énergie libre s'exprime alors :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}c_0\epsilon^2 + \frac{a(T)}{2}Q^2 + \frac{b}{4}Q^4 - h\epsilon Q^2 + h'\epsilon^2 Q^2 \quad (5.25)$$

Le couplage biquadratique ajoute une pente à la constante élastique à basse température qui n'est plus constante. Le sens de la pente dépend du signe de  $h'$ . Dans les supraconducteurs conventionnels,  $c$  diminue en-dessous de la transition supraconductrice [142] (du moins dans les systèmes étudiés dans la littérature). A l'inverse, dans les cuprates,  $c$  augmente dans la phase supraconductrice, ainsi le réseau durcit quand on diminue la température comme on le voit sur la figure 5.5.

### 5.2.3.3 Couplage quadratique-quartique

Enfin pour rendre vraiment compte de l'évolution des constantes élastiques dans la phase supraconductrice des cuprates, il est nécessaire d'ajouter un dernier terme à l'énergie libre de Landau. On parle de terme quadratique-quartique car il varie au carré de la déformation et à la puissance quatre du paramètre d'ordre :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}c_0\epsilon^2 + \frac{a(T)}{2}Q^2 + \frac{b}{4}Q^4 - h\epsilon Q^2 + h'\epsilon^2 Q^2 + h''\epsilon^2 Q^4 \quad (5.26)$$

Ce nouveau terme dans l'énergie libre est autorisé pour les ondes longitudinales et transverses. Il introduit une courbure de la constante élastique à basse température.

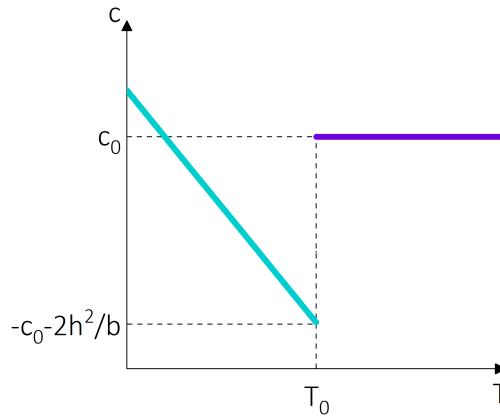


FIGURE 5.5 – Variation de la constante élastique d'un mode sensible à la transition de phase présentant un couplage quadratique et biquadratique entre la déformation et le paramètre d'ordre. On a pris le paramètre  $h' < 0$  pour se placer dans le cas des cuprates.

### 5.3 Dispositif expérimental

Maintenant que l'on connaît la théorie de l'élasticité dans les solides, on peut se demander comment mesurer les constantes élastiques. C'est l'objet de cette partie. L'onde ultrasonore est générée par un transducteur collé sur l'échantillon. Il s'agit d'un matériau piézoélectrique qui convertit une impulsion électrique radiofréquence en impulsion mécanique à la même fréquence (donc en onde ultrasonore). Ce transducteur sert aussi de récepteur par le procédé inverse.

#### 5.3.1 Principe de la mesure pulse-echo

On utilise une technique spécifique parmi les mesures ultrasonores existantes, il s'agit de la méthode pulse-écho. Le principe est d'envoyer une impulsion ultrasonore dans l'échantillon et de mesurer le signal après la traversée de l'échantillon. Comme expliqué plus haut, la mesure de la variation de la vitesse du son donne directement accès à la variation des constantes élastiques. Pour mesurer la vitesse du son, on mesure en fait la variation de la phase de l'onde ultrasonore au cours de la traversée de l'échantillon. L'onde se réfléchit sur les faces de l'échantillon, on peut donc avoir plusieurs aller-retours de l'onde et donc plusieurs échos, d'où le nom de la technique. Pour un échantillon de longueur  $L_0$  traversée  $n$  fois par l'onde ultrasonore (Figure 5.6), la phase est donnée par :

$$\phi_n = nkL_0 = n\frac{\omega}{v}L_0 \quad (5.27)$$

avec  $\omega$  la pulsation de l'onde ultrasonore et  $v$  sa vitesse.



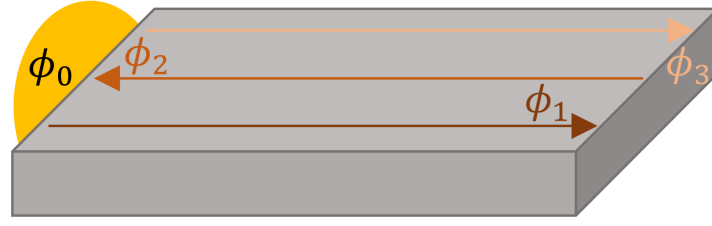


FIGURE 5.6 – **Représentation schématique de l'onde ultrasonore dans l'échantillon.**  $\phi_n$  représente la phase après  $n$  traversée de l'échantillon.

On peut dériver l'équation 5.27 et on obtient que la phase varie comme :

$$\frac{d\phi_n}{\phi_n} = \frac{d\omega}{\omega} - \frac{dv}{v} + \frac{dL}{L} \quad (5.28)$$

Si on se place à phase fixe et on considère que la variation de la longueur de l'échantillon est négligeable au cours de la mesure, alors la mesure de la variation de la fréquence nous donne directement la variation de la vitesse du son lors de la traversée du matériau :

$$\frac{d\omega}{\omega} = \frac{dv}{v} \quad (5.29)$$

On peut aussi se placer à fréquence fixe et mesurer la variation de phase pour en déduire la variation de vitesse du son. C'est la méthode utilisée en champs pulsés à Toulouse. Cependant, comme la plupart des mesures présentées dans la suite ont été réalisées à phase fixe, on n'étudiera que ce cas en détail.

On mesure également l'atténuation au cours de la traversée de l'échantillon. Pour cela, on mesure la variation de l'amplitude d'un écho lorsqu'on fait varier la température ou le champ magnétique. Toutes ces mesures sont réalisées avec le spectromètre à ultrasons dont on se propose de présenter le fonctionnement dans la suite.

### 5.3.2 Spectromètre

La figure 5.7 présente un exemple de spectromètre utilisé pour les mesures de vitesse du son et d'atténuation de l'onde ultrasonore. Il y a deux configurations possibles :

- en transmission : on colle deux transducteurs sur l'échantillon, l'un sert à l'émission et l'autre à la transmission, c'est le cas présenté sur la figure 5.7.
- en réflexion : il y a un seul transducteur sur l'échantillon qui est utilisé à la fois pour l'émission et pour la transmission. Il y a alors un système d'interrupteur permettant de passer de l'émission à la réception juste avant le transducteur.

La transmission donne en général de meilleurs signaux car le transducteur récepteur n'est pas perturbé par le signal émis. Cependant, pour utiliser cette configuration, il faut avoir deux transducteurs bien couplés à l'échantillon ce qui n'est pas toujours évident comme on le verra dans la suite.

Concentrons-nous d'abord sur le fonctionnement du spectromètre. Plusieurs éléments le composant, notamment l'amplificateur logarithmique, ont un fonctionnement optimal à une fréquence fixée de  $30 \text{ MHz} = \frac{\omega_0}{2\pi}$ . Il est donc nécessaire de moduler le signal en fréquence dès sa sortie de l'échantillon pour que l'ensemble des composants dans le spectromètre soit toujours exposé à la même fréquence. Ainsi, il y a deux générateurs de fréquence couplés : l'un à la fréquence de travail  $\omega$  qui est en entrée de l'échantillon et l'autre à  $\omega + \omega_0$  pour permettre la modulation. Après traversée de l'échantillon, un multiplieur et un filtre permettent la modulation du signal à 30 MHz. On récupère deux signaux en sortie du spectromètre :

- l'amplitude du signal après passage dans un amplificateur logarithmique : représentée dans l'insert de la figure 5.7, elle nous renseigne sur l'atténuation du signal après l'impulsion. Il est à noter que la décroissance de l'amplitude est linéaire et non plus exponentielle puisque l'amplification s'est faite de manière logarithmique.
- la phase du signal après  $n$  traversées de l'échantillon qui est comparée à la valeur de référence grâce au comparateur de phase. La boucle de rétroaction permet ensuite d'ajuster la fréquence pour maintenir la phase fixe.

Ainsi, on peut mesurer les variations de fréquence nécessaire pour garder la phase fixe et en déduire la variation de vitesse du son au cours de la traversée de l'échantillon.

L'atténuation du signal est, quant à elle, directement déduite de la mesure de la variation d'amplitude du signal. Ces deux mesures, amplitude du signal et phase, sont en fait réalisées sur un écho choisi parmi le motif visible sur l'oscilloscope. En effet, pour fixer la phase ou mesurer l'amplitude du signal, il faut moyenner le signal sur une plage de temps définie à l'aide d'un moyennneur. En général, le meilleur résultat est obtenu en se plaçant sur le premier écho car il est le plus intense. Cependant, quand il n'y a pas trop de pertes dans l'échantillon, il est intéressant de faire la mesure après plusieurs aller-retours, car les variations de phase sont plus importantes et le signal est moins perturbé par l'impulsion initiale. C'est pourquoi, on teste en général plusieurs zones de moyennage. De plus, certaines fréquences sont mieux transmises que d'autres dans le matériau. Donc on réalise aussi des mesures à plusieurs fréquences pour trouver celle qui offre le meilleur couplage entre le transducteur et l'échantillon et le moins de pertes. Une fois tous ces tests réalisés, on sélectionne une fréquence et un écho sur lequel faire la mesure et on réalise les

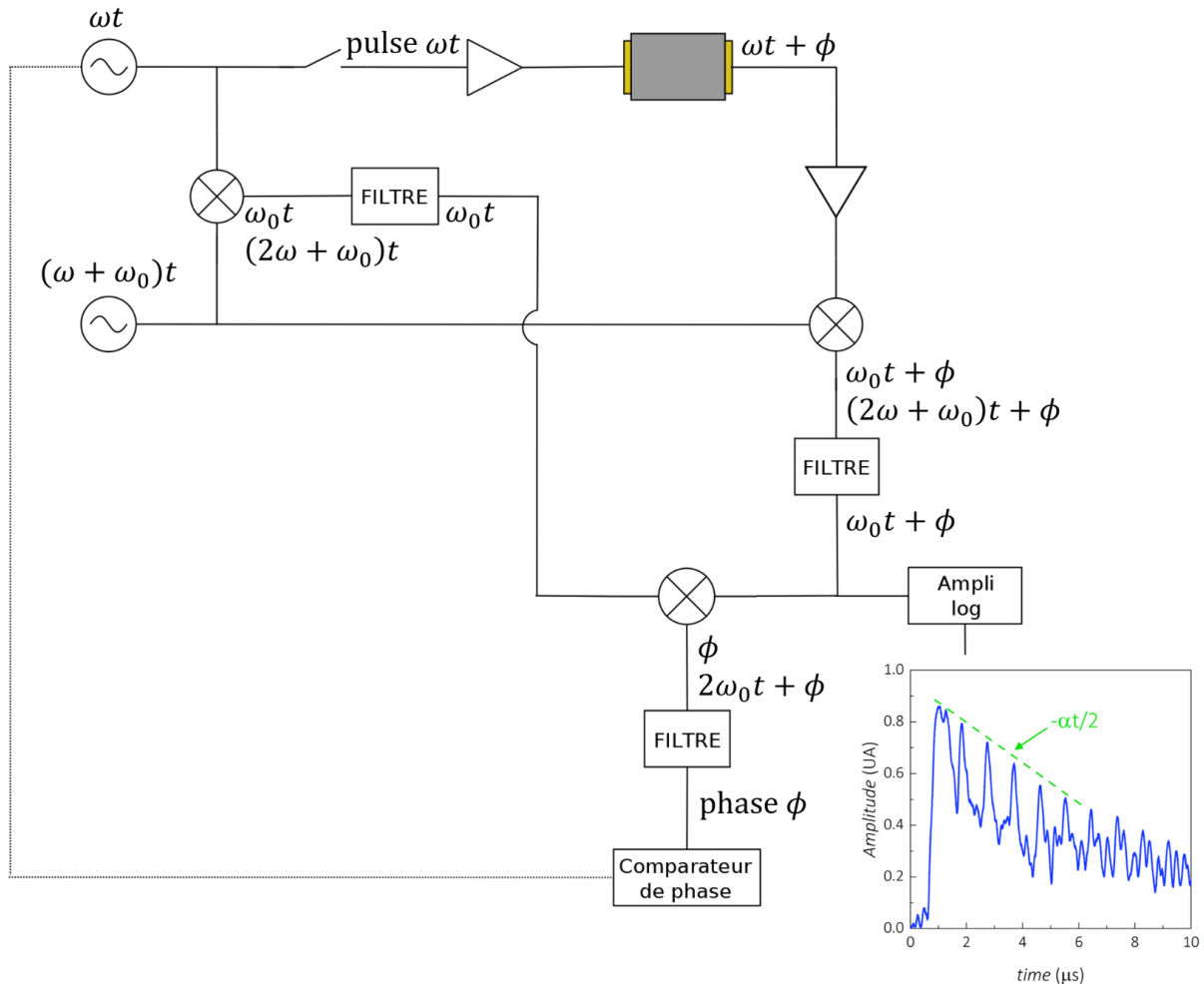


FIGURE 5.7 – Schéma électrique simplifié du spectromètre utilisé pour les mesures ultrasonores. Il est composé de deux générateurs à  $\omega$  et  $\omega + \omega_0$ . Le rond avec une croix à l'intérieure symbolise un multiplieur, ainsi  $\cos(\omega t) \cos((\omega + \omega_0)t) \simeq \cos(\omega_0 t) + \cos((2\omega + \omega_0)t)$ . En plaçant un filtre passe-bas après, on ne récupère que le signal à la pulsation  $\omega_0$ . Il en va de même quand le signal à la pulsation  $\omega$  a une phase non-nulle comme à la sortie de l'échantillon dans la branche de droite du circuit. Les triangles représentent des amplificateurs. L'échantillon est symbolisé par le rectangle gris et les deux transducteurs sont représentés en jaune de chaque côté. Dans l'insert, on a représenté l'amplitude du signal en sortie du spectromètre visible sur l'oscilloscope. Le premier pic correspond à l'impulsion ultrasonore et les suivants aux échos dus aux traversées successives de l'échantillon. On remarque une décroissance linéaire de l'amplitude des échos avec le temps, elle est directement reliée à l'atténuation.

balayages en température aux différents champs ou les balayages en champ à différentes température. Il nous reste un dernier point à aborder : la préparation des échantillons.

### 5.3.3 Préparation des échantillons

En effet, il y a plusieurs enjeux de taille dans la préparation des échantillons pour une mesure ultrasonore :

- comme on cherche à exciter un mode élastique en particulier au cours de la mesure, il est nécessaire de connaître, avant toute chose, l'orientation des axes cristallographiques avec précision.
- il faut également s'assurer que les faces sur lesquelles on va placer les transducteurs sont bien alignées avec les axes cristallographiques
- enfin, il faut que le couplage entre le transducteur et le matériau soit bon pour que le maximum d'intensité de l'onde ultrasonore soit transmise.

#### 5.3.3.1 Orientation des échantillons

Lorsque l'on reçoit des échantillons, leurs axes cristallographiques ont parfois été déjà repérer par les personnes ayant réalisées la synthèse. Cependant, il arrive que l'on n'ait pas cette information, il faut alors orienter les échantillons par diffraction de rayons X. Nous utilisons pour cela un diffractomètre de l'institut Néel avec l'aide de Jérôme Debray.

#### 5.3.3.2 Découpe des échantillons

Une fois les directions caractéristiques repérées, il faut parfois découper l'échantillon pour avoir deux faces parallèles correctement orientées pour pouvoir mesurer le mode choisi. Par exemple, si on veut mesurer le mode  $c_{11}$ , il faut deux faces perpendiculaires à la direction cristallographique (100). Pour cela, on utilise une scie à fil. Le fil de découpe mesure environ  $50\mu\text{m}$  et on utilise un mélange glycérine-diamant pour le rendre plus abrasif. On pourrait croire qu'il suffit alors de coller le transducteur sur l'échantillon mais il n'en est rien.

#### 5.3.3.3 Polissage des échantillons

Après la découpe, les faces de l'échantillon sont souvent rugueuses et pleines d'imperfections. Or pour maximiser le couplage entre le transducteur et l'échantillon et optimiser les réflexions, il faut avoir une surface la plus lisse possible. En effet, toutes les imperfections créent de la diffusion et dégradent le signal. Il est donc nécessaire de polir les

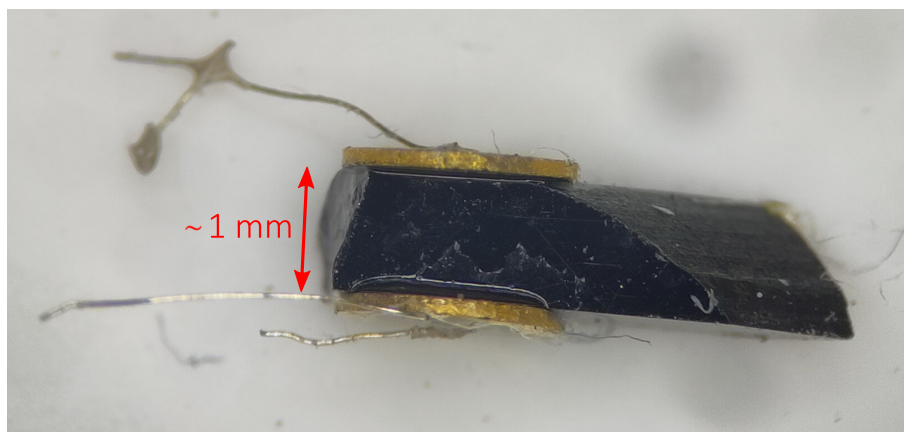


FIGURE 5.8 – **Collage de transducteurs sur un échantillon de Eu-LSCO.** L'échantillon mesure environ 1 mm d'épaisseur. Deux transducteurs (dorés) sont collés sur l'échantillon, ces derniers sont ensuite connectés à la canne de mesure par les fils à l'aide de laque d'argent.

faces sur lesquelles on va coller les transducteurs. Pour cela, on utilise des feuilles de polissage avec des grains de diamant de taille micrométrique. On commence en général par un grain de  $30\mu\text{m}$  pour réaliser un premier lissage grossier. On diminue ensuite la taille des grains pour améliorer la surface jusqu'à un grain de  $1\mu\text{m}$  en général. Cette opération est assez délicate car il ne faut pas abimer l'échantillon au cours du polissage et il faut le manipuler avec précaution pour ne pas détériorer la face polie. A la fin du polissage, on nettoie soigneusement la surface polie et le transducteur pour éliminer toutes poussières qui pourraient dégrader le contact entre les deux éléments.

#### 5.3.3.4 Collage des transducteurs

Pour le collage, on utilise une résine epoxy (très utilisée en optique) qui résiste bien aux basses températures et est assez dure pour bien transmettre l'onde ultrasonore : la colle AngstromBond®. Pour optimiser le couplage, on dépose une très fine couche de colle sur la surface de l'échantillon et l'on appuie le transducteur sur la face pour réduire au maximum l'épaisseur de colle. La résine sèche en 24 h à température ambiante ou en 1 h à  $65^\circ\text{C}$ . On peut voir un exemple de collage sur la figure 5.8.

On peut ensuite tester le collage en montant l'échantillon sur un support de test que l'on connecte ensuite au spectromètre. Si on observe des échos bien définis, le collage est bon et on va pouvoir le mesurer à basse température. En revanche, il arrive souvent que les échos soient mal définis à cause d'un mauvais couplage entre l'échantillon et le transducteur et on doit alors décoller les transducteurs et renouveler l'opération. La préparation des échantillons est donc une étape primordiale de la mesure ultrasonore qui peut s'avérer fastidieuse.

Résumé du principe de la mesure ultrasonore :

- orientation et découpe des échantillons
- polissage des surfaces et collage des transducteurs ( $\times n$ )
- montage sur la canne de mesure et insertion dans un cryostat muni d'un VTI (*Variable Temperature Insert*) pour l'étude à basse température.
- identification des bonnes conditions de mesures (écho, fréquence, ...)
- réalisation des courbes  $\frac{\Delta v}{v} = f(T)$  et  $\alpha = f(T)$ .

### 5.3.4 Récapitulatif des différents modes et de leur polarisation

Dans la suite, nous allons étudier plusieurs modes de vibration du réseau cristallin. Ces derniers sont excités grâce aux transducteurs, voici donc un récapitulatif des différentes configurations possibles et des modes ainsi excités :

	Type	Propagation	Polarisation
$c_{11}$	L	[100]	[100]
$\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$	T	[110]	[1 $\bar{1}$ 0]
$c_{33}$	L	[001]	[001]
$c_{44}$	T	[001]	[010]
$c_{66}$	T	[010]	[100]

TABLE 5.1 – **Quelques modes de vibrations cristallines dans un système tétragonal.** Les lettres L et T indiquent la nature du mode : respectivement longitudinal ou transverse.

## 5.4 Champs magnétiques intenses pulsés

Tous les tests préalables (tests des transducteurs, choix de la fréquence de travail, ...) sont réalisés sur des aimants supraconducteurs au LNCMI de Grenoble (pour plus de détails sur ces systèmes, se référer à 2.4). L'intérêt des mesures ultrasonores est d'être très rapide, il suffit de quelques microsecondes pour réaliser une mesure (voir insert figure 5.7). Ainsi, elles sont réalisables dans des champs pulsés comme ceux générés par les installations du LNCMI Toulouse. Nous avons réalisé certaines des mesures de la suite de ce manuscrit sur les bobines 70 T de ce site. Le principe est assez simple : un banc de condensateur permet d'accumuler 14 MJ d'énergie électrique. Au moment du tir de champ, cette énergie est brusquement envoyée dans une bobine baignant dans un bain d'azote produisant une impulsion de champ magnétique de 100 ms environ avec un maximum à 70 T pendant lequel on réalise la mesure. L'impulsion de champ magnétique provoque un échauffement de la bobine, c'est pourquoi elle est plongée dans un bain d'azote. De plus, l'échauffement est tel qu'il faut près d'une heure pour que la bobine refroidisse après l'impulsion. Ainsi, on réalise un tir de champ toutes les heures environ sur ces installations.

Il y a quelques précautions particulières à prendre lorsqu'on utilise ces installations, tout d'abord sur la canne de mesure :

- la variation de champ magnétique est très rapide donc il y a une force électromotrice importante dans toute boucle de courant :  $e = -\frac{d\phi}{dt} = -S\frac{dB}{dt}$ . Il faut donc éliminer au maximum ces boucles, c'est pourquoi tous les fils sont finement torsadés le long de la canne,
- des courants de Foucault apparaissent dans toutes les pièces métalliques du fait du champ magnétique variable. Il faut donc limiter la présence de ces pièces pour éviter un échauffement de la canne, notamment à proximité de l'échantillon.

Il y a également des précautions à prendre sur le site de mesure même :

- le box dans lequel se trouve l'aimant est complètement isolé électriquement de l'extérieur et il est impératif de fermer le box lors du tir de champ.
- comme l'aimant s'échauffe au moment du tir, une grande quantité de d'azote s'évapore. Il peut alors y avoir un manque d'oxygène dans le box. Des détecteurs surveillent en permanence les concentrations en oxygène dans le box.

Nous sommes maintenant prêts à discuter les mesures ultrasonores réalisées pendant cette thèse.



## Chapitre 6 | Prospection en ultrasons dans Eu-LSCO

Dans LSCO, la RMN et les ultrasons ont révélés leur complémentarité. En effet, la RMN permet une détection locale de nombreux phénomènes physiques et leur qualification. Cependant, elle est limitée aux champs statiques (45 T à Tallahassee et 35 T à Grenoble). A l'inverse, il est parfois difficile d'attribuer une origine physique à une signature expérimentale en ultrason, c'est pourquoi il est très utile d'utiliser et de comparer les deux techniques à bas champ. Une fois que le phénomène en jeu est identifié, les ultrasons présentent l'immense intérêt d'être adaptés à des mesures en champs pulsés jusqu'à des valeurs de l'ordre de 86 T actuellement. Après avoir étudié les échantillons de Eu-LSCO jusqu'à 30 T en RMN, il est intéressant de les étudier en champ plus intense. Mais avant cela, il faut identifier les modes sensibles au gel de spin dans ce système. C'est l'objet de cette partie.

### 6.1 Caractérisation des échantillons : transitions structurales

#### 6.1.1 Signatures expérimentales dans d'autres cuprates au lanthane

Pour caractériser les échantillons, on commence par étudier les transitions structurales. Tous les modes ultrasonores ne présentent pas les mêmes signatures aux transitions. Tout d'abord, il faut que la déformation appliquée soit couplée au changement de structure pour observer une signature. Une transition structurale correspond à une déformation statique du réseau cristallin. Cette déformation existe dans la phase au-dessus de la transition où elle est dynamique : elle est associée à un mode de phonons. Ce mode qui devient statique à la transition est appelé mode mou. La vitesse du son associée à un tel mode va fortement diminuer à l'approche de la transition. LSCO présente une transition entre une phase tétragonale à haute température et une phase orthorhombique à plus basse température. Les différents modes ultrasonores ne présentent pas tous les mêmes signatures à la transition comme on peut le voir sur la figure 6.1.

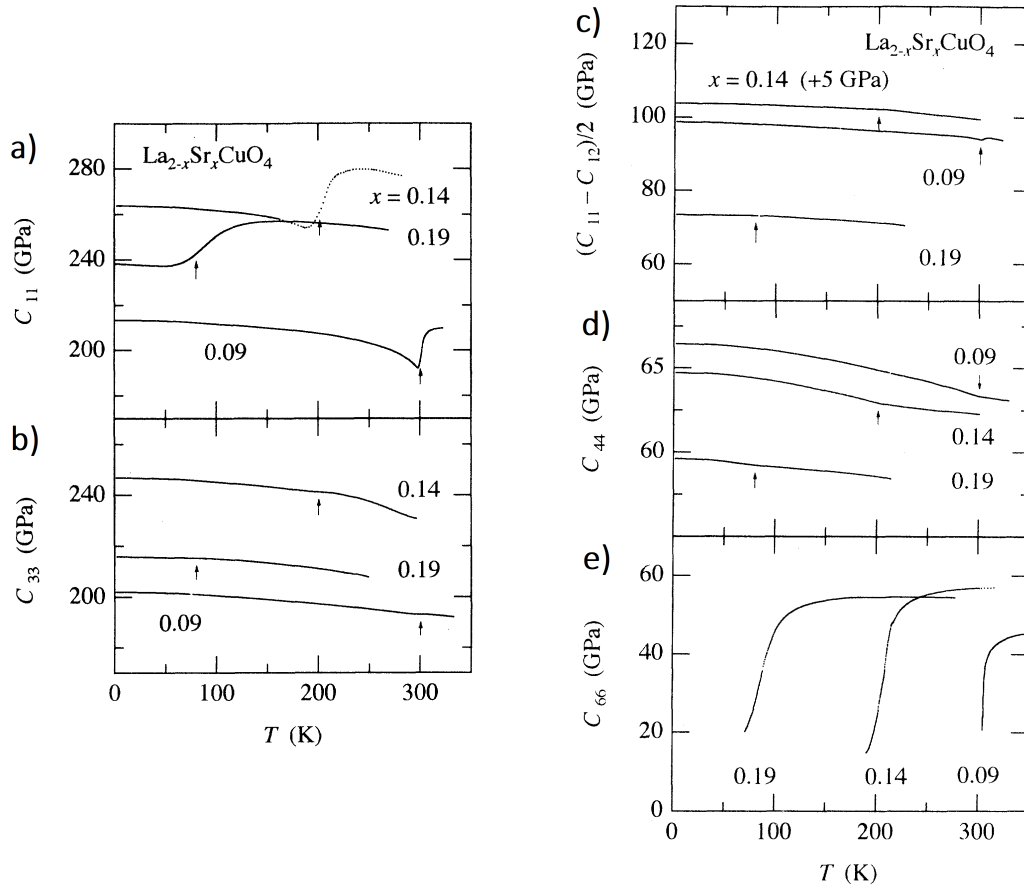


FIGURE 6.1 – Signatures expérimentales des transitions structurales dans LSCO dans différents modes ultrasonores d’après [141]. **a)** Le mode  $c_{11}$  se ramollit avant la transition, la vitesse du son présente donc un minimum lors de cette dernière. **b)** Le mode  $c_{33}$  présente une rupture de pente à la transition. **c)** Le mode  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  présente une petite anomalie lors de la transition. **d)** Le mode  $c_{44}$  présente une rupture de pente lors de la transition. **e)** Le mode  $c_{66}$  se ramollit avant la transition, au point que le signal est perdu avant d’atteindre la transition.

Cependant, comme on l’a déjà vu au chapitre 3, Eu-LSCO présente une structure différente de LSCO puisqu’il est tétragonal à basse température. A notre connaissance, il n’y a pas de mesures ultrasonores dans Eu-LSCO. En revanche, il en existe dans LBCO et Nd-LSCO. Comme ces deux composés présentent également une phase tétragonale à basse température, on peut se demander si les signatures expérimentales seront les mêmes dans Eu-LSCO. Il y a peu d’études ultrasonores dans ces composés, on a connaissance uniquement des mesures sur des polycristaux présentées sur la figure 6.2. Dans LBCO, on remarque un fort ramollissement du réseau avant la transition entre la phase tétragonale à haute température (HTT) et la phase orthorhombique à basse température (LTO) et une rupture de pente peu marquée pour la transition entre la phase orthorhombique à basse

température (LTO) et la phase tétragonale à basse température (LTT). L'atténuation présente un fort maximum pour la transition haute température et un petit pic pour la transition basse température. Les mesures dans Nd-LSCO ont été réalisées en-dessous de 200 K seulement donc on ne sonde que la transition LTO-LTT. On remarque une forte augmentation de la vitesse du son en-dessous de la transition ainsi qu'un pic dans l'atténuation.

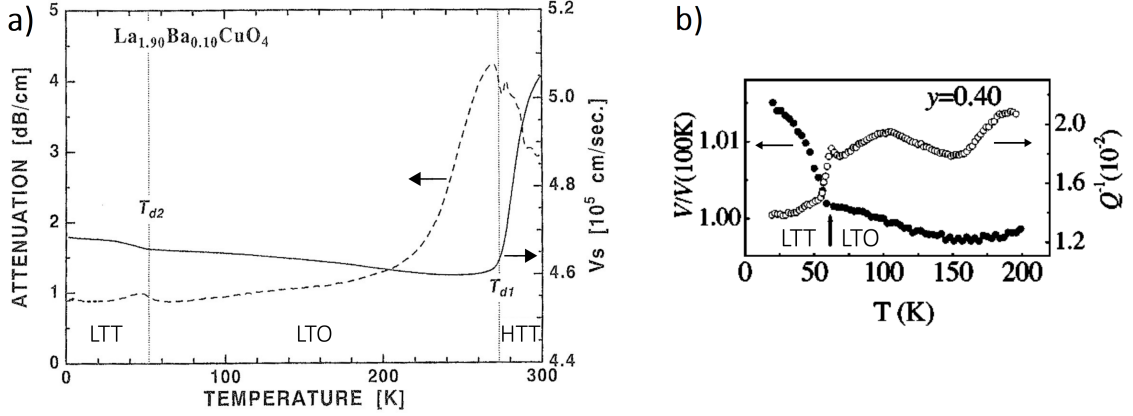


FIGURE 6.2 – **Signatures expérimentales des transitions structurales en ultrasons dans LBCO et Nd-LSCO.** a) Mesure dans  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$   $x = 0.1$  d'après [143]. La déformation appliquée est longitudinale. b) Mesure dans  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$   $x = 0.12$  d'après [144]. Dans les deux cas, la mesure est réalisée sur des polycristaux, on sonde tous les modes longitudinaux.

### 6.1.2 Sensibilité des différents modes dans Eu-LSCO $p \simeq 0.21$

Nous allons donc étudier la sensibilité de ces différents modes aux transitions structurales dans  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .

#### 6.1.2.1 Ramollissement du réseau à la transition HTT-LTO

Plusieurs modes présentent un ramollissement du réseau cristallin à l'approche de la transition HTT-LTO :  $c_{11}$ ,  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  et  $c_{66}$ . La variation de la vitesse du son depuis la température ambiante jusqu'à basse température dans le premier mode est présentée sur la figure 6.3. Le premier point à noter est que la vitesse du son diminue jusqu'à la transition HTT-LTO. En-dessous de cette première transition structurale, la vitesse du son augmente à nouveau donc le réseau durcit. On remarque un changement de pente dans le mode  $c_{11}$  lors de la transition entre les phase orthorhombique et tétragonale à basse température. Ces signatures sont semblables à celles observées sur les polycristaux de LBCO dans un mode longitudinal (Figure 6.2).

Il est également intéressant de comparer les valeurs de température pour les transitions structurales mesurées en ultrasons avec celles mesurées en RMN (Figure 6.3). On retiendra le pic dans l'atténuation et le point d'inflexion dans la vitesse du son (maximum dans la dérivée) comme paramètre identifiant la transition HTT-LTO. La transition LTO-LTT, quand à elle, correspond au plateau observé dans la vitesse du son.

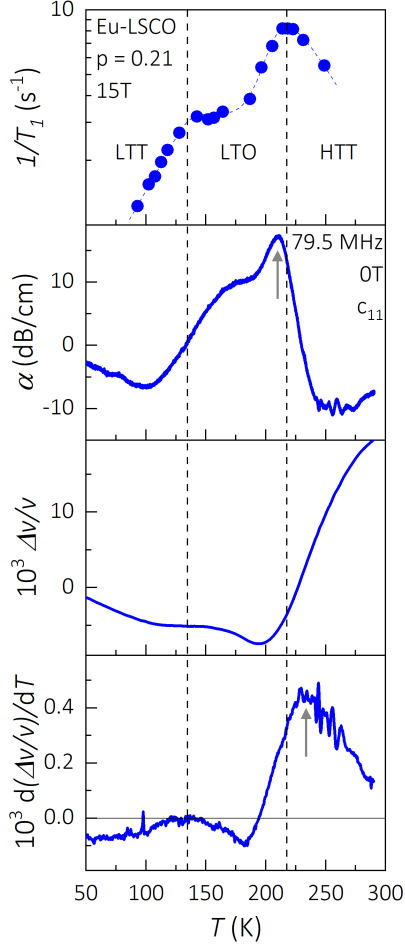


FIGURE 6.3 – **Transitions structurales dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$  observées par RMN et ultrasons dans le mode  $c_{11}$ .** En haut, on a reporté le  $\frac{1}{T_1}$  mesuré en RMN. Les pointillés verticaux représentent les températures de transition déterminée par RMN. L'atténuation présente un pic marqué pour la transition HTT-LTO. L'épaule à plus basse température n'est pas présent dans toutes nos mesures, il s'agit probablement d'un artefact de mesure. La vitesse du son diminue jusqu'à la transition HTT-LTO avant d'augmenter et de présenter un plateau à la transition LTO-LTT, mise en évidence dans la dérivée de la vitesse du son. Les flèches grises indiquent les critères retenus pour la détermination de la transition structurale en ultrasons : maximum dans l'atténuation et point d'inflexion dans la vitesse du son (ie. maximum dans la dérivée).

Les modes  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  et  $c_{66}$  sont eux aussi sensibles aux transitions et présentent des signatures similaires (Figure 6.4). Cependant, la qualité du signal est moins bonne dans ces mesures donc on se contente d'une analyse quantitative sur le mode  $c_{11}$ .

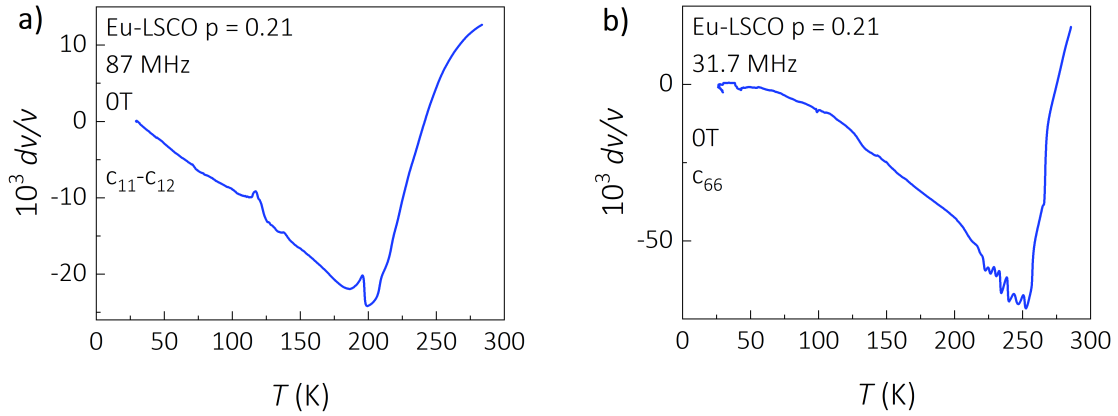


FIGURE 6.4 – Vitesse du son dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$  dans les modes  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  (a) et  $c_{66}$  (b).

#### 6.1.2.2 Durcissement du réseau à haute température

Enfin, le mode  $c_{44}$  ne fait que durcir dans toute la gamme de température étudiée. On remarque tout de même des ruptures de pentes à des températures légèrement inférieures à celles déterminées par RMN (Figure 6.5).

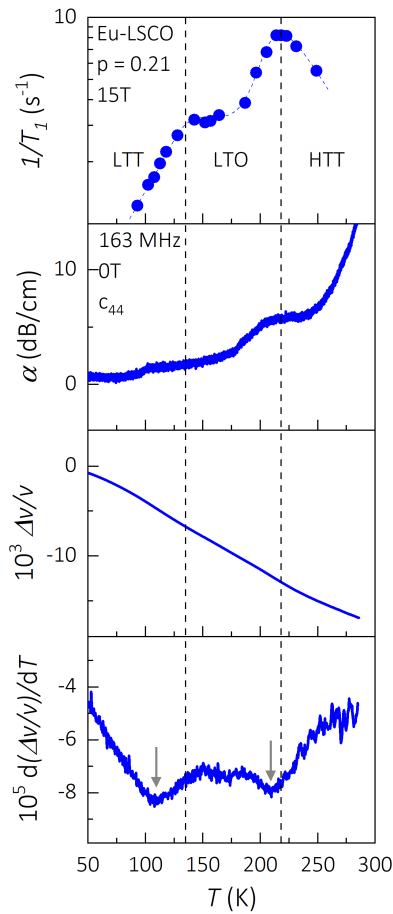


FIGURE 6.5 – Comparaison des signatures des transitions structurales en ultrasons dans le mode  $c_{44}$  et en RMN. En haut, on a reporté le  $\frac{1}{T_1}$  mesuré en RMN. Les pointillés verticaux représentent les températures de transition déterminée par RMN.

On retient donc le mode  $c_{11}$  comme étant le plus sensible aux transitions structurales dans Eu-LSCO. De plus, il montre des signatures attendues d'après [143]. On va donc étudier les autres échantillons à notre disposition dans ce mode.

### 6.1.3 Evolution de la structure à haut dopage dans Eu-LSCO

Les mesures dans les échantillons  $p \simeq 0.24$  et  $p \simeq 0.26$  sont présentées sur la figure 6.6. Dans les deux cas, on remarque un ramollissement du réseau au-dessus de la transition HTT-LTO avant un durcissement à plus basse température. Il n'y a plus de transition LTO-LTT comme observé en RMN. Cependant, on voit que dans le  $p \simeq 0.26$  les signatures deviennent très larges en RMN comme en ultrasons, la transition HTT-LTO semble donc de plus en plus s'apparenter à un *cross-over*.

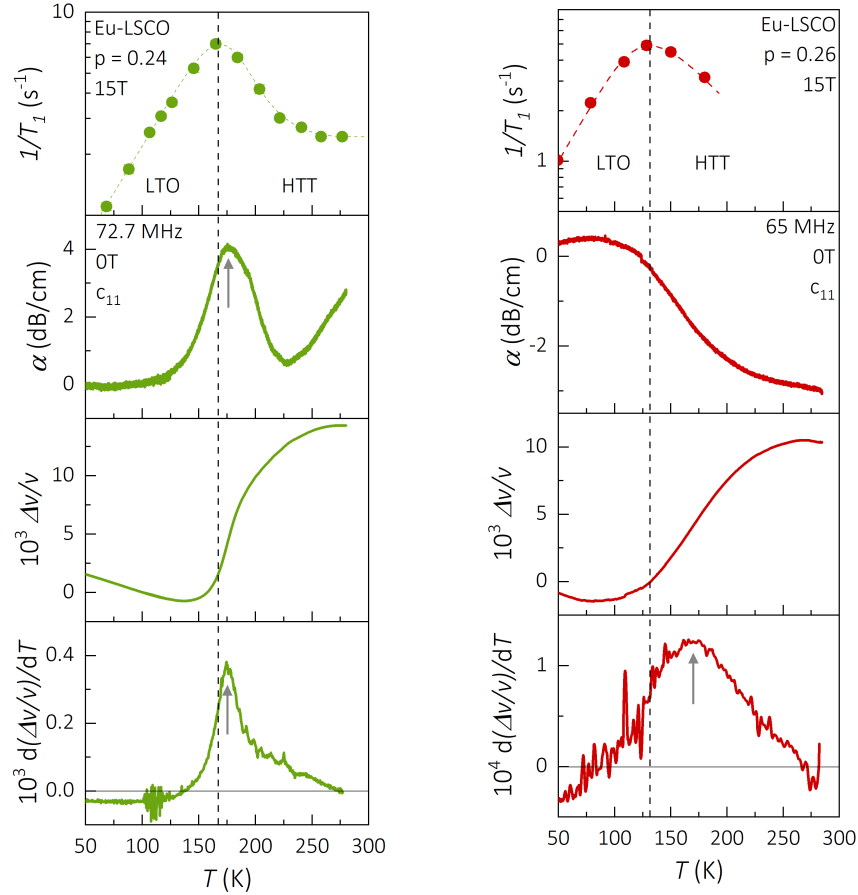


FIGURE 6.6 – **Transitions structurales dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.24$  et  $p \simeq 0.26$  observées par RMN et ultrasons dans le mode  $c_{11}$ .** Comme précédemment, sont représentés : le  $\frac{1}{T_1}$  mesuré en RMN, l'atténuation ultrasonore, la variation de la vitesse du son et la dérivée de cette dernière. Les pointillés verticaux représentent les températures de transition déterminées par RMN. Les flèches grises indiquent les critères retenus pour la détermination de la transition structurale en ultrasons.

On peut alors compléter le diagramme de phase de Eu-LSCO à haut dopage comme présenté sur la figure 6.7. On voit qu'à  $p \simeq 0.21$  et  $p \simeq 0.24$  les valeurs déterminées par les différentes techniques sont assez proches. En revanche, à  $p \simeq 0.26$  il y a une grande dispersion, ceci va dans le sens du *cross-over* évoqué précédemment.

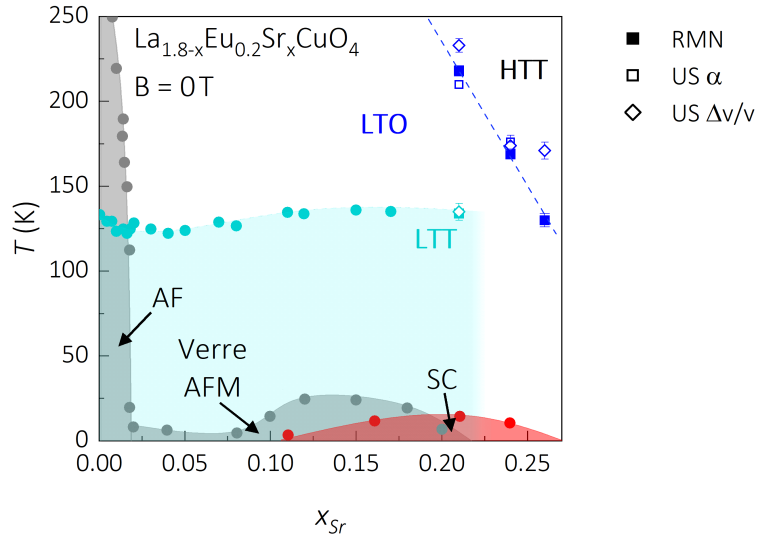


FIGURE 6.7 – **Diagramme de phase de Eu-LSCO faisant apparaître les transitions structurales adapté de [118].** Pour les trois dopages  $p \simeq 0.21$ ,  $p \simeq 0.24$  et  $p \simeq 0.26$ , on a déterminé les températures de transitions structurales de plusieurs manières : RMN (carré plein, voir 3), atténuation ultrasonore (losange vide) et vitesse du son (carré vide).

## 6.2 Etude à basse température : transition supraconductrice et gel de spin

### 6.2.1 Signatures expérimentales dans LSCO

Dans LSCO, la supraconductivité est caractérisée par une augmentation de la vitesse du son dans la phase supraconductrice (Figure 6.8a). Cette augmentation est due au durcissement du réseau dans la phase supraconductrice. Comme on l'a vu au 5.2, le couplage biquadratique entre le paramètre d'ordre et la déformation donne la pente de la composante supraconductrice de la constante élastique. Lorsqu'on applique un champ magnétique, on affaiblit la supraconductivité. Ainsi, la transition se décale vers les basses températures avec le champ et la remontée dans la vitesse du son est moins importante (Figure 6.8b). Quand le champ augmente, la rigidité du réseau de *vortex* augmente. Comme ce dernier est ancré sur le réseau cristallin dans la phase solide de *vortex*, on observe une anomalie dans la vitesse du son lors de l'ancrage des *vortex* (Figure 6.8c).

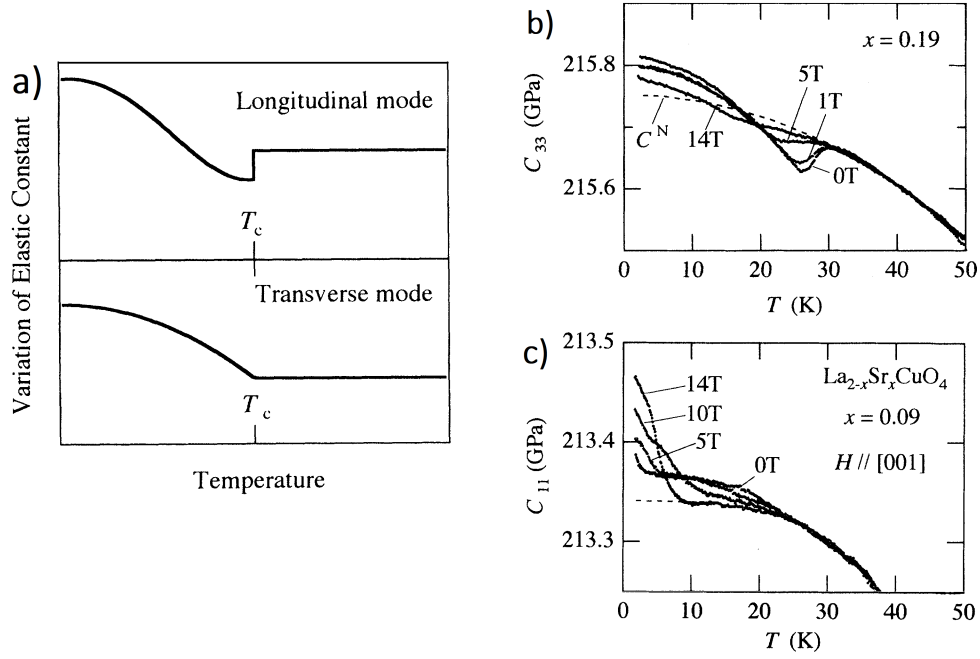


FIGURE 6.8 – **Signature de la transition supraconductrice dans la vitesse du son dans LSCO d'après [141].** a) On a représenté uniquement la composante supraconductrice, c'est à dire qu'on a soustrait le *background* purement phononique. On observe un saut et un durcissement en-dessous de la transition dans le mode longitudinal et seulement un durcissement dans le mode transverse. b) Evolution de la transition supraconductrice sous champ dans LSCO  $p \simeq 0.19$  dans le mode longitudinal  $c_{33}$ . La ligne pointillée représente le *background* phononique. c) Evolution de la transition supraconductrice sous champ dans LSCO  $p \simeq 0.09$  dans le mode longitudinal  $c_{11}$ . La ligne pointillée représente le *background* phononique. Les remontées brutales à basse température correspondent à l'ancrage des *vortex* sur le réseau cristallin.

Le gel de spin, quant à lui, se caractérise par un minimum dans la vitesse du son, plus marqué et se décalant vers les hautes températures quand le champ augmente comme on le voit sur la figure 6.9. On cherchera ces signatures dans Eu-LSCO dans la suite.



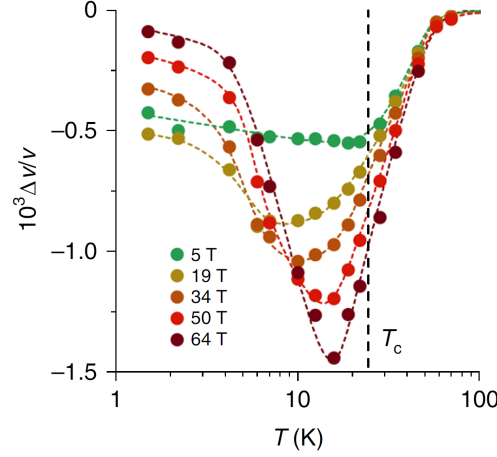


FIGURE 6.9 – **Signature du gel de spin dans LSCO.** Mode  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  dans LSCO  $p = 0.148$  d'après [99]. Ici les courbes correspondent à l'effet sous champ. La courbe à 5 T présente un ramollissement mais pas de minimum, le ramollissement est donc dû à la supraconductivité. En revanche, à plus haut champ, on voit clairement un minimum se dessiner. De plus, il se creuse et se décale vers les hautes températures quand le champ augmente. Il indique donc la présence d'un gel de spin.

### 6.2.2 Signature de supraconductivité anormale dans le mode $c_{11}$ dans Eu-LSCO $p \simeq 0.21$

On propose de commencer par étudier le comportement de l'onde ultrasonore dans le mode  $c_{11}$  à basse température. La variation de vitesse du son est représentée sur la figure 6.10a. Sur la courbe à 0 T, on voit une signature à 15 K qui correspond à l'apparition de la supraconductivité. Cette signature se décale vers les basses températures lorsqu'on augmente le champ, jusqu'à disparaître dans la courbe à 15 T. On peut donc considérer que cette dernière est dans l'état normal et que le durcissement est uniquement dû aux phonons. On va donc utiliser cette courbe comme *background* et la soustraire aux autres pour voir l'effet de la supraconductivité uniquement. Les courbes soustraites sont présentées sur la figure 6.10b.

Le saut dans la vitesse du son est la signature thermodynamique de la transition supraconductrice (voir 5.2.3), on peut donc déterminer sa valeur en repérant le maximum dans la dérivée de la vitesse du son (Figure 6.11). En champ nul, on voit que la  $T_c$  déterminée par ultrason est légèrement plus faible que celle déterminée par aimantation [116]. Ceci n'est pas étonnant puisqu'il suffit qu'une petite partie de l'échantillon soit supraconductrice pour que la susceptibilité soit fortement affectée, alors que le saut dans la vitesse du son correspond à la transition thermodynamique dans le volume.

La deuxième observation importante de ces mesures est la signature de la transition supraconductrice dans la vitesse du son. En effet, dans les cuprates, on observe en général

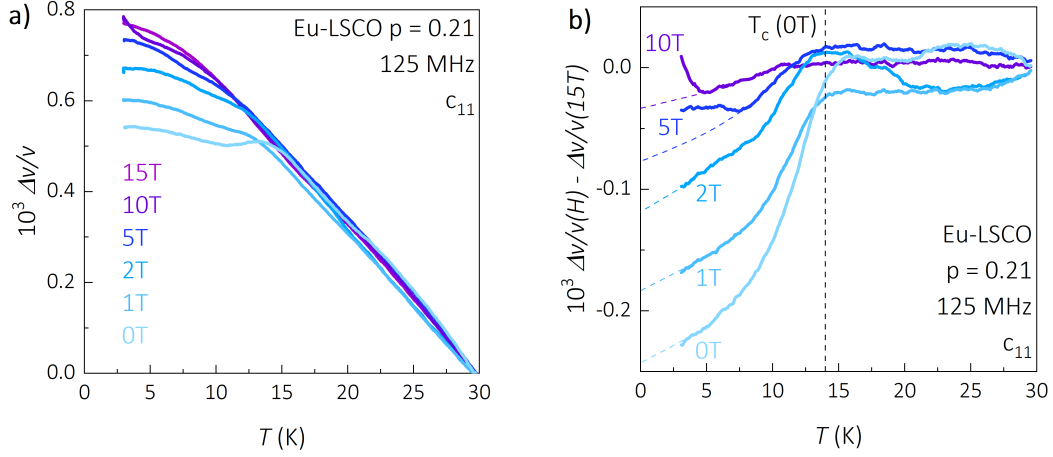


FIGURE 6.10 – **Variation de la vitesse du son en fonction du champ dans le mode  $c_{11}$  dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$ .** **a)** La variation de vitesse du son est calculée par rapport à la valeur à 30 K pour tous les champs magnétiques. Le décrochage des courbes par rapport à celle à 15 T, correspond à l'apparition de la supraconductivité. Elle se fait à plus basse température quand le champ magnétique augmente. La remontée que l'on observe à 10 T est due au désancrage des *vortex* du réseau. **b)** La courbe à 15 T a été soustraite à toutes les autres pour mettre en évidence l'effet de la supraconductivité. La ligne pointillée verticale indique la valeur de  $T_c$  mesurée en champ nulle en RMN, elle est sur-estimée puisqu'on mesure l'apparition de la moindre petite partie supraconductrice de l'échantillon dans la susceptibilité et pas la transition thermodynamique. Les lignes en pointillées sont des extrapolations de la composante supraconductrice jusqu'à température nulle.

un durcissement du réseau dans la phase supraconductrice (par exemple dans LSCO [141], dans YBCO [145]), or on voit ici que la vitesse du son diminue. La variation de la constante élastique à température nulle est directement reliée au gap supraconducteur et à l'énergie de Fermi par la formule suivante ([146] dans les supraconducteurs conventionnels, utilisée de manière analogue dans les cuprates [141, 147]) :

$$\frac{\Delta c_{ii}(0K)}{c_{ii}} \propto \left( \frac{\Delta_{SC}}{\epsilon_F} \right)^2 \propto \left( \frac{k_B T_c}{\epsilon_F} \right)^2 \quad (6.1)$$

On extrait donc  $\frac{\Delta c_{11}}{c_{11}}(0K) \simeq -0.5 \cdot 10^{-3}$ . On utilisera cette valeur lors de la comparaison avec l'échantillon à  $p \simeq 0.24$ .

Enfin, on ne voit pas de signature du gel de spin dans cet échantillon. La remontée à basse température dans la courbe de vitesse du son à 10 T est due au désancrage des *vortex* du réseau cristallin. Ceci est très surprenant car ce mode longitudinal  $c_{11}$  est sensible au gel de spin dans LSCO. En plus, on a déjà évoqué au 3.1.4 que la phase tétragonale LTT de Eu-LSCO favorise le développement de l'ordre de spin. Pour autant, le couplage du mode  $c_{11}$  à l'ordre de spin semble affaibli par rapport à LSCO. On présentera la sensibilité

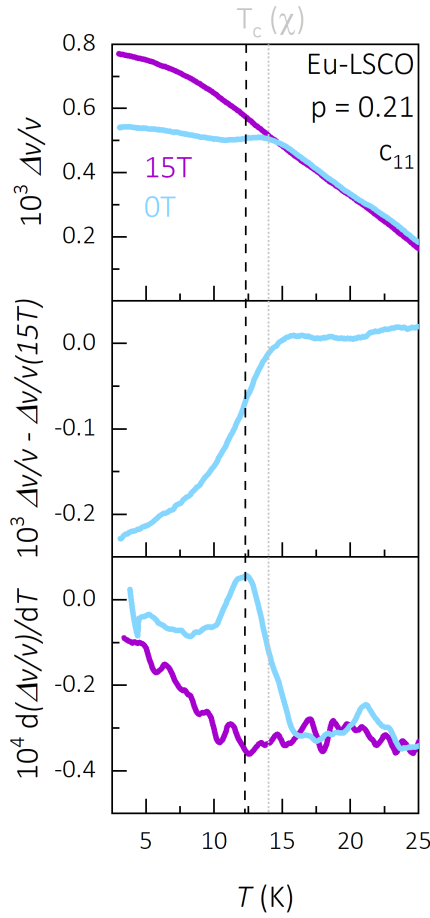


FIGURE 6.11 – **Détermination de la température critique dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$ .** En haut, on a représenté la vitesse du son à 0 T et 15 T. Cette dernière sert de *background* que l'on soustrait à la courbe à 0 T au milieu. En bas, est représentée la dérivée de la vitesse du son à 0 T et 15 T. La ligne pointillée noire (tiret) indique la  $T_c$  déterminée par ultrason et la ligne pointillée grise (point) repère la température déterminée par aimantation.

des autres modes dans la suite, on se concentre pour l'instant sur les signatures anormales de supraconductivité dans ce mode.

### 6.2.3 Supraconductivité dans le mode $c_{11}$ dans Eu-LSCO $p \simeq 0.24$

Nous allons maintenant étudier les basses températures dans ce mode  $c_{11}$  dans l'échantillon à  $p \simeq 0.24$ . La variation de la vitesse du son est représentée sur la figure 6.12a. La vitesse du son dans la phase supraconductrice est à nouveau inférieure à celle dans l'état normal. Cependant, à l'inverse du précédent dopage, en-dessous de la transition, le réseau semble re-durcir pour retrouver la même valeur de vitesse que dans l'état normal. Pour mieux voir l'effet de la supraconductivité sur la vitesse du son, on trace cette dernière dans l'état supraconducteur en soustrayant la courbe à 15 T (Figure 6.12b). On voit un saut à  $T_c$  qui se décale vers les basses températures quand le champ magnétique augmente. Le saut est moins abrupte au fur et à mesure que le champ augmente, ceci est dû au développement des *vortex*. En effet, la transition entre la phase liquide de *vortex* et l'état normal s'apparente à un *cross-over* comme expliqué précédemment. La vitesse du son passe ensuite par un minimum avant d'augmenter à nouveau quand on continue de

diminuer la température. On a donc retrouvé le comportement "habituel" de la vitesse du son dans les cuprates avec un durcissement du réseau dans la phase supraconductrice, après un ramollissement abrupte à la transition (voir figure 6.8a pour le résultat attendu dans LSCO).

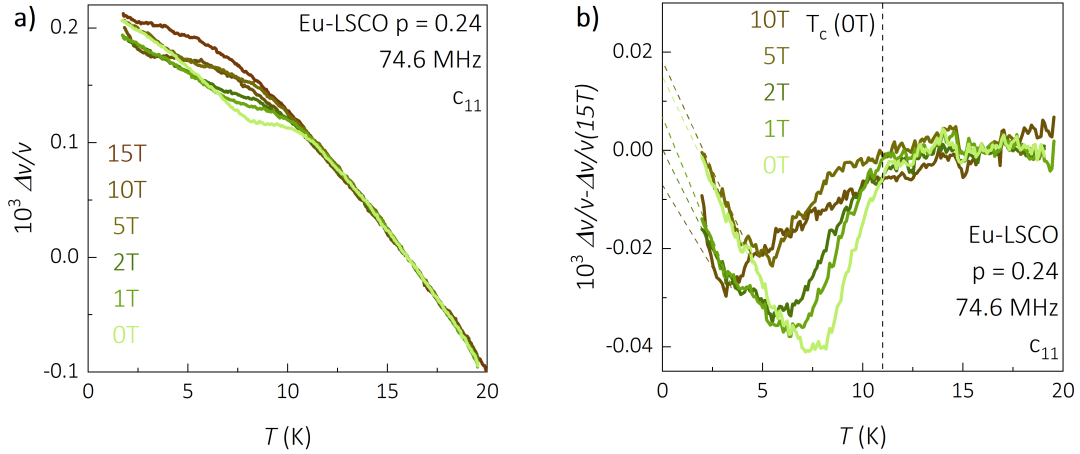


FIGURE 6.12 – **Variation de la vitesse du son dans le mode  $c_{11}$  dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.24$ .** **a)** La variation de vitesse du son est calculée par rapport à la valeur à 15 K pour tous les champs magnétiques. La courbe à 15 T représente l'état normal. Les décrochages observés à plus bas champ correspondent à l'apparition de la phase supraconductivité. Il se décale vers les basses températures quand le champ augmente jusqu'à disparaître à 15 T. La remontée à basse température observée dans les courbes en champ intense est due au désancrage des *vortex* du réseau. **b)** La courbe à 15 T a été soustraite à toutes les autres pour mettre en évidence l'effet de la supraconductivité. La ligne pointillée verticale indique la valeur de température critique mesurée en RMN.

Comme pour l'échantillon  $p \simeq 0.21$ , on peut déterminer la  $T_c$  thermodynamique avec le maximum dans la vitesse du son (Figure 6.13). A nouveau, on trouve une valeur légèrement inférieure à celle déterminée par aimantation en champ nul.

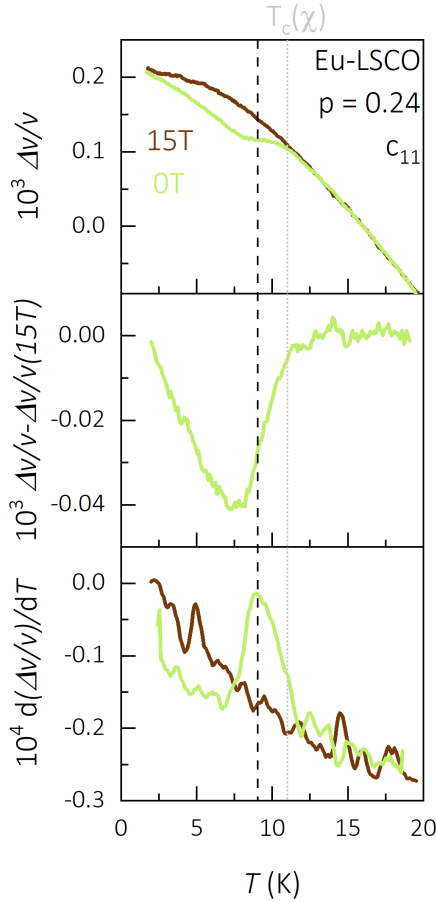


FIGURE 6.13 – **Détermination de la température critique dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.24$ .** En haut, on a représenté la vitesse du son à 0 T et 15 T. Cette dernière sert de *background* que l'on soustrait à la courbe à 0 T au milieu. En bas, est représentée la dérivée de la vitesse du son à 0 T et 15 T. La ligne pointillée noire (tiret) indique la  $T_c$  déterminée par ultrason et la ligne pointillée grise (point) repère la température déterminée par aimantation.

## 6.2.4 Comparaison des deux dopages

Les différences observées dans la vitesse du son dans ces deux échantillons peuvent avoir plusieurs explications. En effet, plusieurs transitions se produisent entre  $p \simeq 0.22$  et  $p \simeq 0.24$  comme on le voit sur la figure 6.14.

### 6.2.4.1 Modification de structure

Tout d'abord, la structure cristalline est différente dans les deux échantillons : elle est tétragonale à  $p \simeq 0.21$  et orthorhombique à  $p \simeq 0.24$ . On a observé que lorsque la structure est tétragonale (Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$ ), le réseau se ramollit dans la phase supraconductrice alors qu'il durcit quand la structure est orthorhombique (Eu-LSCO  $p \simeq 0.24$ ). Dans LSCO, le réseau durcit toujours dans la phase supraconductrice même à  $p \simeq 0.215$  où il n'y a plus d'évidence de la transition entre les phases HTT-LTO [99]. Cependant, on a déjà vu au 3.1.4 que la phase LTT de Eu-LSCO présente des propriétés électroniques particulières du fait de la distorsion provoquée par l'inclinaison des octaèdres. On peut se demander si cette phase particulière à Eu-LSCO est responsable des différences dans la signature de la supraconductivité en ultrasons. En tout cas, le couplage entre la supraconductivité

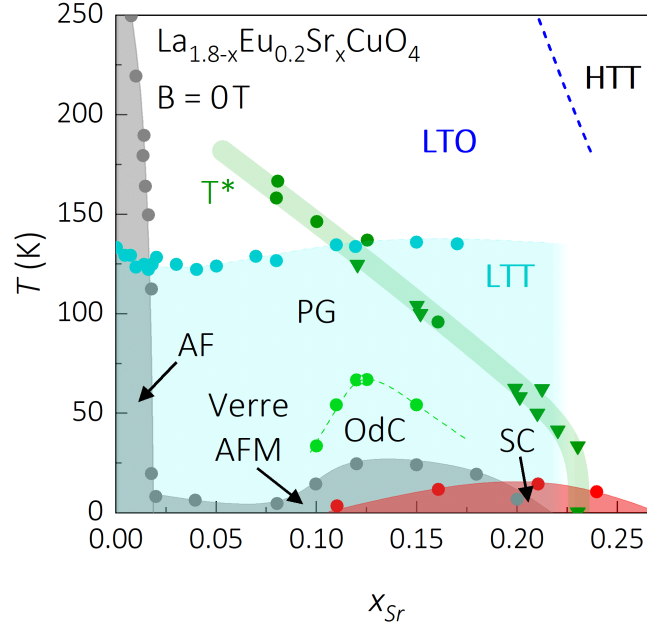


FIGURE 6.14 – **Diagramme de phase de Eu-LSCO.** La phase LTT se termine à  $p \simeq 0.22$  au profit de la phase LTO. La phase pseudogap se termine à  $p^* \simeq 0.24$ .

et la déformation appliquée doit être différent. Pour quantifier cela, il est intéressant de calculer  $\frac{dT_c}{d\epsilon}$  qui renseigne directement sur la force de ce couplage. D'après la relation d'Ehrenfest introduite dans la partie 5.2 :

$$\left| \frac{dT_c}{d\epsilon_1} \right| = \left( -\frac{2c_{11} \frac{\Delta v}{v}(T_c) V_{\text{mol}} T_c}{\Delta C_p(T_c)} \right)^{1/2} \quad (6.2)$$

Les différents paramètres intervenant dans cette équation sont donnés dans le tableau suivant :

	0.21	0.24
$T_c$ (K) (US)	$12.3 \pm 0.3$	$9.0 \pm 0.2$
$v(T_c)$ (km.s <sup>-1</sup> )	5.2	5.3
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$7.0 \cdot 10^3$	
$c_{11}(T_c)$ (GPa)	190	
$V_{\text{mol}}$ (m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$1.1 \cdot 10^{-4}$	
$\Delta C_p(T_c)$ (mJ.K <sup>-2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	28	39.6
$\frac{\Delta v}{v}$ (10 <sup>-3</sup> )	-0.14	-0.041

Le saut de vitesse du son à la transition est obtenu comme représenté sur la figure 6.15a.

Dans l'échantillon à  $p \simeq 0.24$ , le saut est facilement identifiable puisque le réseau durcit en-dessous de  $T_c$ . En revanche, dans le  $p \simeq 0.21$ , la détermination de l'amplitude du saut est plus complexe. On a défini la fin du saut comme le moment où la vitesse du son déviait du comportement linéaire. Pour le Eu-LSCO  $p \simeq 0.24$ , certains paramètres ne sont pas connus, notamment les paramètres de maille. On prend donc les mêmes valeurs que dans le  $p \simeq 0.21$ . On trouve finalement :

$$\left| \frac{dT_c}{d\epsilon_1}(0.21) \right| = (1.6 \pm 0.4) 10^3 \text{ K}$$

$$\left| \frac{dT_c}{d\epsilon_1}(0.24) \right| = (6.2 \pm 0.5) 10^2 \text{ K}$$

Ainsi, le couplage entre la supraconductivité et la déformation est entre deux et trois fois plus faible dans le  $p \simeq 0.24$ . Il semble donc que dans la géométrie tétragonale particulière de Eu-LSCO (avec le *tilt* des octaèdres cuivre-oxygène), il est plus facile de renforcer ou d'affaiblir la supraconductivité en appliquant une déformation longitudinale dans le plan que dans la géométrie orthorhombique.

#### 6.2.4.2 Limite de la phase pseudogap

Un autre point important à souligner est la fin de la phase pseudogap à  $p^* \sim 0.24$ . Lors de la fermeture de ce gap, la surface de Fermi est modifiée (voir le chapitre 1 pour plus de détail). Cela peut influencer les mesures ultrasonores. En effet, comme mentionnée dans la partie précédente, la variation de la constante élastique à température nulle due à la supraconductivité est reliée à l'énergie de Fermi comme suit :

$$\frac{\Delta c_{ii}}{c_{ii}}(0K) \propto \left( \frac{\Delta_{SC}}{\epsilon_F} \right)^2 \propto \left( \frac{k_B T_c}{\epsilon_F} \right)^2 \quad (6.3)$$

On peut donc comparer les variations de constantes élastiques à température nulle des deux dopages. Pour cela, on extrapole les courbes de vitesse du son à  $T = 0 \text{ K}$  comme indiqué sur la figure 6.15a et en déduire :

$$\frac{\Delta c_{11}}{c_{11}}(0K)_{0.21} = -(4.8 \pm 0.2) 10^{-4}$$

$$\frac{\Delta c_{11}}{c_{11}}(0K)_{0.24} = (3 \pm 1) 10^{-5}$$

On obtient donc :

$$\frac{\epsilon_F(0.21)}{\epsilon_F(0.24)} \stackrel{?}{=} \frac{T_c(0.21)}{T_c(0.24)} \left| \frac{\frac{\Delta c_{11}}{c_{11}}(0K)_{0.24}}{\frac{\Delta c_{11}}{c_{11}}(0K)_{0.21}} \right|^{1/2} = 0.32 \pm 0.03 \quad (6.4)$$

Ainsi l'énergie de Fermi devrait être quatre fois plus grande à  $p \simeq 0.24$  qu'à  $p \simeq 0.21$ . Voyons si c'est ce qui est observé en réalité : l'effet Seebeck est un bon outil pour cela [148]. En effet,

$$\frac{S}{T}(0K) \propto \frac{1}{\epsilon_F} \quad (6.5)$$

On va donc utiliser les données de [149] dans Nd-LSCO présentées sur la figure 6.15b, mesurée à 5 K. On obtient :

$$\begin{aligned} \frac{S}{T}(5K)_{0.21} &\simeq 1.2 \pm 0.1 \mu\text{V.K}^{-2} \\ \frac{S}{T}(5K)_{0.24} &\simeq 0.2 \pm 0.1 \mu\text{V.K}^{-2} \end{aligned}$$

Et ainsi :

$$\frac{\epsilon_F(0.21)}{\epsilon_F(0.24)} \simeq \frac{\frac{S}{T}(5K)_{0.24}}{\frac{S}{T}(5K)_{0.21}} \simeq 0.17 \pm 0.04 \quad (6.6)$$

On voit que les équations 6.6 et 6.4 donnent des résultats proches. En effet, malgré de nombreuses approximations (extrapolation linéaire, formule 6.3, ...), on obtient le même ordre de grandeur. Ainsi, on ne peut pas exclure que la modification de la surface de Fermi à  $p^*$  soit, au moins en partie, responsable du changement de comportement dans la vitesse du son entre  $p \simeq 0.21$  et  $p \simeq 0.24$ .



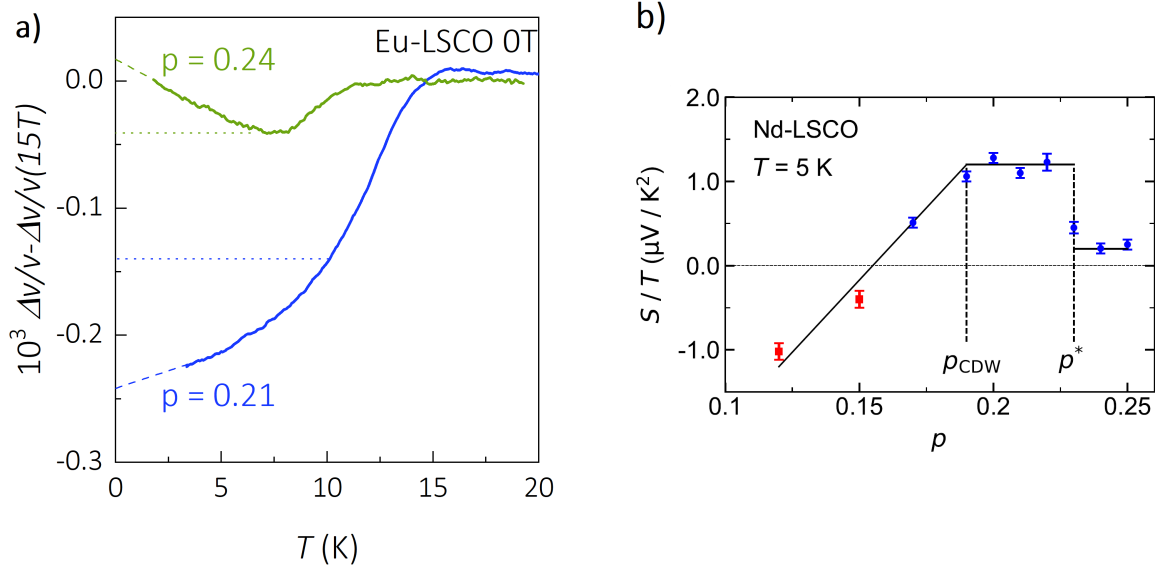


FIGURE 6.15 – **Evolution de l'énergie de Fermi à l'approche de  $p^*$  dans Eu-LSCO.** **a)** Variation de la vitesse du son dans la phase supraconductrice en champ nul dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$  et  $p \simeq 0.24$ . Les lignes en tirets sont des extrapolations linéaires à température nulle et les pointillés indiquent les valeurs retenues pour le saut de vitesse du son à  $T_c$ . **b)** Coefficient Seebeck tracé sous la forme  $\frac{S}{T}$  en fonction du dopage dans Nd-LSCO à 5 K d'après [149].

### 6.2.5 Basses températures dans le mode $c_{11}$ dans Eu-LSCO $p \simeq 0.26$

Dans l'échantillon à  $p \simeq 0.26$ , nous n'avons malheureusement observé aucune trace de supraconductivité. En effet, les courbes en champ nul et à 10 T sont semblables. En RMN, on a évalué que la  $T_c$  en champ nul de cet échantillon était inférieure à 3 K. En effet, on ne voit pas le saut en entier dans la fréquence de résonance du circuit RMN. Comme ce saut est dû à une modification de la susceptibilité de l'échantillon, il commence dès qu'une petite partie de l'échantillon est supraconductrice. Ainsi, la valeur de  $T_c$  thermodynamique mesurée avec la vitesse du son est nécessairement inférieure ou égale à la valeur déterminée grâce à la susceptibilité. Ce n'est donc pas étonnant que l'on ne voit pas la transition supraconductrice dans cet échantillon.

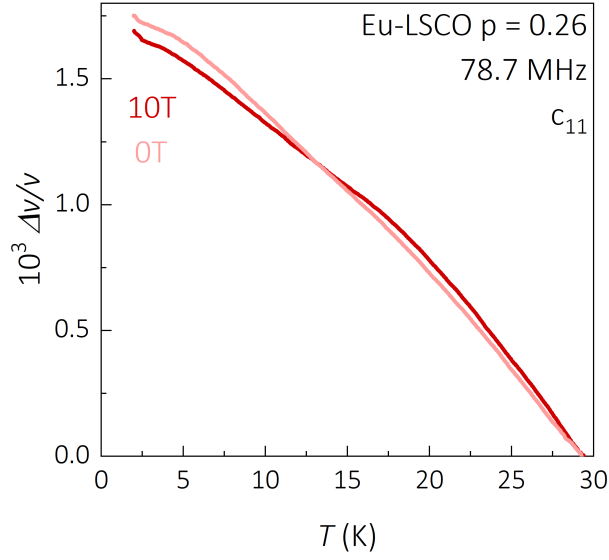


FIGURE 6.16 – Variation de la vitesse du son dans le mode  $c_{11}$  dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.26$ .

### 6.2.6 Autres modes étudiés dans Eu-LSCO $p \simeq 0.21$ : absence de signature du gel de spin

#### 6.2.6.1 $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$

Tout comme dans le mode  $c_{11}$ , nous avons mesuré la variation de la vitesse du son en champ nul puis en champ intense. Les résultats sont présentés sur la figure 6.17a. Comme dans le mode  $c_{11}$ , on voit que la vitesse du son est inférieure en champ nul par rapport à 15 T. Le réseau se ramollit dans la phase supraconductrice. Pour plus de visibilité, on a tracé la soustraction de la courbe en champ nul et de la courbe à 15 T (Figure 6.17b). La chute de la vitesse du son dans la phase supraconductrice est très semblable dans les deux modes  $c_{11}$  et  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  (Figure 6.17b) à la seule différence qu'il n'y a pas de saut dans le mode transverse  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$ . En effet, ce dernier étant un mode transverse, le couplage quadratique entre la déformation et le paramètre d'ordre de la transition supraconductrice n'est pas autorisé (voir 5.2).

En revanche, on n'observe toujours aucune trace du gel de spin se produisant à basse température dans cet échantillon. La géométrie tétragonale change donc le couplage du magnétisme aux constantes élastiques du réseau.

#### 6.2.6.2 $c_{44}$ et $c_{66}$

Le mode  $c_{44}$  est connu pour ne pas être couplé à la supraconductivité dans les cuprates supraconducteurs [141]. Le mode  $c_{66}$ , quant à lui, n'a jamais pu être mesuré en-dessous

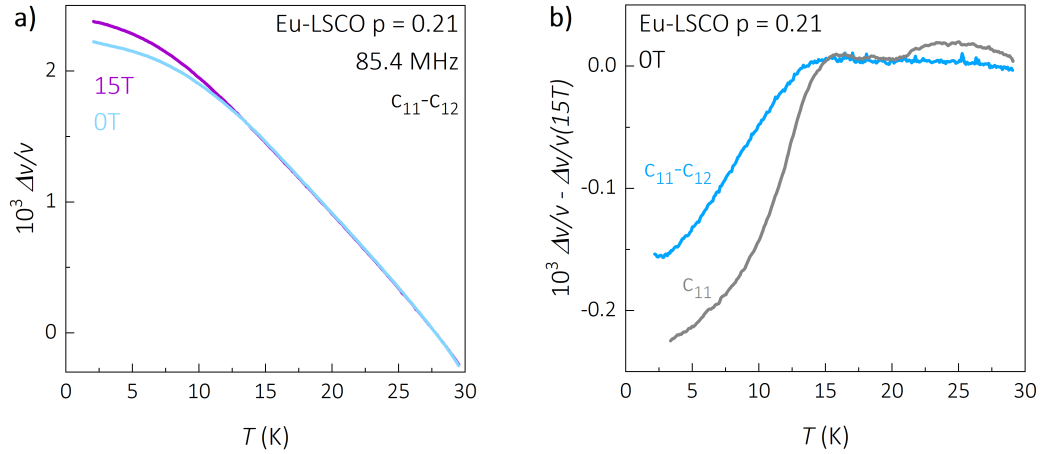


FIGURE 6.17 – **Variation de la vitesse du son dans le mode  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$ .** **a)** En bleu clair, la courbe à 0 T et en violet, la courbe à 15 T. La signature de la supraconductivité est à nouveau un ramollissement du réseau. **b)** La courbe à 15 T a été soustraite à celle en champ nul pour mettre en évidence l'effet de la supraconductivité. On a également représenté la même courbe dans le mode  $c_{11}$ . La signature de la supraconductivité est plus abrupte dans le mode  $c_{11}$ , longitudinale, qui présente un saut dans la vitesse du son à  $T_c$ . A l'inverse, le mode  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$ , transverse, présente seulement une rupture de pente.

de la transition structurale HTT-LTO dans LSCO car le signal était perdu en-dessous [141, 150]. Dans le cas de Eu-LSCO, la transition LTO-LTT a permis de retrouver un peu de signal, nous avons donc essayé de mesurer ce mode. Les mesures de vitesse du son pour ces deux modes sont présentées sur la figure 6.18. Les courbes ne présentent aucune anomalie, on sonde juste le durcissement phononique du réseau cristallin sans couplage à la supraconductivité.

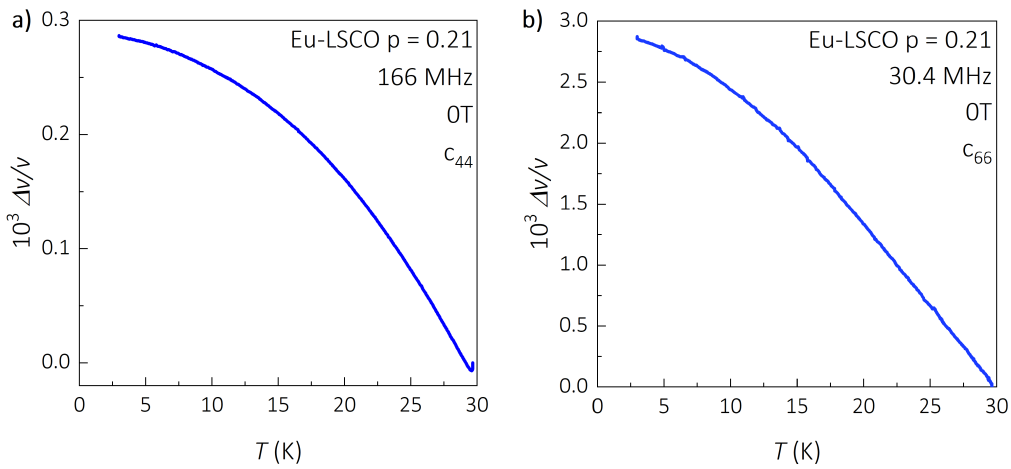


FIGURE 6.18 – **Variation de la vitesse du son dans les modes transverses dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$ .** **a)** Dans le mode  $c_{44}$ . **b)** Dans le mode  $c_{66}$ .

6.2.6.3 Absence de signature du gel de spin dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$ 

Nous avons vu en RMN que Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$  présente un verre de spin en champ nul qui est renforcé sous-champ. Le gel se produit autour de 6 K mais les fluctuations de spin commencent à ralentir au-dessus de 10 K. Dans LSCO  $p \simeq 0.148$ , qui présente des courbes de  $\frac{1}{T_1}$  similaires à Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$  sous champ (le verre de spin n'est pas vu en champ nul), on observe les signatures dans la vitesse du son dans le mode  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  présentées sur la figure 6.9. Dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$ , on n'a observé aucune signature du verre de spin dans les modes étudiés ( $c_{11}$ ,  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{66}$ ). Le couplage entre l'ordre magnétique et les déformations du réseau semble donc beaucoup plus faible dans Eu-LSCO que dans LSCO. Ceci est particulièrement étonnant car comme on l'a déjà évoqué, le *tilt* des octaèdres cuivre-oxygène dans la phase LTT de Eu-LSCO, favorise le magnétisme. On se serait donc plutôt attendu à avoir un fort couplage magnéto-élastique dans cette phase. Il n'en est rien. Il sera donc nécessaire de compléter cette étude pour :

- trouver un mode sensible au gel des spins dans Eu-LSCO
- comprendre l'origine des différences entre LSCO et Eu-LSCO

A retenir :

- ramollissement du réseau cristallin dans la phase supraconductrice dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$
- durcissement du réseau cristallin dans la phase supraconductrice dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.24$

→ plusieurs explications possibles : changement de structure (LTT à  $p \simeq 0.21$  et LTO à  $p \simeq 0.24$ ), fin de la phase pseudogap à  $p \simeq 0.24 \simeq p^*$ .

- pas de signature du verre de spin dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$  et  $p \simeq 0.24$

Pour aller plus loin :

- étudier des dopages plus faibles pour confirmer le ramollissement observé dans la phase supraconductrice du  $p \simeq 0.21$ .
- étudier un échantillon de Eu-LSCO  $p \simeq 0.12$  où la supraconductivité est très faible et le gel de spin fort pour essayer d'observer ce dernier

# Chapitre 7 | Recherche d'un mode sensible au gel de spin dans YBCO

Le système  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YBCO dans la suite) est souvent considéré comme le cuprate de référence. En effet, il contient peu de désordre. Il présente également des températures critiques assez élevées ( $T_c > 90 \text{ K}$  au dopage optimal). C'est donc assez naturellement que l'on s'est intéressé à ce composé pour déterminer la potentielle universalité du gel de spin jusqu'à  $p^*$  en champ magnétique intense. Avant d'entrer plus dans les détails des mesures, nous allons rappeler quelques particularités de ce système.

## 7.1 Motivations

### 7.1.1 Dopage et diagramme de phase de YBCO

Le dopage en trou de YBCO se fait en ajoutant des atomes d'oxygène entre les plans  $\text{CuO}_2$ , le long de chaîne  $\text{CuO}$ . Le dopage  $p$  n'est pas directement égal à la quantité de dopant inséré : on mesure le paramètre de maille selon l'axe  $c$  pour le déterminer dans chaque échantillon [22]. Le tableau 7.1 donne les correspondances entre le dopage et la quantité d'oxygène inséré pour les échantillons étudiés dans la suite.

Pour  $y = 7$ , les chaînes  $\text{CuO}$  mentionnées précédemment sont pleines donc on ne peut plus insérer de nouveaux atomes d'oxygène. Pour accéder à des dopages  $p > 0.19$ , il est nécessaire de doper d'une autre manière : en substituant les atomes d'yttrium par des atomes de calcium par exemple.

L'état de l'art dans YBCO a été présenté au chapitre 1, on se contente ici de rappeler les limites des différentes phases en présence (Figure 7.1b). En dehors de la zone isolant de Mott antiferromagnétique à très bas dopage, il persiste un verre de spin jusqu'à  $p = 0.08$  environ. Ce verre de spin est renforcé par le champ [87, 88]. En revanche, il n'a pas été observé d'ordre de spin à plus haut dopage. Cependant, cet ordre étant en compétition avec la supraconductivité et cette dernière étant très forte dans YBCO, il faut des champs magnétiques de l'ordre de la centaine de T pour espérer observer un gel de spin au dopage

$y$	$p$	
6	0	composé parent
6.3	0.05	début supraconductivité
6.4	0.07	début ordre de charge
6.45	0.08	fin ordre de spin
6.65	0.12	" $\frac{1}{8}$ "
7	0.19	dopage maximal

TABLE 7.1 – **Equivalence dopage-concentration d'oxygène dans les échantillons de YBCO étudiés dans cette thèse.** La concentration en oxygène  $y$  est celle mesurée par les chimistes ayant synthétisé les échantillons. Le dopage  $p$  est déterminé en mesurant le paramètre de maille  $c$ .

optimal (Figure 7.1b). En effet,  $H_{c2} \simeq 150$  T au dopage optimal, et dans LSCO, l'ordre de spin est induit pour  $H \gtrsim \frac{H_{c2}}{3}$  [99]. C'était l'objectif ultime de cette thèse. Cependant comme aucune mesure d'ordre magnétique n'a été réalisée en ultrason dans YBCO, il faut d'abord s'assurer qu'il existe un mode couplé à cet ordre.

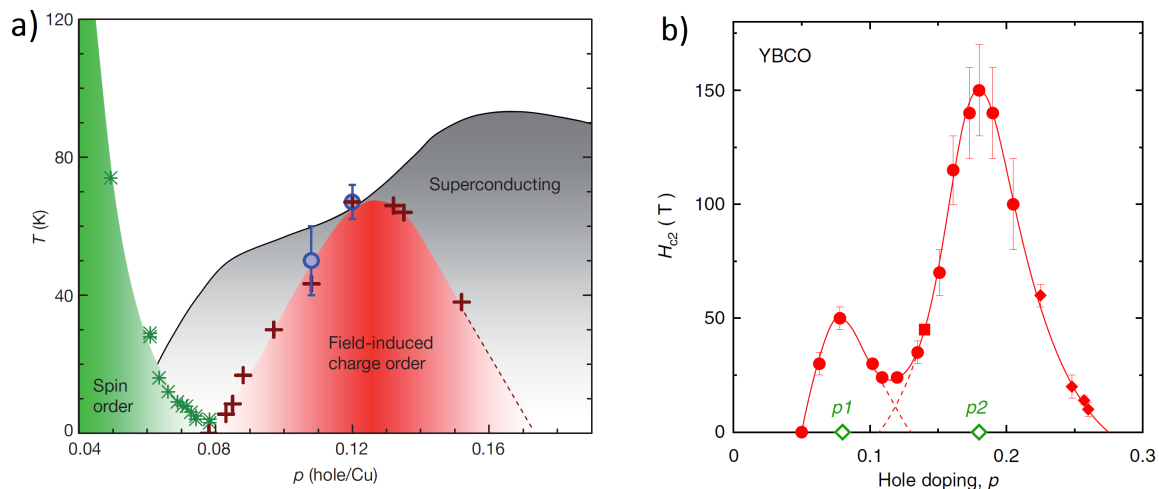


FIGURE 7.1 – **Diagramme de phase de YBCO.** a) Diagramme en température d'après [72]. b) Diagramme la phase supraconductrice faisant apparaître le champ critique  $H_{c2}$  déterminé par conductivité thermique d'après [52].

### 7.1.2 Structure cristalline et modes ultrasonores

On a réalisé des mesures ultrasonores à la recherche de signatures du verre de spin dans une zone du diagramme de phase où ce dernier a déjà été observé. Ainsi, on a étudié des échantillons avec des compositions de l'ordre de  $y \simeq 6.4 - 6.45$  soit  $p \simeq 0.07 - 0.08$ . A ces dopages, YBCO est orthorhombique sur toute la gamme de température accessible (de

300 K à 1.5 K) et les échantillons sont démâclés de sorte qu'il n'y ait pas de domaines et que tout l'échantillon présente la même direction privilégiée. Ainsi, en excitant l'échantillon selon l'axe a ou selon l'axe b, on ne sondera pas les mêmes constantes élastiques. On va donc différencier les modes  $c_{11}$  et  $c_{22}$ . De plus, le mode transverse se propageant selon la direction [110] ne sonde plus  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  comme dans le système tétragonal Eu-LSCO étudié précédemment, mais une combinaison plus complexe de diverses constantes élastiques. Pour plus de simplicité, on le notera T110. On s'est concentré sur ces modes dans la suite de cette étude par analogie avec LSCO, car ce sont ceux qui sont le plus couplés au magnétisme dans ce composé [115].

Les échantillons étudiés à  $p \simeq 0.07 - 0.08$  présentent des champs critiques de 50 T environ. Il est donc nécessaire d'utiliser les champs pulsés pour supprimer la supraconductivité et espérer révéler le magnétisme sous-jacent.

Objectifs :

- identifier les modes sensibles au gel de spin dans YBCO à  $p \simeq 0.07$ .
- pour cela : mesures en champs pulsés

## 7.2 Prospection en champs pulsés dans YBCO $p \simeq 0.07$

### 7.2.1 Mode $c_{11}$

Dans LSCO, le mode  $c_{11}$  est sensible au magnétisme mais également à la supraconductivité et notamment aux *vortex* lorsque le champ est appliqué selon la direction [001]. En effet, il se propage selon la direction [100] perpendiculaire aux *vortex*, provoquant une déformation du réseau de *vortex* lorsque ces derniers sont ancrés au réseau cristallin [141]. Nous avons étudié ce mode dans YBCO jusqu'à 60 T. Les résultats bruts sont présentés sur la figure 7.2a. On remarque une forte augmentation de la vitesse du son lors de l'ancrage des *vortex* au réseau cristallin dans les courbes à basse température. Pour avoir accès aux courbes en fonction de la température, on relève la valeur de vitesse du son à un champ donné pour toutes les températures et on obtient la figure 7.2b. Comme les courbes en champ sont normalisées à 0 T, on a seulement accès à l'effet sous champ sur la vitesse du son. Ainsi, c'est comme si on avait soustrait la vitesse du son en champ nul sur ces courbes. On remarque un minimum dans la vitesse du son vers 10 K qui se creuse quand le champ augmente, ce qui est cohérent avec un gel de spin renforcé par le champ, comme observé dans LSCO [99] ou dans YBCO à ce même dopage [100]. La forte

remontée à basse température à 20 T est due à l'ancrage des *vortex* au réseau cristallin. Le mode  $c_{11}$  présente donc les mêmes signatures dans YBCO que dans LSCO.

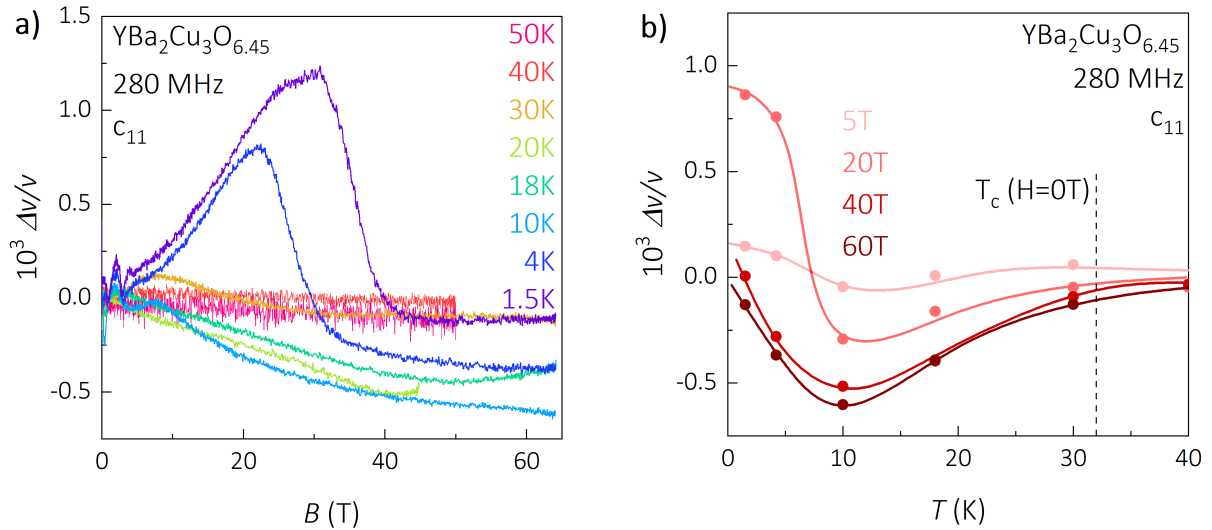


FIGURE 7.2 – **Variation de la vitesse du son dans le mode  $c_{11}$  dans YBCO  $p = 0.07$  en réflexion.** a) Courbes en champ renormalisées à 0 T. b) Variation de vitesse induite sous champ en fonction de la température. Les lignes sont des guides à l'oeil. Echantillon :  $y = 6.45$  591-02

Voyons maintenant si la géométrie orthorhombique change la sensibilité dans l'autre direction du plan.

### 7.2.2 Mode $c_{22}$

Dans le mode  $c_{22}$ , on excite toujours le réseau longitudinalement et dans les plans mais selon l'axe  $[010]$  cette fois-ci. Les résultats sont présentés sur la figure 7.3. Comme précédemment, on remarque un ramollissement du réseau à partir de 40 K environ mais cette fois, il n'y a pas de minimum très marqué. De plus, l'effet du champ est assez faible et même quasi-inexistant au-delà de 40 T qui est proche de  $H_{c2}(0K)$  dans cet échantillon. Il est donc probable qu'on ne sonde que la supraconductivité et pas le gel de spin dans ce mode. Ainsi, il y a une forte anisotropie des réponses élastiques dans ce composé. On remarque à nouveau le durcissement dû au désancrage des *vortex* à 20 T, c'est attendu puisqu'on est encore dans un mode, longitudinal dans les plans, sensible au réseau de *vortex*.

La sensibilité de ce mode au gel des spins n'est pas évidente au vu de cette mesure. Nous allons maintenant nous intéresser à un mode transverse, ce qui permet de s'affranchir des signatures dues aux *vortex*.



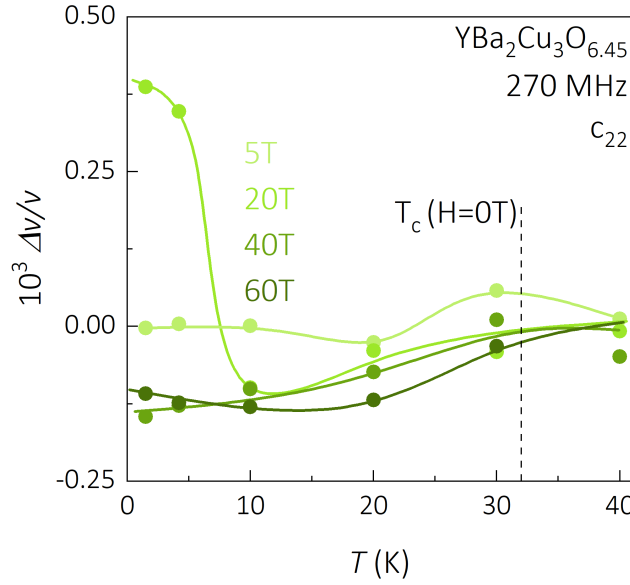


FIGURE 7.3 – **Variation de la vitesse du son dans le mode  $c_{22}$  dans YBCO  $p = 0.07$  en réflexion.** Les lignes sont des guides à l'oeil. *Echantillon :  $y = 6.45$  gold*

### 7.2.3 Mode transverse selon 110

L'excitation transverse se propageant selon l'axe 110 et avec une polarisation selon  $1\bar{1}0$  (notée T110) est celle responsable de l'excitation du mode  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  dans LSCO qui est le plus sensible au gel de spin. Cependant, dans la géométrie orthorhombique de YBCO, ce mode fait intervenir une combinaison linéaire de constantes élastiques différente et plus complexe.

Les résultats des mesures dans ce mode en champs pulsés jusqu'à 60 T sont présentés sur la figure 7.4. On note tout d'abord un ramollissement marqué en-dessous de 40 K, comme observé dans les modes longitudinaux, menant à un minimum autour de 15 K. On voit que celui-ci est de plus en plus marqué quand on augmente le champ magnétique. De plus, il semble se décaler vers les hautes températures quand le champ augmente ce qui est caractéristique d'un gel de spin. On voit également qu'il n'y a plus de trace de la remontée à basse température à 20 T, ce qui est logique puisque les modes transverse sont beaucoup moins sensibles que les modes longitudinaux au réseau de *vortex*. A basse température, on a réalisé des mesures à deux fréquences différentes. Ces dernières donnent des vitesses du son différentes. On a donc choisi de représenter les points à ces températures par des barres d'erreur entre les deux valeurs mesurées aux deux fréquences différentes.

On a vu que les trois modes étudiés présentent des signatures différentes, il est intéressant de les comparer entre eux pour identifier lequel constituerait la meilleure sonde.

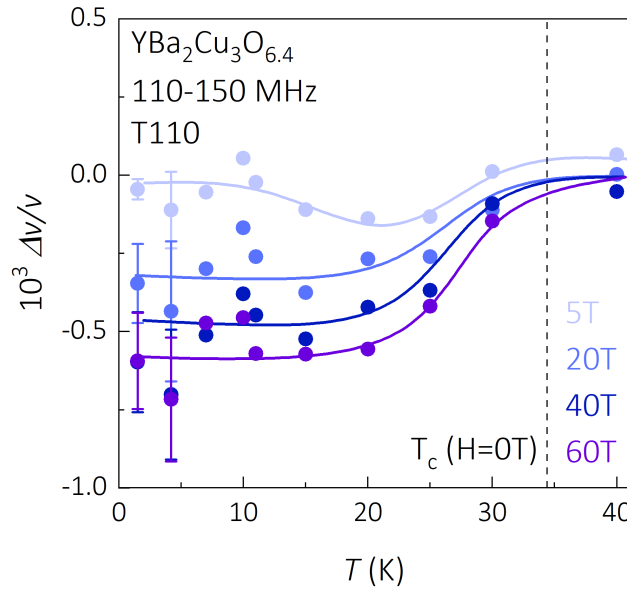


FIGURE 7.4 – **Variation de la vitesse du son dans le mode T110 dans YBCO  $p = 0.07$  en réflexion.** Les lignes sont des guides à l'oeil. Echantillon :  $y = 6.4$

#### 7.2.4 Comparaison des différents modes

On compare les courbes à 60 T dans les trois modes puisque c'est le champ auquel le magnétisme doit être le plus fort et donc la signature dans la vitesse du son la plus marquée (Figure 7.5). En appliquant un champ magnétique, on supprime la supraconductivité. Il est donc important de s'assurer que l'effet observé dans la vitesse du son n'est pas simplement dû à la suppression de cette composante. Pour cela, on trace sur la figure 7.5 l'opposé de la composante supraconductrice en champ nul. Si la courbe en champ intense y est superposée, alors l'effet sous champ mesuré est uniquement dû à la disparition de la supraconductivité. C'est par exemple ce qui a l'air de se passer dans le mode  $c_{22}$ . En revanche, dans les modes  $c_{11}$  et  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$ , l'effet induit sous champ à 60 T est plus grand que la composante supraconductrice. On mesure donc probablement le gel des spins en plus.

On remarque une forte anisotropie entre les directions  $[100]$  et  $[010]$ . En effet, on a vu que le mode  $c_{22}$  n'était probablement pas sensible au magnétisme à l'inverse du mode  $c_{11}$ . Une forte anisotropie entre les deux directions cristallographiques a déjà été observée par diffusion de neutrons (Figure 7.6) [87, 151]. En effet, la modulation de spin est incommensurable selon la direction  $[100]$  alors qu'elle est commensurable selon la direction  $[010]$ . L'origine de cette anisotropie n'est pas connue. Cependant, elle semble également impacter le couplage magnéto-élastique.

Concernant les modes  $c_{11}$  et T110, on voit que l'amplitude du minimum dans la vitesse du son est similaire. Le minimum est plus étroit dans le mode  $c_{11}$  ce qui est avantageux

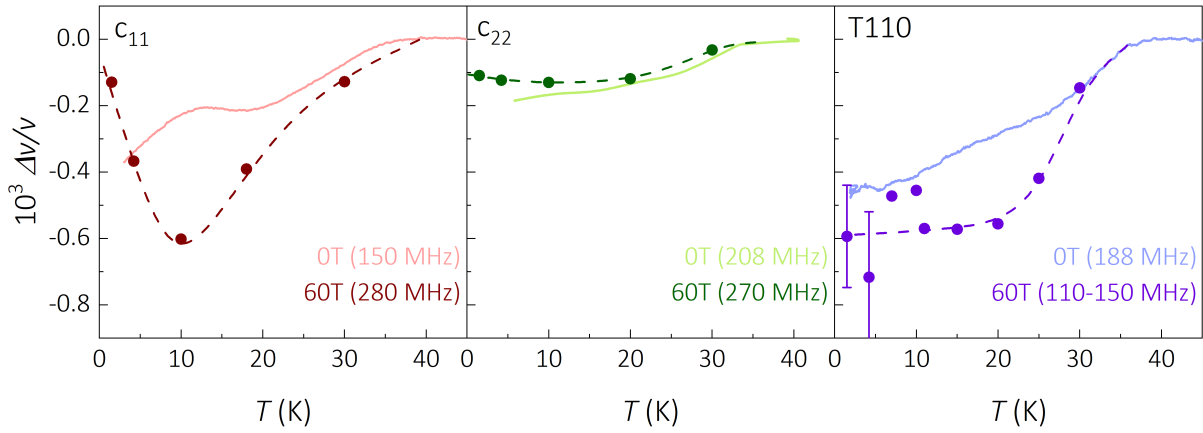


FIGURE 7.5 – Comparaison de l’effet sous champ à 60 T dans la vitesse du son et de la composante supraconductrice en champ nul dans les différents modes étudiés dans YBCO  $p = 0.07$ . Les lignes continues sont les mesures en champ nul. On a retranché la vitesse du son en champ nul au *background* phononique (obtenu par ajustement des courbes en champ nul, voir 5.1.4). On obtient ainsi l’opposé de la composante supraconductrice. Les points correspondent à l’effet sous champ sur la vitesse du son à 60 T. Les lignes pointillées sont des guides à l’œil.

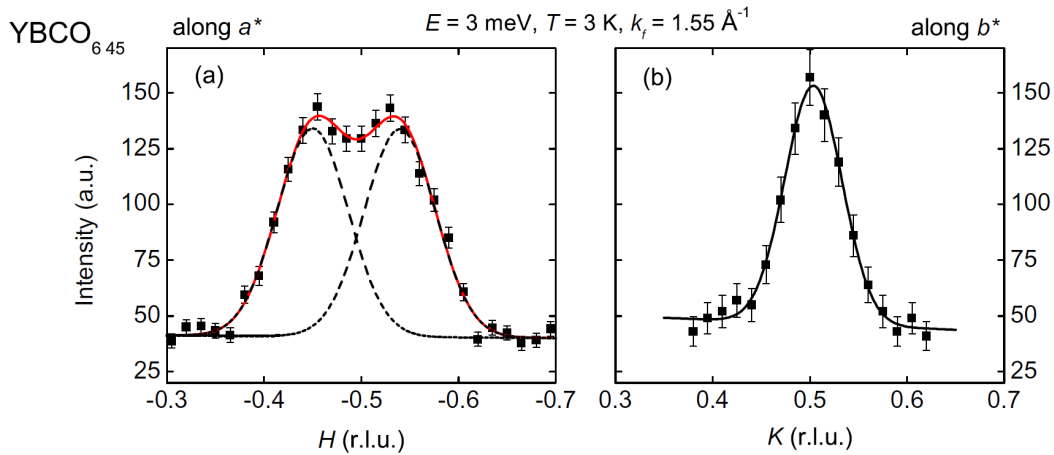


FIGURE 7.6 – Anisotropie de l’ordre de spin vu par neutrons dans YBCO = 6.45 d’après [88]. a) Apparition de deux pics de Bragg selon la direction [100]. b) Pic de Bragg unique selon la direction [010]. Les lignes sont des ajustements gaussiens et bi-gaussiens.

pour suivre la position du minimum. De plus, il est situé vers 10 K qui est à la température à laquelle le pic de  $\frac{1}{T_1}$  se situe dans l’étude de RMN présentée dans [100], réalisée à une fréquence similaire. On retiendra donc ce mode pour les futures études du gel de spin à plus haut dopage dans YBCO. Nous avons ainsi pu identifier un mode sensible au gel de spin qui pourra être utilisé pour chercher des traces de magnétisme à plus haut dopage. Un des objectifs de cette thèse était de réaliser ces mesures à haut dopage. Malheureusement, elles n’ont pas pu être mises en œuvre au cours de cette thèse et restent donc à

réaliser dans le futur.

Conclusion de l'étude des différents modes :

- $c_{11}$ 
  - minimum dans la vitesse du son dont l'amplitude augmente avec le champ
  - position du minimum indépendant du champ a priori
  - remonté à basse température à cause des *vortex*
- $c_{22}$ 
  - minimum peu marqué dans la vitesse du son et peu sensible au champ : uniquement la composante supraconductrice
  - remontée à basse température à cause des *vortex*
- $T_{110}$ 
  - minimum dans la vitesse du son dont l'amplitude augmente avec le champ
  - minimum très large et peu marqué
  - pas de remontée à cause des *vortex*

On retient le mode  $c_{11}$  pour la suite de l'étude.

Pour aller plus loin :

- mesurer la vitesse du son dans des échantillons à des dopages proches de  $p^*$  en champs pulsés à la recherche de magnétisme.

# Chapitre 8 | Etude complémentaire de LSCO

## $p \simeq 0.04$

### 8.1 Motivations

On a vu dans la partie 3.4 que le gel de spin se renforce avec le champ bien au-delà de  $H_{c2}$  dans Eu-LSCO et dans LSCO. Cette observation remet donc en cause la seule responsabilité de la disparition de la supraconductivité dans le développement du gel de spin. En effet, si le seul ordre avec lequel ce dernier était en compétition était la supraconductivité, on ne devrait plus observer d'effet du champ au delà de  $H_{c2}$ . Cependant, comme évoqué précédemment, la définition de  $H_{c2}$  dans les cuprates est sujette à controverse (voir par exemple [56]). Si  $H_{c2}$  est en fait sous-estimé ou s'il persiste des fluctuations supraconductrices au-delà de  $H_{c2}$ , il est possible qu'il y ait encore une compétition entre la supraconductivité et le magnétisme à plus haut champ. Une solution pour éliminer l'une ou l'autre de ces options est d'étudier un échantillon présentant du magnétisme mais pas de supraconductivité. C'est l'objet de cette partie.

Objectif :  $\rightarrow$  déterminer pour quelle raison le gel de spin se renforce même au-delà de  $H_{c2}$  :

- magnétisme dépendant du champ, indépendamment de la supraconductivité ?
- $H_{c2}$  sous-estimé ou fluctuations supraconductrices persistant à  $H \gg H_{c2}$  ?

### 8.2 Gel de spin étudié en US

#### 8.2.1 Mode $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$

Le mode  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$ , qui est le plus sensible au gel de spin dans LSCO, a déjà été étudié par Mehdi Frachet dans sa thèse [115]. La figure 8.1 est directement reproduite de

la thèse. On repère les signatures du gel de spin : remontée de la vitesse du son à basse température et pic dans l'atténuation. Par contre, on voit qu'il n'y a aucun effet du champ sur la vitesse du son et l'atténuation. Nous allons voir dans la suite si d'autres modes y sont plus sensibles.

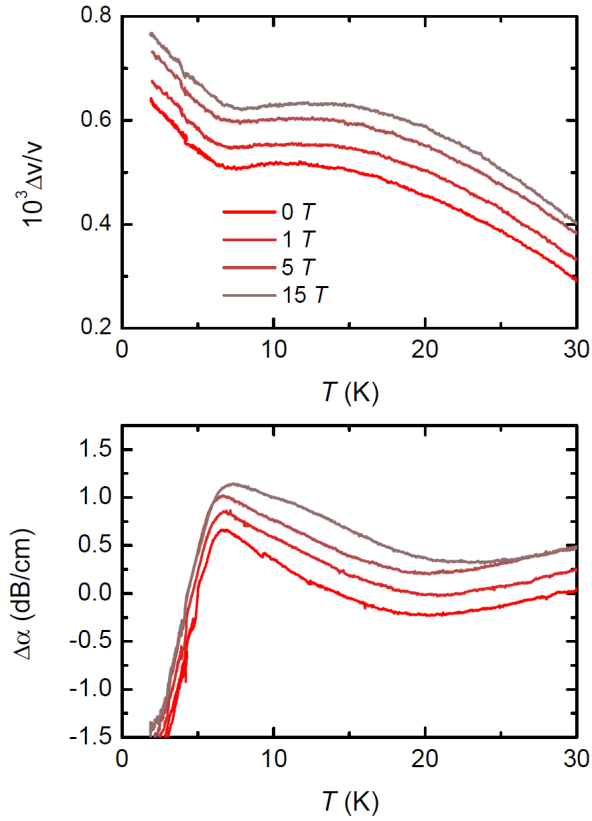


FIGURE 8.1 – **Vitesse du son et atténuation dans LSCO  $p \simeq 0.04$  dans le mode  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$  reproduite d'après [115].** Les courbes sont décalées arbitrairement pour plus de clarté.

### 8.2.2 Mode $c_{11}$

Nous avons commencé par étudier le mode  $c_{11}$  qui est aussi sensible au gel de spin dans LSCO au dopage optimal. On a représenté la variation de la vitesse du son sur la figure 8.2. Les courbes d'atténuation sont très bruitées, on a choisi de ne pas les présenter ici. On observe un durcissement du réseau en-dessous de 6 K, comme dans le mode  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$ . En revanche, il n'y a toujours aucune dépendance en champ.

Cette étude va donc dans le sens des précédentes observations à ce dopage, le gel des spins semble indépendant du champ magnétique quand il n'y a pas de supraconductivité en champ nul.

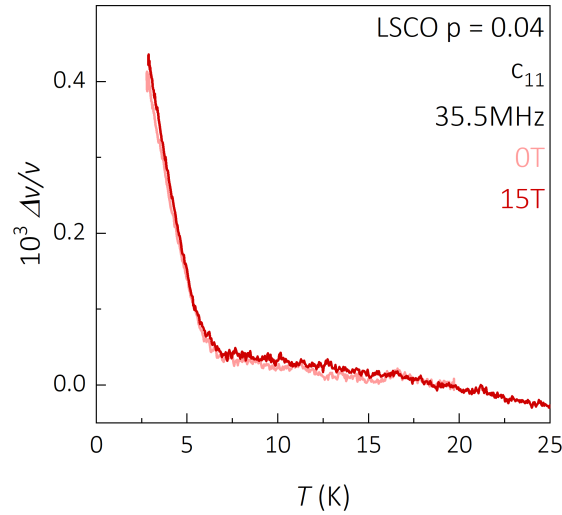


FIGURE 8.2 – **Variation de la vitesse du son dans LSCO  $p \simeq 0.04$  dans le mode  $c_{11}$ .** *Echantillon :  $p = 0.04$   $n^{\circ}5$*

### 8.2.3 Mode L110

Dans LSCO, la modulation de spin se fait selon la direction  $[110]$  pour  $x < 0.05$  (voir chapitre 1 ou [92]). Il est donc probable que le verre de spin ne soit pas couplé aux mêmes déformations qu'à plus haut dopage où la modulation est selon les axes cristallographiques  $[100]$  et  $[010]$ . Un autre mode que l'on peut exciter est le mode longitudinal selon 110 qui correspond à la combinaison de mode suivant :  $\frac{c_{11} + c_{12} + c_{66}}{2}$ . On le notera L110 pour plus de simplicité dans la suite. Les résultats sont présentés sur la figure 8.4. On note tout d'abord un large minimum avant l'apparition du gel de spin dans la vitesse du son. Le durcissement à basse température est très fort, près de 10 fois plus important que dans le mode  $c_{11}$  par exemple. Il est probable qu'il s'agisse en fait d'une dérive due à la perte du signal au moment du pic dans l'atténuation. En effet, l'atténuation présente cette fois-ci un maximum marqué vers 6 K, signature caractéristique du gel des spins.

Concernant l'effet du champ, dans la vitesse du son, il n'y a pas d'effet clair du champ (Figure 8.4a). Les courbes aux différents champs sont légèrement différentes mais il n'y a pas d'évolution monotone avec le champ. Dans l'atténuation, l'amplitude du pic augmente avec le champ (Figure 8.4b). On a tracé l'évolution de l'amplitude du minimum dans la vitesse du son (mesurée à 10 K) et de l'amplitude du pic dans l'atténuation sur la figure 8.4. Il semble donc y avoir un faible effet du champ sur le gel de spin dans cette configuration mais seulement sur l'atténuation. Cela n'est pas suffisant pour nous permettre de répondre à la question relative à la compétition entre l'ordre magnétique et la supraconductivité. Il serait notamment utile de faire des mesures à plus haut champ pour amplifier l'effet observé.

Avant d'aller plus loin, on remarque également une hystérésis entre les courbes réalisées

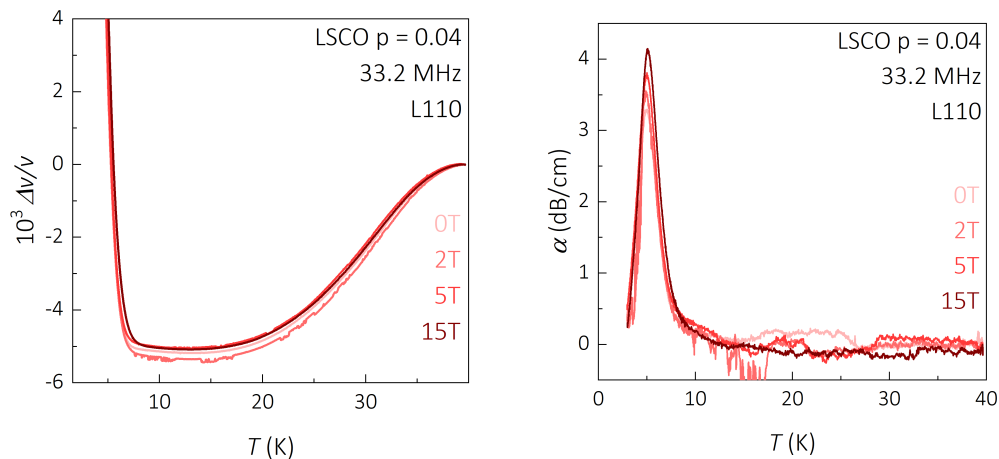


FIGURE 8.3 – Vitesse du son (a) et atténuation (b) dans LSCO  $p \simeq 0.04$  dans le mode L110. Les courbes sont normalisées à 40 K. *Echantillon* :  $p = 0.04$   $n^\circ 4b$

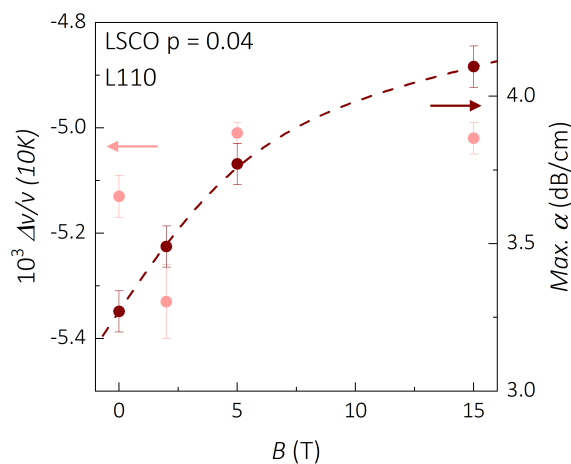


FIGURE 8.4 – Effet du champ sur la vitesse du son et l'atténuation dans LSCO  $p \simeq 0.04$  dans le mode L110. La ligne pointillée est un guide à l'œil.

en augmentant la température et celles en la diminuant (Figure 8.5). Cette dernière se produit entre 20 K et 40 K et témoigne probablement de phénomènes de relaxation à l'oeuvre dans cette gamme de température.

Comme dans les précédentes études, nous avons également mesuré le comportement des grandeurs ultrasonores à haute température. Nous présentons ces résultats dans la suite.



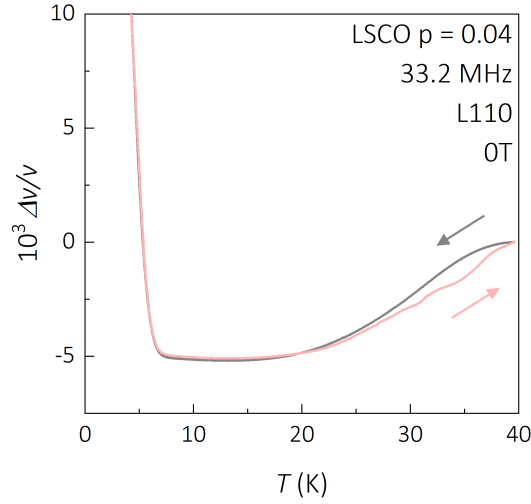


FIGURE 8.5 – **Hystérésis dans la variation de la vitesse du son dans LSCO  $p \simeq 0.04$  dans le mode L110.** En gris est représentée la courbe à 0 T en diminuant la température et en rose celle en augmentant la température.

### 8.3 Découverte d'un mode mou

Les courbes à haute température sont présentées sur la figure 8.6. Ces courbes présentent plusieurs particularités. Tout d'abord, elles diffèrent fortement du comportement observé dans le mode  $c_{11}$  où le réseau durcit lorsque la température diminue comme attendu d'après [140]. Ici, la vitesse du son ne fait que diminuer jusqu'au gel de spin. Il s'agit donc d'un mode mou. Un mode mou a été observé récemment dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  par diffusion de neutrons [152]. Il serait intéressant de connaître les symétries du mode excité ici pour les comparer avec celles du mode étudié en neutrons.

De plus, on observe plusieurs accidents dans la vitesse du son concordant avec des pics dans l'atténuation. Il est possible que les ruptures de pentes dans la vitesse du son soient dues à la perte momentanée de signal donnant les pics dans l'atténuation. Ces derniers sont probablement dus à des petites modifications de la structure du cristal. Ainsi, la structure cristalline de LSCO  $p \simeq 0.04$  semble plus complexe que ce qu'on connaît. Des études à d'autres dopages dans LSCO ont déjà suggéré des changements de détails structuraux avec la température [153, 154].

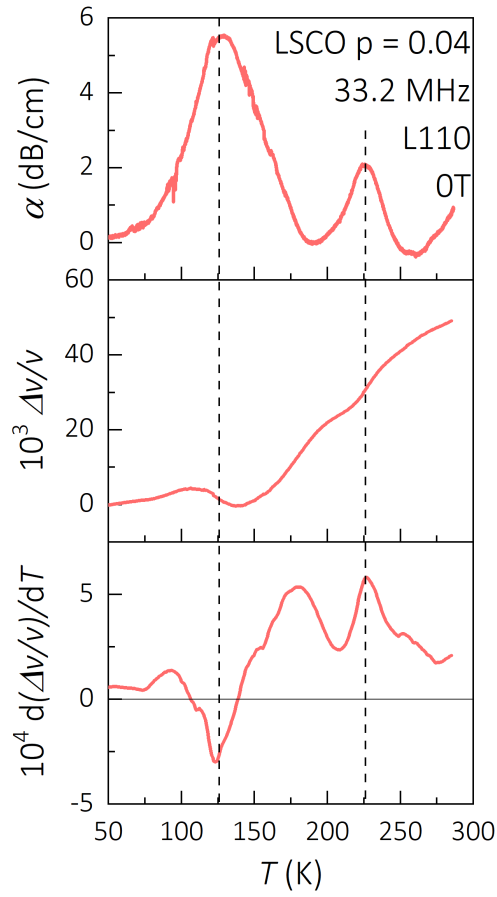


FIGURE 8.6 – Comportement des propriétés ultrasonores à haute température dans le mode L110 dans LSCO  $p \simeq 0.04$ . On voit deux pics dans l'atténuation qui correspondent à des ruptures de pente dans la vitesse du son.

A retenir :

- faible dépendance en champ du gel de spin
- L110 mode mou du gel des spins.

Pour aller plus loin :

- continuer à explorer la compétition entre la supraconductivité et le gel de spin, et notamment la dépendance en champ au-delà de  $H_{c2}$ .
- compléter l'étude à haute température de LSCO  $p \simeq 0.04$  dans le mode L110 pour identifier les symétries de ce mode.

# Conclusion

Une conclusion partielle est proposée à la fin de chaque chapitre, nous nous proposons ici d'offrir une discussion plus générale des travaux de cette thèse. En effet, l'ensemble des mesures effectuées s'inscrit dans l'étude des environs du dopage  $p^*$  dans les cuprates en champ magnétique intense.

Tout d'abord, on a montré que dans Eu-LSCO l'ordre magnétique présent en champ nul jusqu'à  $p \sim 0.22$ , pouvait être induit jusqu'à  $p \simeq 0.24 \sim p^*$  mais pas au-delà lorsqu'on applique un champ magnétique intense. La persistance de cette phase magnétique en champ intense jusqu'à  $p^*$  semble être une caractéristique universelle des supraconducteurs au lanthane. Cependant, les deux composés où cet ordre magnétique a été observé présentent de nombreuses différences. En effet, LSCO et Eu-LSCO n'ont pas la même structure à basse température et présentent des diagrammes de phase différents en champ nul : le gel de spin persiste à plus haut dopage dans Eu-LSCO que dans LSCO en champ nul. De plus, ces deux systèmes présentent des réponses différentes dans la vitesse du son, signe d'un couplage du réseau aux propriétés électroniques différent (Chapitre 6). Le fait qu'en champ magnétique intense, la phase magnétique ordonnée se termine au même dopage  $p^*$  est une bonne indication de l'universalité de cette transition (Chapitre 3). Ainsi le travail de cette thèse a permis l'affirmation du caractère magnétique jusqu'à  $p^*$  de l'état fondamental en champ des cuprates au lanthane. Ce dernier est donc différent de l'état fondamental en champ nul. Cette propriété doit être prise en compte dans l'analyse des résultats obtenus avec d'autres sondes expérimentales montrant des signes de criticalité quantique ou de reconstruction de la surface de Fermi en champ intense dans ces composés (chaleur spécifique dans LSCO, Eu-LSCO, Nd-LSCO [116], transport dans Nd-LSCO [46]). De plus, des signes de reconstruction de la surface de Fermi à  $p^*$  sous champ intense sont également observés dans d'autres composés (YBCO [45] par exemple). Dès lors, il semble essentiel de connaître l'état fondamental dans la phase pseudogap de YBCO sous champ puisqu'on a montré qu'il pouvait être différent de l'état fondamental en champ nul.

Il sera ainsi intéressant d'étudier le gel de spin dans YBCO en champ intense autour de  $p^*$  pour approfondir la connaissance de cette phase. Les valeurs de  $H_{c2}$  étant très élevées, il sera nécessaire d'appliquer des champs très intenses (champs pulsés) et/ou d'introduire un peu de zinc dans les échantillons pour supprimer la supraconductivité et espérer révéler un ordre magnétique sous-jacent. En cela, les prospections réalisées en ultrasons dans ce composé sont d'une grande importance (Chapitre 7).

On peut également se demander si cette propriété est commune à d'autres cuprates. Le gel de spin n'a pas été observé au-delà de  $p \sim 0.12$  dans Bi-2201 (Chapitre 4). Cependant, on a vu précédemment qu'il faudrait effectuer des mesures à plus haut champ pour s'assurer que le verre de spin ne s'y développe pas. De plus, le couplage de l'ordre de charge avec l'ordre de spin dans les cuprates au lanthane semble crucial dans le renforcement de ce dernier sous champ intense. On ne retrouve pas d'évidence d'un tel couplage dans les cuprates au bismuth, il est donc possible que des fluctuations magnétiques soient présentes dans Bi-2201 mais ne gèlent pas, empêchant de les observer en RMN ou en ultrasons. Ces observations ne remettent donc pas en cause l'hypothèse de la nature magnétique du pseudogap. L'ordre de spin n'est peut-être qu'une manifestation de ce caractère révélée sous certaines conditions (structure, ordre de charge, ...).

Mises à part les questions sur l'universalité de la phase magnétique induite sous champ jusqu'à  $p^*$ , on s'interroge également sur le mécanisme de la compétition entre la supraconductivité et le gel de spin. En effet, dans Eu-LSCO comme dans LSCO, l'ordre de spin continue de se renforcer bien au-delà de  $H_{c2}$ . Ceci peut être dû soit à la persistance de fluctuations supraconductrices à des champs bien supérieurs à  $H_{c2}$ , soit à une propriété intrinsèque de l'ordre de spin. Ainsi, de nombreuses mesures sont encore nécessaires pour améliorer la compréhension de cette phase magnétique induite sous champ jusqu'à  $p^*$ . Et cette dernière n'est qu'une petite pièce dans le grand puzzle des cuprates supraconducteurs. Commencé il y a plus de 35 ans, il n'est pas encore prêt d'être entièrement résolu.

# Annexes

## A Chauffage par les impulsions RMN

Lorsqu'on applique une impulsion radio-fréquence en RMN, on envoie du courant dans une petite bobine en cuivre, présentant une résistance de quelques dizaines de  $m\Omega$ . Il y a donc de l'effet Joule dans le fil de la bobine. Si ce dernier est important, il peut réchauffer momentanément l'échantillon. Ce chauffage est négligeable à haute température mais il devient sensible à basse température (on commence à voir des anomalies pour  $T < 4-5$  K). Ainsi, il faut ajuster la puissance envoyée dans la bobine pour ne pas chauffer l'échantillon. Pour cela, on diminue la puissance envoyée tout en allongeant la durée des impulsions pour toujours appliquer la même valeur de  $B_1$ . Lors de chaque mesure sur un nouvel échantillon ou avec une nouvelle bobine, on réalise des tests à la température la plus basse pour choisir les conditions d'impulsion ne provoquant pas de chauffage. Pour cela, on réduit la puissance et on détermine le  $T_1$  jusqu'à avoir deux fois la même valeur avec deux conditions d'impulsion différentes (Figure 7).

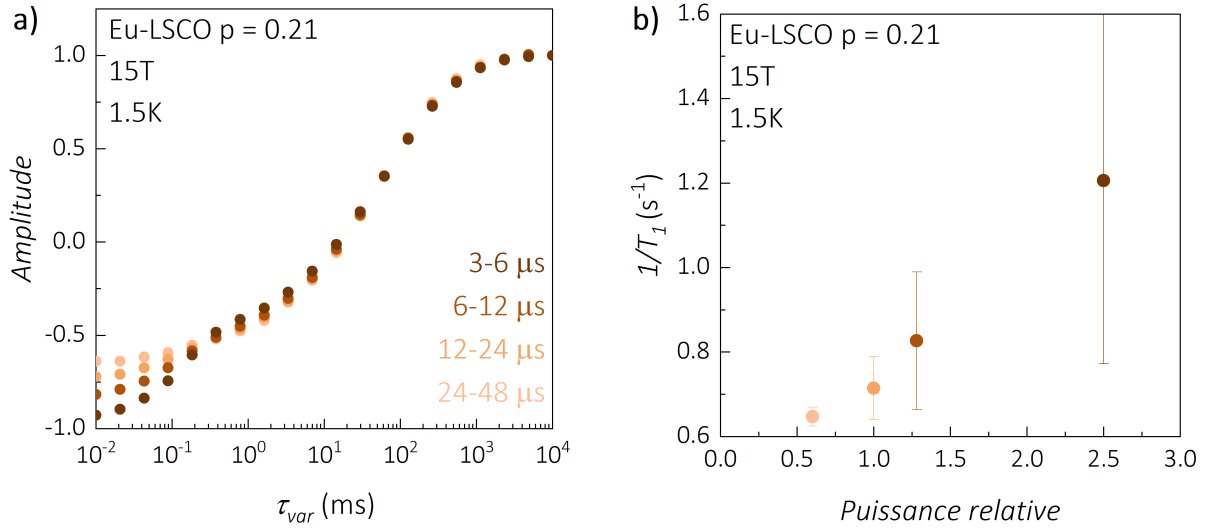


FIGURE 7 – **Effet du chauffage par l'impulsion RF sur les courbes de retour à l'équilibre.** **a)** Courbes de retour à l'équilibre après une inversion sur un échantillon de Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$ , à 15 T et 1.5 K. Les différentes conditions d'impulsion sont exprimées avec les valeurs de  $\frac{\pi}{2} - \pi$  : plus les impulsions sont longues, moins la puissance (et donc le chauffage) est élevée. **b)** Les valeurs de  $\frac{1}{T_1}$  sont représentées en fonction de la puissance relative envoyée sur l'échantillon lors de l'impulsion. La référence est la condition  $\frac{\pi}{2} - \pi = 12 - 24 \mu s$ .

Retour au chapitre 2.3.2.

## B Détermination du temps de corrélation $\tau_c$ à partir des valeurs de $T_1$

Pour rappel, on a la formule suivante pour décrire l'évolution du taux de relaxation spin-réseau :

$$\frac{1}{T_1} = \langle h_{\perp}^2 \rangle \gamma^2 \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (1)$$

Dans le cas d'un gel de spin on a postulé une divergence exponentielle :

$$\tau_c(T) = \tau_{\infty} e^{\frac{E_0}{k_B T}} \quad (2)$$

Dans cette thèse, on a réalisé des ajustements BPP en considérant que  $\tau_c$  était distribué. Ici, on a essayé de déduire  $\tau_c$  des valeurs de  $\frac{1}{T_1}$  sans supposer une distribution de ces valeurs. Pour cela, on a inversé la formule 1 pour en extraire les valeurs de  $\tau_c$  à toutes les températures. Les résultats sont présentés sur la figure 8. Bien que l'évolution soit similaire, les valeurs de  $\tau_c$  sont différentes entre les deux méthodes de détermination. La distribution de  $\tau_c$  semble donc essentielle pour une bonne description des courbes expérimentales.

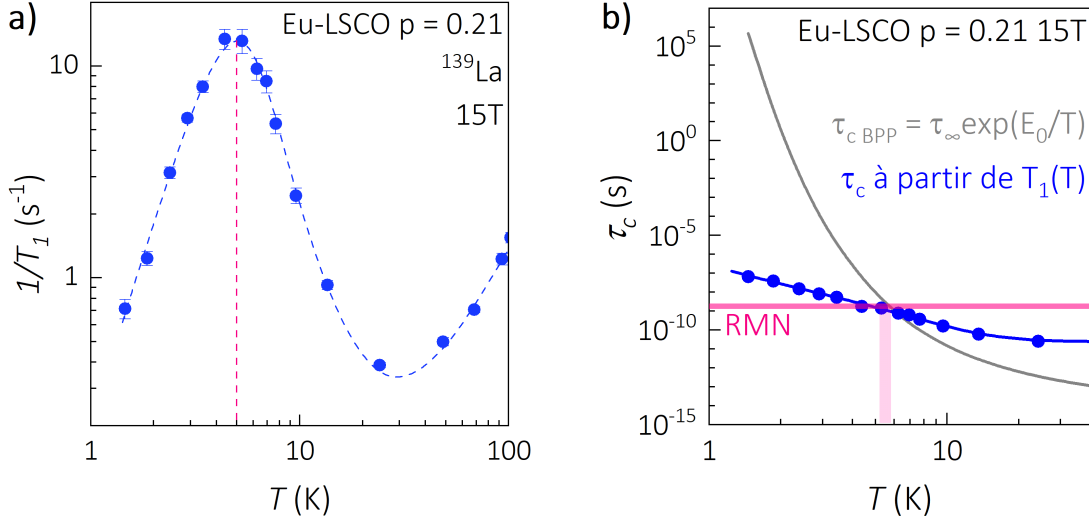


FIGURE 8 – **Détermination de  $\tau_c$  par inversion de la formule BPP du  $T_1$  dans le cas de Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$ .** **a)** Courbe de  $\frac{1}{T_1}$  en fonction de la température. On calcule  $\tau_c$  pour chaque température. La ligne pointillée est un guide à l'œil. **b)** Valeurs de  $\tau_c$  déduites des valeurs de  $T_1$  en bleu (la ligne est un guide à l'œil). En gris, on a représenté l'évolution de  $\tau_c$  donnée par les ajustements BPP distribués, réalisés pour cet échantillon. La ligne rose correspond à la période caractéristique RMN ( $\nu_0 \simeq 90 \text{ MHz}$ ).

Retour au chapitre 2.2.3.

## C Détermination de $T_{\text{melt}}$ et du champ équivalent dans les plans

En RMN, on a vu que lorsqu'on appliquait le champ magnétique dans les plans  $\text{CuO}_2$ , la supraconductivité était beaucoup moins affectée que lorsqu'on l'appliquait selon l'axe  $c$ . Pour les échantillons Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$  et  $p \simeq 0.24$ , on a déterminé le champ selon l'axe  $c$  équivalent à 15 T dans les plans. On commence par déterminer les valeurs de températures de fusion du réseau de *vortex* aux différents champs en repérant le point d'inflexion dans les sauts de fréquence de résonance du circuit RMN (Figure 3.11 du chapitre 3). Pour cela, on a tracé la dérivée de ces courbes (Figure 9).

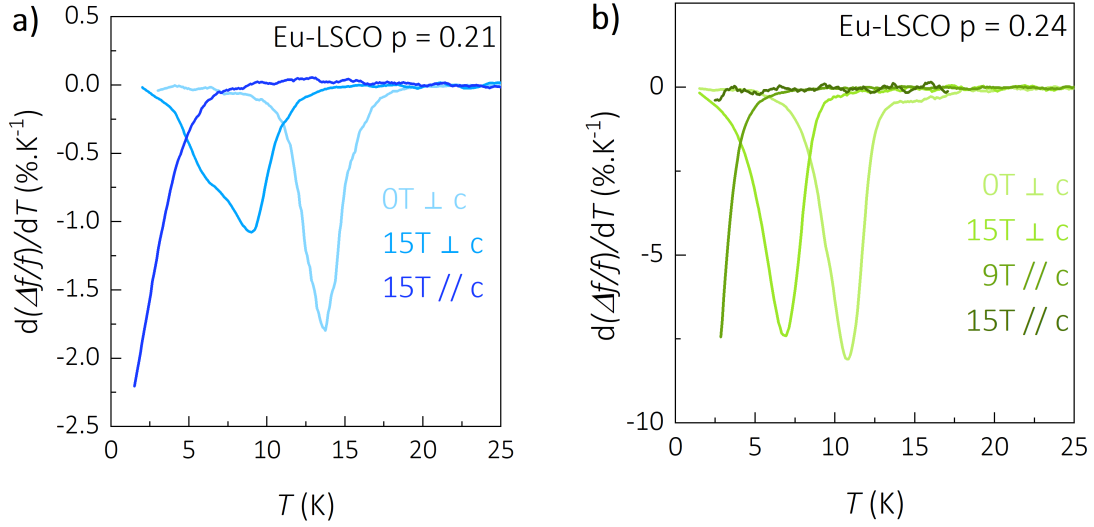


FIGURE 9 – **Détermination de la température de fusion du réseau de *vortex*.** On détermine la température de fusion du réseau de *vortex* au minimum dans la dérivée de la variation de fréquence de résonance du circuit résonant de RMN. **a)**  $p = 0.21$  **b)**  $p = 0.24$

Pour chaque champ magnétique, on a déterminé une température de fusion de réseau de *vortex*. On peut donc tracer un diagramme de phase qui nous permettra de déduire le champ équivalent selon l'axe  $c$  quand le champ est appliqué dans les plans à partir de la température de fusion du réseau de *vortex* (Figure 10).



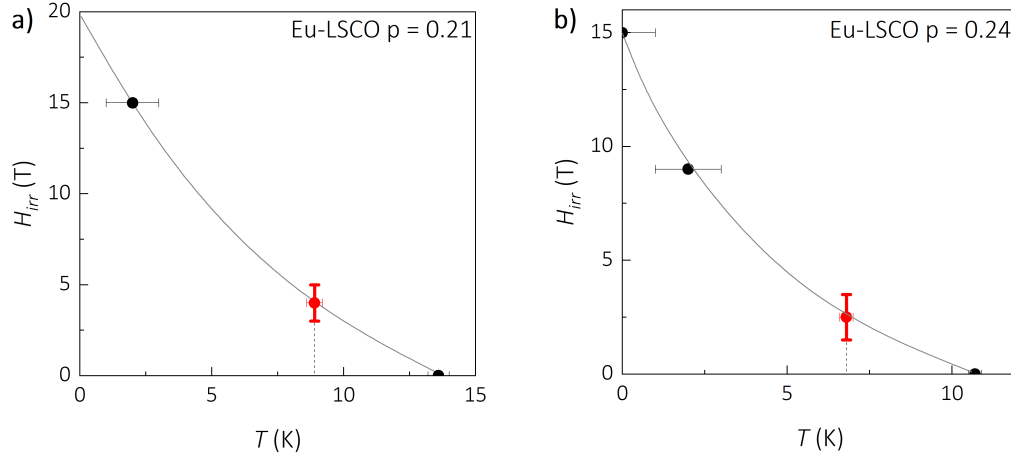


FIGURE 10 – **Diagramme de phase du solide de *vortex***. Les points noirs sont ceux avec le champ selon l'axe  $c$ . La ligne grise est un guide à l'oeil. Le point rouge repère la température de fusion du réseau de *vortex* quand on applique 15 T dans les plans  $\text{CuO}_2$ . On le place sur la courbe de  $H_{\text{irr}}$  et on prend une large barre d'erreur représentée sur la figure. **a)**  $p = 0.21$  **b)**  $p = 0.24$

Retour au chapitre [3.2.2](#).

## D Estimation de $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ avec un seul point de $\frac{1}{T_1}$

Rappelons ici l'expression du taux de relaxation spin-réseau introduit dans la partie [2.2.3](#) :

$$\frac{1}{T_1} = \langle h_{\perp}^2 \rangle \gamma^2 \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}$$

Lorsque le verre de spin s'affaiblit, le temps de corrélation des fluctuations de spins diminue et donc le pic de  $\frac{1}{T_1}$  s'élargit. Il arrive une limite où le pic est tellement large que l'on ne peut plus réaliser l'ajustement BPP. Comme on a fait l'hypothèse que  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  était indépendant de la température, on peut extraire une valeur de  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  de la valeur maximale atteinte par la courbe de  $\frac{1}{T_1}$  :

$$\left( \frac{1}{T_1} \right)_{max} = \frac{\langle h_{\perp}^2 \rangle \gamma}{B_0} \Rightarrow \langle h_{\perp}^2 \rangle = \frac{B_0}{\gamma} \left( \frac{1}{T_1} \right)_{max}$$

C'est avec cette méthode que sont obtenues les valeurs de  $\langle h_{\perp}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.21$  à 15 T dans les plans ainsi que pour tous les champs dans Eu-LSCO  $p \simeq 0.24$ .

Retour au chapitre [3.3](#).

## E Mesure du mode $c_{11}$ en champs continus

On présente ici des mesures réalisées en champ statique dans le mode  $c_{11}$  où on a observé une coexistence entre le gel des spins et le désancrage des *vortex* du réseau en champs pulsés. Nous commençons par ce deuxième point.

### E.1 Désancrage des *vortex*

Dans la phase solide de *vortex*, ces derniers sont ancrés au réseau grâce aux impuretés présentes dans l'échantillon. Ainsi, la vitesse du son a deux composantes dans cette phase : l'une pour le réseau cristallin et l'autre pour le réseau de *vortex*. Lorsque ce dernier se désancre du réseau cristallin, il devient complètement indépendant. Il n'affecte donc plus la vitesse du son, c'est pourquoi on observe une chute brutale de la vitesse du son à la température de désancrage (Figure 11a). Quand le champ augmente, la chute de  $\frac{\Delta v}{v}$  est plus grande car le nombre de vortex augmente et leur ancrage est plus fort. Une autre signature caractéristique du désancrage des *vortex* est un pic dans l'atténuation ultrasonore. L'amplitude de ce pic augmente avec le champ magnétique (Figure 11b). Ces deux signatures caractéristiques sont bien prévues par la théorie [155].

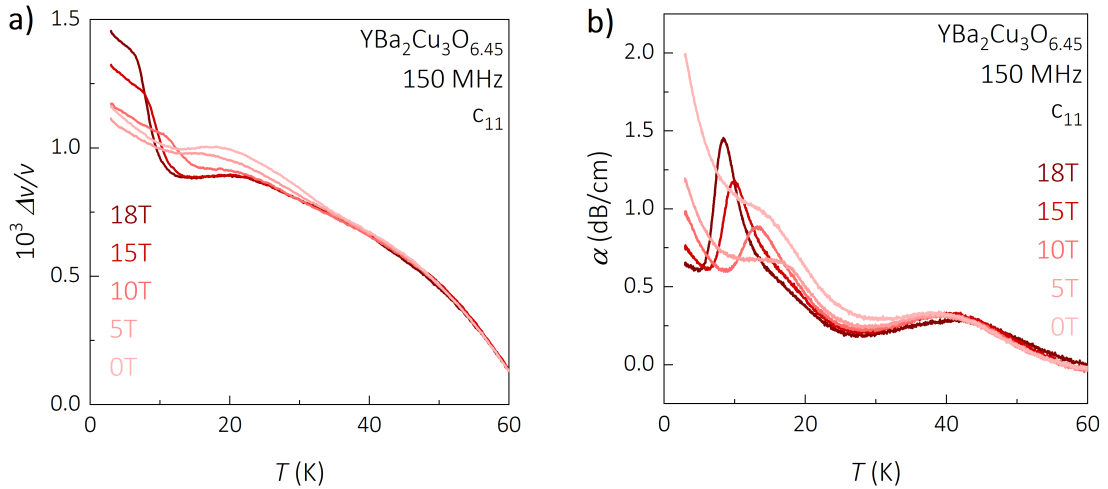


FIGURE 11 – **Désancrage des *vortex* dans YBCO  $p = 0.7$  dans le mode  $c_{11}$ .** a) Variation de la vitesse du son aux différents champs étudiés.  $T_c = 32$  K dans cet échantillon. On observe un décrochage des courbes à cette température. Le ramollissement entre 20 et 30 K est dû au gel des spins. La remontée à basse température en champ est due au désancrage des *vortex* du réseau. b) L'atténuation présente un pic à la température où les *vortex* se désancrent du réseau.

On a déterminé la température de désancrage du réseau à partir du saut dans la vitesse du son (maximum de la dérivée) et on a reporté les valeurs mesurées sur la figure 12 sur la courbe de champ d'irréversibilité déterminée par résistivité [52]. On note un bon accord

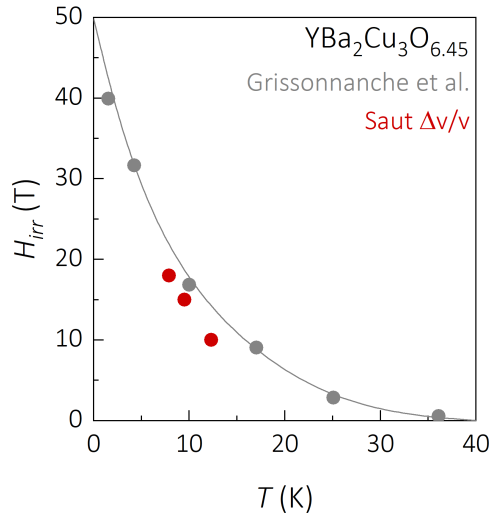


FIGURE 12 – **Champ d'irréversibilité déterminée par résistivité d'après [52] dans YBCO  $y = 0.078$ .** Les valeurs déterminées par vitesse du son sont représentées en rouge.

des valeurs. Le léger décalage est probablement dû aux critères de détermination de  $H_{irr}$  : dans la résistivité, le critère retenu est  $\rho = 0$  alors que dans la vitesse du son, on a pris le maximum de la dérivée qui correspond au milieu du saut environ.

## E.2 Effet sous champ et comparaison avec les champs pulsés

Comme expliqué précédemment, les mesures réalisées avec le spectromètre ultrasons adapté aux champs pulsés donnent la vitesse du son sous champ. Donc pour pouvoir comparer ces mesures avec celles réalisées en champ statique (qui donne une variation de vitesse du son absolue), il est nécessaire de soustraire la courbe en champ nul à ces dernières. Les courbes soustraites sont présentées sur la figure 13. On voit très bien les remontées à basse température qui se décalent vers les basses températures quand le champ augmente et dont l'amplitude augmente avec le champ. Ce qui nous intéresse dans la suite se situe juste au-dessus (en température) de ces remontées.

On observe une diminution de la vitesse du son à partir de  $T_c$ . Ce ramollissement est accentué par le champ et se décale vers les basses températures, laissant penser qu'on ne sonde que la supraconductivité. Il est probable que le gel de spin s'y ajoute lorsqu'on applique du champ, mais la supraconductivité empêche d'en voir une signature claire. On peut comparer ces courbes aux mesures réalisées en champs pulsés à Toulouse (Figure 14).

Pour plus de clarté, on a choisi de comparer trois champs séparément. On voit que l'allure des courbes est très similaires entre les mesures en champ statique et en champ pulsé. Cependant, il y a une différence d'amplitude (environ un facteur 2) du saut de

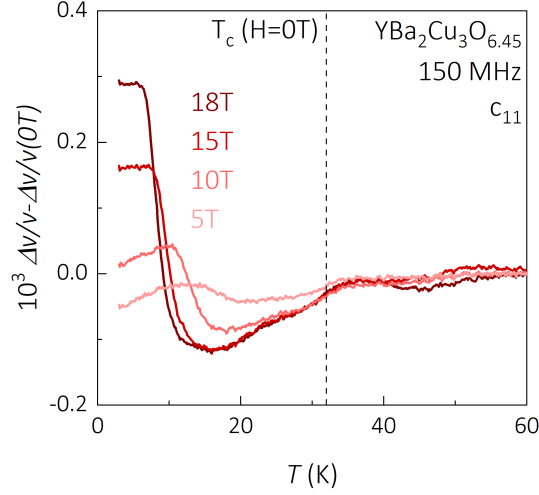


FIGURE 13 – **Effet induit sous champ dans YBCO  $p = 0.7$  dans le mode  $c_{11}$ .** La soustraction de la courbe en champ nul permet de mettre en évidence l'effet du champ sur le minimum observé dans la vitesse du son. Les remontées très raides à basse température sont dues au désancrage des *vortex*.

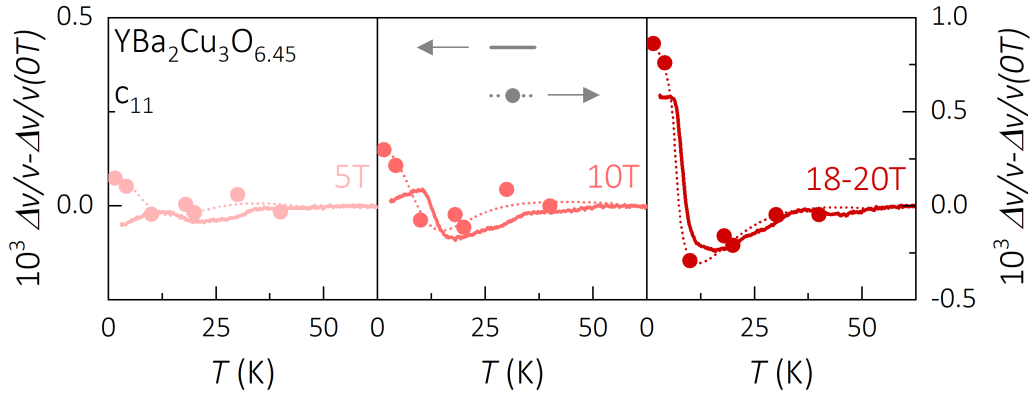


FIGURE 14 – **Comparaison des effets induits sous champ dans YBCO  $p = 0.7$  dans le mode  $c_{11}$  en champs statiques et en champs pulsés.** L'échelle verticale de gauche est commune à toutes les mesures en champs statiques (lignes continues) et l'échelle de droite est commune à toutes les mesures en champs pulsés (points). Les lignes pointillées sont des guides à l'oeil.

vitesse du son lors du désancrage des *vortex*. Les *vortex* sont fortement sensibles aux conditions expérimentales d'établissement du champ notamment. En champ statique, on applique le champ à  $T > T_c$  et on refroidit ensuite à champ fixe. En champ pulsé, on se place à une température fixe ( $T < T_c$  si on veut voir les *vortex*) et on fait varier le champ. Il est donc fort probable que le réseau de *vortex* soit affecté par ces conditions différentes.

Retour au chapitre 7.



# Bibliographie

- [1] H. K. Onnes. Further experiments with Liquid Helium. D. On the change of Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures. V. The Disappearance of the resistance of mercury. *KNAW, Proceedings*, 14 :113–115, 1911.
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaft*, 21 :787–788, 1933.
- [3] B. T. Matthias, T. H. Geballe, R. H. Willens, E. Corenzwit, and G. W. Hull. Superconductivity of Nb<sub>3</sub>Ge. *Phys. Rev.*, 139 :A1501–A1503, 1965.
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 108 :1175–1204, 1957.
- [5] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer. Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism : CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1892–1896, 1979.
- [6] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard. Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. *J. Phys. Lett.*, 41(4) :95–98, 1980.
- [7] J. G. Bednortz and K. A. Muller. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Physik B - Condensed Matter*, 64 :189–193, 1986.
- [8] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :908–910, 1987.
- [9] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott. Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system. *Nature*, 363 :56–58, 1993.
- [10] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. Iron-based layered superconductor LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs ( $x = 0.05–0.12$ ) with  $T_c = 26$  K. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11) :3296–3297, 2008.
- [11] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley. Evidence for superconductivity above 260 K in lanthanum superhydride at megabar pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 122 :027001, 2019.

- [12] J. E. Hirsch and F. Marsiglio. Matters arising : Unusual width of the superconducting transition in a hydride. *Nature*, 596, 2021.
- [13] J. Fink, E. Schierle, E. Weschke, J. Geck, D. Hawthorn, V. Soltwisch, H. Wadati, H.-H. Wu, H. A. Dürr, N. Wizen, B. Büchner, and G. A. Sawatzky. Charge ordering in  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  studied by resonant soft x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 79 :100502, 2009.
- [14] N. Barišić, M. K. Chan, Y. Li, G. Yu, X. Zhao, M. Dressel, A. Smontara, and M. Greven. Universal sheet resistance and revised phase diagram of the cuprate high-temperature superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(30) :12235–12240, 2013.
- [15] A. Iyo, Y. Tanaka, H. Kito, Y. Kodama, P. M. Shirage, D. D. Shivagan, H. Matsuhata, K. Tokiwa, and T. Watanabe.  $T_c$  vs  $n$  relationship for multilayered high- $T_c$  superconductors. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(9) :094711, 2007.
- [16] K. Sato. Bismuth-based oxide (BSCCO) high-temperature superconducting wires for power grid applications : Properties and fabrication. *Superconductors in the Power Grid*, pages 75–95, 2015.
- [17] G. R. Stewart. Unconventional superconductivity. *Advances in Physics*, 66(2) :75–196, 2017.
- [18] T. Hasegawa, K. Kishio, M. Aoki, N. Ooba, K. Kitazawa, K. Fueki, S. ichi Uchida, and S. Tanaka. High- $T_c$  superconductivity of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$  - Effect of substitution of foreign ions for Cu and La on superconductivity. *JJAP*, 26, 1987.
- [19] A. Frano. *Spin spirales and charge textures in transition-metal-oxide heterostructures*. PhD thesis, Max Planck Institute for Solid-State Research, Stuttgart, Germany, 2014.
- [20] S. Peli, S. Dal Conte, R. Comin, N. Nembrini, A. Ronchi, P. Abrami, F. Banfi, G. Ferrini, D. Brida, S. Lupi, M. Fabrizio, A. Damascelli, M. Capone, G. Cerullo, and C. Gianetti. Mottness at finite doping and charge instabilities in cuprates. *Nat. Phys.*, 13 :806–811, 2017.
- [21] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima. Optical spectra of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  : Effect of carrier doping on the electronic structure of the  $\text{CuO}_2$  plane. *Phys. Rev. B*, 43 :7942–7954, 1991.
- [22] R. Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy. Evaluation of  $\text{CuO}_2$  plane hole doping in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  single crystals. *Phys. Rev. B*, 73 :180505, 2006.
- [23] Y. Kubo, Y. Shimakawa, T. Manako, and H. Igarashi. Transport and magnetic properties of  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  showing a  $\delta$ -dependent gradual transition from an 85-



- K superconductor to a nonsuperconducting metal. *Phys. Rev. B*, 43 :7875–7882, 1991.
- [24] S. Nakamae, K. Behnia, N. Mangkorntong, M. Nohara, H. Takagi, S. J. C. Yates, and N. E. Hussey. Electronic ground state of heavily overdoped nonsuperconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 68 :100502, 2003.
- [25] C. Putzke, S. Benhabib, W. Tabis, J. Ayres, Z. Wang, L. Malone, S. Licciardello, J. Lu, T. Kondo, T. Takeuchi, N. E. Hussey, J. R. Cooper, and A. Carrington. Reduced hall carrier density in the overdoped strange metal regime of cuprate superconductors. *Nat. Phys.*, 17 :826–831, 2021.
- [26] C. Proust, E. Boaknin, R. W. Hill, L. Taillefer, and A. P. Mackenzie. Heat transport in a strongly overdoped cuprate : Fermi liquid and a pure  $d$ -wave BCS superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :147003, 2002.
- [27] N. E. Hussey, M. Abdel-Jawad, A. Carrington, A. P. Mackenzie, and L. Balicas. A coherent three-dimensional Fermi surface in a high-transition-temperature superconductor. *Nature*, 425 :814–817, 2003.
- [28] M. Platé, J. D. F. Mottershead, I. S. Elfimov, D. C. Peets, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, S. Chiuzaian, M. Falub, M. Shi, L. Patthey, and A. Damascelli. Fermi surface and quasiparticle excitations of overdoped  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 95 :077001, 2005.
- [29] B. Vignolle, A. Carrington, R. A. Cooper, M. M. J. French, A. P. Mackenzie, C. Jaudet, D. Vignolles, C. Proust, and N. E. Hussey. Quantum oscillations in an overdoped high-Tc superconductor. *Nature*, 455 :952–955, 2008.
- [30] P. W. Phillips, N. E. Hussey, and P. Abbamonte. Stranger than metals. *Science*, 377(6602) :eabh4273, 2022.
- [31] T. Timusk and B. Statt. The pseudogap in high-temperature superconductors : an experimental survey. *Reports on Prog. in Phys.*, 62(1) :61–122, 1999.
- [32] T. Imai, T. Shimizu, H. Yasuoka, Y. Ueda, and K. Kosuge. Anomalous temperature dependence of Cu nuclear spin-lattice relaxation in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 57(7) :2280–2283, 1988.
- [33] W. W. Warren, R. E. Walstedt, G. F. Brennert, R. J. Cava, R. Tycko, R. F. Bell, and G. Dabbagh. Cu spin dynamics and superconducting precursor effects in planes above  $T_c$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 62 :1193–1196, 1989.
- [34] H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels.  $^{89}\text{Y}$  NMR evidence for a Fermi-liquid behavior in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 63 :1700–1703, 1989.

- [35] T. Nakano, M. Oda, C. Manabe, N. Momono, Y. Miura, and M. Ido. Magnetic properties and electronic conduction of superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 49 :16000–16008, 1994.
- [36] R. E. Walstedt, R. F. Bell, and D. B. Mitzi. Nuclear relaxation behavior of the superconducting cuprates :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . *Phys. Rev. B*, 44 :7760–7763, 1991.
- [37] M.-H. Julien, P. Carretta, M. Horvatić, C. Berthier, Y. Berthier, P. Ségransan, A. Carrington, and D. Colson. Spin gap in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  single crystals from  $^{63}\text{Cu}$  NMR. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :4238–4241, 1996.
- [38] D. S. Marshall, D. S. Dessau, A. G. Loeser, C.-H. Park, A. Y. Matsuura, J. N. Eckstein, I. Bozovic, P. Fournier, A. Kapitulnik, W. E. Spicer, and Z.-X. Shen. Unconventional electronic structure evolution with hole doping in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  : Angle-Resolved Photoemission results. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :4841–4844, 1996.
- [39] M. R. Norman, H. Ding, M. Randeria, J. C. Campuzano, T. Yokoya, T. Takeuchi, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, P. Guptasarma, and D. G. Hinks. Destruction of the Fermi surface in underdoped high- $T_c$  superconductors. *Nature*, 392(6672) :157–160, 1998.
- [40] M. Gurvitch and A. T. Fiory. Resistivity of  $\text{La}_{1.825}\text{Sr}_{0.175}\text{CuO}_4$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  to 1100 K : Absence of saturation and its implications. *Phys. Rev. Lett.*, 59 :1337–1340, 1987.
- [41] S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak. Normal-state transport properties of  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-y}\text{CuO}_{6+\delta}$  crystals. *Phys. Rev. B*, 41 :846–849, 1990.
- [42] T. Ito, K. Takenaka, and S. Uchida. Systematic deviation from T-linear behavior in the in-plane resistivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  : Evidence for dominant spin scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :3995–3998, 1993.
- [43] G. S. Boebinger, Y. Ando, A. Passner, T. Kimura, M. Okuya, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Tamasaku, N. Ichikawa, and S. Uchida. Insulator-to-metal crossover in the normal state of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  near optimum doping. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :5417–5420, 1996.
- [44] Y. Ando, S. Komiya, K. Segawa, S. Ono, and Y. Kurita. Electronic phase diagram of high- $T_c$  cuprate superconductors from a mapping of the in-plane resistivity curvature. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :267001, 2004.
- [45] S. Badoux, W. Tabis, F. Laliberté, G. Grissonnanche, B. Vignolle, D. Vignolles, J. Béard, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, and et al. Change of carrier density at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor. *Nature*, 531(7593) :210–214, 2016.

- 
- [46] C. Collignon, S. Badoux, S. A. A. Afshar, B. Michon, F. Laliberté, O. Cyr-Choinière, J.-S. Zhou, S. Licciardello, S. Wiedmann, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer. Fermi-surface transformation across the pseudogap critical point of the cuprate superconductor  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 95 :224517, 2017.
  - [47] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, and A. J. Leggett. Experimental determination of the superconducting pairing state in YBCO from the phase coherence of YBCO-Pb dc SQUIDS. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :2134–2137, 1993.
  - [48] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, J. Giapintzakis, and D. M. Ginsberg. Evidence for  $d_{x^2-y^2}$  pairing from the magnetic field modulation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{Pb}}$  Josephson junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :797–800, 1995.
  - [49] P. Monthoux, D. Pines, and G. G. Lonzarich. Superconductivity without phonons. *Nature*, 450 :1177–1183, 2007.
  - [50] A. Schilling, R. A. Fisher, N. E. Phillips, U. Welp, D. Dasgupta, W. K. Kwok, and G. W. Crabtree. Calorimetric measurement of the latent heat of vortex-lattice melting in untwinned  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Nature*, 382 :791–793, 1996.
  - [51] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur. Vortices in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 66 :1125–1388, 1994.
  - [52] G. Grissonnanche, O. Cyr-Choinière, F. Laliberté, S. René de Cotret, A. Juneau-Fecteau, S. Dufour-Beauséjour, M.-E. Delage, D. LeBoeuf, J. Chang, B. J. Ramshaw, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, S. Adachi, N. E. Hussey, B. Vignolle, C. Proust, M. Sutherland, S. Krämer, J.-H. Park, D. Graf, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer. Direct measurement of the upper critical field in cuprate superconductors. *Nature Comm.*, 5(1), 2014.
  - [53] C. Marcenat, A. Demuer, K. Beauvois, B. Michon, A. Grockowiak, R. Liang, W. Hardy, D. Bonn, and T. Klein. Calorimetric determination of the magnetic phase diagram of underdoped ortho II  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$  single crystals. *Nat. Comm.*, 6, 2015.
  - [54] R. Zhou, M. Hirata, T. Wu, I. Vinograd, H. Mayaffre, S. Krämer, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, and M.-H. Julien. Spin susceptibility of charge-ordered  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  across the upper critical field. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(50) :13148–13153, 2017.
  - [55] B. J. Ramshaw, J. Day, B. Vignolle, D. LeBoeuf, P. Dosanjh, C. Proust, L. Taillefer, R. Liang, W. N. Hardy, and D. A. Bonn. Vortex lattice melting and  $H_{c2}$  in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Phys. Rev. B*, 86 :174501, 2012.

- [56] Y.-T. Hsu, M. Hartstein, A. J. Davies, A. J. Hickey, M. K. Chan, J. Porras, T. Loew, S. V. Taylor, H. Liu, A. G. Eaton, M. L. Tacon, H. Zuo, J. Wang, Z. Zhu, G. G. Lonzarich, B. Keimer, N. Harrison, and S. E. Sebastian. Unconventional quantum vortex matter state hosts quantum oscillations in the underdoped high-temperature cuprate superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(7), 2021.
- [57] Y.-T. Hsu, M. Berben, M. Čulo, S. Adachi, T. Kondo, T. Takeuchi, Y. Wang, S. Wiedmann, S. M. Hayden, and N. E. Hussey. Anomalous vortex liquid in charge-ordered cuprate superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(7), 2021.
- [58] Y. Li, J. Terzic, P. G. Baity, D. Popović, G. D. Gu, Q. Li, A. M. Tsvelik, and J. M. Tranquada. Tuning from failed superconductor to failed insulator with magnetic field. *Science Advances*, 5(6), 2019.
- [59] Z. Shi, P. G. Baity, T. Sasagawa, and D. Popović. Vortex phase diagram and the normal state of cuprates with charge and spin orders. *Science Advances*, 6(7) :eaay8946, 2020.
- [60] Y. Yu and S. A. Kivelson. Fragile superconductivity in the presence of weakly disordered charge density waves. *Phys. Rev. B*, 99 :144513, 2019.
- [61] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Lett. to Nature*, 375 :561–563, 1995.
- [62] K. A. Moler. How the cuprates hid their stripes. *Nature*, 468, 2010.
- [63] M. Fujita, H. Goka, K. Yamada, and M. Matsuda. Competition between charge- and spin-density-wave order and superconductivity in  $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, 88 :167008, 2002.
- [64] P. Abbamonte, A. Rusydi, G. D. Smadici, S. Gu, G. Sawatzky, and D. L. Feng. Spatially modulated Mottness in  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . *Nat. Phys.*, 1 :155–158, 2005.
- [65] J. E. Hoffman, E. W. Hudson, K. M. Lang, V. Madhavan, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis. A four unit cell periodic pattern of quasi-particle states surrounding vortex cores in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Science*, 295(5554) :466–469, 2002.
- [66] C. Howald, H. Eisaki, N. Kaneko, M. Greven, and A. Kapitulnik. Periodic density-of-states modulations in superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Phys. Rev. B*, 67 :014533, 2003.
- [67] M. Hücker, M. v. Zimmermann, Z. J. Xu, J. S. Wen, G. D. Gu, and J. M. Tranquada. Enhanced charge stripe order of superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  in a magnetic field. *Phys. Rev. B*, 87 :014501, 2013.

- 
- [68] M. Fujita, M. Matsuda, H. Goka, T. Adachi, Y. Koike, and K. Yamada. Magnetic field-effect on static spin correlation in stripe ordered phase of  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . *Journal of Physics : Conference Series*, 51 :510–513, 2006.
  - [69] J. Chang, C. Niedermayer, R. Gilardi, N. B. Christensen, H. M. Rønnow, D. F. McMorrow, M. Ay, J. Stahn, O. Sobolev, A. Hiess, S. Pailhes, C. Baines, N. Momono, M. Oda, M. Ido, and J. Mesot. Tuning competing orders in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  cuprate superconductors by the application of an external magnetic field. *Phys. Rev. B*, 78 :104525, 2008.
  - [70] N. Doiron-Leyraud, C. Proust, D. LeBoeuf, J. Levallois, J.-B. Bonnemaïson, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and L. Taillefer. Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high-Tc superconductor. *Nature*, 447(7144) :565–568, 2007.
  - [71] D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, J. Levallois, R. Daou, J.-B. Bonnemaïson, N. E. Hussey, L. Balicas, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, S. Adachi, C. Proust, and L. Taillefer. Electron pockets in the Fermi surface of hole-doped high-Tc superconductors. *Nature*, 450(7169) :533–536, 2007.
  - [72] T. Wu, H. Mayaffre, S. Krämer, M. Horvatić, C. Berthier, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, and M.-H. Julien. Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Nature*, 477(191), 2011.
  - [73] S. Gerber, H. Jang, H. Nojiri, S. Matsuzawa, H. Yasumura, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, Z. Islam, A. Mehta, S. Song, M. Sikorski, D. Stefanescu, Y. Feng, S. A. Kivelson, T. P. Devereaux, Z.-X. Shen, C.-C. Kao, W.-S. Lee, D. Zhu, and J.-S. Lee. Three-dimensional charge density wave order in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$  at high magnetic fields. *Science*, 350(6263) :949–952, 2015.
  - [74] G. Ghiringhelli, M. L. Tacon, M. Minola, S. Blanco-Canosa, C. Mazzoli, N. B. Brookes, G. M. D. Luca, A. Frano, D. G. Hawthorn, F. He, T. Loew, M. M. Sala, D. C. Peets, M. Salluzzo, E. Schierle, R. Sutarto, G. A. Sawatzky, E. Weschke, B. Keimer, and L. Braicovich. Long-range incommensurate charge fluctuations in  $(\text{Y,Nd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Science*, 337(6096) :821–825, 2012.
  - [75] J. Chang, E. Blackburn, A. T. Holmes, N. B. Christensen, J. Larsen, J. Mesot, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, A. Watenphul, M. V. Zimmermann, E. M. Forgan, and S. M. Hayden. Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ . *Nat. Phys.*, 8(12) :871–876, 2012.

- [76] T. Wu, H. Mayaffre, S. Krämer, M. Horvatić, C. Berthier, W. Hardy, R. Liang, D. Bonn, and M.-H. Julien. Incipient charge order observed by NMR in the normal state of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Nat. Comm.*, 6(1), 2015.
- [77] D. LeBoeuf, S. Krämer, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, and C. Proust. Thermodynamic phase diagram of static charge order in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Nat. Phys.*, 9(2) :79–83, 2012.
- [78] N. Barišić, S. Badoux, M. K. Chan, C. Dorow, W. Tabis, B. Vignolle, G. Yu, J. Béard, X. Zhao, C. Proust, and M. Greven. Universal quantum oscillations in the underdoped cuprate superconductors. *Nat. Phys.*, 9(12) :761–764, 2013.
- [79] B. Loret, N. Auvray, Y. Gallais, M. Cazayous, A. Forget, D. Colson, M.-H. Julien, I. Paul, M. Civelli, and A. Sacuto. Intimate link between charge density wave, pseudogap and superconducting energy scales in cuprates. *Nat. Phys.*, 15 :771–775, 2019.
- [80] H. Jang, W.-S. Lee, H. Nojiri, S. Matsuzawa, H. Yasumura, L. Nie, A. V. Maharaj, S. Gerber, Y.-J. Liu, A. Mehta, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, C. A. Burns, Z. Islam, S. Song, J. Hastings, T. P. Devereaux, Z.-X. Shen, S. A. Kivelson, C.-C. Kao, D. Zhu, and J.-S. Lee. Ideal charge-density-wave order in the high-field state of superconducting YBCO. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(51) :14645–14650, 2016.
- [81] F. Laliberté, M. Frachet, S. Benhabib, B. Borgnic, T. Loew, J. Porras, M. Le Tacon, B. Keimer, S. Wiedmann, C. Proust, and D. LeBoeuf. High field charge order across the phase diagram of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *NPJ Quantum Materials*, 3(1) :Article 11, 2018.
- [82] F. C. Chou, F. Borsa, J. H. Cho, D. C. Johnston, A. Lascialfari, D. R. Torgeson, and J. Ziolo. Magnetic phase diagram of lightly doped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  from  $^{139}\text{La}$  nuclear quadrupole resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :2323–2326, 1993.
- [83] J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, J. F. Carolan, A. C. D. Chaklader, W. N. Hardy, D. R. Harshman, M. E. Hayden, M. Ishikawa, N. Kaplan, R. Keitel, J. Kempton, R. F. Kiefl, W. J. Kossler, S. R. Kreitzman, A. Kulpa, Y. Kuno, G. M. Luke, H. Miyatake, K. Nagamine, Y. Nakazawa, N. Nishida, K. Nishiyama, S. Ohkuma, T. M. Riseman, G. Roehmer, P. Schleger, D. Shimada, C. E. Stronach, T. Takabatake, Y. J. Uemura, Y. Watanabe, D. L. Williams, T. Yamazaki, and B. Yang. Antiferromagnetism and superconductivity in oxygen-deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . *Phys. Rev. Lett.*, 60 :1073–1076, 1988.
- [84] H. Kitazawa, K. Katsumata, E. Torikai, and K. Nagamine. Coexistence of magnetic ordering and superconductivity in La-Sr-Cu-O system revealed by positive muon spin relaxation. *Solid State Comm.*, 67(12) :1191–1195, 1988.

- 
- [85] K. Yamada, C. H. Lee, K. Kurahashi, J. Wada, S. Wakimoto, S. Ueki, H. Kimura, Y. Endoh, S. Hosoya, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. Greven, M. A. Kastner, and Y. J. Kim. Doping dependence of the spatially modulated dynamical spin correlations and the superconducting-transition temperature in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 57 :6165–6172, 1998.
  - [86] S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. S. Lee, R. Erwin, P. M. Gehring, S. H. Lee, M. Fujita, K. Yamada, Y. Endoh, K. Hirota, and G. Shirane. Direct observation of a one-dimensional static spin modulation in insulating  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 61 :3699–3706, 2000.
  - [87] D. Haug, V. Hinkov, A. Suchaneck, D. S. Inosov, N. B. Christensen, C. Niedermayer, P. Bourges, Y. Sidis, J. T. Park, A. Ivanov, C. T. Lin, J. Mesot, and B. Keimer. Magnetic-field-enhanced incommensurate magnetic order in the underdoped high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 103 :017001, 2009.
  - [88] D. Haug, V. Hinkov, Y. Sidis, P. Bourges, N. B. Christensen, A. Ivanov, T. Keller, C. T. Lin, and B. Keimer. Neutron scattering study of the magnetic phase diagram of underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *New Journal of Physics*, 12(10) :105006, 2010.
  - [89] M.-H. Julien. Magnetic order and superconductivity in LSCO : a review. *Physica B : Condensed Matter*, 329-333 :693–696, 2003.
  - [90] M. Filipkowski, J. Budnick, and Z. Tan. Observation of a low temperature magnetic phase transition in non-superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  by macroscopic magnetization and electron spin resonance. *Physica C : Superconductivity*, 167(1) :35–41, 1990.
  - [91] F. C. Chou, N. R. Belk, M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, and A. Aharony. Spin-glass behavior in  $\text{La}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, 75 :2204–2207, 1995.
  - [92] M. Fujita, K. Yamada, H. Hiraka, P. M. Gehring, S. H. Lee, S. Wakimoto, and G. Shirane. Static magnetic correlations near the insulating-superconducting phase boundary in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 65 :064505, 2002.
  - [93] M. Hücker, N. B. Christensen, A. T. Holmes, E. Blackburn, E. M. Forgan, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, O. Gutowski, M. v. Zimmermann, S. M. Hayden, and J. Chang. Competing charge, spin, and superconducting orders in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Phys. Rev. B*, 90 :054514, 2014.
  - [94] C. Panagopoulos, B. D. Rainford, J. R. Cooper, and C. A. Scott. Antiferromagnetic correlations versus superfluid density in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Physica C : Superconductivity*, 341-348 :843–846, 2000.

- [95] M. Enoki, M. Fujita, S. Iikubo, J. M. Tranquada, and K. Yamada. Incommensurate magnetic excitation in spin-glass phase of Bi2201 cuprate. *Journal of the Physical Society of Japan*, 80, 2011.
- [96] S. Katano, M. Sato, K. Yamada, T. Suzuki, and T. Fukase. Enhancement of static AF correlations by magnetic field in a superconductor  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  with  $x=0.12$ . *Phys. Rev. B*, 62 :677–680, 2000.
- [97] B. Lake, H. Ronnow, N. Christensen, G. Aeppli, K. Lefmann, D. Mcmorrow, P. Vorderwisch, P. Smeibidl, N. Mangkorntong, T. Sasagawa, M. Nohara, H. Takagi, and T. Mason. AF order induced by an applied magnetic field in a high-temperature superconductor. *Nature*, 415 :299–302, 2002.
- [98] B. Khaykovich, S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. S. Lee, P. Smeibidl, P. Vorderwisch, and K. Yamada. Field-induced transition between magnetically disordered and ordered phases in underdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 71 :220508, 2005.
- [99] M. Frachet, I. Vinograd, R. Zhou, S. Benhabib, S. Wu, H. Mayaffre, S. Krämer, S. K. Ramakrishna, A. P. Reyes, J. Debray, T. Kurosawa, N. Momono, M. Oda, S. Komiyama, S. Ono, M. Horio, J. Chang, C. Proust, D. LeBoeuf, and M.-H. Julien. Hidden magnetism at pseudogap critical point of a high temperature superconductor. *Nat. Phys.*, 16, 2020.
- [100] T. Wu, H. Mayaffre, S. Krämer, M. Horvatić, C. Berthier, C. T. Lin, D. Haug, T. Loew, V. Hinkov, B. Keimer, and et al. Magnetic-field-enhanced spin freezing on the verge of charge ordering in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$ . *Phys. Rev. B*, 88(1), 2013.
- [101] D. Canet. *La RMN : concepts, méthodes et applications*. Dunod, 2002.
- [102] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, 1990.
- [103] C. de Vaulx. *Etude par RMN de cobaltates  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$* . PhD thesis, UJF Grenoble, 2007.
- [104] T. Moriya. The effect of electron-electron interaction on the nuclear spin relaxation in metals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 18(4) :516–520, 1963.
- [105] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Physical Review*, 73(7) :679–712, 1948.
- [106] R. S. Markiewicz, F. Cordero, A. Paolone, and R. Cantelli. Cluster spin-glass distribution functions in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 64 :054409, 2001.
- [107] I. Vinograd. *Nuclear magnetic resonance studies of competing orders in cuprate superconductors*. PhD thesis, Université Grenoble-Alpes, 2018.



- 
- [108] N. J. Curro, P. C. Hammel, B. J. Suh, M. Hückler, B. Büchner, U. Ammehahl, and A. Revcolevschi. Inhomogeneous low frequency spin dynamics in  $\text{La}_{1.65}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, 85 :642–645, 2000.
  - [109] S. Chakravarty and R. Orbach. Electron and nuclear magnetic relaxation in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and related cuprates. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :224–227, 1990.
  - [110] I. Vinograd, R. Zhou, H. Mayaffre, S. Krämer, S. K. Ramakrishna, A. P. Reyes, T. Kurosawa, N. Momono, M. Oda, S. Komiya, S. Ono, M. Horio, J. Chang, and M.-H. Julien. Competition between spin ordering and superconductivity near the pseudogap boundary in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  : Insights from NMR. *Phys. Rev. B*, 106 :054522, 2022.
  - [111] E. Fukushima and S. Roeder. *Experimental NMR : a nuts and bolts approach*. Addison-Wesley Publishing Company, 1981.
  - [112] O. Cyr-Choinière, R. Daou, F. Laliberté, C. Collignon, S. Badoux, D. LeBoeuf, J. Chang, B. J. Ramshaw, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, J.-Q. Yan, J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer. Pseudogap temperature  $T^*$  of cuprate superconductors from the Nernst effect. *Phys. Rev. B*, 97 :064502, 2018.
  - [113] T. P. Croft, C. Lester, M. S. Senn, A. Bombardi, and S. M. Hayden. Charge density wave fluctuations in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  and their competition with superconductivity. *Phys. Rev. B*, 89 :224513, 2014.
  - [114] J.-J. Wen, H. Huang, S.-J. Lee, H. Jang, J. Knight, Y. S. Lee, M. Fujita, K. M. Suzuki, S. Asano, S. A. Kivelson, C.-C. Kao, and J.-S. Lee. Observation of two types of charge-density-wave orders in superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Nat. Comm.*, 10(1), 2019.
  - [115] M. Frachet. *Études ultrasonores de l’état normal des cuprates supraconducteurs à haute température critique*. PhD thesis, Université Grenoble-Alpes, 2019.
  - [116] B. Michon, C. Girod, S. Badoux, J. Kačmarčík, Q. Ma, M. Dragomir, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin, J.-S. Zhou, S. Pyon, and et al. Thermodynamic signatures of quantum criticality in cuprate superconductors. *Nature*, 567(7747) :218–222, 2019.
  - [117] B. Nachumi, Y. Fudamoto, A. Keren, K. M. Kojima, M. Larkin, G. M. Luke, J. Mermin, O. Tchernyshyov, Y. J. Uemura, N. Ichikawa, M. Goto, H. Takagi, S. Uchida, M. K. Crawford, E. M. McCarron, D. E. MacLaughlin, and R. H. Heffner. Muon spin relaxation study of the stripe phase order in Nd-LSCO and related 214 cuprates. *Phys. Rev. B*, 58(13), 1998.
  - [118] H.-H. Klauss, W. Wagener, M. Hillberg, W. Kopmann, H. Walf, F. J. Litterst, M. Hückler, and B. Büchner. From antiferromagnetic order to static magnetic

- stripes : The phase diagram of  $(\text{La}, \text{Eu})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, 85 :4590–4593, 2000.
- [119] H.-J. Grafe. *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Rare Earth co-doped Lanthanum Cuprates*. PhD thesis, Technische Universität Dresden, 2005.
- [120] B. Normand and A. P. Kampf. Lattice anisotropy as the microscopic origin of static stripes in cuprates. *Phys. Rev. B*, 64 :024521, 2001.
- [121] B. J. Suh and P. C. Hammel.  $^{139}\text{La}$  NQR and NMR studies of the structural phase transitions in Eu-LSCO. *Physica C*, 341-348 :2127–2128, 2000.
- [122] Y. Li, A. Sapkota, P. M. Lozano, Z. Du, H. Li, Z. Wu, A. K. Kundu, B. L. Winn, S. Chi, M. Matsuda, M. Frontzek, I. Bozovic, A. N. Pasupathy, I. K. Drozdov, K. Fujita, G. D. Gu, I. Zaliznyak, Q. Li, and J. M. Tranquada. Strongly-overdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  : Evidence for josephson-coupled grains of strongly-correlated superconductor. *arXiv*, 2022.
- [123] A. W. Hunt, P. M. Singer, A. F. Cederström, and T. Imai. Glassy slowing of stripe modulation in  $(\text{La}, \text{Eu}, \text{Nd})_{2-x}(\text{Sr}, \text{Ba})_x\text{CuO}_4$  : A  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{139}\text{La}$  NQR study down to 350 mK. *Phys. Rev. B*, 64 :134525, 2001.
- [124] H.-J. Grafe, N. J. Curro, B. L. Young, A. Vyalikh, J. Vavilova, G. Gu, M. Hücker, and B. Büchner. Charge order and low frequency spin dynamics in lanthanum cuprates revealed by Nuclear Magnetic Resonance. *Eur. Phys. J.*, 188, 2010.
- [125] J. Fink, V. Soltwisch, J. Geck, E. Schierle, E. Weschke, and B. Büchner. Phase diagram of charge order in  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  from resonant soft x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 83 :092503, 2011.
- [126] S. Wakimoto, K. Yamada, J. M. Tranquada, C. D. Frost, R. J. Birgeneau, and H. Zhang. Disappearance of antiferromagnetic spin excitations in overdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, 98 :247003, 2007.
- [127] Y. Ando, Y. Hanaki, S. Ono, T. Murayama, K. Segawa, N. Miyamoto, and S. Komiyama. Carrier concentrations in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-z}\text{La}_z\text{CuO}_{6+\delta}$  single crystals and their relation to the hall coefficient and thermopower. *Phys. Rev. B*, 61 :R14956–R14959, 2000.
- [128] S. Ono and Y. Ando. Evolution of the resistivity anisotropy in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  single crystals for a wide range of hole doping. *Phys. Rev. B*, 67 :104512, 2003.
- [129] S. Ono, Y. Ando, T. Murayama, F. F. Balakirev, J. B. Betts, and G. S. Boebinger. Metal-to-insulator crossover in the low-temperature normal state of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 85 :638–641, 2000.
- [130] G.-Q. Zheng, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, B. Liang, and C. T. Lin. Critical point and the nature of the pseudogap of single-layered copper-oxide  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :047006, 2005.

- 
- [131] P. L. Russo, C. R. Wiebe, Y. J. Uemura, A. T. Savici, G. J. MacDougall, J. Rodriguez, G. M. Luke, N. Kaneko, H. Eisaki, M. Greven, O. P. Vajk, S. Ono, Y. Ando, K. Fujita, K. M. Kojima, and S. Uchida. Muon spin relaxation study of superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ . *Phys. Rev. B*, 75 :054511, 2007.
  - [132] S. Kawasaki, C. Lin, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, and G.-Q. Zheng. Carrier-concentration dependence of the pseudogap ground state of superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  revealed by  $^{63,65}\text{Cu}$ -Nuclear Magnetic Resonance in very high magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :137002, 2010.
  - [133] R. Comin, A. Frano, M. M. Yee, Y. Yoshida, H. Eisaki, E. Schierle, E. Weschke, R. Sutarto, F. He, A. Soumyanarayanan, Y. He, M. L. Tacon, I. S. Elfimov, J. E. Hoffman, G. A. Sawatzky, B. Keimer, and A. Damascelli. Charge order driven by fermi-arc instability in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ . *Science*, 343(6169) :390–392, 2014.
  - [134] Y. Y. Peng, M. Salluzzo, X. Sun, A. Ponti, D. Betto, A. M. Ferretti, F. Fumagalli, K. Kummer, M. Le Tacon, X. J. Zhou, N. B. Brookes, L. Braicovich, and G. Ghiringhelli. Direct observation of charge order in underdoped and optimally doped  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{La})_2\text{CuO}_{6+\delta}$  by resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 94 :184511, 2016.
  - [135] S. Kawasaki, Z. Li, M. Kitahashi, C. T. Lin, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, and G. qing Zheng. Charge-density-wave order takes over antiferromagnetism in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  superconductors. *Nat. Comm.*, 8(1), 2017.
  - [136] C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. McCarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Sleight. Structures of the superconducting oxides  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . *Phys. Rev. B*, 38 :225–231, 1988.
  - [137] P. Bourgeois-Hope, S. Y. Li, F. Laliberté, S. Badoux, S. M. Hayden, N. Momono, T. Kurosawa, K. Yamada, H. Takagi, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer. Link between magnetism and resistivity upturn in cuprates : a thermal conductivity study of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *arXiv*, 2019.
  - [138] B. Lüthi. *Physical Acoustic in the Solid State*. Springer, 2005.
  - [139] A. Bhatia. *Ultrasonic Absorption*. Oxford University Press Inc., 1967.
  - [140] Y. P. Varshni. Temperature dependence of the elastic constants. *Phys. Rev. B*, 2 :3952–3958, 1970.
  - [141] M. Nohara, T. Suzuki, Y. Maeno, T. Fujita, I. Tanaka, and H. Kojima. Unconventional lattice stiffening in superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  single crystals. *Phys. Rev. B*, 52 :570–580, 1995.

- [142] J. Trivisonno, S. Vatanayon, M. Wilt, J. Washick, and R. Reifengerger. Temperature dependence of the elastic constants of niobium and lead in the normal and superconducting states. *Journal of Low Temperature Physics*, 12(1-2) :153–169, 1973.
- [143] T. Fukase, T. Hanaguri, T. Nomoto, T. Goto, Y. Koike, T. Shinohara, T. Sato, I. Tanaka, and H. Kojima. Ultrasonic and nqr studies of structural phase transitions and superconductivity in  $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}_4$ . *JJAP series*, 7 :213–218, 1992.
- [144] J. F. Qu, Y. Liu, F. Wang, X. Q. Xu, and X. G. Li. Ultrasonic study of the charge-stripe phase in  $\text{La}_{1.88-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 71 :094503, 2005.
- [145] M. Frachet, D. J. Campbell, A. Missiaen, S. Benhabib, F. Laliberté, B. Borgnic, T. Loew, J. Porras, S. Nakata, B. Keimer, M. Le Tacon, C. Proust, I. Paul, and D. LeBoeuf. Effect of pseudogap on electronic anisotropy in the strain dependence of the superconducting  $T_c$  of underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Phys. Rev. B*, 105 :045110, 2022.
- [146] J. Bardeen and M. Stephen. Free-energy difference between normal and superconducting states. *Phys. Rev.*, 136 :A1485–A1487, 1964.
- [147] D. Labat, P. Kotetes, B. M. Andersen, and I. Paul. Variation of shear moduli across superconducting phase transitions. *Phys. Rev. B*, 101 :144502, 2020.
- [148] K. Behnia, D. Jaccard, and J. Flouquet. On the thermoelectricity of correlated electrons in the zero-temperature limit. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(28) :5187–5198, 2004.
- [149] C. Collignon, A. Ataei, A. Gourgout, S. Badoux, M. Lizaire, A. Legros, S. Licciardello, S. Wiedmann, J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, Q. Ma, B. D. Gaulin, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer. Thermopower across the phase diagram of the cuprate  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  : Signatures of the pseudogap and charge density wave phases. *Phys. Rev. B*, 103 :155102, 2021.
- [150] A. Migliori, W. M. Visscher, S. Wong, S. E. Brown, I. Tanaka, H. Kojima, and P. B. Allen. Complete elastic constants and giant softening of  $c_{66}$  in superconducting  $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, 64 :2458–2461, 1990.
- [151] V. Hinkov, D. Haug, B. Fauqué, P. Bourges, Y. Sidis, A. Ivanov, C. Bernhard, C. T. Lin, and B. Keimer. Electronic liquid crystal state in the high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$ . *Science*, 319(5863) :597–600, 2008.
- [152] A. Sapkota, T. C. Sterling, P. M. Lozano, Y. Li, H. Cao, V. O. Garlea, D. Reznik, Q. Li, I. A. Zaliznyak, G. D. Gu, and J. M. Tranquada. Reinvestigation of crystal symmetry and fluctuations in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 104 :014304, 2021.

- [153] M. Reehuis, C. Ulrich, K. Prokeš, A. Gozar, G. Blumberg, S. Komiya, Y. Ando, P. Pattison, and B. Keimer. Crystal structure and high-field magnetism of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 73 :144513, 2006.
- [154] R. Frison, J. Küspert, Q. Wang, O. Ivashko, M. v. Zimmermann, M. Meven, D. Bucher, J. Larsen, C. Niedermayer, M. Janoschek, T. Kurosawa, N. Momono, M. Oda, N. B. Christensen, and J. Chang. Crystal symmetry of stripe-ordered  $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, 105 :224113, 2022.
- [155] J. Pankert. Ultrasonic attenuation in the mixed state of high- $T_c$  superconductors. *Physica C : Superconductivity*, 168(3) :335–345, 1990.

# Résumé

Les cuprates supraconducteurs à haute température critique présentent des ordres de charge et de spin qui coexistent et entrent en compétition avec la supraconductivité. Il est nécessaire de comprendre ces propriétés électroniques non-conventionnelles pour identifier le mécanisme responsable de la supraconductivité dans les cuprates. Pour cela, on applique un champ magnétique afin de supprimer la supraconductivité et révéler les phases en compétition avec cette dernière.

Dans cette thèse, on s'est principalement intéressé au magnétisme autour du dopage  $p^*$ , délimitant la phase pseudogap. A bas dopage, les cuprates sont des isolants de Mott présentant un ordre antiferromagnétique. Lorsque le dopage en trous augmente, cet ordre disparaît au profit d'une phase magnétique vitreuse qui persiste à plus ou moins haut dopage en champ nul selon les composés. Dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO), l'ordre de spin existe jusqu'à  $p \simeq 0.135$  et peut être induit jusqu'à  $p^*$  sous champ [99]. On a mesuré l'étendue de cet ordre de spin dans  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Eu-LSCO) par RMN du lanthane. En champ nul, il est présent à  $p \simeq 0.21 < p^*$  mais pas à  $p \simeq 0.24 \simeq p^*$ . Sous champ, on a pu l'induire jusqu'à  $p \simeq 0.24$  mais pas au-delà. Ainsi dans les cuprates au lanthane, bien que l'état fondamental dans la phase pseudogap en champ nul varie d'un composé à l'autre, il est magnétique jusqu'à  $p^*$  en champ intense. Le dopage  $p^*$  devient le siège d'une transition de phase quantique où se termine l'ordre de spin en champ intense. En revanche, nous n'avons pas retrouvé ce comportement dans le cuprate Bi-2201. L'ordre de charge, fortement couplé à l'ordre de spin sous forme de stripes dans les cuprates au lanthane, semble favoriser le gel des spins jusqu'à haut dopage. On ne retrouve pas ce couplage dans Bi-2201 ce qui peut expliquer que les spins ne gèlent pas à haut dopage.

Par mesures ultrasonores, contrairement à LSCO, nous n'avons pas détecté le gel des spins dans Eu-LSCO. Il semble donc que la différence de structure entre Eu-LSCO et LSCO ait un impact sur le couplage entre le réseau et les propriétés électroniques. On a également observé des signatures anormales de supraconductivité dans Eu-LSCO dans la vitesse du son, suggérant une réponse particulière de ce système à géométrie tétragonale.

Enfin, nous avons préparé de futures mesures en champs magnétiques pulsés pour étudier le magnétisme dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  autour de  $p^*$ . Pour cela, nous avons identifié les modes ultrasonores sensibles au gel de spin à bas dopage en champ intense.

# Abstract

High-Tc superconducting cuprates show spin and charge order coexisting and interacting with superconductivity. It is needed to understand those unconventional electronic properties in order to identify which mechanism is responsible for superconductivity in cuprates. To do so, high magnetic fields are used to suppress superconductivity and unveil other phases.

In this work, we focus mainly on magnetism around the doping  $p^*$ , that marks out the end of the pseudogap phase. At low doping, cuprates are Mott insulators presenting an antiferromagnetic order. When increasing hole doping, this order is replaced by a glassy spin order up to a doping value that depends on the compound. In  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO), spin order disappears at  $p \simeq 0.135$  in zero field but is induced up to  $p^*$  in high fields [99]. In  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Eu-LSCO), we observed with La-NMR that spin order already exists in zero field at  $p \simeq 0.21 < p^*$  but not at  $p \simeq 0.24 \simeq p^*$ . In high fields, it was induced at  $p \simeq 0.24$  but not at higher doping. So, in lanthanum-based cuprates, even though the ground state may be either magnetic or non-magnetic in zero field, in high fields it is always magnetic up to  $p^*$ . A quantum phase transition where spin order disappears thus happens at  $p^*$  in high fields. However, this behaviour was not observed in our  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  La-NMR investigation. Charge order, coupled to spin order in stripes in lanthanum-based cuprates seems to boost spin order up to higher doping. This coupling does not exist in Bi-2201 which could explain that spins do not freeze at high doping.

With ultrasound measurements, unlike LSCO we did not detect spin freezing in Eu-LSCO. Apparently, because of the difference in crystallographic structure between LSCO and Eu-LSCO, the coupling between the lattice and electronic properties is different. In addition, ultrasound measurements revealed anomalous signatures of superconductivity in the sound velocity of Eu-LSCO. This might be due to the tetragonal geometry of this compound as well.

Eventually, ultrasound measurements were also performed on  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  in order to identify sensitive modes to spin ordering. This will allow further measurements in pulsed fields at doping around  $p^*$ .