



**HAL**  
open science

# Vie et mort du Pseudogap dans l'état normal du cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Siham Benhabib

► **To cite this version:**

Siham Benhabib. Vie et mort du Pseudogap dans l'état normal du cuprate  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université Paris 7 - Denis Diderot, 2016. Français. NNT: . tel-01493464

**HAL Id: tel-01493464**

**<https://hal.science/tel-01493464>**

Submitted on 21 Mar 2017

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

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

UNIVERSITÉ PARIS DIDEROT-PARIS 7  
SORBONNE PARIS CITÉ

ECOLE DOCTORALE : PHYSIQUE ILE-DE-FRANCE

LABORATOIRE MATÉRIAUX ET PHÉNOMÈNES QUANTIQUES

**DOCTORAT**

PHYSIQUE

**Siham Benhabib**

VIE ET MORT DU PSEUDOGAP DANS L'ÉTAT NORMAL DU  
CUPRATE  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

Thèse dirigée par Alain SACUTO

Soutenue le 15 Février 2016

**JURY**

M. Philippe BOURGES	Examineur
Mm. Dorothée COLSON	Examinatrice
M. Cyril PROUST	Rapporteur
M. Alain SACUTO	Directeur de thèse
Mm. Amina TALEB IBRAHIMI	Rapporteuse
M. Dirk VAN DER MAREL	Examineur



# Abstract

More than thirty years of intensive research, Physics of superconductivity in copper oxides is still nowadays a big puzzle not resolved. These materials exhibit a complex phase diagrams where different orders coexist.

Using electronic Raman scattering, we explored the normal state of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ , where a mysterious phase sets in, namely the pseudogap. The pseudogap manifests itself as a partial loss of electronic states density at the Fermi level below a characteristic temperature  $T^*$  which is higher than the critical temperature  $T_c$ .

So far, its microscopic origin is still unidentified. In the aim to study the pseudogap, we carry out a fine tuned doping study (controlled by oxygen insertion only) in large range of doping level between  $p=0.08$  and  $p=0.23$ . Therefore, we succeed to determine the end point of the pseudogap in the normal state at a critical doping  $p_c = 0.22$ . On other hand, our Raman studies in the normal and superconducting states show an enhancement of the density of states at the Fermi level in the  $(0, \pm\pi)$  and  $(\pm\pi, 0)$  of the Brillouin zone as the doping level increases. This corresponds to a topological change of the Fermi surface from hole-like to electron-like which occurs at  $p=0.22$ . This Fermi surface topological change is known as a Lifshitz transition. Surprisingly, the collapse of the pseudogap coincides with a Lifshitz transition, which is observed in other materials as well.

We demonstrate the interplay between the Lifshitz transition and the pseudogap collapse. Further, by exploring the superconducting state, we have found three distinct energy scales, each one corresponds to a specific region of the momentum space. Our measurements show that the doping evolution of the three energy scales is sensitive to the topological change of the Fermi surface and the presence of electronic orders.

Finally, we have studied the vibrational modes of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  and its evolution with doping. We detected a new vibrational modes which are sensitive to the Bi-O plan cleavage, and other are sensitive to the presence of the electronic orders of the phase diagram.



# Résumé

Depuis trente ans de recherches intensives, la physique des oxydes de cuivre supraconducteurs reste une énigme encore non résolue. Ces matériaux présentent des diagrammes de phase complexes où différents ordres de la matière coexistent. Grâce à la diffusion Raman électronique nous avons pu explorer dans l'état normal du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ , une phase étrange nommée pseudogap. Le pseudogap correspond à une perte partielle des états électroniques au niveau de Fermi en dessous d'une température  $T^*$  bien plus élevée que la température critique  $T_c$ . Son origine microscopique reste à identifier. Afin d'étudier la phase pseudogap, nous avons mené une étude minutieuse en fonction du dopage en trous (par insertion d'oxygène uniquement) sur une plage de dopage comprise entre  $p=0.08$  et  $0.23$ . Ceci nous a permis de déterminer le dopage critique  $p_c = 0.22$  pour lequel le pseudogap disparaît. Parallèlement nos mesures Raman dans l'état normal et l'état supraconducteur montrent un renforcement de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi dans les directions  $(0, \pm\pi)$  et  $(\pm\pi, 0)$  de la zone de Brillouin lorsque le dopage augmente. Ceci correspond à un changement topologique de la surface de Fermi appelée la transition de Lifshitz qui apparaît également au dopage  $p=0.22$ . La coïncidence entre la disparition du pseudogap et la transition de Lifshitz est surprenante et observée également dans d'autres matériaux. Nous expliquons comment la transition de Lifshitz peut tuer le pseudogap. D'autre part en étudiant l'état supraconducteur, nous avons trouvé trois échelles d'énergies caractéristiques qui évoluent de manières distinctes en fonction du dopage. L'évolution de ces trois échelles d'énergie avec le dopage montre qu'elles aussi sont liées au changement topologique de la surface de Fermi et à la présence d'ordres différents. Enfin une étude structurale par diffusion Raman du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ , nous a permis de suivre l'évolution des modes de vibrations en fonction du dopage. Nous avons identifié de nouveaux modes propres à la manière de cliver les échantillons et découvert que certains modes étaient aussi sensibles aux ordres du diagramme de phase.



# Remerciements

Après quatre années de travail sur ce projet de recherche, j'ai toute la conviction qu'un projet comme la thèse est essentiellement un travail d'un groupe. Grâce à la contribution de plusieurs personnes, cette thèse a été achevée. Dans cette partie, j'exprime ma gratitude et mes remerciements à toutes ces personnes qui ont contribué de proche ou de loin dans ce travail.

En premier lieu, toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Professeur Alain Sacuto pour son encadrement bienveillant, et tout ce qu'il m'a appris au niveau scientifique. Ma profonde gratitude à Amina Taleb Ibrahim et Cyril Proust d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et pour leur temps et leur efforts pour lire le manuscrit.

Mes remerciements vont également à Dorothée Colson, Dirk van der Marel et Philippe Bourges d'avoir accepté d'être parmi mon jury de thèse .

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques à l'université Paris Diderot-Paris 7. J'en remercie tous les membres, notamment le directeur Carlo Sirtori et la responsable administrative Anne Servouze.

Ce travail a eu lieu au sein de l'équipe Spectroscopie des Quasi-Particules (SQUAP). J'exprime ma gratitude aux permanents de l'équipe SQUAP : Maximilien Cazayous, Yann Gallais et Marie-Aude Méasson pour leur aide et leurs encouragements.

Tous mes remerciements à mes collaborateurs : Dorothée Colson pour ses efforts à fabriquer et surdoper les échantillons, Indranil Paul pour les explications théoriques et surtout pour son soutien moral et son encouragement continu, sans oublier Macello Civelli pour ses conseils et son humour. Mes remerciements vont aussi à Gunda Gu pour la fabrication des échantillons, Catherine Pèpin et Xavier Montiel pour leur collaboration.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude à Philippe Monod pour les explications de la supraconductivité et l'histoire de la découverte des cuprates.

Mes remerciements vont aussi au groupe de jeunes thésards, spécialement les occupants du thésarium 645B : mon soleil rayonnant ma Charlotte, mon frère bien vaillant Fortunato Pierrito, Jonathan, Philippe, mon ami de combat "rédaction" Jean Batiste(le CEO), le compagnon de poses de thèse Alex (Sophie), les vieux thésards : Luc Juan et Alexandre, la nouvelle génération des physiciens hors commun : Maverick et hmar 01 Romain, le

charmeur Dimitri, le hipster Bastien, Adrian et le hmar 02 le petit Iano. Sans oublier les théoriciens : Tom, Adrien, Andreas et Jared. Bien évidemment je ne vais pas oublier les femmes de fer : Cinthia (sans oublier le petit Duncan), Hélène, Julia, Canstance et Elisa. Mes remerciements vont à ma meilleure amie le charme du désert ma Ferial pour sa présence et son aide. Un grand merci à ma voisine Iman pour son encouragement continu. Un grand merci pour les amis de danse : Kamel, Oudri et Richard. Je remercie ma petite Linda pour sa présence les derniers jours avant la soutenance. Un grand merci pour les plus belles physiciennes : Alice et Shopie.

Mes profonds remerciements vont à ma famille la source de ma vie : ma chère maman "Venus", ma lumière ma grande sœur "Minoun" et mes couronnes en or Seif el hak et Yacine et finalement un grand merci avec les larmes aux yeux à mon cher Papa.

# Table des matières

Table des matières	vii
Introduction générale	xiii
<b>1 Les Supraconducteurs à Haute Température Critique : Les Cuprates</b>	<b>1</b>
1.1 La supraconductivité . . . . .	3
1.1.1 La découverte . . . . .	3
1.1.2 Les théories phénoménologiques de la supraconductivité entre 1935 et 1957 . . . . .	5
Théorie phénoménologique des Frères London . . . . .	5
Théorie phénoménologique de <i>Ginzburg-Landau</i> . . . . .	7
Brisure spontanée de la symétrie de Jauge U(1) . . . . .	8
1.1.3 La Théorie Microscopique de la Supraconductivité (La théorie BCS)	10
L'hamiltonien BCS : . . . . .	12
La fonction d'onde BCS : . . . . .	13
Le gap supraconducteur BCS : . . . . .	13
La chaleur spécifique : . . . . .	14
1.1.4 L'évolution de la synthèse des matériaux supraconducteurs . . . . .	15
1.2 Les Cuprates . . . . .	18
1.2.1 Le Dopage . . . . .	19
1.3 Le diagramme de phase des cuprates . . . . .	21
1.3.1 Isolant de Mott à transfert de charge et phase anti-ferromagnétique	21
Isolant de Mott . . . . .	21
Isolant de Mott à transfert de charges . . . . .	22
Modèle d' <i>Hubbard</i> à trois bandes . . . . .	22
Singulet de <i>Zhang-Rice</i> et le modèle d' <i>Hubbard</i> effectif à une bande	23
L'ordre antiferromagnétique et le modèle $t - J$ . . . . .	24
La destruction de l'ordre antiferromagnétique par le dopage en trous	26
1.3.2 Verre de Spin . . . . .	27

1.3.3	Le dôme supraconducteur . . . . .	27
	L'appariement . . . . .	28
	La symétrie du gap supraconducteur dans les cuprates . . . . .	28
1.3.4	État normal . . . . .	31
	Le coté sur-dopé (Liquide de Fermi) . . . . .	32
	Dopage optimal " strange metal" . . . . .	32
	Le coté sous dopé " Pseudogap" . . . . .	33
1.3.5	Stripes et Ordre de charge . . . . .	35
	Stripes . . . . .	35
	Ordre de charge ODC . . . . .	35
	L'universalité de l'ODC dans les cuprates . . . . .	38
	Ordre de charge vs Supraconductivité . . . . .	38
1.4	Les surfaces de Fermi des cuprates . . . . .	39
1.4.1	Arcs de Fermi . . . . .	40
1.4.2	Poches de Fermi . . . . .	41
1.4.3	La reconstruction de la surface de Fermi . . . . .	44
1.4.4	Question ouverte . . . . .	45
1.5	Théories des cuprates . . . . .	46
1.5.1	Paires préformées . . . . .	47
	Modèle de Hubbard à trois bandes " Modèle t-J" : . . . . .	47
	Modèle de liaison de valence résonante "Modèle RVB" : . . . . .	48
1.5.2	Criticalité quantique "ordres en compétition" . . . . .	50
1.5.3	L'objectif de la thèse . . . . .	52
<b>2</b>	<b>La diffusion Raman</b> . . . . .	<b>55</b>
2.1	Découverte et Évolution de la diffusion Raman . . . . .	56
2.2	Le principe de la Diffusion Raman . . . . .	56
2.2.1	La conservation des moments . . . . .	59
2.3	Approche quantique de la Diffusion Raman . . . . .	60
2.3.1	La Section efficace différentielle Spectrale . . . . .	60
	La règle D'or De Fermi . . . . .	61
	Hamiltonien d'interaction . . . . .	61
	Calcul perturbatif de $P_{i,f}$ . . . . .	62
2.3.2	La susceptibilité Raman . . . . .	65
2.3.3	Vertex Raman . . . . .	66
	Vertex Raman dans les Cuprates . . . . .	67
	Les règles de sélections pour les Cuprates . . . . .	70

2.4	Formalisme de <i>Green</i> . . . . .	73
2.4.1	Rappels Théoriques . . . . .	73
	Fonction de <i>Green</i> à T=0 . . . . .	73
	Fonction de <i>Green</i> à T finie . . . . .	74
2.5	La réponse Raman dans formalisme de <i>Green</i> . . . . .	77
2.6	Les applications de la réponse Raman . . . . .	78
2.6.1	État Normal . . . . .	78
	Gaz d'électrons sans interaction . . . . .	78
	Un métal normal avec des interactions . . . . .	80
2.6.2	État supraconducteur BCS . . . . .	83
	Le gap de symétrie <i>s</i> . . . . .	86
2.6.3	La réponse Raman dans les Cuprates . . . . .	87
	L'état Supraconducteur . . . . .	87
2.6.4	Les corrections à considérer dans la réponse Raman . . . . .	90
	Métal Normal . . . . .	93
	Supraconducteur . . . . .	93
2.7	Conclusion et enjeux . . . . .	93
<b>3</b>	<b>Aspects Expérimentaux</b> . . . . .	<b>95</b>
3.1	Montage Expérimental de la spectroscopie Raman . . . . .	96
3.1.1	Sources d'excitation . . . . .	96
3.1.2	Chemin Optique . . . . .	96
3.1.3	Spectromètre . . . . .	98
	Triple soustractif : . . . . .	99
	Configuration Simple : . . . . .	100
3.1.4	Détecteur Multi-canal CCD ( <i>Charge-Coupled Device</i> ) . . . . .	101
3.1.5	Le pilotage du spectromètre . . . . .	101
3.2	Analyse des données . . . . .	102
3.2.1	Raccordement des plages . . . . .	102
3.2.2	l'échauffement Laser . . . . .	105
3.2.3	Facteur de Bose . . . . .	107
3.2.4	Réponse intrinsèque du Spectromètre . . . . .	108
3.3	Cryogénie . . . . .	112
3.3.1	Cryostat . . . . .	112
	Cycle de Refroidissement . . . . .	114
3.4	Les échantillons . . . . .	115
3.4.1	Structure Cristalline de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . . . . .	115

3.4.2	Élaboration des monocristaux . . . . .	115
3.4.3	Contrôle du Dopage . . . . .	118
3.4.4	Caractérisation des monocristaux . . . . .	119
	SQUID ( <i>Superconducting Quantum Interference Device</i> ) . . . . .	119
	Raman (Energie du gap supraconducteur $B_{1g}$ ) . . . . .	121
<b>4</b>	<b>Pseudogap et transition de Lifshitz</b>	<b>129</b>
4.1	La découverte du Pseudogap . . . . .	130
4.2	La signature du pseudogap . . . . .	130
4.2.1	Mesures de transport (Résistivité) . . . . .	130
4.2.2	Les mesures thermodynamiques (Chaleur spécifique) . . . . .	133
4.2.3	La Photo-émission Résolue en Angle (ARPES) . . . . .	135
4.2.4	Microscopie et Spectroscopie à effet tunnel à balayage (STM/STS) . . . . .	136
4.2.5	La conductivité optique : . . . . .	137
4.2.6	La diffusion neutron . . . . .	139
4.2.7	La diffusion Raman électronique . . . . .	142
4.3	L'évolution du pseudogap en fonction du dopage du composé $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . . . . .	144
4.3.1	Conditions expérimentales . . . . .	145
4.3.2	La fermeture du pseudogap dans l'état normal à $p=0.22$ dans le composé $Bi-2212$ . . . . .	145
4.3.3	La Comparaison de la température de pseudogap $T^*$ entre diffé- rentes sondes : . . . . .	149
4.4	La transition de Lifshitz . . . . .	150
	La transition de Lifshitz en ARPES . . . . .	156
4.5	Le lien entre la fermeture du pseudogap et la transition de Lifshitz . . . . .	157
4.5.1	La comparaison avec d'autres familles de cuprates . . . . .	158
	$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . . . . .	158
	$La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ . . . . .	159
	$Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ . . . . .	159
4.6	Conclusion . . . . .	163
<b>5</b>	<b>Trois Échelles d'énergie dans la Phase Supraconductrice</b>	<b>165</b>
5.1	Conditions expérimentales . . . . .	166
5.2	Évolution de l'énergie anti-nodale $E_{B_{1g}}$ . . . . .	167
5.2.1	Comparaison avec d'autres spectroscopies . . . . .	171
5.3	Évolution de l'énergie nodale $E_{B_{2g}}$ . . . . .	172
5.4	Le Mode supraconducteur $A_{1g}$ . . . . .	176

5.4.1	L'origine du mode $A_{1g}$ . . . . .	176
	Résonance Neutron autour d'un dopage optimal . . . . .	177
	Le mode $\psi$ dans la théorie SU(2) . . . . .	178
5.4.2	La méthode d'extraction du spectre de symétrie $A_{1g}$ pur . . . . .	180
5.4.3	Évolution de $E_{A_{1g}}$ en fonction du dopage . . . . .	184
5.5	Trois échelles d'énergie dans la phase supraconductrice . . . . .	187
<b>6</b>	<b>Les modes de vibrations de composé <math>Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}</math></b>	<b>191</b>
6.1	La structure cristalline de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . . . . .	192
6.1.1	Modulation structurale de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . . . . .	192
6.2	Le Tenseur Raman et les règles de sélections dans le composé $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . . . . .	195
6.2.1	Les règles de sélection Raman du groupe ponctuel $D_{2h}^{20}$ . . . . .	196
6.2.2	Les règles de sélection du groupe ponctuel $D_{4h}^{17}$ . . . . .	197
6.3	Les modes de vibrations actifs en Raman . . . . .	198
6.4	Les Phonons actifs dans la symétrie $B_{1g}$ . . . . .	200
6.4.1	Effet de la température sur les phonons : . . . . .	200
6.4.2	L'évolution des phonons $B_{1g}$ en fonction du dopage . . . . .	202
	Le phonon à $108cm^{-1}$ . . . . .	202
	Le phonon à $289cm^{-1}$ . . . . .	204
	Le phonon à $600 cm^{-1}$ . . . . .	208
	La dépendance en fonction de la longueur d'onde du Laser . . . . .	209
6.5	L'évolution des phonons $A_{1g} + B_{1g}$ en fonction du dopage . . . . .	212
6.5.1	Les phonons actifs dans la géométrie $A_{1g} + B_{1g}$ . . . . .	212
	Triplet 600, 630 et 660 $cm^{-1}$ . . . . .	213
	Le doublet à 456 et 466 $cm^{-1}$ . . . . .	215
	Le triplet 108, 120 et 130 $cm^{-1}$ . . . . .	218
6.6	L'évolution des phonons $B_{2g}$ en fonction du dopage . . . . .	223
6.7	L'évolution des phonons $A_{1g} + B_{2g}$ en fonction du dopage . . . . .	225
6.8	Conclusion . . . . .	230
	<b>Conclusion</b>	<b>233</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>237</b>



# Introduction générale

*"Le tout est plus que la somme des parties"*

*Aristote*

Les atomes s'assemblent pour former des structures à géométries fascinantes. Ceci donne naissance aux matériaux avec des propriétés spectaculaires à l'échelle macroscopique comme : le magnétisme et la supraconductivité.

La lévitation des supraconducteurs, l'élasticité des polymères, la formation et la stabilité des cellules dans les organes sont des exemples des propriétés qui émergent des corrélations entre les constituants élémentaires de la matière. La compréhension de tels phénomènes est un enjeu majeur pour appréhender de manière différente le monde qui nous entoure. Les supraconducteurs sont des matériaux qui perdent leur résistivité électrique à basses températures. Il a fallu 46 ans entre la découverte originale du phénomène de la supraconductivité par *Kamerlingh Onnes* en 1911, et le développement de la théorie microscopique de la supraconductivité par *Bardeen, Cooper et Schrieffer*. Entre temps, nombreux physiciens ont essayé et échoué pour expliquer la supraconductivité. Parmi ces grands physiciens on peut citer : *Albert Einstein, Felix Bloch, Lev Landau, Niels Bohr, Ralph de Laer Kronig et Richard Feynman*.

En 1957, *Bardeen, Cooper et Schrieffer* ont réussi à développer une théorie microscopique de la supraconductivité appelée la théorie BCS<sup>1</sup>.

Le triomphe de la théorie BCS tient en un raisonnement fondé sur les interactions entre les électrons et les ions, qui explique l'essentiel des propriétés de la supraconductivité.

Pourtant, à chaque fois que l'on a cru avoir compris les phénomènes étudiés, la nature nous a surpris. En 1986, *Johannes Georg Bednorz et Karl Alexander Müller* ont découvert une nouvelle famille de supraconducteurs les oxydes de cuivre dit "cuprates". Ce sont des matériaux qui perdent leur résistivité électrique en dessous de la température d'ébullition de l'azote à 77 K, qui est une température remarquablement plus élevée que les températures des autres supraconducteurs classiques (mercure  $T_c = 4.20$  K , étain  $T_c$

---

1. Acronyme des trois noms *Bardeen, Cooper et Schrieffer*

= 3.80 K ...)

Réussir à élaborer des supraconducteurs à température ambiante serait une avancée prodigieuse qui aurait un impact révolutionnaire sur les applications technologiques et la protection de l'environnement.

La compréhension du mécanisme à l'origine de la supraconductivité à haute température critique pourrait servir l'élaboration de nouveaux supraconducteurs à encore plus haute température critique. La théorie BCS a été construite sur l'état fondamental d'un liquide de Fermi. La supraconductivité des cuprates émerge d'un état isolant de Mott dopé. Dans quelles limites la théorie BCS reste-t-elle valide ?

Depuis 30 ans de recherches intensives sur les supraconducteurs à hautes températures critiques, la communauté scientifique n'est toujours pas parvenue à expliquer l'origine microscopique de la formation des paires de *Cooper*. Cependant les avancées scientifiques sur le sujet progressent. Ceci donne aux scientifiques l'espoir de résoudre un jour ce mystère.

Afin de mieux comprendre la physique des cuprates, nous avons mené par diffusion Raman électronique une étude fine en dopage par insertion d'atomes d'oxygène dans le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ .

Ce manuscrit est composé de six chapitres. Dans le premier chapitre j'introduis le phénomène de la supraconductivité dans une chronologie historique, je présente les cuprates et leur diagramme de phase générique. Dans le second chapitre, je présente les bases théoriques de la diffusion Raman électronique dans une description quantique, et leur applications sur les cuprates. Le troisième chapitre est consacré aux aspects expérimentaux : montage expérimental de la spectroscopie Raman, cryogénie et caractérisation des échantillons.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude fine en dopage de l'évolution de l'état normal des cuprates et en particulier de la phase dite : "pseudogap". Nous avons pu déterminer la disparition du pseudogap à un dopage  $p = 0.22$ . Au même dopage nos mesures ont révélé une augmentation drastique de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Ce renforcement de la densité d'états est la conséquence d'un changement topologique de la surface de Fermi. Cette dernière passe d'une surface de type trous en une surface de type électrons.

Le changement de topologie de la surface de Fermi déplacent les quasi-particules loin des régions à fort taux de diffusion. Ceci pourrait expliquer la disparition du pseudogap à  $p = 0.22$ .

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'état supraconducteur en fonction du dopage. Nous avons montré l'existence de trois échelles d'énergies  $E_{B_{1g}}$ ,  $E_{B_{2g}}$  et  $E_{A_{1g}}$ . Chaque échelle d'énergie correspond à une dynamique des quasi-particules dans une ré-

gion spécifique de la zone de Brillouin. Nous avons observé trois comportements distincts. Parmi ces trois, deux comportements sont directement associés aux changements de la topologie de la surface de Fermi.

Finalement, dans le sixième chapitre, nous avons reporté l'étude des modes de vibrations du  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  dans quatre géométries  $B_{1g}$ ,  $A_{1g} + B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{1g} + B_{2g}$ . Ceci nous a permis d'observer de nouveaux modes propres dans la symétrie  $A_{1g}$  et  $B_{2g}$ . Nous avons suivi l'évolution en fonction du dopage de certains modes de vibration, ce qui nous a permis de les identifier. Finalement, nous avons obtenu deux types de spectres dans la symétrie  $A_{1g} + B_{2g}$  que nous sommes parvenus à relier aux réarrangement des atomes de bismuth dans les plans  $BiO$ .



# Chapitre 1

## Les Supraconducteurs à Haute Température Critique : Les Cuprates

### Sommaire

---

1.1	La supraconductivité . . . . .	<b>3</b>
1.1.1	La découverte . . . . .	3
1.1.2	Les théories phénoménologiques de la supraconductivité entre 1935 et 1957 . . . . .	5
1.1.3	La Théorie Microscopique de la Supraconductivité (La théorie BCS) . . . . .	10
1.1.4	L'évolution de la synthèse des matériaux supraconducteurs . .	15
1.2	Les Cuprates . . . . .	<b>18</b>
1.2.1	Le Dopage . . . . .	19
1.3	Le diagramme de phase des cuprates . . . . .	<b>21</b>
1.3.1	Isolant de Mott à transfert de charge et phase anti-ferromagnétique	21
1.3.2	Verre de Spin . . . . .	27
1.3.3	Le dôme supraconducteur . . . . .	27
1.3.4	État normal . . . . .	31
1.3.5	Stripes et Ordre de charge . . . . .	35
1.4	Les surfaces de Fermi des cuprates . . . . .	<b>39</b>
1.4.1	Arcs de Fermi . . . . .	40
1.4.2	Poches de Fermi . . . . .	41
1.4.3	La reconstruction de la surface de Fermi . . . . .	44
1.4.4	Question ouverte . . . . .	45
1.5	Théories des cuprates . . . . .	<b>46</b>
1.5.1	Paires préformées . . . . .	47
1.5.2	Criticalité quantique "ordres en compétition" . . . . .	50

1. LES SUPRACONDUCTEURS À HAUTE TEMPÉRATURE CRITIQUE : LES  
2 CUPRATES

---

1.5.3 L'objectif de la thèse . . . . . 52

---

## 1.1 La supraconductivité

### 1.1.1 La découverte

Tout a commencé avec la course pour atteindre le zéro absolu des températures. Ce sont les deux physiciens *Louis Paul Cailletet* et *Raoul Pictet* en 1877 qui ont liquéfié pour la première fois l'oxygène à une température inférieure à  $T = 90$  K. Puis en 1883, les deux physiciens polonais *Karol Olszewski* et *Zygmunt Wróblewski* ont réussi à liquéfier l'azote à  $T = 77$  K. En 1898, le physicien britannique *James Dewar* est parvenu à liquéfier l'hydrogène et atteindre une température de  $T = 19$  K, puis descendre en dessous de  $T = 15$  K en solidifiant l'hydrogène. L'objectif de *James Dewar* était de réussir à liquéfier le dernier gaz atmosphérique "l'hélium", mais malheureusement il a échoué.

Le 10 juillet 1908, le physicien néerlandais *Heike Kamerlingh Onnes* a finalement réussi après dix ans de recherches intensives dans son laboratoire de l'université de *Leyden* à liquéfier l'hélium 4 à  $T = 4$  K. Pour ces travaux de recherches sur les basses températures qui ont mené à la liquéfaction de l'hélium, *Kamerlingh Onnes* a été récompensé par le prix Nobel en 1913.

Après avoir atteint les très basses températures, *Kamerlingh Onnes* s'est intéressé à l'étude de la résistivité électrique des métaux. À l'époque, il y avait trois hypothèses possibles pour décrire le comportement de la résistivité électrique des métaux au voisinage du zéro absolu (Figure 1.1 (a)). La première établie par *James Dewar* (1904) qui prédisait que la résistivité électrique d'un métal pur diminue au fur et à mesure pour s'annuler au zéro absolu. La seconde proposée par *Lord Kelvin* (1902) qui prédisait une augmentation de la résistivité due à une localisation des électrons au zéro absolu. La troisième élaborée par le physicien *Augustus Matthiessen* (1864) qui prédisait que la résistivité sature à une valeur fixe à cause des impuretés intrinsèques du matériau.

En 1911, *Kamerlingh Onnes* demande à son étudiant en thèse *Gilles Holst* d'étudier la résistivité électrique du mercure pur à basses températures. Les résultats sont alors surprenants, *Gilles Holst* observe que la résistivité électrique du mercure chute brutalement à zéro à une température dite température critique (Figure 1.1 (b)). C'est un comportement complètement étrange qui ne correspond à aucune des hypothèses proposées. L'équipe de *Kamerlingh Onnes* refait alors les expériences sur le mercure et d'autres métaux comme l'étain et le plomb et les résultats sont tous aussi surprenants (Figure 1.1 (c)). *Kamerlingh Onnes* annonce la découverte d'un nouvel état de la matière dont la résistivité électrique est nulle, il lui donne le nom de " supraconductivité".

Quelques années plus tard, en 1933 les deux physiciens allemands *Walther Meissner* et *Robert Ochsenfeld* découvrent qu'un matériau supraconducteur expulse totalement le champ magnétique et présente un diamagnétisme parfait. Ce phénomène est appelé l'ef-

est *Meissner-Ochsenfeld*. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, le supraconducteur génère des supercourants sur sa surface, ces courants induisent un champ magnétique inverse au champ magnétique appliqué et annule le champ magnétique à l'intérieur du matériau.

La résistivité nulle et l'effet *Meissner-Ochsenfeld* sont les deux manifestations macroscopique de la supraconductivité.

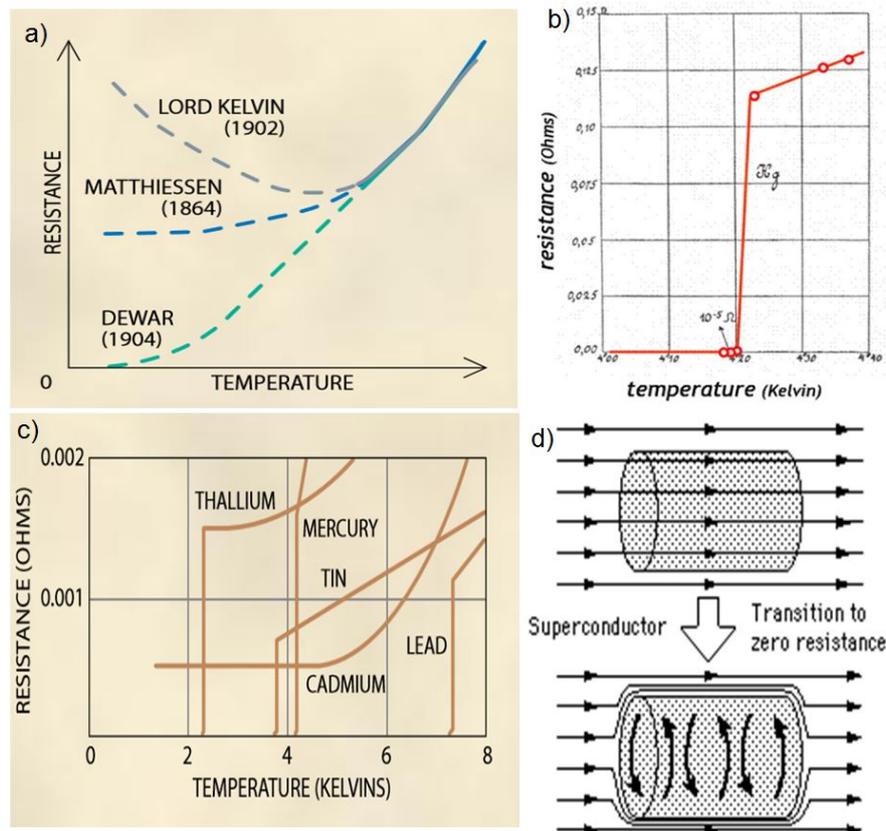


FIGURE 1.1 – (a) : Les trois prédictions de comportement de la résistivité électrique des métaux à basses températures. (b) : Courbe de résistivité électrique du mercure "Hg" obtenue par l'équipe de *Kamerlingh Onnes* en 1911. (c) : Courbe de résistivité électrique de quelques métaux (plomb, étain, mercure, thallium et cadmium) obtenue par l'équipe de *Kamerlingh Onnes*. (d) : Illustration de l'effet *Meissner-Ochsenfeld*.

## 1.1.2 Les théories phénoménologiques de la supraconductivité entre 1935 et 1957

### Théorie phénoménologique des Frères London

En 1935 les deux frères *Fritz* et *Heinz London* ont proposé une approche phénoménologique pour expliquer les propriétés électrodynamiques des supraconducteurs [1, 2]. Leur idée est basée sur le concept de deux types de fluides, l'un est normal et l'autre est superfluide, avec des densités notées  $n_n$  et  $n_s$  et des vitesses  $v_n$  et  $v_s$  respectivement. Les densités de courant de fluide normal  $j_n$  et superfluide  $j_s$ .

Le fluide normal génère un courant électrique normal qui obéit à la dissipation ohmique :

$$j_n = \sigma_n E \quad (1.1)$$

avec  $\sigma_n$ , la conductivité électrique définie dans le modèle de *Drude* comme :

$$\sigma_n = \frac{e^2 n_n \tau}{m} \quad (1.2)$$

avec  $\tau$ , le temps entre deux collisions consécutives. Et  $m$  est la masse d'un électron.

Le superfluide possède un supercourant sans résistance, tel que :

$$j_s = -en_s v_s \quad (1.3)$$

Ce superfluide est insensible aux diffusions. Ceci conduit à une libre accélération des charges, cette accélération est décrite par l'équation du mouvement :

$$\frac{dv_s}{dt} = \frac{F}{m} = \frac{-eE}{m} \quad (1.4)$$

et donc les supercourants dans le superfluide sont décrits par :

$$\frac{dj_s}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} E \quad (1.5)$$

connue comme la première equation de London.

Dans la théorie des supraconducteurs, les frères *London* ont considéré le cas stationnaire, ils ont supposé que les densités  $n_n$  et  $n_s$  sont des constantes spatiales.

Basé sur l'équation 1.5, ils ont introduit le rotationnel :

$$\vec{\nabla} \times \frac{dj_s}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{\nabla} \times \vec{E} \quad (1.6)$$

or  $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{d\vec{B}}{dt}$  et donc on a :

$$\vec{\nabla} \times \frac{d\vec{j}_s}{dt} = -\frac{n_s e^2}{m} \frac{d\vec{B}}{dt} \quad (1.7)$$

D'autre part  $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j}^1$  et en remplaçant le rotationnel de courant par son expression dans l'équation 1.7 :

$$\vec{\nabla} \times \vec{j} = 1/\mu_0 \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B}$$

on trouve :

$$\frac{d}{dt}(\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B}) = -\frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \frac{d\vec{B}}{dt} \quad (1.8)$$

or  $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - \nabla^2 \vec{B}$  et  $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ ,

$$\nabla^2 \frac{d\vec{B}}{dt} = \frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \frac{d\vec{B}}{dt} \Rightarrow \frac{d}{dt}(\nabla^2 - \frac{\mu_0 n_s e^2}{m})\vec{B} = 0 \quad (1.9)$$

En intégrant l'équation 1.9 sur le temps, on trouve :

$$(\nabla^2 - \frac{\mu_0 n_s e^2}{m})\vec{B} = cste \quad (1.10)$$

une dimension l'équation 1.10 admet une solution générale de type

$$B(x) = B_0 e^{-x/\lambda_L} \quad (1.11)$$

avec  $\lambda_L$  est une grandeur caractéristique sur laquelle le champ magnétique pénètre dans le supraconducteur. Elle est appelé la longueur de pénétration de *London* qui est définie comme :

$$\lambda_L = (\frac{m}{\mu_0 n_s e^2})^{1/2} \quad (1.12)$$

L'équation 1.10 décrit l'effet *Meissner-Ochsenfeld* comme la génération d'un champ magnétique par les supercourants dans le sens contraire du champ magnétique appliqué. Ce dernier est amorti exponentiellement de la surface extérieure vers l'intérieur du supraconducteur avec une longueur  $\lambda_L$  qui varie de quelque dizaines jusqu'à quelque centaines de nanomètre selon le matériau.

---

1. On néglige le courant de déplacement car les champs sont quasi-statiques

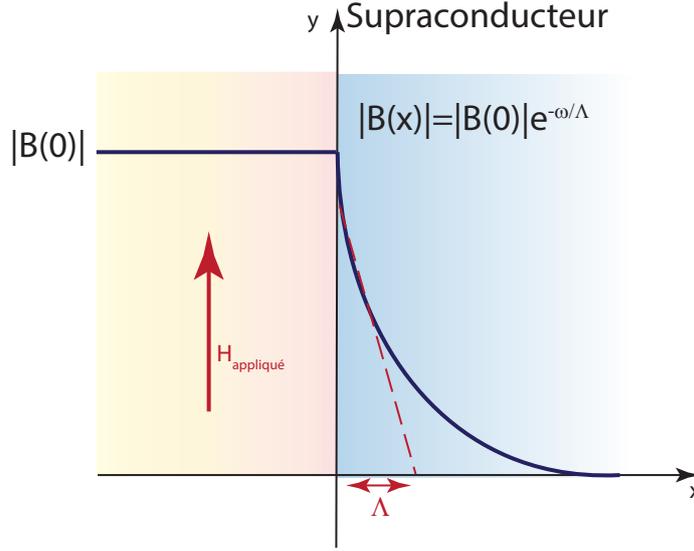


FIGURE 1.2 – La pénétration d'un champ magnétique dans un supraconducteur (cas une dimension).

### Théorie phénoménologique de *Ginzburg-Landau*

En 1950, les deux physiciens *V. L. Ginzburg* et *L. D. Landau* proposent une approche phénoménologique plus complète de la supraconductivité. La prouesse de cette théorie est de décrire quantitativement la phénoménologie de l'état supraconducteur sans connaître le mécanisme microscopique. L'idée de base de la théorie de GL (*Ginzburg-Landau*) est que la phase supraconductrice est une transition de phase de deuxième ordre qui a un paramètre d'ordre complexe  $\psi = |\psi|e^{i\theta}$ .

L'amplitude  $|\psi|$  est nulle dans la phase normale et elle est finie dans la phase supraconductrice au-dessous de la température critique  $T_c$ . Cette dernière est la température de transition entre la phase normale et la phase supraconductrice. En présence d'un champ magnétique, l'énergie de Gibbs dans la phase supraconductrice s'exprime en fonction du paramètre d'ordre  $\psi$  et de ses dérivées spatiales [3]

$$G_s(r) = G_n + \alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - q^* A \right) \psi \right|^2 + \frac{|\text{rot} \vec{A}|^2}{2\mu_0} \quad (1.13)$$

Le paramètre d'ordre est considéré comme une fonction d'onde qui décrit l'ensemble des particules superfluides. La quantité  $|\psi(r)|^2$  représente la densité superfluide locale  $n_s(r)$ .

La densité de courant superfluide  $j_s$  est définie comme :

$$\vec{j}_s = \frac{q^* \hbar}{2m^* i} [\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*] - \frac{q^{*2} n_s}{m^*} \vec{A} \quad (1.14)$$

où  $q^*$  et  $m^*$  sont la charge et la masse d'une particule superfluide. La théorie de GL a introduit une nouvelle grandeur physique appelée la longueur de cohérence  $\xi$ , elle corres-

pond à la distance minimale sur laquelle le paramètre d'ordre  $\psi(r)$  peut s'établir, cette quantité égale à :

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*\alpha}} \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|^{-1/2} \quad (1.15)$$

La longueur de pénétration de *London*  $\lambda_L$  est :

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 q^{*2} n_s}} \quad (1.16)$$

La théorie de GL a permis de classer les supraconducteurs selon deux catégories, les supraconducteurs de type I et de type II. Cette classification dépend du paramètre  $\kappa$  appelé "le paramètre de GL". C'est le rapport entre la longueur de pénétration de *London*  $\lambda$  et la longueur de cohérence  $\xi$  :

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (1.17)$$

Remarquons que le paramètre  $\kappa$  est indépendant de la température.

- **Les supraconducteurs de type I** : Ils admettent les valeurs  $\kappa < 1/\sqrt{2}$ . Leur courbe "aimantation-champ magnétique appliqué" (Figure 1.3) contient deux états, l'état supraconducteur avec un diamagnétisme parfait "effet Meissner" pour des valeurs de champ magnétique  $H < H_c$ , et l'état normal pour des champ magnétiques  $H > H_c$ .  $H_c$  est le champ magnétique critique pour lequel la supraconductivité est détruite complètement (Figure 1.3).
- **les supraconducteurs de type II** : Ils admettent des valeurs  $\kappa > 1/\sqrt{2}$ . Leur courbe "aimantation-champ magnétique appliqué" contient trois états : l'état supraconducteur avec un diamagnétisme parfait "effet Meissner" pour  $H < H_{c1}$ , un état normal pour  $H > H_{c2}$  et un état mixte où deux phases "supraconductrice et normale" coexistent pour un champ magnétique  $H_{c1} < H < H_{c2}$ .

Le champ magnétique pénètre dans le supraconducteur en détruisant la supraconductivité. Les endroits de pénétration du champ magnétique sont appelés les vortex. L'état normal apparaît dans le cœur des vortex de taille  $\xi$  avec un quantum de flux  $\phi_0 = \frac{2\pi\hbar c}{|q^*|}$  sur une échelle de  $\lambda_L$ . La charge  $|q^*| = 2|e|$  du quantum de flux est la conséquence du mécanisme d'appariement. Les vortex sont rangés dans un réseau hexagonal appelé le réseau d'Abrikosov (Figure 1.4) [4].

### Brisure spontanée de la symétrie de Jauge U(1)

Dans le cas classique, une symétrie est une transformation qui préserve les propriétés physiques d'un système. On appelle une symétrie de Jauge la transformation qui lie les différentes expressions mathématiques qui décrivent le même état physique. Dans la

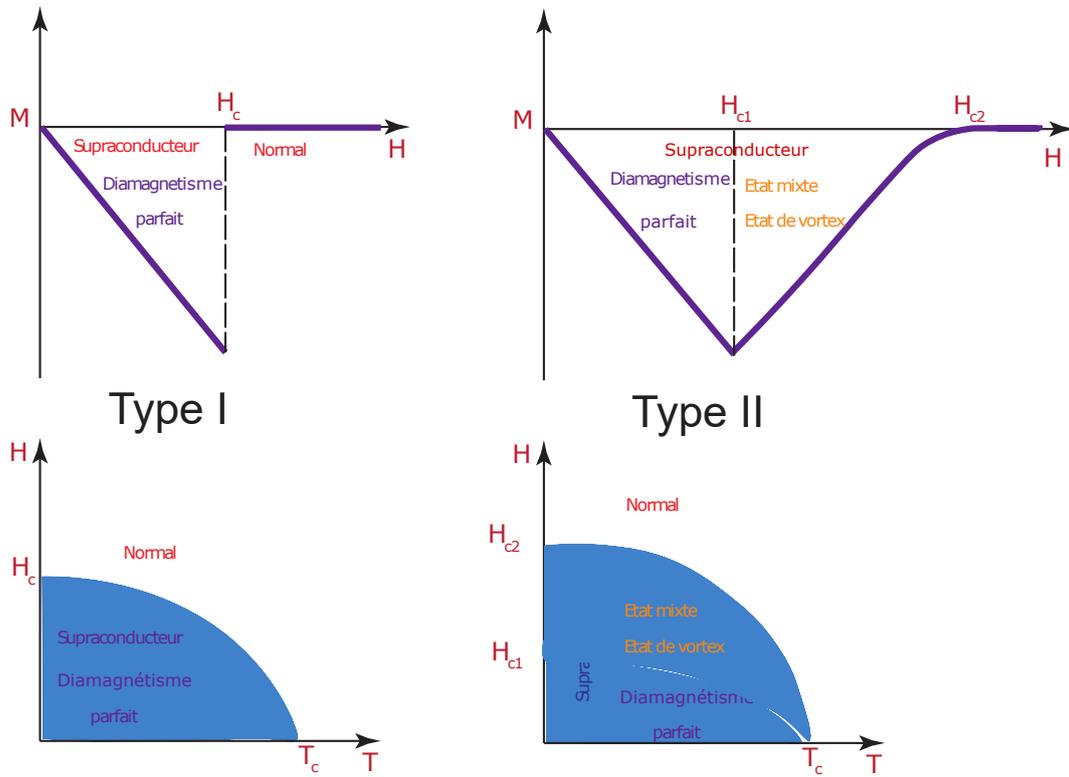


FIGURE 1.3 – Courbes d'aimantation-champ magnétique et champ magnétique-Température pour les supraconducteurs de types I et II.

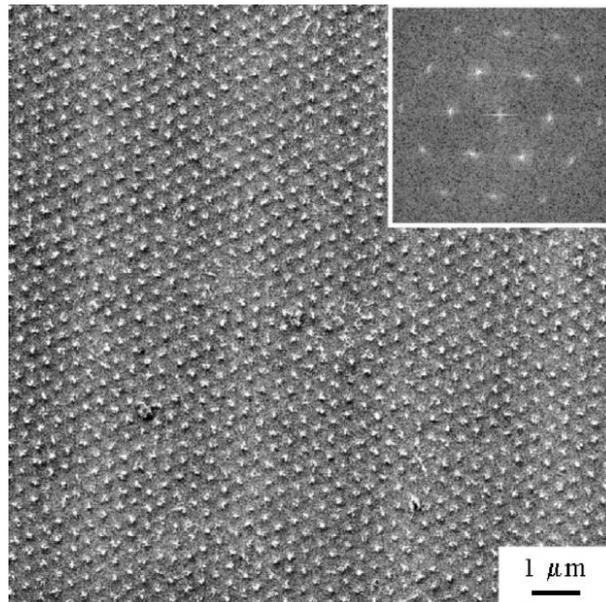


FIGURE 1.4 – Réseau d'Abrikosov de vortex de  $MgB_2$  à un champ magnétique de 200 Oe [5]

théorie de GL, le paramètre d'ordre est un nombre complexe  $\psi = |\psi|e^{i\theta}$ . Il se transforme sous l'action de la symétrie de Jauge  $U(1)$ <sup>2</sup>, comme :

$$\psi \rightarrow \psi' = \psi e^{i\theta'} \quad (1.18)$$

$\theta'$  étant une constante dans l'espace-temps, la symétrie de Jauge  $U(1)$  est considérée comme une symétrie globale.

L'énergie libre de la phase supraconductrice en l'absence d'un champ magnétique externe est :

$$F_s(r) = F_n + \alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4 \quad (1.19)$$

où  $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$ .

Sous l'action de la transformation 1.18, l'énergie libre est invariante, donc elle est invariante par la symétrie de Jauge  $U(1)$ .

- À  $T > T_c$ ,  $\alpha$  est positif et l'énergie libre prend la forme d'une paraboloïde. Son minimum ( $\frac{\partial F_s}{\partial \psi} = 0$ ) est  $|\psi| = 0$  qui correspond à l'état fondamental du système (Figure 1.5 (a)). Cet état fondamental est symétrique par la transformation  $U(1)$ .
- À  $T < T_c$ ,  $\alpha$  est négatif. Cette fois l'énergie libre prend la forme d'un chapeau mexicain (Figure 1.5 (b)). Cette fois ci il y a une infinité de minima  $|\psi| = \sqrt{\frac{\alpha_0(T - T_c)}{2\beta}}$  correspondant aux états fondamentaux dégénérés équiprobables. Ces derniers sont asymétriques par transformation  $U(1)$ . Cela veut dire qu'en appliquant une transformation  $U(1)$  sur un état, ce dernier sera tourné vers une orientation différente qui décrit un état physique différent. Le système choisira de façon aléatoire son état fondamental qui correspond à une valeur donnée de  $\theta'$ . Ceci génère une perte de la symétrie de Jauge  $U(1)$  sans l'action d'une force externe, on parle de brisure spontanée de la symétrie.

### 1.1.3 La Théorie Microscopique de la Supraconductivité (La théorie BCS)

En 1957, les trois physiciens américains *J. Bardeen*, *L. N. Cooper* et *J. R. Schrieffer* de l'université d' *Illinois* ont proposé une théorie microscopique de la supraconductivité qui porte leur noms (BCS) [6]. La théorie BCS est basée sur l'idée que dans l'état supraconducteur les électrons se réarrangent en paires appelées les paires de *Cooper* dans un état ( $k \uparrow, -k \downarrow$ ), tel que l'interaction entre les deux électrons est attractive via un échange virtuel avec des phonons (modes de vibrations du réseau cristallin). Dans un ré-

<sup>2</sup> Le groupe unitaire  $U(1)$  est constitué de l'ensemble des nombres complexes dont le module est égale à 1.

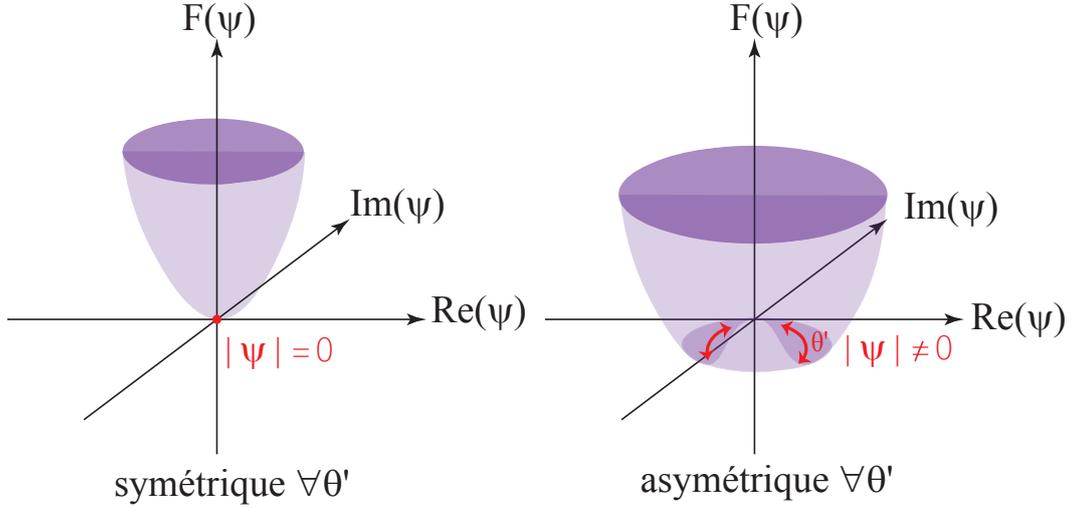


FIGURE 1.5 – (a) :  $T > T_c$  et  $\alpha > 0$ , le système admet un seul état fondamental à  $|\psi| = 0$ .  $F_s$  est invariante par la symétrie  $U(1)$ . (b) :  $T < T_c$  et  $\alpha < 0$ , le système admet une infinité d'états dégénérés, qui sont asymétriques par la symétrie  $U(1)$  "brisure spontanée de la symétrie  $U(1)$ ".

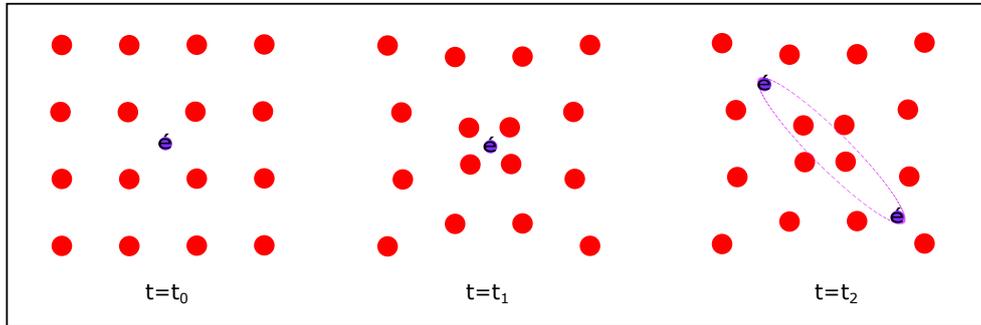


FIGURE 1.6 – Schémas démonstratifs du mécanisme d'appariement des électrons en paires de Cooper dans un cristal.

seau ionique, un premier électron se meut, grâce à l'interaction coulombienne attractive, l'ensemble des ions positifs qui entourent l'électron se déplacent sur son passage, créant un excès de charges positives qui va attirer un second électron passant à proximité. Ce second électron sera en interaction coulombienne attractive avec l'ensemble ionique, et indirectement en interaction attractive avec le premier électron via le déplacement de l'ensemble des ions du cristal (phonon) [6].

Cette interaction est spatialement localisée car le moment et le spin total d'une paire sont nuls  $L = 0$  et  $S = 0$ .

Selon la théorie BCS, seulement une fraction des électrons peut participer à l'apparie-

ment, cette fraction concerne les électrons qui se trouvent à une épaisseur de  $|\hbar\omega_D|^3$  proche de la surface de Fermi.

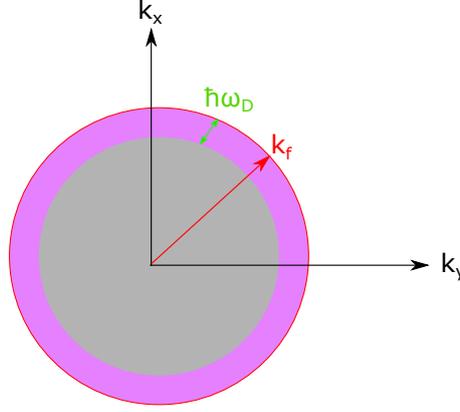


FIGURE 1.7 – Surface de Fermi,  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi.

### L'hamiltonien BCS :

Dans la phase supraconductrice à  $T < T_c$ , le système est décrit par l'hamiltonien BCS :

$$H_{BCS} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k,\sigma}^+ c_{k,\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{k,k',\sigma,\sigma'} V_{k,k'} c_{k+q,\sigma}^+ c_{k,\sigma} c_{k'-q,\sigma'}^+ c_{k',\sigma'} \quad (1.20)$$

où  $c_{k,\sigma}^+, c_{k,\sigma}$  sont les opérateurs de création et d'annihilation fermioniques de moment  $\vec{k}$  et de spin  $\sigma$  définis dans le cadre de la seconde quantification.  $V_{k,k'}$  est l'opérateur d'interaction.

Pour que  $V_{k,k'}$  soit attractif les électrons doivent être couplés à un autre système de particules ou des excitations dans le système, comme les phonons, des électrons d'une autre bande ou des ondes de spin dans le cas d'un médiateur magnétique. Dans la théorie BCS, l'interaction attractive électron-électron via un phonon (Figure 1.8). Un électron de moment  $\vec{k}$  crée un phonon, en cédant une partie de son moment  $\vec{q}$ , ce phonon est absorbé par un autre électron de moment  $\vec{k}'$  en augmentant sa quantité de moment  $\vec{q}$ . Au final les deux électrons ont des moments  $\vec{k} - \vec{q}$  et  $\vec{k}' + \vec{q}$ .

---

3.  $\omega_D$  est la fréquence de *Debye*, elle correspond à la fréquence maximale des phonons,  $\omega_D = (3N/4\pi V)^{1/3}$

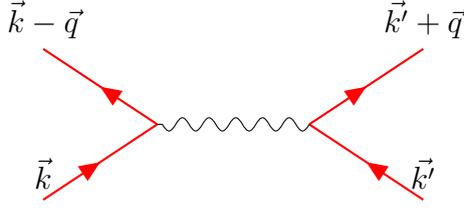


FIGURE 1.8 – Digramme de Feynman de l'interaction électron-électron via un phonon.

### La fonction d'onde BCS :

La fonction d'onde BCS est :

$$|\psi\rangle_{BCS} = \prod_{|\vec{k}| \leq k_f} (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}\uparrow}^+ c_{-\vec{k}\downarrow}^+) |0\rangle \quad (1.21)$$

où  $|0\rangle$  est l'état du vide, les coefficients  $u_{\vec{k}}, v_{\vec{k}}$  sont définis de la façon suivante :

$$|u_{\vec{k}}|^2 + |v_{\vec{k}}|^2 = 1$$

où  $|v_{\vec{k}}|^2$  et  $|u_{\vec{k}}|^2$  sont les probabilités pour qu'une paire de *Cooper* soit occupée ou non occupée respectivement.

L'interaction attractive, même si elle est faible, conduit à une instabilité de la surface de Fermi. Cette instabilité force le système à réduire son énergie d'une quantité proportionnelle à  $\hbar\omega_D$ , qui correspond au gap supraconducteur.

### Le gap supraconducteur BCS :

La différence d'énergie entre l'état supraconducteur et l'état normal correspond à l'énergie de condensation des paires de Cooper dans l'état fondamental :

$$\langle E \rangle_s - \langle E \rangle_n = -\frac{1}{2} N(\epsilon_F) |\Delta(T=0)|^2 \quad (1.22)$$

avec  $N(\epsilon_F)$  est la densité d'états au niveau de Fermi.  $\Delta(T=0)$  est le gap supraconducteur au zéro absolu.

Il correspond à l'énergie de liaison entre les deux électrons dans une paire de *Cooper*.

Il est définie dans la limite couplage faible  $N(\epsilon_F)V \ll 1$  :

$$|\Delta(T=0)| = 2\hbar\omega_D e^{-1/\lambda} \quad (1.23)$$

où  $\lambda$  est le paramètre de couplage électron-phonon :

$$\lambda = N(\epsilon_F)V \quad (1.24)$$

et  $V$  est le terme d'interaction BCS, c'est une constante positive.

À une température proche de  $T_c$ , le gap supraconducteur BCS est défini par

:

$$2|\Delta(T)| = 3.52k_B T_c \left[1 - \frac{T}{T_c}\right]^{1/2} \quad (1.25)$$

L'expression de la température critique dans le cadre de la théorie BCS est :

$$k_B T_c = 1.14 \hbar \omega_D e^{-1/\lambda} \quad (1.26)$$

selon l'équation 1.26, on constate que la théorie BCS ne peut que difficilement prédire la température critique d'un composé, car une petite erreur d'estimation sur le paramètre du couplage électron-phonon engendrera une grande erreur sur la valeur de  $T_c$ .

Dans la limite du couplage faible  $N(\epsilon_F)V \ll 1$ , on définit le rapport à  $T = 0$  :

$$\frac{2\Delta(T=0)}{k_B T_c} = 3.52 \quad (1.27)$$

### La chaleur spécifique :

La présence d'un gap supraconducteur dans la densité d'états se reflète sur les propriétés thermodynamiques du système par un comportement  $e^{-\Delta/T}$  à basses températures. Ce comportement est dû à la présence de quasi-particules de *Bogoliubov*<sup>4</sup> possédant une énergie thermique suffisante pour qu'elles soient excitées.

La théorie BCS a prédit les propriétés thermodynamiques d'un supraconducteur avec précision. En particulier l'entropie  $S$  et la chaleur spécifique électronique  $C_e$ .

La chaleur spécifique électronique est définie comme :

$$C_e = T \left[ \frac{dS}{dT} \right]_{v=const} \quad (1.28)$$

---

4. Les quasi-particules de *Bogoliubov* sont les états excités (électron-trou) des paires de *Cooper* créées en dessus et au-dessous de niveau du Fermi.

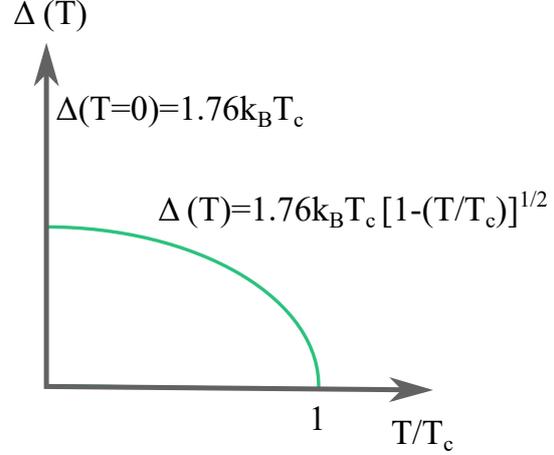


FIGURE 1.9 – L'évolution de l'amplitude du gap supraconducteur  $|\Delta|$  en fonction de la température dans le cadre de la théorie BCS.

La chaleur spécifique d'un métal normal est linéaire en température :

$$C_{en} = \gamma T \quad (1.29)$$

avec  $\gamma$ , le coefficient de Sommerfeld :

$$\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 N(\epsilon_F) k_B^2 \quad (1.30)$$

À  $T = T_c$ , à un champ magnétique nul la chaleur spécifique électronique montre un saut associé à une transition de phase du second ordre [6].

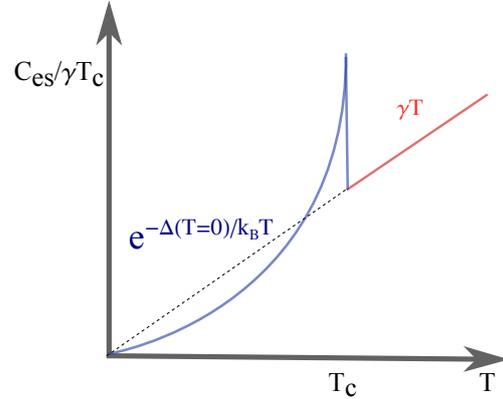


FIGURE 1.10 – L'évolution de la chaleur spécifique électronique en fonction de la température.

$$\frac{C_{es} - C_{en}}{C_{en}} \Big|_{T_c} = 1.52 \quad (1.31)$$

À basses températures, la chaleur spécifique  $C_{es}$  est exponentielle en température ( $T$ ), pour  $T/T_c \ll 1$  [6] :

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c} = \alpha e^{-\Delta(T=0)/k_B T} \quad (1.32)$$

### 1.1.4 L'évolution de la synthèse des matériaux supraconducteurs

Au cours des années, les efforts se sont accrus pour élaborer des supraconducteurs avec des températures critiques de plus en plus élevées. Dans les années 50, *Bernard Matthias* a concentré ses efforts pour trouver des nouveaux supraconducteurs, en 1952 il a découvert les supraconducteurs  $CoSi_2$  qui est un alliage d'éléments ferromagnétiques et semi-conducteurs de  $T_c = 1.33$  K [7]. À la même époque *J.Hulm* et *G.Hardy* ont découvert les composés A15 qui ont la structure  $A_3B$ , où A est un métal de transition et B un élément quelconque. Parmi ces composés, le composé  $V_3Si$  qui a une  $T_c = 17$  K [8]. En 1961, *J.K.Hulm* and *R.D.Blaugher* ont élaboré le composé supraconducteur Nb :Ti, qui est très malléable et robuste avec une  $T_c = 9.5$  K [9]. D'ailleurs c'est le supraconducteur le plus utilisé pour les applications, il constitue les aimants du LHC, du projet ITER en France et les machines IRM dans les hôpitaux. En 1979, *F.Steglich et al.* [10] ont découvert une nouvelle famille de supraconducteurs exotiques appelés les fermions lourds<sup>5</sup>

5. Les fermions lourds sont les premiers supraconducteurs non conventionnels dont le mécanisme ne s'explique pas par la théorie BCS. Ce sont des systèmes à très fortes corrélations électroniques due

$CeCu_2Si_2$ ,  $UPt_3$ ,  $CeCu_6$ ,  $CeAl_3$  et  $YbAl_3$ . Leurs températures critiques sont très faibles par exemple le composé  $CeCu_2Si_2$  a une  $T_c = 0.5$  K. À la même période d'autres types de supraconducteurs exotiques ont été découverts, ce sont les supraconducteurs organiques citons les sels de Bechgaard  $(TMTSF)_2X$  dont TMTSF est une molécule organique et X est un composé inorganique comme  $PF_6$  ou  $ClO_4$  [11]. D'autres supraconducteurs ont été prédits théoriquement comme  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  par Mattheiss *et al.* [12] et en 1988 il a réussi à élaborer  $BaK_{1-x}Bi_xO_3$  avec une  $T_c = 20$  K [13]. Tous ces efforts ont permis d'élaborer des matériaux avec des températures critiques élevées en suivant les règles basées sur la théorie BCS, comme les règles de *B. Matthias* :

- La symétrie cristallographique élevée est la meilleure.
- Des pics de la densité d'état augmentent la température critique
- S'éloigner des oxygènes.
- S'éloigner du magnétisme.
- S'éloigner des isolants.

Les supraconducteurs BCS			
Composé	$T_c$ (K)	Composé	$T_c$ (K)
Ba	5	V	5.4
P	5.8	Bi	6.1
Pb	7.20	Be	8.6
Nb	9.25	$Mn_3Si$	12.5
$LiTi_2O_4$	13.7	$V_3In$	13.9
$Tc_3Mo$	15.8	$Ta_3Pb$	17
$V_3Si$	17.2	$NbN$	17.3
$Nb_3Sn$	18	$Nb_3Al$	19
$Nb_3Si$	19	$Nb_3Ga$	21
$Nb_3Ge$	23.2	$C_{60}Rb_2K$	24
$C_{60}Rb_2Cs$	32	$MgB_2$	39
$H_2S$	190	$H_3S$	203

Tableau 1.1 – Quelques composés supraconducteurs conventionnels avec leur  $T_c$  [14].

aux deux phénomènes : premièrement l'effet Kondo qui consiste à une hybridation des électrons  $f$  avec les électrons de conduction et qui conduit à une délocalisation des électrons  $f$  et l'établissement d'un liquide de Fermi fortement renormalisé qui correspond à la renormalisation de la masse effective des électrons qui devient 1000 fois plus grande que la masse d'un électron libre ; deuxièmement, l'interaction d'échange entre les électrons  $f$  via les électrons de conduction, qui tend vers un état localisé ordonné magnétiquement.

En 1986, deux chercheurs du laboratoire de IBM à Zürich Rüschlikon, en suisse, *J.G. Bednorz* et *K.A. Müller* ont découvert une nouvelle famille de supraconducteurs Ba-La-Cu-O qui ne vérifie pas les règles de *B.Mathias*. Ce sont des céramiques à bases de plans Cu-O avec une  $T_c = 30$  K [15]. Cette nouvelle famille est appelée les cuprates. Un an plus tard, suite à une collaboration entre deux équipes de l'université d'Alabama et l'université de Houston un nouveau composé Y-Ba-Cu-O avec une  $T_c = 93$  K [16] a été synthétisé. Cette découverte a été une révolution technologique dans le sens où ce supraconducteur peut être refroidi avec de l'azote liquide à 77 K .

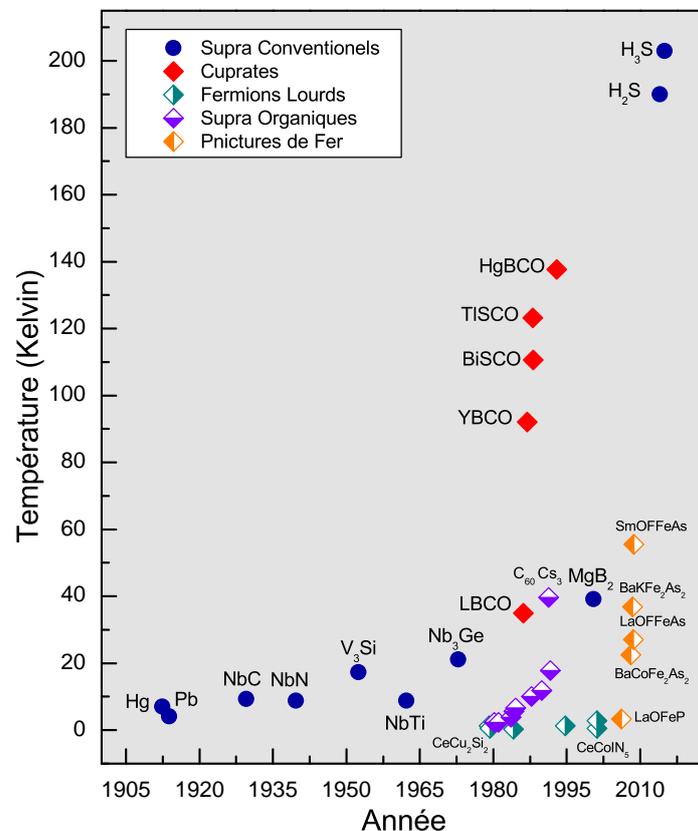


FIGURE 1.11 – Graphe température -année de découverte résume l'évolution de la supraconductivité.

Au début de 1988, *Maeda et al.* ont synthétisé le premier cuprate qui ne contient pas un élément de terre rare dans le système le Bi-Sr-Ca-Cu-O avec une  $T_c = 105$  K [17]. Dans la même année un autre cuprate est synthétisé le Tl-Ba-Ca-Cu-O avec une  $T_c = 120$  K [18, 19]. Puis en 1993, les cuprates à base de mercure ont été découverts avec une  $T_c = 94$  K pour le composé  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$  à un seul plan Cu-O [20] puis le composé à deux plans  $CuO_2$   $HgBa_2Ca_2Cu_2O_{6+\delta}$  avec une  $T_c = 122$  K [21]. Le record de température critique

dans les cuprates a été obtenu avec le composé à trois plans  $CuO_2$ ,  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  avec une  $T_c = 135$  K et de  $T_c = 165$  K sous pression de 30 GPa [22].

Un autre matériau a marqué l'histoire de la supraconductivité, c'est le composé  $MgB_2$ . C'est un matériau connu depuis les années 50 pour ses propriétés magnétiques, mais personne n'avait eu l'idée de le mesurer à basse température avant les années 2000. En 2001, *Nagamatsu et al.*, ont mesuré le  $MgB_2$  à basse température et ont découvert une  $T_c = 39$  K [23]. En 2008, une nouvelle famille de supraconducteurs à haute température critiques est apparue, connue sous le nom de supraconducteurs à basse de Fer ou pnictures de Fer [24]. La température critique maximale de ces matériaux revient au composé  $SmO_{1-x}F_xFeAs$  avec une  $T_c = 55$  K [25].

Récemment en 2014, un supraconducteur a battu le record des plus hautes températures critiques, c'est le sulfure d'hydrogène  $H_2S$  avec une  $T_c = 190$  K sous pression de  $P = 150$  GPa [26]. En 2015, c'est son dérivé qui tient le record de haute  $T_c$ ,  $H_3S$  avec une  $T_c = 203$  K sous pression de  $P = 200$  GPa [27]. Le groupe de recherche de *Eremets* prétend que ce supraconducteur est un supraconducteur conventionnel car ils observent un fort effet isotopique. Ils observent la variation de la température critique avec le changement d'isotope. Les mesures de résistivité sur le sulfure d'hydrogène  $H_2S$  montre une chute à  $T_c = 195$  K pour une pression de 141 GPa, tandis que la résistivité de  $D_2S$  chute à  $T_c = 150$  K pour une pression de 155 GPa.

## 1.2 Les Cuprates

Dans mon travail de recherche nous nous intéresserons aux supraconducteurs à hautes températures critiques. Les cuprates est le nom commun des matériaux qui contiennent un empilement d'une ou plusieurs couches de  $CuO_2$ . Toutes les propriétés fascinantes de ces matériaux sont principalement gouvernées par la physique des plans  $CuO_2$  qui sont des plans de conduction.

Les autres plans contrôlent le taux de porteurs de charges (électrons/trous) dans les plans de conduction. La variation du taux des porteurs de charge dans les plans  $CuO_2$  est la cause des changements des propriétés physiques de ces matériaux d'où la naissance d'un diagramme de phase (température-dopage)(Figure 1.12). Ce diagramme de phase est extrêmement complexe, il est le centre d'intérêt des chercheurs et le sujet majeur des grands débats scientifiques de la communauté des systèmes fortement corrélés depuis 30 ans.

Les cuprates sont scindés en deux catégories, les premiers sont dopés en trous, ils sont

Les Cuprates dopé en trous			
Famille	Stœchiométrie	Nombres de plans $CuO_2$ n	$T_c^{Max}$ (K)
à base de La	$La_{2-x}Ba_xCuO_4$	$n = 1$	40
	$La_{2-x-y}(Nd, Eu)_ySr_xCuO_4$	$n = 1$	40
à base de Y	$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$	$n = 2+$ une chaine de Cu-O	92
	$Y_{1-x}Ca_xBr_2Cu_3O_{6+\delta}$	$n = 2+$ une chaine de Cu-O	85
à base de Bi	$Bi_2Sr_{1+x}La_{1-x}CuO_{6+\delta}$	$n = 1$	25
	$Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$	$n = 2$	92
	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	$n = 3$	110
à base de Tl	$Tl_2Ba_2CuO_{4+\delta}$	$n = 1$	95
	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_{6+\delta}$	$n = 2$	110
	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	$n = 3$	130
à base de Hg	$HgBa_2CuO_{4+\delta}$	$n = 1$	95
	$HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$	$n = 2$	125
	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	$n = 3$	135

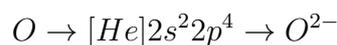
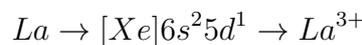
Tableau 1.2 – Les familles des cuprates dopées en trous [30].

répertoriés en cinq familles, chaque famille est représentée par un élément de base :  $La, Y, Bi, Tl$  et  $Hg$ . La différence entre les composés de la même famille est le nombre des plans de conduction  $CuO_2$  qui varie de  $n = 1, 2, 3, 4, \dots, 7$  selon les cas. Ceci a une influence majeure sur la température critique  $T_c$  du composé. Cette dernière augmente avec le nombre de plans de conduction  $CuO_2$  jusqu'à trois plans et en suite elle semble diminuée. [28, 29] (Tableau 1.2). La deuxième catégorie des cuprates sont les dopés en électrons. Leur structure est  $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  où  $Ln$  sont les lanthanides :  $Nd, Pr, Sm$  et  $Eu$  [31].

La différence de type de porteurs de charges engendre deux diagrammes de phases distincts avec une physique différente (Figure 1.12). Le diagramme de phases des cuprates dopés en trous est le plus étudié puisqu'il contient les plus hautes températures critiques.

### 1.2.1 Le Dopage

Pour contrôler le taux des porteurs de charges dans les plans de conduction  $CuO_2$ , il faut substituer soit des cations ou des oxygènes dans la structure. Grâce à la neutralité des charges, cette substitution engendre l'ajout (dopage en électrons) ou le retrait d'un électron (dopage en trous) de l'atome de cuivre. On prend par exemple le composé  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . Pour un dopage nul  $x = 0$ , le composé parent est  $La_2CuO_4$ , la configuration électronique et le degré d'oxydation de  $La$  et  $O$  respectivement sont :



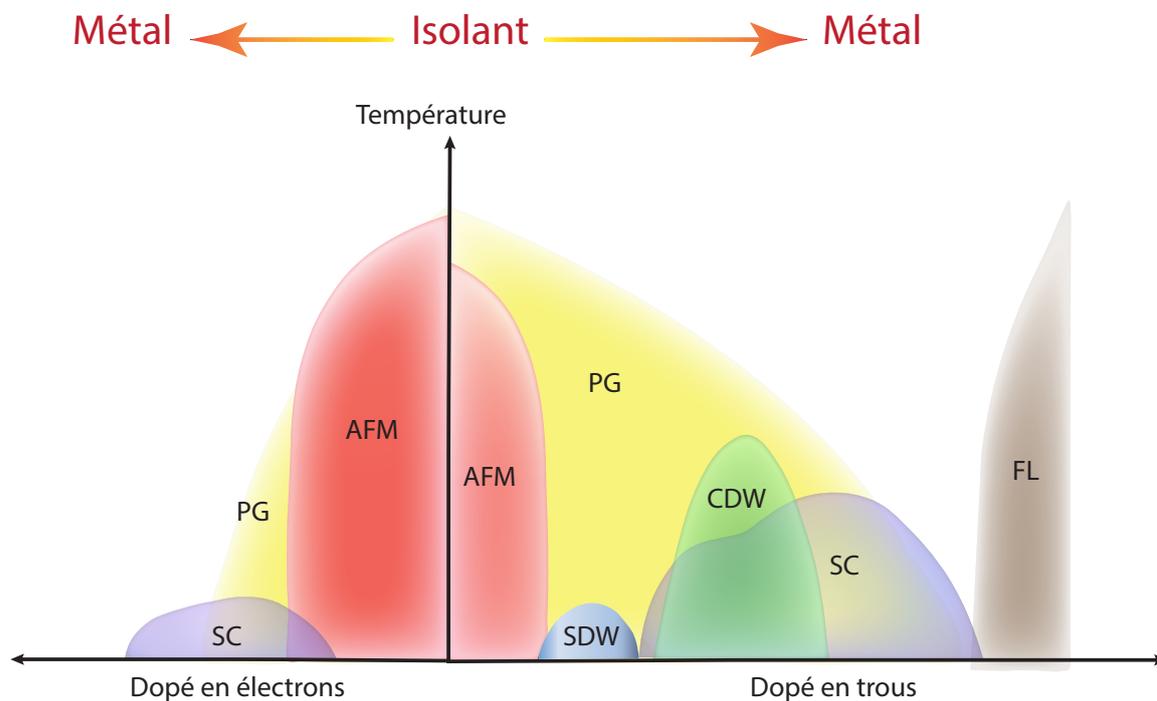
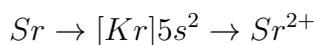
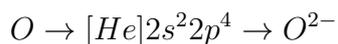
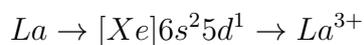


FIGURE 1.12 – Un diagramme de phase générique des cuprates 2D (Température-Dopage), à droite le diagramme de phase des cuprates dopés en trous. À gauche celui dopés en électrons.

Par neutralité de charge  $4(-2) + 2(+3) + 1(+2) = 0$ , le degré d'oxydation de cuivre est  $Cu^{2+} \rightarrow [Ar]3d^9$ .

Le composé  $La_2SrCuO_4$  correspond à une substitution de  $Sr$ , avec  $x = 1$ . La configuration électronique et le degrés d'oxydation de chaque élément sont :



La neutralité de charge  $4(-2) + 1(+3) + 1(+2) + 1(+3) = 0$  impose la soustraction d'un électron de l'atome de cuivre  $Cu^{3+} \rightarrow [Ar]3d^8$ .

## 1.3 Le diagramme de phase des cuprates

### 1.3.1 Isolant de Mott à transfert de charge et phase anti-ferromagnétique

#### Isolant de Mott

À dopage nul, les calculs théoriques de *Mattheiss et al.* [32] de la structure électronique du composé parent  $La_2CuO_4$  par LDA (*Local Density Approximation*) prédisent un comportement métallique avec une bande anti-liante (A) demi-remplie active au niveau de Fermi (Figure?? (a))<sup>6</sup>.

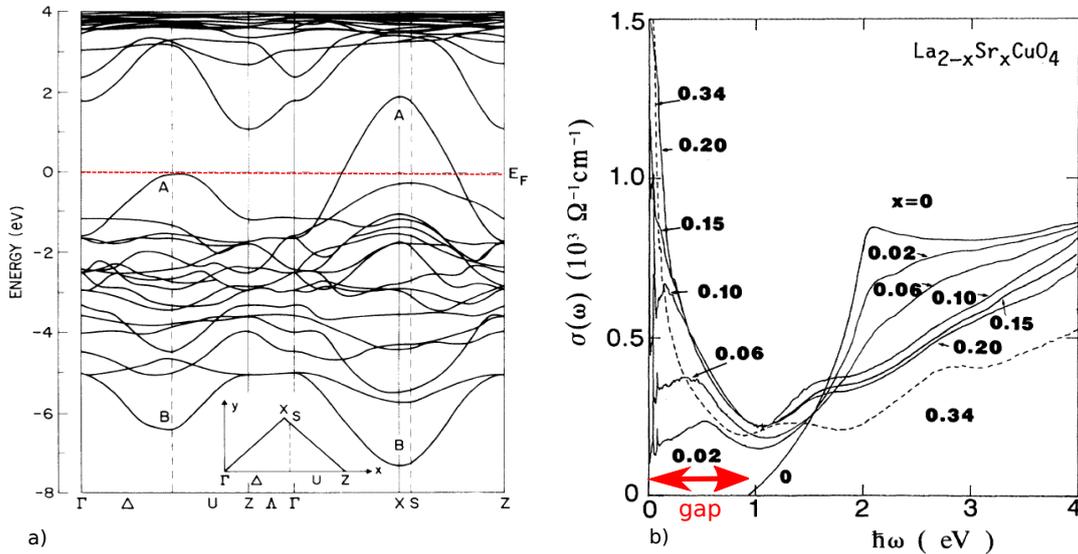


FIGURE 1.13 – (a) : La structure de bandes de  $La_2CuO_4$  calculée par la méthode LDA [32]. Les 17 bandes électroniques de  $Cu-O$  sont les plus basses en énergies, elles sont comprises entre le niveau de Fermi et  $\sim -7eV$ . La bande anti-liante est notée par la lettre A et celle de la bande liante est noté par la lettre B. (b) : Les mesures de la conductivité optique  $\sigma(\omega)$  obtenues à partir de la transformation de *Kramers-Kronig* de la réflectivité pour des différents teneurs cationiques  $x$  de  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . Pour  $x = 0$  on observe l'ouverture d'un gap de l'ordre de  $1 eV$  [35].

Cependant les expériences comme la conductivité optique sur le composé parent  $La_2CuO_4$  montrent la présence d'un gap de l'ordre de  $1-2 eV$  [35]. Ceci indique que le composé parent  $La_2CuO_4$  est un isolant (Figure ?? (b)).

La contradiction entre les calculs théoriques et les expériences suggère l'appartenance des cuprates à la classe des isolants de *Mott-Hubbard*. Ce sont des systèmes dans lesquels la

6. Les calculs de la structure de bandes de  $Cu-O$  dans le cadre de la théorie des liaisons fortes sont détaillés dans références [33, 34].

répulsion coulombienne  $U$  des électrons dans la même orbitale sur le même site est plus grande ou comparable à la largeur de la bande électronique  $W$ . Cette dernière qui est proportionnelle à l'énergie cinétique  $t^7$  tel que  $W = 8t$  dans le cas des cuprates.

La répulsion coulombienne  $U$  favorise la localisation des électrons dans leur site, qui engendre une ouverture d'un gap de l'ordre de  $U$  dans la bande de conduction. En conséquence cette bande de conduction se divise en deux bandes : une bande de *Hubbard* supérieure (UHB) et une bande de *Hubbard* inférieure (LHB) en ouvrant entre les deux bandes un gap de l'ordre de  $U$ . Pour les cuprates on trouve la même situation, la répulsion coulombienne des électrons  $3d$  de  $Cu$   $U \approx 8 eV$  est plus grande que la largeur de la bande  $W \approx 3 eV$  [36]. En conséquence la bande anti-liante (A) se divise en deux bandes d'*Hubbard* UHB et LHB (Figure 1.15 (b)).

1.15)

### Isolant de Mott à transfert de charges

D'autre part, le transfert de charge  $\Delta = \epsilon_d - \epsilon_p$ , dans les cuprates est de l'ordre  $\Delta \sim 3 eV$ . Il est plus petit que la répulsion coulombienne  $U$ , en conséquence le système favorise le transfert de charge entre les bandes  $d$  de  $Cu$  et les bandes  $p$  d'oxygène avec la création de trous dans les bandes  $p$  d'oxygène. Grâce à ceci les cuprates sont classés comme des isolants de Mott à transfert de charges (Figure 1.15 (c)).

### Modèle d'*Hubbard* à trois bandes

À dopage nul, chaque plaquette  $CuO_2$ <sup>8</sup> contient un électron de spin  $S = 1/2$  localisé dans la bande  $d$  de  $Cu$ , entouré par quatre oxygènes. Dans ce cas le plus convenable pour décrire la physique des cuprates, c'est de prendre en compte trois bandes rentrant en jeu dans une plaquette  $CuO_2$  qui sont : la bande  $d_{x^2-y^2}$  de  $Cu$  et les deux bandes  $p_x, p_y$  d'oxygènes. Ce modèle est le modèle d'*Hubbard* à trois bandes [37, 38] son Hamiltonien est [39] :

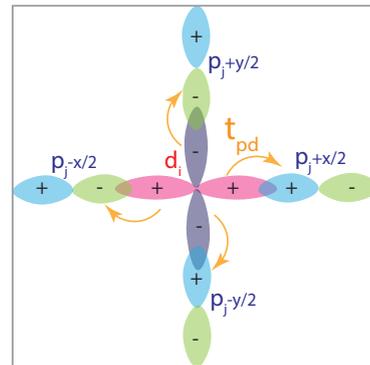


FIGURE 1.14 – Représentation des orbitales atomiques d'une plaquette  $CuO_2$ . Une orbitale  $d_{x^2-y^2}$  de  $Cu$  et les deux orbitales  $p_x, p_y$  d'oxygènes.  $t_{pd}$  présente l'intégrale de saut entre l'orbitale de  $Cu$  et l'orbitale de  $O$ .

7. Appelée aussi l'intégral de saut entre les orbitales

8. Une plaquette  $CuO_2$  est la structure réduite à 2D qui contient un  $Cu$  entouré par quatre oxygènes présentés dans la figure 1.14.

$$\begin{aligned}
 H = & \epsilon_d \sum_i n_i^d + \epsilon_p \sum_j n_j^p \\
 & - t_{pd} \sum_{\langle ij \rangle} p_j^+ (d_i + h.c.) - t_{pp} \sum_{\langle jj' \rangle} p_j^+ (p_{j'} + h.c.) \\
 & + U_d \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + U_p \sum_j n_{j\uparrow}^p n_{j\downarrow}^p + U_{dp} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^d n_j^p
 \end{aligned} \tag{1.33}$$

où  $d_i$  et  $p_j$  sont les opérateurs fermioniques qui détruisent un trou sur l'orbital  $d$  de  $i^{\text{ème}}$   $Cu$  et sur l'orbital  $p$  de  $j^{\text{ème}}$   $O$  respectivement. Les sommations  $\langle \rangle$  sont restreintes aux premiers voisins. Les  $U_{d,p,dp}$  sont les répulsions coulombiennes intra-inter orbitales et  $t_{dp,pp}$  sont les intégrales de saut entre cuivre et oxygène et entre oxygènes respectivement. La difficulté majeure de ce modèle c'est qu'il faut prendre en compte un grand nombre de sites dans les calculs numériques, ce qui est extrêmement lourd à traiter.

### Singulet de *Zhang-Rice* et le modèle d'*Hubbard* effectif à une bande

Grâce à la forte hybridation entre les orbitales  $p$  des oxygènes et l'orbitale  $d$  du cuivre, le trou sur le site  $Cu$  se couple avec le trou créé par dopage sur l'orbitale  $p$  de l'oxygène<sup>9</sup>. Ceci engendre la formation de deux états de spin : un singulet de spin  $S = 0$  et un triplet de spin  $S = 1$ . Le singulet de spin  $S = 0$  est plus favorable énergétiquement. Ce singulet est introduit par *Zhang-Rice* [40] et il a été détecté par photo-émission résolue en spin [41]. Ceci permet de simplifier l'hamiltonien à trois bandes en un hamiltonien d'*Hubbard* effectif à une bande [40, 42]. Seule la bande de cuivre est considérée, et la bande associée au singulet de *Zhang-Rice* est considérée aussi comme une bande de cuivre. Dans le modèle d'*Hubbard* effectif à une bande, l'interaction coulombienne effective  $U_{eff}$  est de l'ordre du transfert de charge  $\Delta$  et la bande associée au singulet de *Zhang-Rice* joue le rôle de la bande d'*Hubbard* inférieure LHB (Figure 1.15 (d)).

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{i,j} (c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + h.c.) + U_{eff} \sum_i n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} \tag{1.34}$$

9. Dans le cas du dopage en électrons, l'électron est créé sur l'orbitale  $d$  de  $Cu$ .

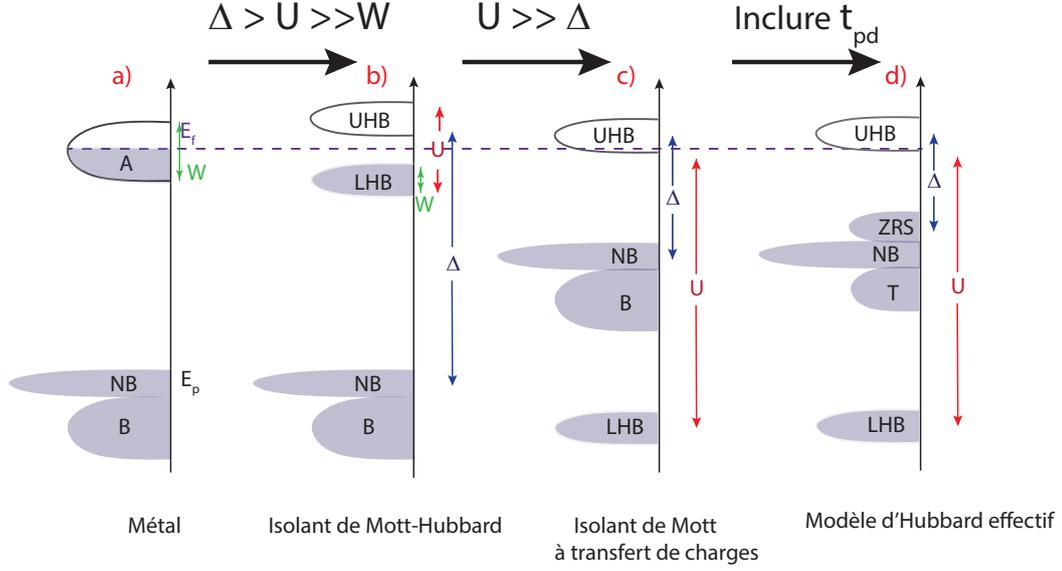


FIGURE 1.15 – Les schémas des structures des bandes pour chaque modèle.

### L'ordre antiferromagnétique et le modèle $t - J$

À un dopage nul, le système se retrouve dans la limite couplage fort où  $U \gg t$ . L'interaction dominante est la répulsion coulombienne qui favorise la localisation des électrons sur les sites de  $Cu$ . Dans ce cas les électrons se couplent via le mécanisme de super-échange introduit par *Anderson* [43]. Ce mécanisme impose un ordre antiferromagnétique à longue portée sur les sites de  $Cu$ , et les électrons gagnent de l'énergie cinétique en effectuant des sauts virtuels entre les sites des proches voisins<sup>10</sup>. L'hamiltonien /de *Hubbard* est simplifié en modèle

$t - J$  qui est le modèle le plus utilisé pour étudier les excitations à basse énergie d'un isolant antiferromagnétique [33].

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (\tilde{c}_{i\sigma}^+ \tilde{c}_{j\sigma} + h.c.) + J \sum_{\langle i,j \rangle} \left( S_i S_j - \frac{n_i n_j}{4} \right) \quad (1.35)$$

L'opérateur  $\tilde{c}_{i\sigma} = c_{i\sigma}(1 - n_{i-\sigma})$  exclut la double occupation. La constante de couplage d'échange antiferromagnétique  $J = 4t^2/U$ .

Dans les cuprates, les excitations de charge à basse énergie sont absentes à cause de la présence d'un gap, en revanche les excitations de spin sont autorisées. Ces excitations de spin sont gouvernées par l'antiferromagnétisme décrit par l'hamiltonien d'*Heisenberg* à 2D :

$$H = J \sum_{ij} S_i S_j \quad (1.36)$$

10. Le principe de Pauli interdit le saut pour les spins parallèles

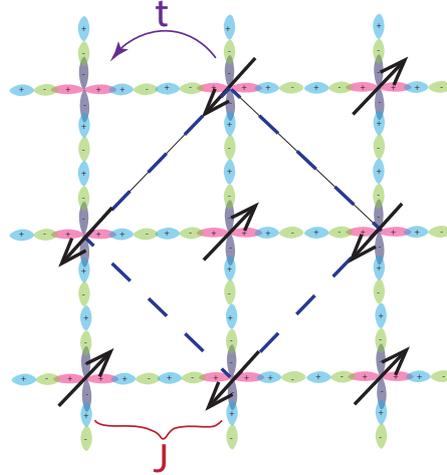


FIGURE 1.16 – Le plan  $Cu-O$  dans le cadre du modèle  $t - J$ , l'ordre antiferromagnétique imposé sur les sites de  $Cu$ , la cellule antiferromagnétique est représentée par le carré en pointillé, elle fait deux fois la taille de la maille élémentaire.  $J$  et  $t$  sont les constantes du couplage entre les spins et l'intégral de saut virtuel entre les sites de cuivre respectivement.

Quelques temps après la découverte des cuprates, les excitations de spin ont été détectées expérimentalement par différentes mesures : la susceptibilité magnétique [44], rotation des spins des muons [45] et diffusion des neutrons [46] avec une température de Néel de l'ordre de quelques centaines de Kelvin. La constante de couplage  $J$  entre les spins a été estimée par les mesures de la diffusion Raman électronique menées par *Sugai et al.* [47], puis confirmées par les mesures de neutrons [48, 49].

Le tableau 1.3 présente quelques valeurs de la température de Néel ( $T_N$ ), le moment magnétique par atome de Cu ( $m_{Cu}$ ) et la constante de couplage (l'énergie de super-échange)  $J$  [50].

Composé	$T_N$ (K)	$m_{Cu}(\mu_B)$	$J$ (meV)
$La_2CuO_4$	325	0.60	146
$YBa_2Cu_3O_{6.1}$	410	0.55	106
$Nd_2CuO_4$	276	0.46	155
$Pr_2CuO_4$	284	0.40	130

Tableau 1.3 – Quelques valeurs de la constante de couplage des spins  $J$ , température de transition antiferromagnétique de Néel ( $T_N$ ) et le moment magnétique de quelques cuprates [50].

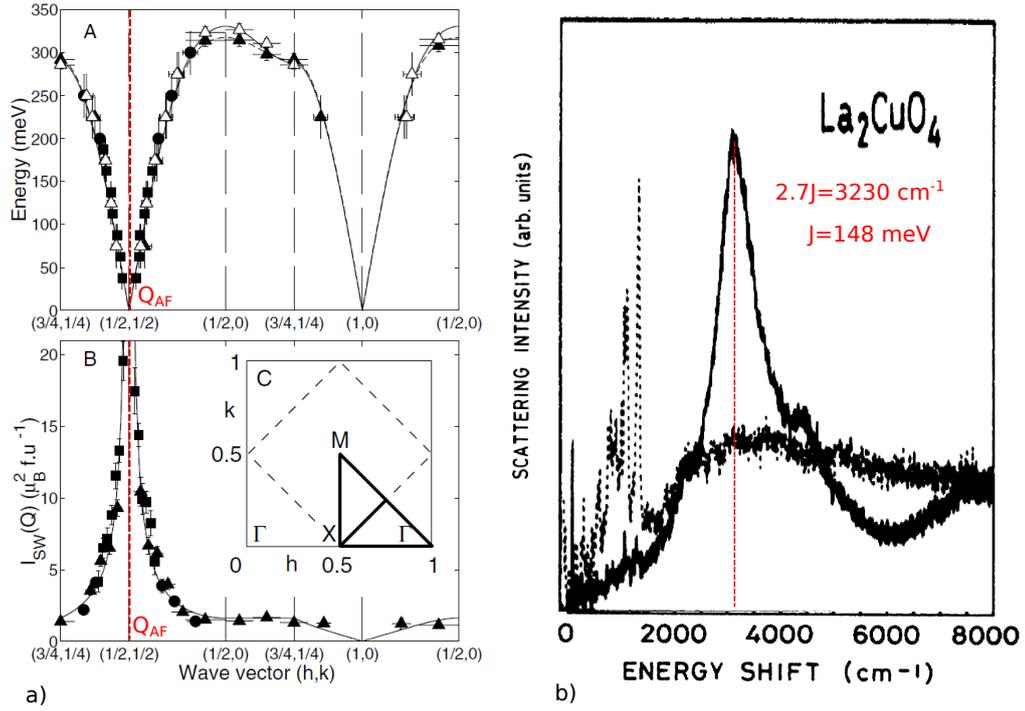


FIGURE 1.17 – (a) : Les mesures de diffusion de neutrons. Schéma A : La relation de dispersion d'onde de spin (les symboles représentent les mesures de la diffusion inélastique de neutrons et la courbe solide présente les calculs théoriques dans le cadre du modèle  $t - J$  en tenant compte de thèmes d'échanges cycliques). Schéma B : Onde de spin détectée par mesures de neutrons inélastiques à un vecteur d'onde  $Q_{AF} = (1/2, 1/2)$  qui correspond au vecteur d'onde de la zone de Brillouin antiferromagnétique représenté par un carré pontillé dans le Schéma C [49]. (b) : Les spectres Raman dans la symétrie  $B_{1g}$ , le pic à  $3230 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'excitation des spin (doubles magnons), la constante de couplage  $J$  est estimée  $J \sim 148 \text{ meV}$  pour  $La_2CuO_4$  [47].

## La destruction de l'ordre antiferromagnétique par le dopage en trous

L'ajout de trous dans les plans  $CuO_2$  réduit le nombre des spins de cuivre qui détruit rapidement l'ordre antiferromagnétique (AF) à longue portée et entraîne la chute rapide de la température de Néel. Les mesures de rotation des spin des muons ( $\mu SR$ ) ont montré que l'ordre antiferromagnétique (AF) à longue portée disparaît totalement à 2% de dopage en trous dans le cas du composé  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  et 3.5% pour le composé  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$  [51, 52]. Cependant, dans les cuprates dopés en électrons comme  $Pr_2CuO_4$  la substitution de Pr par de Ce réduit graduellement la température de Néel et l'ordre antiferromagnétique (AF) à longue portée survie pour un intervalle plus vaste que celui du côté dopé en trous. Les mêmes résultats sont observés dans le cas de la dilution magnétique par substitution de  $(Zn, Mg)$  à la place de  $Cu$  dans le composé  $La_2SrCu_{1-y}(Zn, Mg)_yO_4$  [53]<sup>11</sup>.

11. Keimer *et al.* ont montré que le dopage en Zn du composé  $La_2CuO_4$  réduit  $T_N$  d'un taux équivalent au dopage par Ce dans  $Pr_2CuO_4$ . Puisque le Zn a un électron de plus que le Cu, sa substitution à la

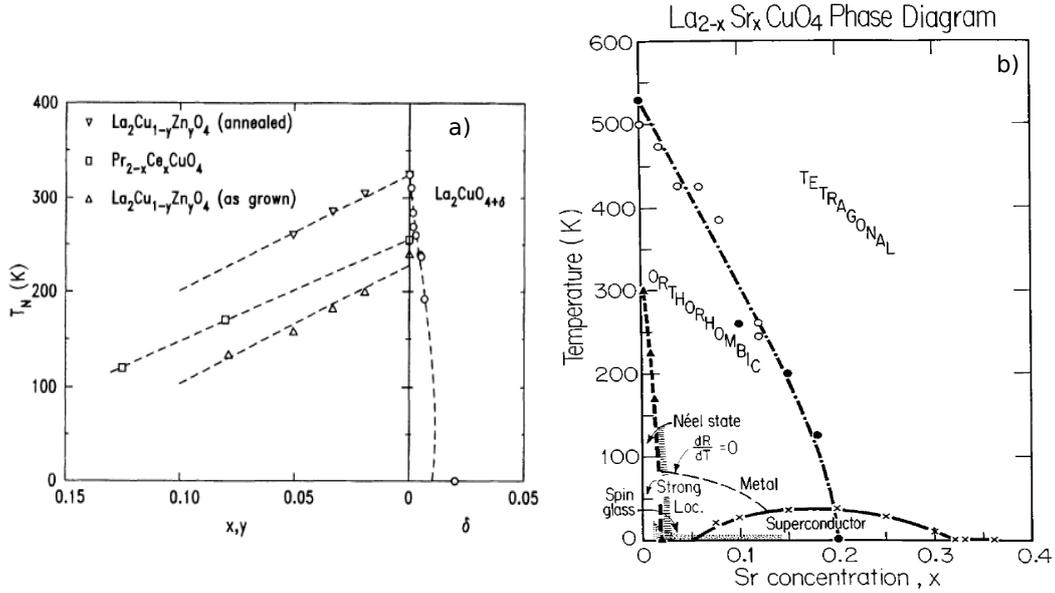


FIGURE 1.18 – (a) : Température de Néel  $T_N$  en fonction de la substitution cationique  $x, y$  ou d'oxygène  $\delta$  [53]. (b) : Un diagramme de phase qui résume les propriétés structurales, magnétiques et de transport de  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  et montre la destruction de l'ordre AF à 2% [51].

### 1.3.2 Verre de Spin

Juste après la destruction totale de l'ordre antiferromagnétique à longue portée à un dopage  $p \approx 0.02$ , les mesures de  $\mu SR$  [52] et de diffusion inélastique des neutrons [54, 55] ont montré la présence d'une phase d'onde de spin non commensurable qui apparaît entre les dopages  $0.02 < p < 0.05$  à basses températures. Cet ordre corrélé antiferromagnétique à courte portée correspond à un état de verre de spin pour lequel les spins sont gelés et distribués d'une façon aléatoire. Les spins sont soumis à des influences contradictoires ferromagnétiques ou antiferromagnétiques de leur voisins, qu'ils ne peuvent pas satisfaire simultanément et ils se trouvent alors dans un état dit frustré.

### 1.3.3 Le dôme supraconducteur

À partir des dopages  $p > 0.05$ , la phase supraconductrice apparaît [56, 54] dans les cuprates. Elle s'étale sur un intervalle compris entre  $0.05 < p < 0.27$ , l'évolution de la température critique  $T_c$  en fonction du dopage a la forme d'un dôme avec un maximum correspondant à la température critique maximale  $T_c^{Max}$  appelée aussi température optimale.

---

place de  $Cu$  va introduire un électron de plus, donc la substitution de  $Zn$  augmente le nombre des électrons dans la plaquette  $CuO_2$  [53].

Cette température  $T_c^{Max}$  correspond à un dopage appelé le dopage optimal qui est égale à  $p \approx 0.16$ . Le dopage optimal divise le dôme supraconducteur en deux régions : une région dont la  $T_c$  croît avec le dopage  $p$ , cette région est appelée sous-dopée notée "UD"<sup>12</sup> et une région pour laquelle la  $T_c$  décroît avec le dopage  $p$  qui est appelée sur-dopée et notée "OD".

La relation entre  $T_c$  et le dopage  $p$  est déterminée par la formule semi-empirique de "Presland et Tallon" [57]. Elle est valable pour les cuprates à base de Lanthane, à base de Bismuth et les cuprates à base de Tallium :

$$\frac{T_c}{T_c^{Max}} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \quad (1.37)$$

Cependant, dans le cas des cuprates à base d'yttrium, la formule de "Presland et Tallon" n'est pas applicable dans l'intervalle  $0.09 < p < 0.15$  à cause de la présence d'un creux<sup>13</sup> sur le dôme supraconducteur qui possède un minimum situé au dopage  $p = 1/8 = 0.125$  [58].

## L'appariement

Dès le début de la découverte des cuprates, plusieurs questions se sont posées immédiatement, plus spécifiquement concernant le mécanisme d'appariement dans ces systèmes qui conduisent à des températures critiques assez élevées. Les mesures de SQUID sur  $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_4$  mené par *Gough et al.* ont montré la quantification du flux magnétique  $\phi = (0.97 \pm 0.04)h/2e$ . Ceci a mis en évidence l'appariement des électrons dans les cuprates tout comme le cas des supraconducteurs conventionnels décrits par la théorie BCS [59]. La même confirmation a été obtenue par les mesures de *Estève et al.* sur le composé  $La_2CuO_4$  dopé en *Sr* et le composé  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  avec une observation des marches de *Shapiro* dans les caractéristiques  $I - V$  de jonctions Josephson [60]. Certains ont proposé que l'appariement dans les cuprates brisait la symétrie de renversement du temps mais ceci a été rapidement écarté par les mesures d'effet *Faraday* [61]. Au même moment, les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont confirmé l'appariement des électrons avec un état singulet de spin  $S = 0$  [62]. Ceci impose pour la partie orbitale de la fonction d'onde d'une paire d'être de symétrie paire  $L = 0, 2, \dots$

## La symétrie du gap supraconducteur dans les cuprates

Parmi les grandes questions qui ont fait débat dans le domaine des cuprates, la symétrie du paramètre d'ordre a une place de choix. Entre "*s-wave*" supporté par un mécanisme

12. UD et OD acronymes de mots under doped et over doped en anglais

13. Le creux sur le dôme supraconducteur est lié à la présence d'un ordre de charge qui est en compétition avec la supraconductivité.

d'appariement phononique ou "*d-wave*" par un mécanisme d'appariement électronique ou même un mixte des deux "*s+id-wave*" [63], la question a été débattue pendant plusieurs années de recherches intensives avant d'être en partie résolue.

L'anisotropie de l'amplitude du gap supraconducteur dans les cuprates a été détectée par les mesures de la spectroscopie photoémission résolue en angle (ARPES : *Angle-resolved photoemission spectroscopy*) [64, 65], avec une amplitude maximale de l'ordre de quelques dizaines de  $meV$  dans les directions  $(0, \pm\pi)$  de la première zone de Brillouin et une amplitude nulle dans les directions  $(\pm\pi, \mp\pi)$ . Ceci suggère la formule suivante pour la modulation de l'amplitude de gap supraconducteur dans les cuprates :

$$\Delta(k_x, k_y) = \Delta_0(\cos(k_x a) - \cos(k_y a)) \quad (1.38)$$

Cette anisotropie du gap supraconducteur est observée aussi par diffusion Raman électronique. En effet, les spectres  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  mesurent l'amplitude du gap supraconducteur dans les directions  $(0, \mp\pi)$  et  $(\pm\pi, \mp\pi)$  respectivement. Les spectres Raman dans la symétrie  $B_{1g}$  montrent l'absence des excitations électroniques à basse énergie en  $(0, \mp\pi)$  due à l'ouverture du gap supraconducteur. Le spectre Raman dans la symétrie  $B_{2g}$  montre la présence des excitations électroniques à basse énergie en  $(\pm\pi, \mp\pi)$  [66].

Les mesures de la longueur de pénétration de *London* en fonction de la température  $\lambda(T)$  sur le composé  $YBa_2Cu_3O_{6.95}$  montre un comportement linéaire en  $T$  à basse température entre 1.3 K et 25 K (Figure 1.20) [67]. C'est un comportement différent de celui attendu pour un gap de symétrie "*s*" dans le cadre de la théorie BCS qui a une dépendance exponentielle  $\lambda(T) \propto \exp(1.76T_c/T)$ . Le comportement linéaire de la dépendance en température de la longueur de pénétration de *London* à basse température est la preuve de la présence de nœuds dans le gap, ce qui écarte la possibilité d'une symétrie "*s-wave*" isotrope. Les résultats d'autres techniques confirment aussi un appariement type "*d-wave*" comme l'universalité de la conductivité thermique  $\kappa_{0/T} = 0.19 \text{ mWK}^{-2}$  observée sur  $YBa_2Cu_3O_{6.95}$  [68]. Ainsi, la dépendance quadratique en température  $T^2$  de la chaleur spécifique électronique en champ magnétique nul et une dépendance linéaire en  $T$  en champ magnétique non nul [69]. Le comportement cubique en température  $T^3$  du taux de relaxation nucléaire  $T^{-1}$  [70], et la forme V des spectres de conductance  $dI/dV$  [71].

Cependant, l'ambiguïté sur la phase du paramètre d'ordre dans les cuprates a été levée par des mesures sensibles à la phase du paramètre d'ordre. *Wollman et al.* sont les premiers à avoir effectué ces mesures pour déterminer la symétrie du paramètre d'ordre dans les cuprates. Ils ont détecté une anisotropie spatiale de la phase du paramètre d'ordre à partir des modulations du flux magnétique de  $YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$  - *Pb* dc SQUIDS [72].

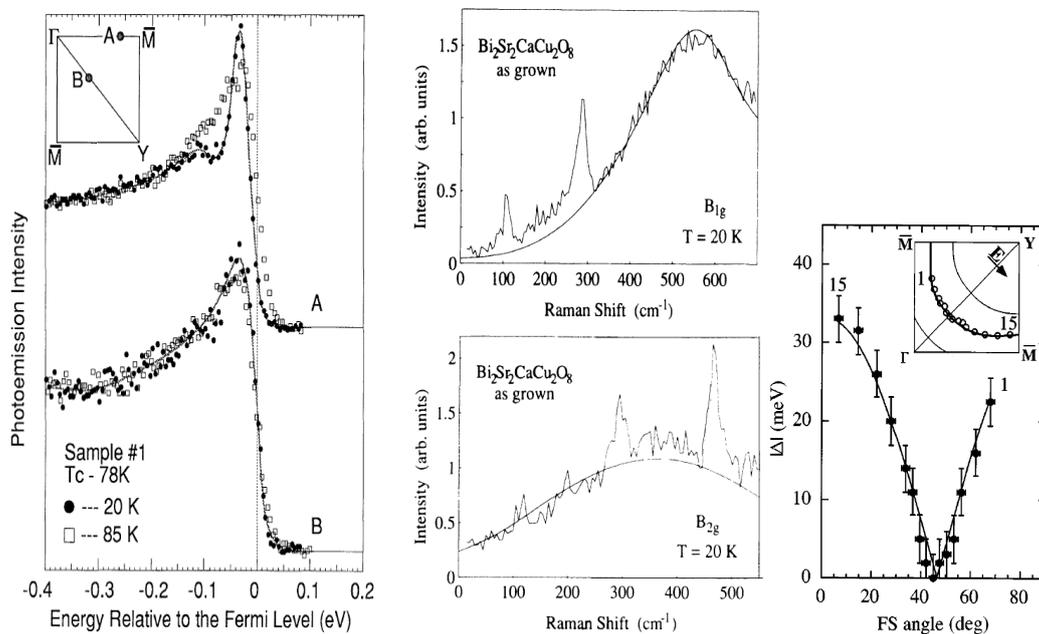


FIGURE 1.19 – Les deux figures de côtés correspondent aux mesures d'ARPES, à droite : les spectres ARPES dans les directions  $(0, \pm\pi)$  (spectre A) et  $(\pm\pi, \pm\pi)$  (spectre B) [64], à gauche la dépendance angulaire de l'amplitude du gap supraconducteur d'un cuprate [65]. Les spectres du milieu correspondent aux spectres Raman dans les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  (Bi2212) dans l'état supraconducteur [66].

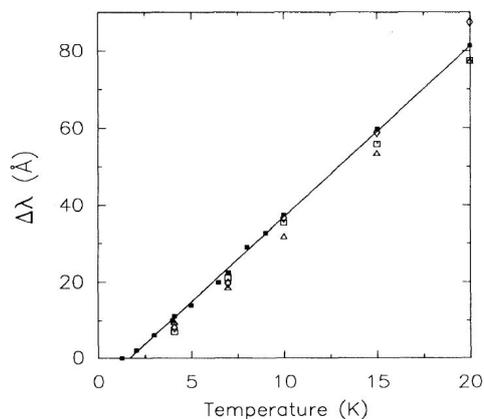


FIGURE 1.20 – Le comportement linéaire de la variation de la longueur de pénétration  $\Delta\lambda(T)$  en fonction de la température [67]. Ce comportement est attendu pour un gap qui contient des nœuds.

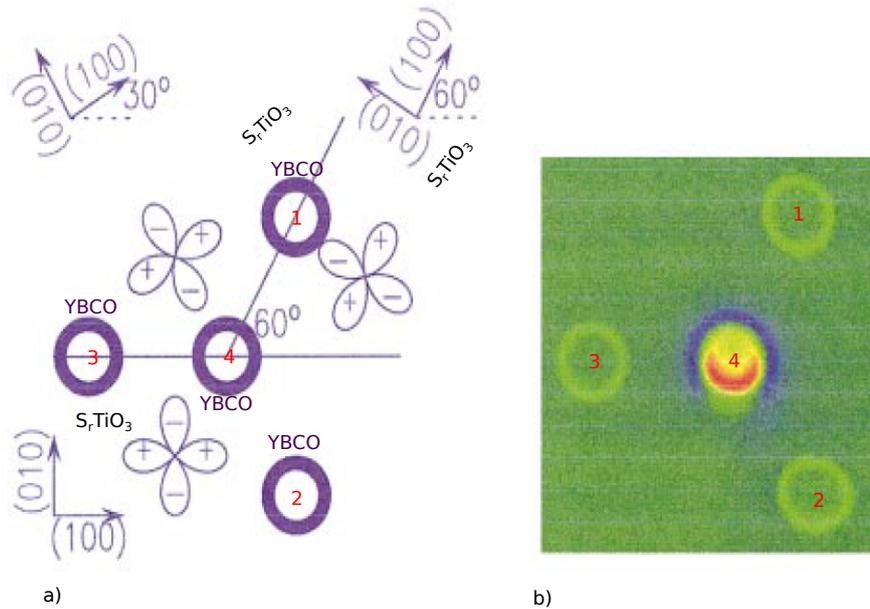


FIGURE 1.21 – (a) : La configuration expérimentale pour l'anneau de type  $\pi$  ( $\pi$ -ring) de l'expérience de tri-cristaux de *Tsuei et al.* (b) : Une image de microscope SQUID à balayage des jonctions des anneaux de type  $\pi$  d'*YBCO*. La généralisation d'un quantum de flux demi-entier au centre est la preuve d'un appariement de type "d" [74].

Les expériences déterminantes sont celles de microscope SQUID à balayage (*Scanning SQUID Microscope*) de *Tsuei et al.* [73, 74] dans une géométrie contrôlée de tri-cristaux de  $SrTiO_3$  orientés sur lesquels ont été déposé quatre anneaux de *YBCO* (Figure 1.21 (a)). La présence d'un flux magnétique demi entier est l'évidence d'un appariement "d-wave" avec un décalage de phase de  $\pi$  (Figure 1.21 (b)). Les mêmes tests ont été faits sur d'autres familles de cuprates comme *Tl2201* [75, 76], *Bi2212* [77] et les cuprates dopés en électrons *NdCaCuO* et *PrCaCuO* [78], tous ont montré la persistance d'un appariement de type "d" .

### 1.3.4 État normal

L'état normal des cuprates est riche en comportements physiques exotiques. Ces comportements font des cuprates des systèmes très complexes et leur compréhension est loin d'être achevée après 30 ans de recherches intensives.

Les propriétés de transport dans l'état normal des cuprates sont les plus remarquables. Plus spécifiquement le comportement de la résistivité dans le plan (ab) en fonction de la température  $\rho_{ab}(T)$  qui est linéaire sur une large gamme de température [79].

### Le coté sur-dopé (Liquide de Fermi)

À des dopages très élevés  $p > 0.22$ , les cuprates montrent un comportement métallique décrit par la théorie d'un liquide de Fermi. Les mesures de photoémission ARPES sur le  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  sur-dopé montrent la présence d'une surface de Fermi complète [80]. Cette dernière est une seule poche de trous centrée en  $(\pi, \pi)$ . Ainsi, les mesures des oscillations de magnétorésistance angulaire (AMRO) sur  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  sur-dopé révèlent la présence d'une surface de Fermi tridimensionnelle cohérente [81]. Ces résultats sont cohérents avec les calculs théoriques de la structure électronique de  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  [82]. Récemment, les mesures des oscillations quantiques sur le  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  ont confirmé la présence d'une large surface de Fermi couvrant les 2/3 du volume de la zone de Brillouin [83].

Les propriétés de transport dans cette région semblent avoir le comportement d'un liquide de Fermi. L'expression de la résistance dans le plan (ab)  $\rho_{ab}(T)$  est

$$\rho_{ab}(T) = \rho_0 + \alpha T + AT^2$$

pour les dopages supérieurs au dopage  $p > 0.27$ , la contribution quadratique en  $T$  domine l'expression de  $\rho_{ab}(T)$  [84, 85]. D'autre part, pour un liquide de Fermi, la conduction dans l'état normal obéit à la loi de *Wiedemann-Fanz*<sup>14</sup>. Les mesures de conductivité électrique et de conductivité thermique sur  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  pour un dopage  $p = 0.26$  montrent la validité de la loi de *Wiedemann-Franz* [86], une évidence claire d'un régime de liquide de Fermi. De plus, les mesures thermodynamiques, plus spécifiquement celle du coefficient de chaleur spécifique électronique  $\gamma = C_e/T$  qui est constant avec la température [87]. Les mesures de la résonance magnétique nucléaire (RMN) sur  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  sur-dopé montrent que susceptibilité de Pauli  $\chi''(q = 0, \omega = 0)$  ( $^{17}K, ^{89}K$  Knight shift) et le taux de relaxation nucléaire ( $\chi''(q = (\pi, \pi), \omega = 0)$  ( $^{63}(T_1T)^{-1}$ ) sont constantes en température [88].

### Dopage optimal " strange metal"

Comme son nom l'indique, c'est un métal avec des propriétés physiques étranges par rapport à un métal normal. Le plus remarquable est la linéarité de la résistivité électrique  $\rho_{ab}(T)$  autour du dopage optimal  $p = 0.16$ . Le comportement du coefficient de Hall  $R_H$  est singulier, il ne varie pas de façon monotone avec le dopage, il montre un changement brutal à  $p = 0.16$  (Figure 1.22) [89]. Le comportement de  $R_H$  est aussi anormal en fonction de la température alors qu'il est indépendant de la température dans un métal normal, dans les cuprates il varie en  $1/T$  à haute température, et il a un comportement linéaire

14. La loi de *Wiedemann-Franz* est la loi qui relie la conductivité thermique à la conductivité électrique dans un métal par le rapport  $\kappa/\sigma T = \pi^2 k_B^2 / 3e^2 = L$  où  $L$  est la constante de *Lorentz*.

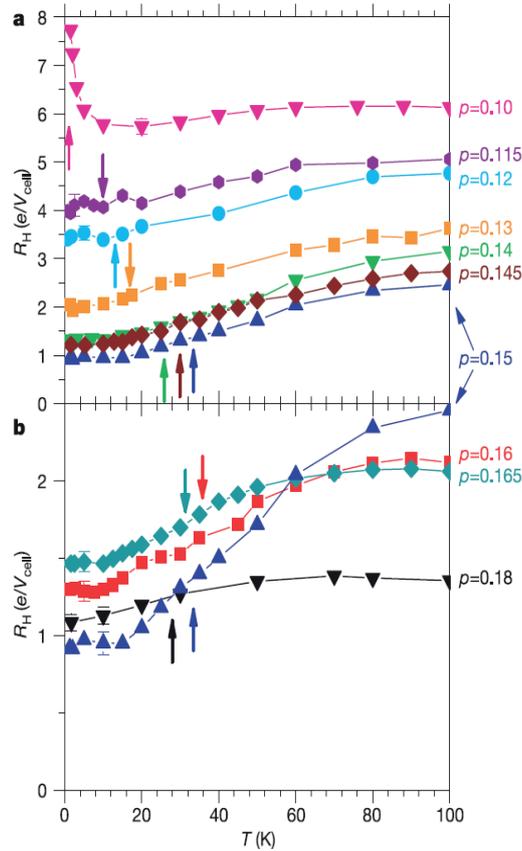


FIGURE 1.22 – La dépendance en température de coefficient de Hall  $R_H$  du composé  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$  pour des différents dopages. (a) :  $p < 0.15$  dont le comportement de  $R_H$  devient plus compliqué [89]. (b) :  $p > 0.15$  la diminution de la dépendance en température de  $R_H$  entre  $T = 0$  K et  $T = 100$  K lorsque le dopage augmente.

en  $T$  à basse température [90, 91]. Une légère dérivation de la loi de *Wiedemann-Franz* est observée [92]. Notamment les mesures spectroscopiques montrent des comportements aussi étranges comme la décroissance en  $\omega^{-0.77}$  de la conductivité optique alors qu'elle est en  $\omega^{-2}$  dans un liquide de Fermi [93].

### Le coté sous dopé " Pseudogap "

La présence des fortes corrélations quantiques dans le régime sous dopé et une surface de Fermi incomplète fait de ce régime la partie la plus complexe du diagramme de phase des cuprates avec une présence d'ordres en compétition : supraconductivité (SC), ordre de charge, ordre de spin et le pseudogap. Ce dernier est la phase la plus mystérieuse du diagramme de phase des cuprates. Durant mon travail de thèse, j'ai travaillé principalement sur cette phase à laquelle j'ai consacré tout un chapitre (le chapitre 5).

Le pseudogap se manifeste par la suppression partielle d'états électroniques de charges et de spins au niveau de Fermi à basse énergie. Il est caractérisé par la température  $T^*$  en des-

sous de laquelle il apparaît. Le pseudogap est détecté par diverses mesures expérimentales spectroscopiques (Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Spectroscopie Photoémission Résolue en Angle (ARPES), Spectroscopie à effet tunnel (STM-STTS), Conductivité optique, Neutron et Raman) transport et thermodynamiques. Une description détaillée du pseudogap observée par différentes techniques sera présentée dans le chapitre 5.

Les mesures ARPES, STM et Raman [65, 94, 95] montrent que le pseudogap est prépondérant dans les régions  $(0, \pm\pi), (\pm\pi, 0)$  où le taux de diffusion des quasiparticules est élevé, ces régions sont appelées les points chauds (*hot spots*).

Cependant, Les mesures de conductivité optique dans le plan (ab) de  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$  sous-dopé montrent que les quasi-particules proches des nœuds obéissent au comportement d'un liquide de Fermi [96]. Le temps de vie des quasi-particules dépendant de la fréquence  $\omega$  et de la température  $T$ , comme :

$$\frac{1}{\tau(\omega, T)} = (\hbar\omega)^2 + (p\pi k_B T)^2$$

L'inverse de la conductivité optique extrapolée à fréquence nulle montre une variation quadratique en température à partir d'une température  $T^{**} < T^*$  (Figure 1.23 (a)). Le taux de relaxation dynamique  $1/\tau(\omega, T)$ <sup>15</sup> montre une dépendance quadratique en fréquence dans l'état normal (Figure 1.23 (b)).

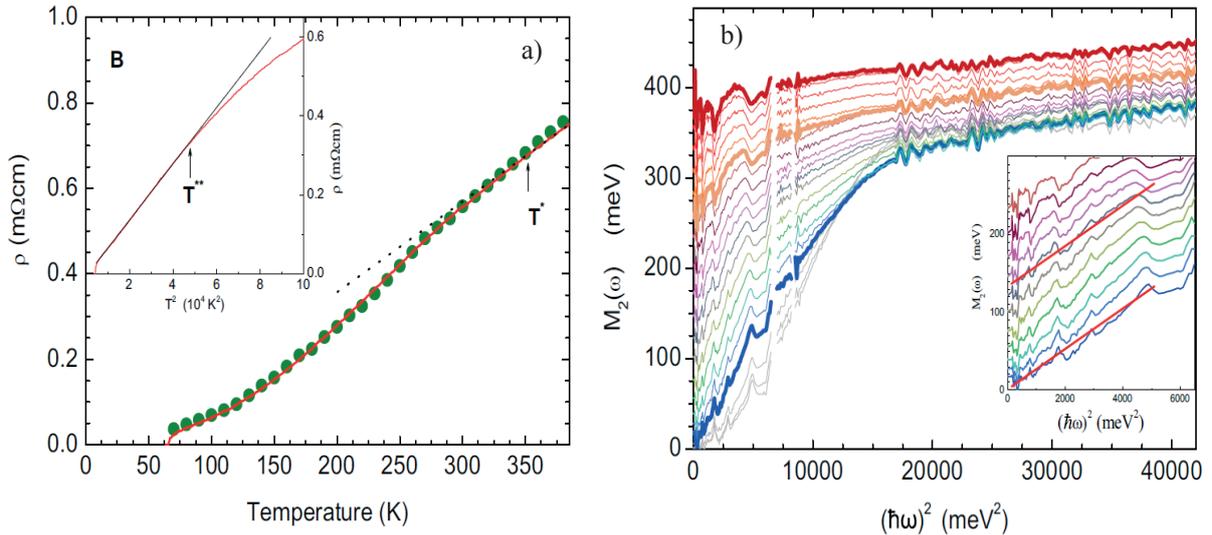


FIGURE 1.23 – (a) : L'inverse de la conductivité optique extrapolé à zéro fréquence d'un sous-dopé Hg 1201  $T_c = 67$  K (les cercles verts) comparé à la résistivité dc du même échantillon (la courbe rouge). La courbe en pointillés correspond à un ajustement linéaire de la résistivité au-dessus de 350 K [96]. (b) : La partie imaginaire de la fonction mémoire en fonction de  $(\hbar\omega)^2$  d'un sous-dopé Hg 1201  $T_c = 67$  K. L'agrandissement à basses fréquences montre un ajustement linéaire pour les température entre 70 K et 270 K [96].

15. La partie imaginaire de la fonction mémoire

### 1.3.5 Stripes et Ordre de charge

#### Stripes

Du côté sous-dopé du dôme supraconducteur, la famille à base de lanthane  $LBCO$  présente une combinaison d'un ordre de spins et de charges appelée "stripes". Les stripes sont des modulations de spin et d'un ordre de charge telles que les spins sont dans une configuration antiferromagnétique et séparés par des chaînes 1D de trous périodiques de trous (Figure 1.24). Les stripes dans  $LBCO$  ont un caractère bi-dimensionnel avec deux vecteurs d'ondes  $q_{vertical} = (\pm 2\delta, 0)$  et  $q_{horizontal} = (0, \pm 2\delta)$ . La modulation de charges est observée à un vecteur d'onde  $|q_{charge}| = 2\delta$ , tandis que la modulation de spins est observée à un vecteur d'onde  $|q_{spin}| = \delta$  pour un dopage  $p = 1/8 = 0.125$  [97, 98, 99, 100].

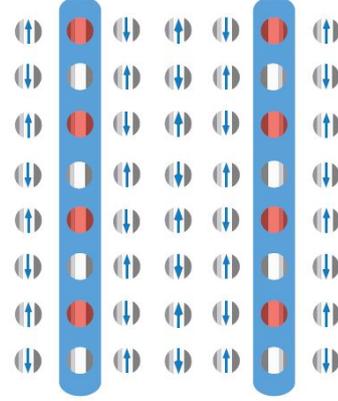


FIGURE 1.24 – : Stripes dans LBCO [97].

#### Ordre de charge ODC

Les premières évidences de la présence d'un ordre de charge dans  $YBa_2Cu_3O_y$  ont été observées par les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [101]. *Wu et al.* ont observé à basse température un dédoublement des spectres RMN des sites des atomes de Cu situés au-dessous de chaînes remplies d'oxygènes (Figure 4.1 (a)). Ce dédoublement est attribué à la présence d'une modulation de la densité des électrons nommée onde de densité de charge (ODC ou CDW : Charge Density Order en anglais). Cette dernière est stabilisée par un champ magnétique appliqué  $H_{RMN} = 28.5$  T.

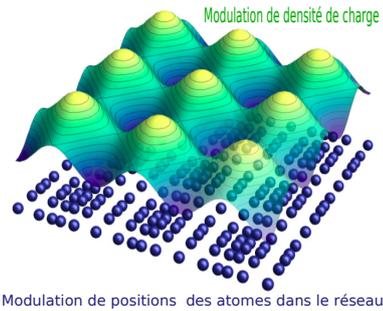


FIGURE 1.25 – : Onde de densité de charge dans  $YBa_2Cu_3O_y$  [101]

L'ODC est souvent présente dans les systèmes de basses dimensions, le système le plus connu est  $NbSe_2$ [102].

L'ODC détectée par les mesures de RMN est interprété comme unidimensionnelle se-

lon l'axe  $a$  avec une période de  $4a$ . Du fait de la compétition avec la supraconductivité, l'ODC est induite par la présence d'un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe  $c$ . Les températures correspondantes à l'ODC  $T_{charge} = 50 K$  et  $67 K$  pour les dopages  $p = 0.108$  et  $0.12$  respectivement. Ces deux dernières températures coïncident avec les températures de changement de signe du coefficient de Hall (Figure 4.1 (b)) qui a été interprété comme la signature d'une reconstruction de la surface de Fermi [103, 104, 105].

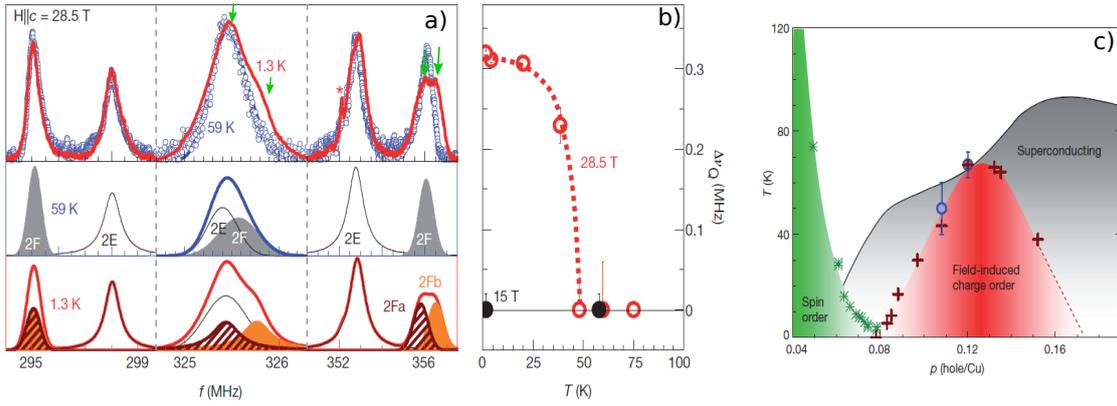


FIGURE 1.26 – Les spectres RMN sous champ magnétique  $H = 28.5 T$  de  $YBa_2Cu_3O_y$  ortho II,  $p = 0.108$ . (a) : Les lignes de  $Cu^{63}$  pour un  $H_0||c$  ( $28.5 T$ ) (panneau 1), et leurs décompositions sur des différents sites au-dessus de  $T_{charge}$  (panneau 2) et en dessous de  $T_{charge}$  (panneau 3) avec  $T_{charge} \approx 50 K$ . (b) : La contribution quadripolaire de satellite  $Cu_{2F}$  à haute fréquence pour un  $H_0 = 15 T$  (cercles noirs) et  $H_0 = 28.5 T$  (cercles rouges). (c) Diagramme de phases des cuprates "côté sous-dopé", les cercles bleus correspondent aux  $T_{CDW}$  détectées par RMN et les croix marrons sont les températures correspondantes aux changements de signe du coefficient de Hall [101].

D'autre part les mesures de diffraction de rayons-X résonant (*resonant Soft X-rays*) mené par *Ghiringhelli et al.* montrent la présence de fluctuations de charges bidimensionnelles incommensurables d'une périodicité  $3.2 a$  dans  $(Y, Nd)Ba_2Cu_3O_{6+x}$  (Figure 1.27 (a)). Cette fois ces fluctuations de charges sont observées à champ magnétique nul et à partir de  $T = 150 K$ . L'intensité de ces fluctuations atteint son maximum à un dopage  $p = 1/8 = 0.125$  [106].

En parallèle, d'autres mesures de diffraction rayons-X hautes énergies (*Hard X-Rays*) sur  $YBa_2Cu_3O_{6.67}$  pour un dopage  $p = 0.12$  [107] ont montré la présence de l'ODC avec deux vecteurs d'onde de composantes distinctes :  $q_1 = (0.304, 0, 0.5)$  et  $q_2 = (0, 0.314, 0.5)$  et une longueur de corrélation dans le plan  $\xi_a \approx 95 \pm 5 \text{Å}$ . Ces mesures sont faites en absence et en présence du champ magnétique à deux différentes températures  $T = 2 K$  et  $T = 66 K$  (Figures 1.27 (b) et (c)). À l'intérieur du dôme supraconducteur à  $T = 2 K$ , le pic de diffraction montre la présence d'ODC à un champ magnétique nul ( les cercles noirs de la

figure 1.27 (b)), son intensité augmente en présence du champ magnétique  $H = 17 T$  (les cercles rouges de la figure 1.27 (b)). En revanche, à l'extérieur du dôme supraconducteur l'intensité de pic est la même en absence et en présence du champ magnétique (Figure 1.27 (c)). Ceci signifie que sous le dôme supraconducteur, les deux ordres (supraconductivité et ordre de charge) sont en compétition entre eux. Le fait d'appliquer un champ magnétique affaiblit la supraconductivité et favorise l'ordre de charge.

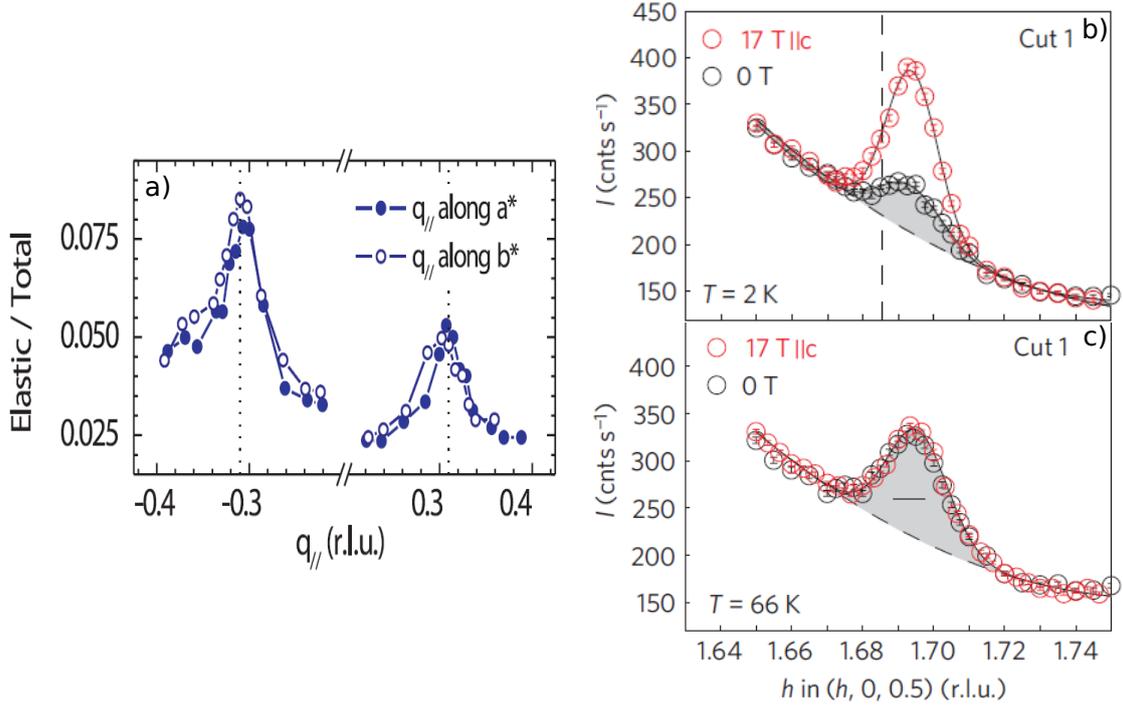


FIGURE 1.27 – (a) : Les pics de rayons-X résonants de  $(Y, Nd)Ba_2Cu_3O_{6+x}$  mesurés aux arêtes  $CuL_3$  pour des valeurs positives et négatives de vecteurs d'onde  $q_{\parallel}$  selon les directions (1,0) et (0,1) [106]. (b) et (c) : Les pics de résonance de diffraction rayons-X (Hard X Rays) en fonction du moment dans l'espace réciproque montrent la signature de l'ODC dans  $YBa_2Cu_3O_{6.67}$  à  $T = 2 K$  et  $T = 66 K$  respectivement, en absence/présence du champ magnétique (cercles noirs/rouges) [107].

Enfin les mesures thermodynamiques de la vitesse du son sur  $YBa_2Cu_3O_{6.55}$  [108] ont montré la présence d'un ordre de charge statique bidimensionnel. Dans ces mesures, l'ODC correspond à une anomalie dans la variation relative de la vitesse du son du mode  $c_{66}$  en fonction du champ magnétique appliqué (Figure (a) 1.28). L'ODC détectée est induite par le champ magnétique à  $B_{CO} = 18 T$  pour des températures  $T < T_{CO} \approx 50 K$  (figure (b) 1.28) en accord avec les mesures de RMN. *Leboeuf et al.* présumant que l'ordre statique observé à basse température en présence d'un champ magnétique est la conséquence de fluctuations de charges observé à hautes températures en absence d'un champ magnétique détectées par rayons-X.

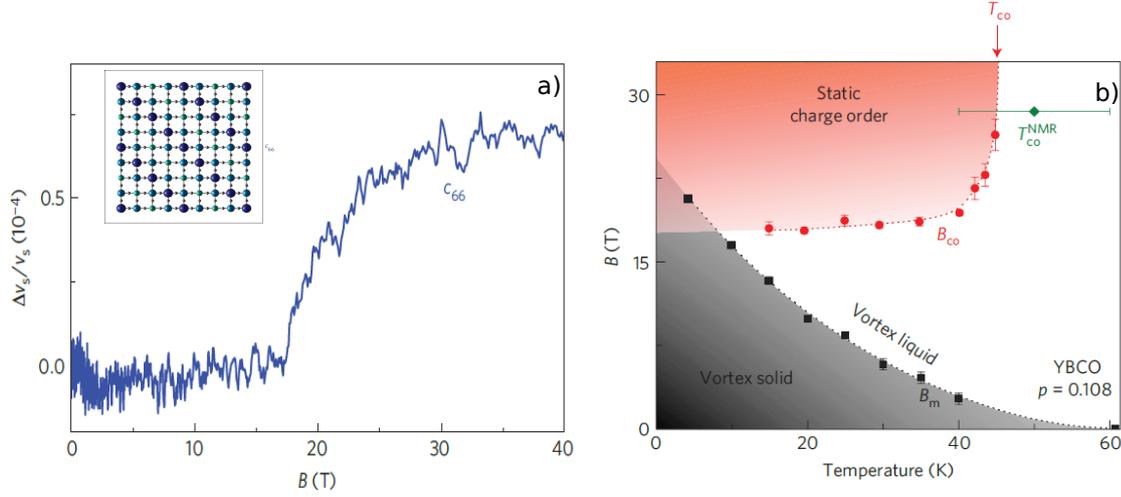


FIGURE 1.28 – (a) : La dépendance de la constante élastique  $c_{66}$  en fonction de champ magnétique appliqué  $B$  [108]. (b) : Diagramme de phase thermodynamique "champ magnétique-température" de  $YBa_2Cu_3O_y$  pour un dopage  $p = 0.108$  obtenu à partir de l'anomalie observée sur le mode  $c_{11}$  [108].

### L'universalité de l'ODC dans les cuprates

La présence de l'ODC avec un maximum d'intensité autour du dopage  $p = 0.12$  qui coïncide avec le plateau dans le dôme de l'évolution de la  $T_c$  en fonction du dopage dans  $YBa_2Cu_3O_y$  est confirmée par plusieurs sondes [101, 107, 108, 109, 110].

La combinaison entre les mesures de rayons-X et de STM faites sur  $Bi_2Sr_2Cu_2O_{8+\delta}$  (*Bi-2212*) et  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_6$  (*Bi-2201*) [111, 112] montrent la présence d'une ODC bidimensionnelle dans les deux composés avec une incommensurabilité  $\delta \approx 0.25$  pour le composé *Bi-2212*.

Également grâce aux mesures de rayons-X, *Tabis et al.* ont montré la présence de l'ODC dans les cuprates à base de Hg (*Hg-1201*) avec une incommensurabilité de  $\delta \approx 0.28$  [113]. Ceci indiquerait que l'ordre de charge est universel dans les cuprates.

### Ordre de charge vs Supraconductivité

Le côté sous-dopé des cuprates révèle la coexistence de plusieurs phases : supraconductivité, pseudogap et ordre de charge. Après avoir la confirmation de la présence de cette dernière dans plusieurs familles de cuprates, trois questions fondamentales se posent. Elles concernent le lien entre les trois phases : ODC et Pseudogap, ODC et Supraconductivité et, Pseudogap et Supraconductivité

Il est expérimentalement prouvé que les trois ordres sont en compétition. Les mesures de rayons-X et de transport sous champ magnétique montrent un comportement compétitif entre la supraconductivité et l'ordre de charge ODC [101, 107, 108, 113, 111, 112, 109, 110]. Les intensités des pics ODC de rayons-X en fonction de la température pour

des différentes intensités de champ magnétiques appliqués [107] montrent clairement que l'intensité de l'ODC diminue en présence de la supraconductivité ( $H = 0$ ). En revanche lorsque la supraconductivité est affaiblie par la présence d'un champ magnétique, l'intensité de l'ODC est plutôt renforcée (Figures 1.29(a) et (b)). Le diminution de l'intensité et de la longueur de corrélation de l'ODC dans le dôme supraconducteur<sup>16</sup> confirme ce comportement compétitif ( Figures 1.29(b) et (c)) [106, 109].

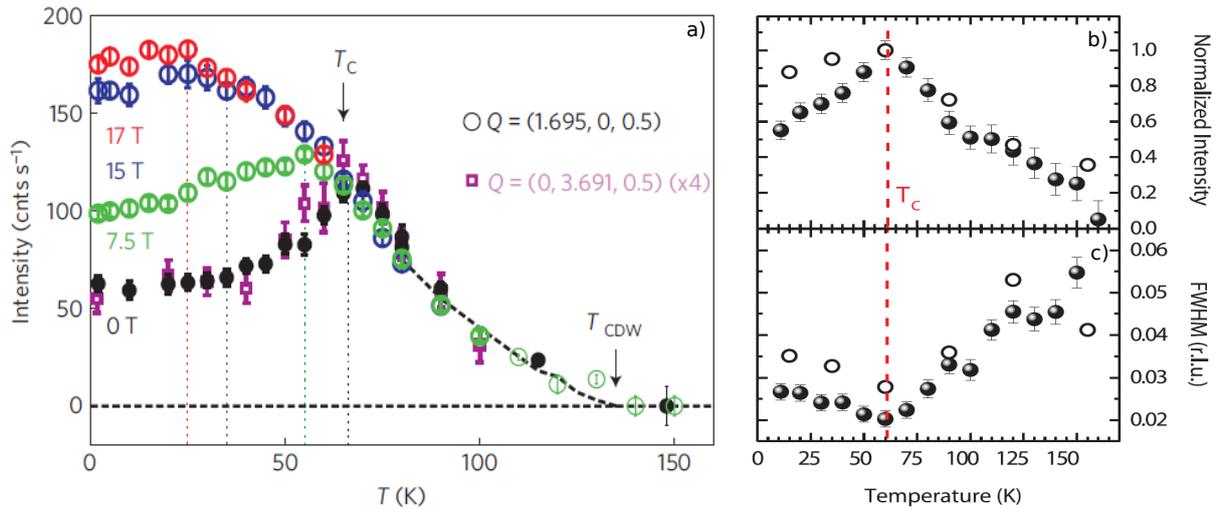


FIGURE 1.29 – Les mesures de diffractions rayons-X pour  $YBaCuO_{6.67}$  montrent la compétition entre la supraconductivité et l'ordre de charge. (a) : La dépendance de l'intensité de pic d'ODC en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués [107]. (b) et (c) : La dépendance de l'intensité de pic de l'ODC et sa largeur à mi hauteur (FWHM) en fonction de la température[106].

## 1.4 Les surfaces de Fermi des cuprates

La surface de Fermi est l'ingrédient essentiel de la physique complexe des systèmes fortement corrélés. Dans les cuprates, elle évolue essentiellement en fonction du nombre de porteurs de charge introduit dans le système (le dopage). Du côté sur-dopé des cuprates, on trouve un comportement métallique presque conventionnel décrit par un liquide de Fermi. La surface de Fermi est cohérente tridimensionnelle cylindrique. Elle occupe un volume de 65% de la première zone de Brillouin dans le cas de  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  de dopage  $p = 0.30$ . Cette surface de Fermi contient  $1 + p$  trous par plan  $CuO_2$  [81, 83] ceci obéit au théorème de Luttinger [114].

Du côté sous-dopé, la surface de Fermi est loin d'être conventionnelle. Premièrement,

<sup>16</sup>. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de résonance de rayons-X de l'ODC est inversement proportionnel à la longueur de corrélation de l'ODC.

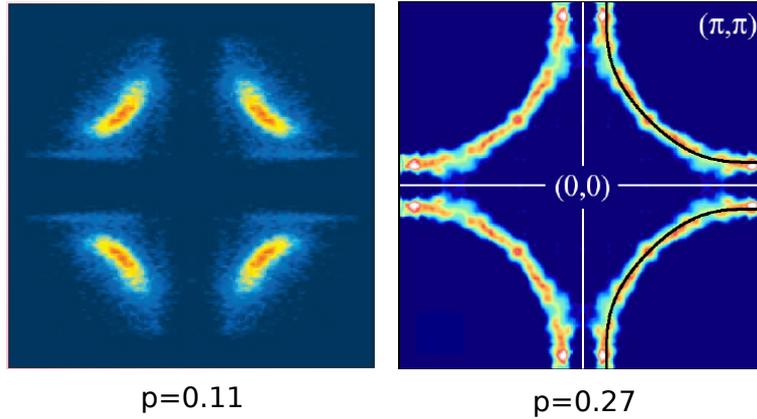


FIGURE 1.30 – Surface de Fermi des cuprates : Des portions de la surface de Fermi à  $p = 0.11$  centrées aux nœuds [115] et une large surface de Fermi fermée à  $p = 0.27$  [80].

elle est bidimensionnelle et deuxièmement elle est fractionnée en petites portions dans certaines régions de l'espace des moments. Ces petites portions de la surface de Fermi sont sondées principalement par deux techniques différentes : la photoémission résolue en angle (ARPES) et les oscillations quantiques. Il est à noter que les mesures d'ARPES et les oscillations quantiques sont faites dans des conditions très différentes. Les mesures d'ARPES sont faites à des températures  $T > T_c$  sans l'application d'un champ magnétique ( $H = 0$ ). En revanche les oscillations quantiques sont faites à des températures  $T < T_c$  en présence d'un champ magnétique intense.

### 1.4.1 Arcs de Fermi

Les mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) sur  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  ( $Bi-2212$ ) sous-dopé indiquent que la surface de Fermi, dans l'état normal à  $T < T^*$ <sup>17</sup>, est composée de quatre arcs persistants dans les directions nodales de la zone de Brillouin  $(\pm\pi, \pm\pi)$  (Figure 1.31) [116, 117]. La taille des arcs de Fermi rétrécit lorsque la température diminue, et à  $T < T_c$  ces arcs sembleraient devenir des points centrés dans les directions  $(\pm\pi, \pm\pi)$ [116].

17.  $T^*$  est la température caractéristique du pseudogap

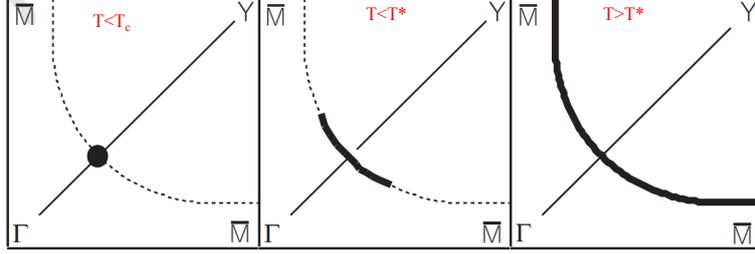


FIGURE 1.31 – Illustration schématique de l'évolution de la surface de Fermi des cuprates dans la région sous-dopée en fonction de la température d'après la référence [116].

En revanche, les mesures de oscillations quantiques et effet Hall [118, 103, 119] montrent la présence des poches d'électrons fermées dans les régions nodales ( $\pm\pi/2, \pm\pi/2$ ).

## 1.4.2 Poches de Fermi

L'observation des oscillations quantiques dans les cuprates est considérée comme un événement remarquable dans l'histoire des supraconducteurs à hautes températures critiques [118] car elles sont une sonde très forte de la surface de Fermi.

Les oscillations quantiques ont été observées pour la première fois en 1930 par W.J. de Haas et P.M. van Alphen, qui ont observé que la susceptibilité magnétique du bismuth présente un comportement oscillatoire en fonction du champ magnétique  $B$ , dont la période des oscillations est  $1/B$ . Cet effet est appelé effet de Haas-van Alphen. Dans la même année, les oscillations quantiques ont été prédites par Landau.

En présence du champ magnétique, le système est décrit par l'hamiltonien suivant :

$$H = \frac{1}{2m}(p - qA(r))^2 \quad (1.39)$$

$p = -i\hbar\nabla$  et le potentiel vecteur  $\vec{A}$  est définie comme  $rot\vec{A} = \vec{B}$ .

En supposant que le champ magnétique est appliqué selon l'axe  $z$ , dans la jauge de Landau, le potentiel vecteur a la forme :  $\vec{A} = (0, Bx, 0)$ .

Le développement de l'expression de l'hamiltonien est :

$$H = \frac{-\hbar^2\vec{\nabla}^2}{2m} + \frac{m\omega_c^2}{2}x^2 + i\hbar\omega_c x \frac{d}{dy} \quad (1.40)$$

où  $\omega_c = qB/m$  est la fréquence cyclotron d'un électron libre.

L'hamiltonien ne dépend que de  $x$ , une solution possible est de la forme :

$$\Psi(x, y, z) = \psi(x)e^{i(k_y y + k_z z)}$$

ce qui nous donne :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{1}{2} m \omega_c^2 (x - x_k)^2 \psi(x) = \left( \epsilon - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \psi(x) \quad (1.41)$$

Ceci est très similaire à l'équation d'un oscillateur harmonique quantique à 1D, de pulsation  $\omega_c$  centré en  $x_k = \frac{\hbar k_y}{qB}$ .

Les valeurs propres sont :

$$\epsilon_n(k_z) = (n + 1/2) \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (1.42)$$

C'est la quantification de Landau dont les  $\epsilon_n$  sont les sous-bandes de Landau. Cette quantification est dans le plans perpendiculaire au champ magnétique et non pas selon la direction du champ magnétique. L'écart entre les niveaux de Landau est égale à la quantité  $\hbar \omega_c$ . Remarquons que l'application du champ magnétique n'a pas crée des nouveaux états, mais il y a une réorganisation des niveaux d'énergie sur les niveaux de Landau. Dans ce cas l'expression de la densité d'états des électrons libres sous champ magnétique est :

$$D(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \epsilon - \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c \right] \quad (1.43)$$

ce qui montre la présence des maximas tous les  $(n + 1/2) \hbar \omega_c$ .

Lorsque le champ magnétique augmente l'écart entre les niveaux de Landau augmente aussi. À chaque fois qu'un niveau de Landau croise le niveau de Fermi, la densité d'états diverge. Cette divergence de la densité d'états est périodique en  $1/B$ , ce qui entraine des oscillations des différentes propriétés électroniques comme l'aimantation "effet de Haas-van Alphen", la résistance électrique "effet de Schubnikov-de Haas ou d'autre quantités [120, 121, 122].

La connexion entre les oscillations quantiques et la topologie de la surface de Fermi a été réalisé par I.M.Lifshitz et Onsager. Cette relation qui décrit la quantification de l'aire délimitée par l'orbite cyclotron dans l'espace réciproque en unité proportionnelle à  $B$ , tel que :

$$A_{kn} = \left( \frac{eB}{\hbar} \right)^2 A_{rn} = (n + \gamma) \frac{2\pi eB}{\hbar} \quad (1.44)$$

où  $0 < \gamma < 1$ , dans le cas d'une bande périodique  $\gamma = 1/2$ .

À chaque fois qu'un niveau de Landau croisera le niveau de Fermi, l'aire dans l'espace réciproque délimitée par une orbite cyclotron  $A_{kn}$  sera égale à l'aire du disque de Fermi  $A_F$  et donc :

$$A_{kn} = A_F \implies A_F = (n + 1/2) \frac{2\pi eB}{\hbar}$$

Par conséquent, la divergence de la densité d'états apparaîtra d'une manière périodique en  $1/B$  avec une fréquence caractéristique  $F$ , tel que

$$F = \frac{\hbar}{2\pi e} A_F = \frac{\phi_0}{2\pi^2} A_F \quad (1.45)$$

Les oscillations quantiques ont été observées pour la première fois dans les cuprates par des mesures de résistivité de Hall " $R_{xy}$ " dans le composé  $YBa_2Cu_3O_y$  au dopage  $p = 0.10$  [118]. La fréquence d'oscillation est  $F = 530 \pm 20$  T<sup>18</sup>. Ceci correspond à une surface  $A_k = 5.1$  nm<sup>-2</sup> dans l'espace réciproque.

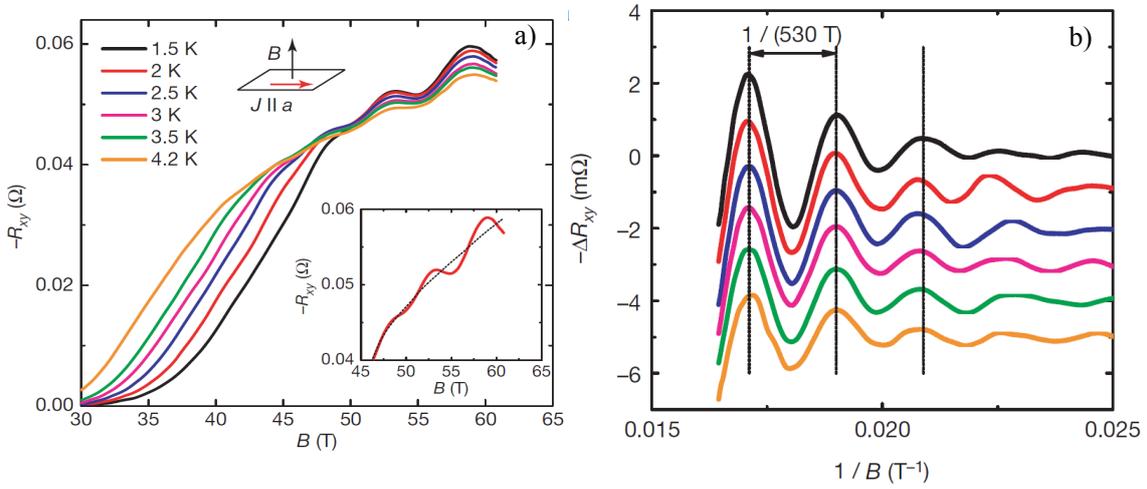


FIGURE 1.32 – (a) : La résistivité de Hall de  $YBa_2Cu_3O_y$  sous-dopé  $p = 0.10$  pour des différentes températures. À des champ magnétiques très élevés  $B > 45$  T, l'observation des oscillations de *Schubnikov* [118]. (b) : La partie oscillatoire de la résistance de Hall obtenue par une soustraction de fond (à  $T = 2$  K) en fonction de l'inverse du champ magnétique  $1/B$ . Les oscillations de Schubnikov sont périodiques en fonction du  $1/B$  avec une fréquence  $F = 540$  T [118].

À un dopage  $p = 0.10$ , la taille de surface de Fermi est d'environ 2% de la zone de Brillouin. De surcroît, le signe négatif de la résistivité de Hall signifie que les porteurs de charge dominant le transport sont des électrons. La surface de Fermi dans le coté sous-dopé des cuprates est donc constituée de poches d'électrons [118, 103, 123, 124].

Récemment, les mesures d'oscillations quantiques ont montré la présence d'une nouvelle fréquence d'oscillation à  $F = (95 \pm 10)$  T dans la résistance selon l'axe "c" et l'effet Seebeck. L'évolution du coefficient Seebeck avec le dopage est interprété en invoquant la contribution de trous dans le transport, ce qui suggère que la nouvelle fréquence pourrait être associée à une petite poche de trous. Les auteurs déduisent le nombre des poches qui peuvent exister par une relation entre le terme linéaire de la chaleur spécifique élec-

18. T : ici est l'unité de champ magnétique Tesla

tronique et la masse effective  $m^*$  déterminée, ils trouvent la possibilité de la présence de deux petites poches de trous [125].

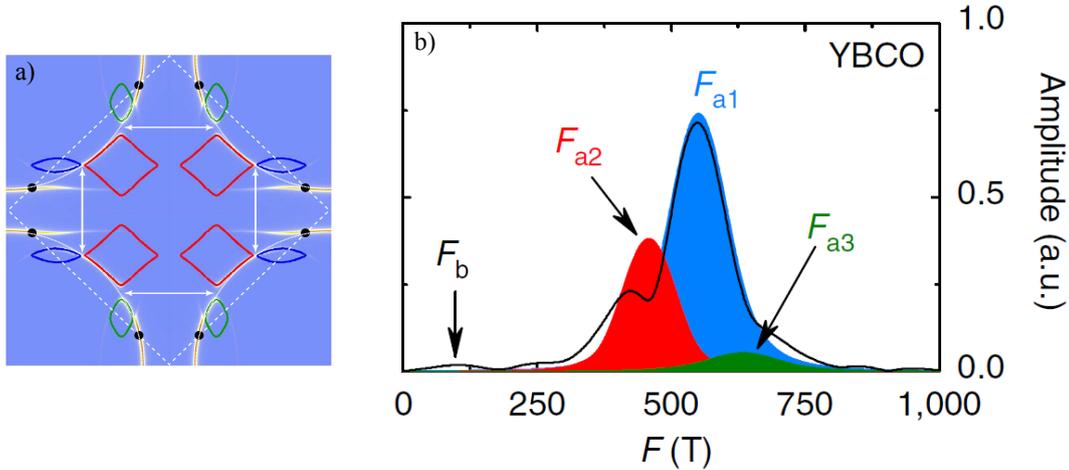


FIGURE 1.33 – (a) : Illustration schématique de la reconstruction de la surface de Fermi par un ordre de charge adapté de la référence [126], les diamants rouges indiquent les poches d'électrons et les deux ellipses (vert et bleu) indiquent les poches de trous. Le carré en pointillé correspond à la zone de Brillouin anti-ferromagnétique [126, 125]. (b) : La transformée de Fourier de la résistance sur l'axe "c" de  $YBa_2Cu_3O_y$  à  $p = 0.11$  indique la présence d'une nouvelle fréquence à  $F_b = 95 \pm 10$  T et trois fréquences principales  $F_{a1}$ ,  $F_{a2}$  et  $F_{a3}$  [125].

### 1.4.3 La reconstruction de la surface de Fermi

La surface de Fermi des cuprates subit un changement dramatique entre le côté sur-dopé et le côté sous-dopé du dôme supraconducteur. Elle passe d'une large surface de trous à des petits arcs/poches d'électrons et de trous localisés dans certaines régions de la zone de Brillouin. Ce changement drastique peut être expliqué que par une présence d'un point critique quantique qui sépare deux régimes différents. Parmi les possibilités qui peuvent expliquer le changement de la surface de Fermi, une reconstruction résultant d'une brisure de symétrie de translation est envisagée [127].

On peut combiner à la fois les résultats des oscillations quantiques qui indiquent la présence des poches d'électrons et de trous du côté sous-dopé, et l'ensemble des mesures de RMN, rayons-X et ultrasons qui confirment la présence d'un ordre de charge. Ce dernier brise la symétrie de translation. Un scénario possible décrit le changement de topologie de la surface de Fermi en faveur d'une reconstruction de la surface de Fermi par une ODC. Plusieurs suggestions théoriques proposent la façon dont la reconstruction de la surface de Fermi est établie par l'ordre de charge bidimensionnel<sup>19</sup> avec des vecteurs d'onde

19. Un ordre de charge uni-axial n'explique pas la formation des poches [124].

$Q_x = 2\pi(\pm\delta/a, 0, \pm 1/2c)$  et  $Q_y = 2\pi(0, \pm\delta/a, \pm 1/2c)$  avec  $\delta \approx 0.3$  mais la question reste débattue [128, 129, 130, 126].

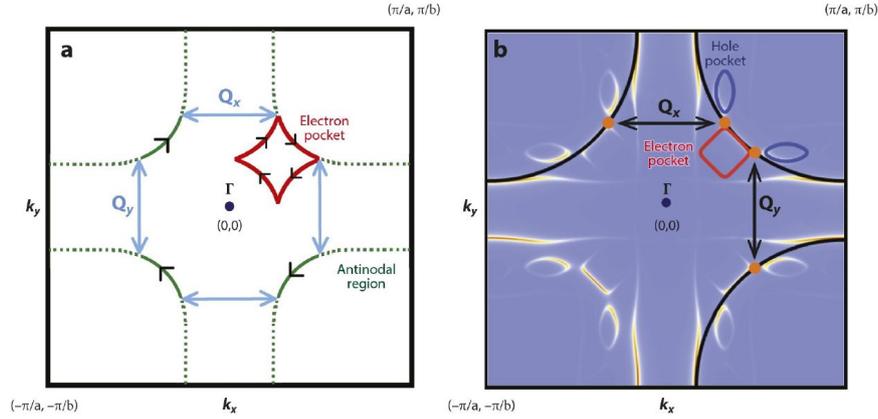


FIGURE 1.34 – Les figures a et b correspondent à la reconstruction de la surface de Fermi par l'ordre de charge bidimensionnel de vecteur d'onde  $Q_x$  et  $Q_y$  pour deux modèles théoriques différents. La figure (a) est adaptée de la référence [128]. Ce modèle produit les poches d'électrons. La figure (b) est adoptée de la référence [126]. Ce modèle produit les poches d'électrons et les poches de trous.

#### 1.4.4 Question ouverte

Maintenant la question se pose sur la vraie nature de la surface de Fermi dans le régime sous-dopé du diagramme de phase des cuprates. Est-elle constituée d'arcs discontinus comme l'indiquent les mesures d'ARPES ? ou plutôt est-elle constituée d'une alternance de poches d'électrons et de trous comme cela est suggéré par les oscillations quantiques ? rappelons que les deux mesures se font dans des conditions expérimentales différentes. Les oscillations quantiques sont observées à basses températures ( $T < T_c$ ) en présence d'un champ magnétique assez intense ( $B > 45$  T) pour tuer la supraconductivité. En revanche, les mesures d'ARPES sont faites à des températures  $T > T_c$  à champ magnétique nul. Est-il possible que la reconstruction de la surface de Fermi soit induite par le champ magnétique ?

Les mesures récentes de conductivité thermique de Hall dans  $YBa_2Cu_3O_y$  montrent que la reconstruction de la surface de Fermi est induite par le champ magnétique [131]. Le champ magnétique seuil de la reconstruction coïncide avec le champ magnétique seuil de la transition thermodynamique observée par les mesures d'ultrasons (Figure 1.35) [131, 108].

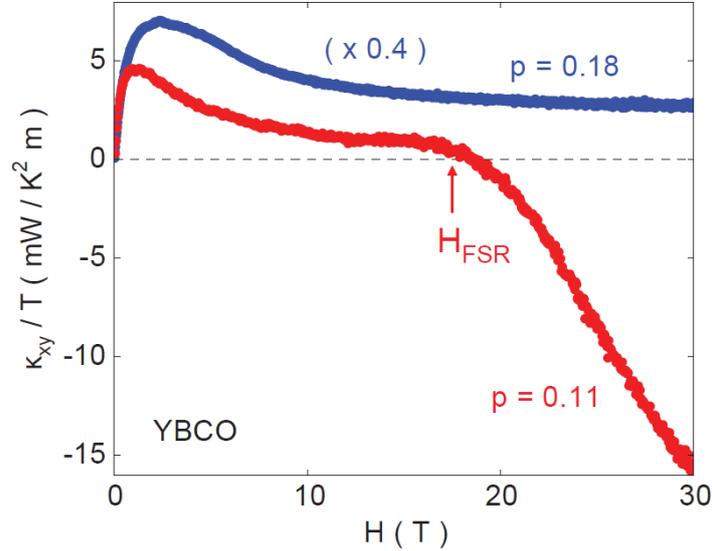


FIGURE 1.35 – La conductivité thermique de Hall  $\kappa_{xy}$  en fonction du champ magnétique appliqué de deux dopages différents  $p = 0.18$  (courbe bleu) et  $p = 0.12$  (courbe rouge) de  $YBa_2Cu_3O_y$  prélevées à des températures  $T = 22 K$  et  $T = 35 K$  respectivement [131]. Le changement de signe de  $\kappa_{xy}$  indique le changement de signe des porteurs de charges qui correspond à une reconstruction de la surface de Fermi (FSR : *Fermi surface reconstruction*).

Ces résultats montrent que à  $T \rightarrow 0$  et à champ magnétique nul, l'onde de densité de charge à longue portée qui brise la symétrie de translation est absente. Par conséquent il n'y a pas une reconstruction de la surface de Fermi. Cette dernière est induite seulement par l'effet du champ magnétique son seuil est de l'ordre de  $B = 18 T$  pour un dopage de  $p = 0.11$ .

## 1.5 Théories des cuprates

Après plus de 28 ans de recherche intensive sur les cuprates, à l'heure actuelle, il n'existe toujours pas de théorie de la supraconductivité dans les cuprates. Le régime sous-dopé des cuprates reste un énigme pour les chercheurs, soit à basses températures dans l'état supraconducteur où à hautes températures dans le régime du pseudogap. Les propriétés physiques étranges inexplicables dans ce régime font des cuprates le système le plus complexe jamais étudié en physique de la matière condensée. Au cours des trente dernières années, divers scénarios ont été proposés dans le but de résoudre ce mystère. Mais malheureusement jusqu'à maintenant il semble que nous sommes encore loin du

but. Dans cette partie je vais introduire brièvement quelques propositions théoriques pour décrire la physique des cuprates.

Parmi les scénarios existants, il y a deux propositions majeures : le scénario des paires préformées et le scénario des ordres en compétition.

### 1.5.1 Paires préformées

Dans la théorie BCS, l'appariement et la condensation des paires se produisent à la même température à la température critique  $T_c$ . Dans le scénario des paires préformées, l'appariement des spins dans un état singulet  $S = 0$  et la condensation des ces paires préformées se produisent à deux températures différentes. À une température  $T < T^*$ , les spins appariés dans un état singulet, mais sans une cohérence de phase qui permet la condensation de paires préformées. Ceci décrit la phase pseudogap.

À une température plus basse  $T < T_c$ , les paires préformées dans la phase pseudogap engendrent une cohérence de phase qui leur permettent de se condenser, conduisant à l'apparition de la phase supraconductrice.

Le scénario des paires préformées est basé sur la séparation de type "spin-charge". Ces modèles théoriques séparent le système en deux canaux, un canal de spins tel que les particules sont des fermions avec un spin  $1/2$  et une charge nul, ces particules sont appelées des "spinons". Et un canal de charge, tel que les particules sont des bosons avec un spin nul et une charge  $+e$ , appelées des "holons". Ces modèles théoriques associent la température caractéristique de pseudogap  $T^*$  à l'ouverture d'un gap dans le spectre des spinons.

Dans le scénario des paires préformées, le pseudogap s'étale sur tout le long du dôme supraconducteur ( Figure 1.39 (a)). Aucune brisure de symétrie supplémentaire n'est prévu dans la phase pseudogap.

### Modèle de Hubbard à trois bandes " Modèle t-J " :

Le modèle de Hubbard à trois bandes, singulet de Zhang-Rice et le modèle de Hubbard effectif à une bande dont la limite couplage fort est le modèle "t-J" sont introduits dans la sections 1.3.1.

Le modèle "t-J" décrit le système comme une localisation des spins sur les sites de  $Cu$  (partie spinons) et délocalisations des holons. Selon ce modèle, il existe deux types de condensations. Une condensation de type BCS qui veut dire un appariement des spins pour les spinons. Et une condensation de type condensation de Bose-Einstein (BEC : *Bose-Einstein Condensation*) des holons. Les calculs dans l'approximation du champ moyen [132] dans le modèle "t-J" associent la température  $T_S$  à la condensation de type

"BCS" des spinons, tel que  $T_G$  diminue lorsque le dopage augmente. La température  $T_B$  est attribuée à la condensation de type "BEC" des holons, tel que  $T_B$  croit avec le dopage. La supraconductivité apparaît lorsque les spinons et les holons se condensent (Figure 1.38 (a)). Dans l'approximation du champ moyen pour les méthodes de "Bosons esclaves (holons)" et "Fermions esclaves (spinons)", la somme de la moyenne du nombre des spinons et des holons doit être égale à 1. De cela, du côté sous-dopé des holons, la moyenne du nombre des spinons devient grande. Selon le modèle "t-J" et le modèle "RVB", les spinons vont contribuer à la formation d'une large surface de Fermi du côté sous-dopé. Cependant, expérimentalement il était montré par les mesures d'ARPES et d'oscillations quantiques que la surface de Fermi des cuprates est fractionnée et petite du côté sous-dopé. Dans ce contexte la justification de l'approximation de champ moyen dans le modèle "t-J" est controversée [133].

### Modèle de liaison de valence résonante "Modèle RVB" :

Le modèle "RVB" (*Resonating Valence Bond*) a été introduit par *P.W.Anderson* bien avant la découverte des cuprates. Il a été introduit pour les systèmes antiferromagnétique et les spins de *Heisenberg* [134]. Le modèle de "RVB" s'appuie sur le modèle de *Hubbard* à une bande. Un état "RVB" est présenté par l'hamiltonien de *Hubbard* à une bande :

$$H = \sum_{ij\sigma} t(c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + h.c.) + \sum U n_{i\uparrow} n_{j\downarrow} \quad (1.46)$$

Où  $c_{i\sigma}^+$  ( $c_{i\sigma}$ ) sont les opérateurs fermioniques de création (annihilation) d'un électron de spin  $\sigma$  de la bande  $3d_{x^2-y^2}$  de *Cu*.  $t$  est l'énergie cinétique et  $U$  est la répulsion coulombienne.

À demi remplissage, le système est un isolant de Mott antiferromagnétique, avec un super échange  $J = 4t^2/U$ .

*Anderson* a considéré que l'état fondamental est bien décrit par un état "RVB". Ce dernier est une superposition des plusieurs configurations des paires singulets locaux. Une paire de singulet est constituée de deux spins de plus proches voisins sans avoir un ordre antiferromagnétique à longue portée comme c'est illustré sur la figure 1.36.

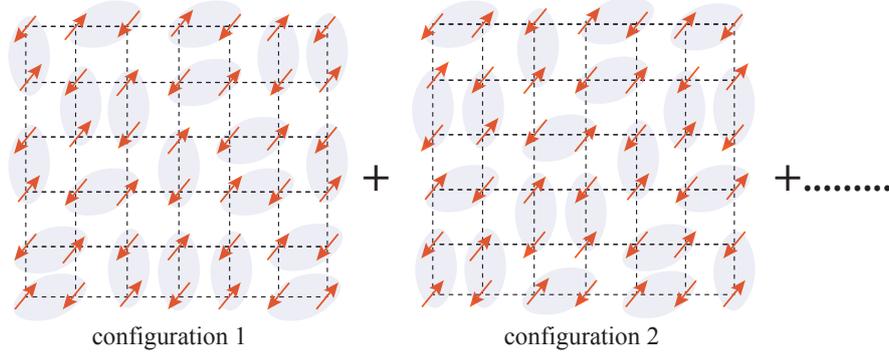


FIGURE 1.36 – Une figure schématique de l'état fondamental RVB, qui est une sommation de toutes les configurations possibles d'appariement de singlets de spins.

L'état "RVB" s'écrit sous la forme :

$$\psi_{RVB} \propto P_N \left( \sum_{n,m} \delta_{\pm u_i, n-m} c_{n\uparrow}^+ c_{m\downarrow}^+ \right)^N \psi_0 \quad (1.47)$$

Avec  $c_{n\sigma}^+$  est l'opérateur fermionique de création d'un électron de spin  $\sigma$  de la bande  $3d_{x^2-y^2}$  de  $Cu$ .  $P_N$  est l'opérateur de projection d'un nombre fixe d'états  $N$  avec non double occupation pour chaque site de  $Cu$ .  $u_{is}$  avec  $i = 1,2$  sont les vecteurs unitaires de la maille carré de système qui connecte les sites voisins de  $Cu$ . Les sommations  $n, m$  sont prises sur tous les sites de la maille.

L'état fondamental "BCS" avec  $N'$  paires de Cooper s'écrit [3] :

$$\psi_{BCS} \propto P_{N'} \left( \sum_{n,m} g(n-m) c_{n\uparrow}^+ c_{m\downarrow}^+ \right)^{N'} \psi_0 \quad (1.48)$$

avec  $g(n)$  est la fonction "BCS" d'une paire de Cooper et  $P_{N'}$  est l'opérateur de projection d'un nombre fixe d'états  $N'$ .

Grâce à la forte analogie entre les fonctions d'ondes  $\psi_{RVB}$  et  $\psi_{BCS}$ , *Anderson* a supposé que l'état fondamental d'un supraconducteur est dérivé de l'état fondamental  $\psi_{RVB}$ .

Lorsque un holon se déplace dans l'état "RVB", une paire de singulet se brise créant deux spinons comme est illustré sur la figure 1.37.

D'un point de vue énergétique il n'est pas nécessaire qu'il y ait un lien entre les holons et les spinons. Donc *Anderson* a conclu que les spinons et les holons se déplacent indépendamment avec une énergie cinétique  $t$ . Par conséquent, il existe deux types des quasi-particules dans l'état "RVB" les spinons et les holons. L'hamiltonien effectif est dérivé du modèle de *Hubbard* à une bande est :

$$H_{RVB} = \sum_{n,m,\sigma} t \left( P_n c_{n\sigma}^+ c_{m\sigma} P_m + h.c. \right) + \sum_{n,m} JS_n S_m \quad (1.49)$$

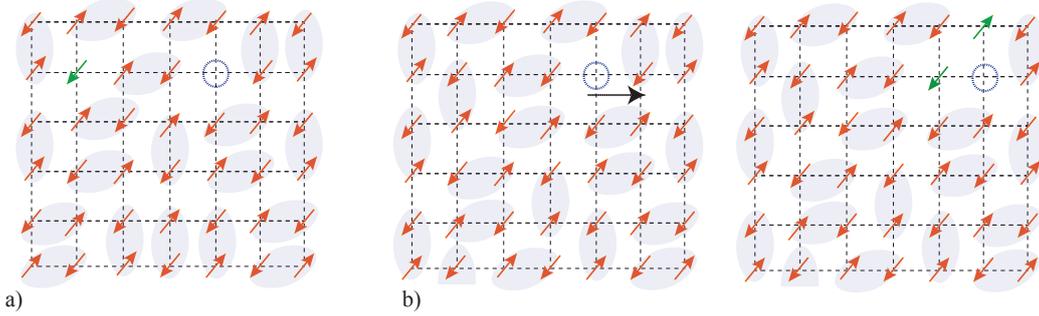


FIGURE 1.37 – (a) : Une figure schématique de la présence d'un holon (cercle pointillé bleu) et un spinon (flèche verte) dans l'état "RVB". (b) : Une figure schématique qui montre la frustration causée par le déplacement d'un holon dans le réseau "RVB". Cette frustration concerne le singulet brisé tel que un des deux spinons se retrouve dans un cas ferromagnétique avec les plus proche voisins.

avec  $P_n = 1 - n_{n\uparrow}n_{n\downarrow}$  est l'opérateur de projection à  $n^{\text{ième}}$  site pour exclure la double occupation et  $S_n$  est l'opérateur de spin sur le  $n^{\text{ième}}$  site de *Cu* s'il y a un seul électron sur le site. Ce hamiltonien reste non résolu même si il a moins de degrés de libertés que le modèle de *Hubbard* à trois bandes.

Lorsqu'un holon veut se déplacer d'un site à l'autre, il sera bloqué car quand il se déplace, il casse à la fois une paire de singulet et il prend la place d'un spinon. Dans ce cas le spinon se retrouve dans un état ferromagnétique avec son voisin (Figure 1.37 (b)). Cette frustration empêche la condensation des holons et donc elle est considérée comme un frein à la supraconductivité.

L'augmentation des trous dans le système engendre la diminution de nombre de singulets de spins et par conséquent il affaiblit le caractère résonant. Ce dernier vient du fait que les appariements de singulets peuvent s'inter-changer entre les plus proches voisins.

Le diagramme de phase du modèle "RVB" est présenté dans la figure 1.38 (b). Le pseudogap est associé à la phase gap de spin qui apparaît à  $T < T_{RVB}$  et  $T > T_{BE}$  où  $T_{RVB}$  correspond à la température d'appariement des singulets de spins.  $T_{BE}$  est la température de l'apparition de cohérence de phase sur les charges. La phase métal étrange se développe à  $T > T_{RVB}$  et  $T > T_{BE}$ . La phase liquide de Fermi est à  $T > T_{RVB}$  et  $T < T_{BE}$ . La supraconductivité se produit à  $T < T_{RVB}$  et  $T < T_{BE}$ .

### 1.5.2 Criticalité quantique "ordres en compétition"

Dans ce scénario, le pseudogap n'est plus considéré comme une phase précurseur, mais plutôt comme une phase en compétition avec la supraconductivité. Le pseudogap et la supraconductivité admettent des origines microscopiques distinctes. Dans cette approche le pseudogap se ferme dans le dôme supraconducteur à un dopage dite critique  $p_c$ . Ce

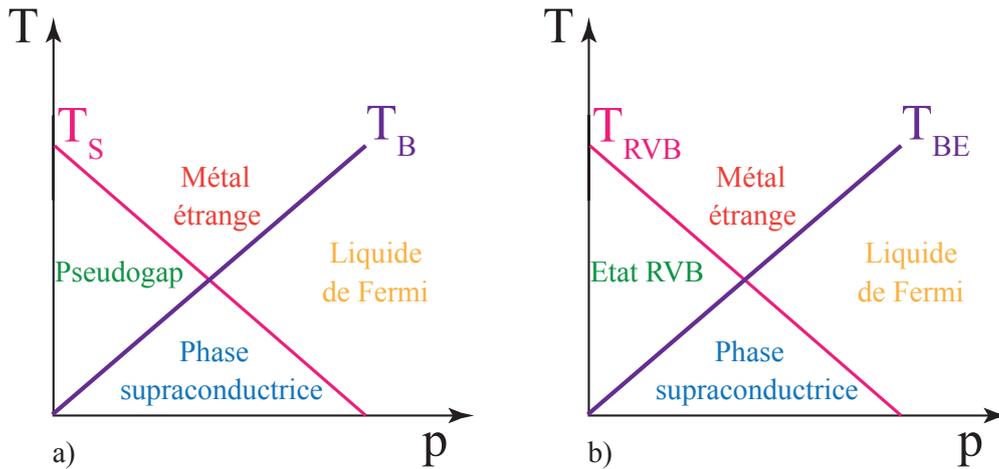


FIGURE 1.38 – Les digrammes de phases (température "T" vs dopage en trous "p") schématiques des modèles de scénario des paires préformées. (a) : Modèle de *Hubbard* à trois bandes : Modèle "t-J".  $T_S$  correspond la température d'appariement des spinons dans un état singulet,  $T_B$  correspond à la température de condensation des holons. (b) : Modèle de *Hubbard* à une bande : Modèle "RVB".  $T_{RVB}$  dénote la température d'appariement des singlets de spins, et  $T_{BE}$  dénote la température d'apparition de cohérence de phase sur les holons. [133]

dopage définit le point quantique critique à une température  $T = 0 K$ . La criticalité quantique correspond au régime critique émergeant lors d'une transition de phase continue entre deux états quantiques différentes à  $T = 0 K$ . Dans ce cas, la transition de phase n'est plus gouvernée par l'entropie de système, mais plutôt par l'énergie relative de deux états quantiques. Contrairement au scénario des paires préformées, le pseudogap brise une ou plusieurs symétries supplémentaires par rapport à la supraconductivité. Les mesures de neutrons polarisés ont montré la brisure de la symétrie par renversement du temps due à la présence des boucles des courants dans la phase pseudogap [135] prédit par la théorie de *Varma* [136, 137, 138]. Ainsi les mesures d'ARPES ont observé cette brisure de symétrie dans la phase pseudogap [139].

Dans les cuprates, non seulement le pseudogap est en compétition avec la supraconductivité mais il peut exister plusieurs ordres en compétition avec la supraconductivité . Comme l'ordre des stripes dans les cuprates à base de lanthane, ordre de spin et ordre de charge ce qui rend le diagramme de phase des cuprates extrêmement complexe.

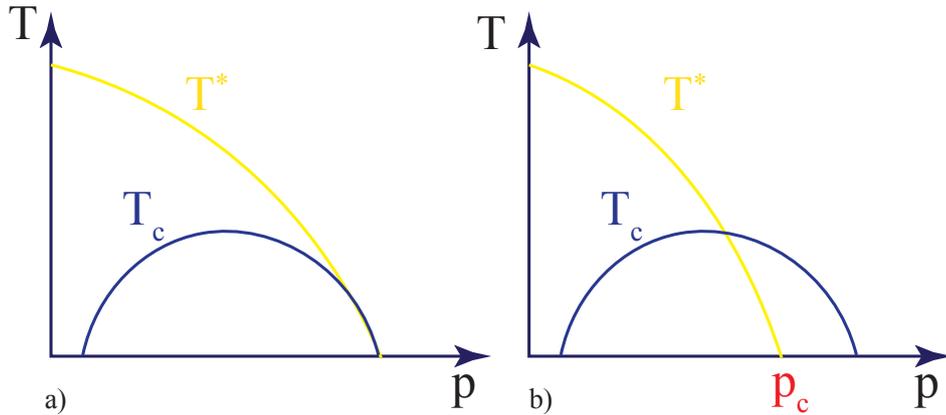


FIGURE 1.39 – Des figures schématiques de la phase pseudogap et de la phase supraconductrice dans les deux scénarios présentés. (a) : Paires préformées. (b) : Critiqunalité quantique.

### 1.5.3 L'objectif de la thèse

Au cours de mes trois années de thèse, nous avons étudié le supraconducteur à haute température critique  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  par diffusion Raman électronique. L'intérêt de choix du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  est qu'il est possible de balayer son diagramme de phase très précisément par variation contrôlée de son taux d'oxygène. L'insertion d'atomes d'oxygènes uniquement permet de préserver la structure cristalline du système. Un autre avantage du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  est sa structure lamellaire qui nous permet de le cliver facilement et d'obtenir des surfaces propres (sans fissures) pour faire nos mesures Raman. Nos collaborations avec Genda.Gu<sup>20</sup> et Dorothée Colson<sup>21</sup> nous ont permis d'obtenir un échantillonnage de dopages compris entre 7% et 23% par insertion d'atomes d'oxygène uniquement. Ceci nous a permis d'explorer avec précision l'état normal et l'état supraconducteur du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ .

L'étude de l'état normal nous a permis de suivre l'évolution en dopage du pseudogap et déterminer sa fermeture à  $p = 0.22$  (chapitre 4). Nous avons observé que la fermeture du pseudogap coïncide avec la transition de Lifshitz à  $p = 0.22$ . La transition de Lifshitz correspond à un changement de topologie de la surface de Fermi. Cette dernière se transforme d'une surface de type trous en une surface de type électrons (chapitre 5). La transition de Lifshitz peut être l'origine de la fermeture du pseudogap. En effet, la transition de Lifshitz éloigne les quasi-particules des régions à fort taux de diffusion.

L'étude dans l'état supraconducteur nous a permis de montrer l'existence de trois échelles d'énergie  $E_{B_{1g}}$ ,  $E_{B_{2g}}$  et  $E_{A_{1g}}$  (chapitre 5). Chaque échelle d'énergie correspond à une dy-

20. Brookhaven National Lab.USA

21. Service de Physique de l'Etat Condensé de CEA, Saclay

namique des quasi-particules dans une région spécifique de la zone de Brillouin. Nous avons observé que l'évolution des trois échelles d'énergies en fonction du dopage est fortement sensible à l'évolution de la surface de Fermi avec le dopage (chapitre 5).

Afin de suivre l'évolution structurale du  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  en fonction du dopage, nous avons étudié les modes de vibration par diffusion Raman dans quatre géométries  $B_{1g}$ ,  $A_{1g} + B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{1g} + B_{2g}$  ( chapitre 6). Cela nous a permis d'observer pour la première fois des modes de vibrations dans la géométrie  $B_{2g}$ . Les modes de vibrations propres de la symétrie  $A_{1g} + B_{2g}$  sont les modes de vibrations les plus sensibles à l'arrangement des atomes de bismuth dans les plans  $BiO$  (chapitre 6).



# Chapitre 2

## La diffusion Raman

### Sommaire

---

2.1	Découverte et Évolution de la diffusion Raman . . . . .	<b>56</b>
2.2	Le principe de la Diffusion Raman . . . . .	<b>56</b>
2.2.1	La conservation des moments . . . . .	59
2.3	Approche quantique de la Diffusion Raman . . . . .	<b>60</b>
2.3.1	La Section efficace différentielle Spectrale . . . . .	60
2.3.2	La susceptibilité Raman . . . . .	65
2.3.3	Vertex Raman . . . . .	66
2.4	Formalisme de <i>Green</i> . . . . .	<b>73</b>
2.4.1	Rappels Théoriques . . . . .	73
2.5	La réponse Raman dans formalisme de <i>Green</i> . . . . .	<b>77</b>
2.6	Les applications de la réponse Raman . . . . .	<b>78</b>
2.6.1	État Normal . . . . .	78
2.6.2	État supraconducteur BCS . . . . .	83
2.6.3	La réponse Raman dans les Cuprates . . . . .	87
2.6.4	Les corrections à considérer dans la réponse Raman . . . . .	90
2.7	Conclusion et enjeux . . . . .	<b>93</b>

---

*L'interaction Lumière-Matière est à l'origine de plusieurs processus physiques. Ces processus décrivent la réponse de la matière aux perturbations causées par la lumière. La réponse de la matière dépend fortement de la nature de la lumière, plus précisément sa longueur d'onde. Sonder la matière par différentes longueurs d'ondes comme les rayons-X, les ultraviolets, le visible ou l'infrarouge correspond à différentes spectroscopies utilisées de nos jours dans la recherche scientifique. Dans mon travail de recherche, je me suis intéressée à la spectroscopie Raman qui correspond à la diffusion inélastique de la lumière visible<sup>1</sup> par la matière qui peut être un gaz, un liquide ou un cristal.*

## 2.1 Découverte et Évolution de la diffusion Raman

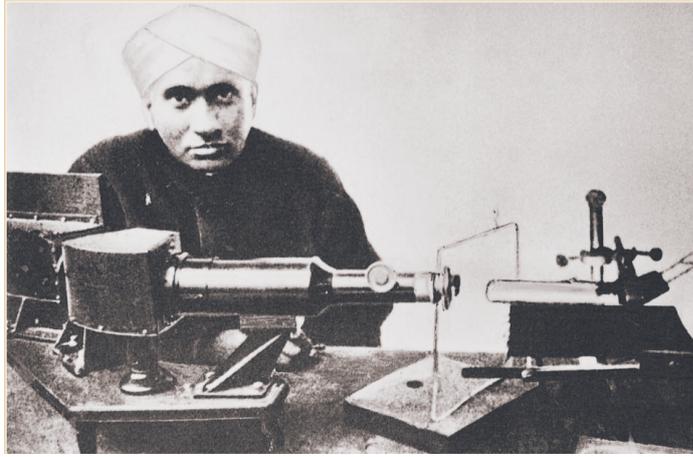
L'étude de la diffusion de la lumière a débuté en 1871, avec les travaux des physicien anglais *John William Strutt Lord Rayleigh*. Ces travaux ont expliqué la couleur bleu du ciel en étudiant la diffusion élastique de la lumière du soleil par les particules constituant l'atmosphère. Puis en 1923 le physicien autrichien *Adolf Gustav Stephan Smekal* lors de ses études sur des systèmes à deux niveaux d'énergie a prédit un autre type de diffusion : la diffusion inélastique de la lumière. Quelques années plus tard, en 1928 les deux physiciens indiens *Chandrasekhara Venkata Raman* et *Kariamanickam Srinivasa Krishnan* ont observé pour la première fois la diffusion inélastique de la lumière visible par les molécules d'un liquide de benzène [140, 141]. Au même moment, deux physiciens russes *Leonid Issaakovitch Mandelstam* et *Grigory Landsberg* ont observé le même effet dans un cristal de quartz. En 1930 *Chandrasekhara Venkata Raman* a reçu le prix Nobel pour sa découverte de la diffusion inélastique de la lumière qui porte aujourd'hui son nom. Depuis cette découverte la spectroscopie Raman est en évolution progressive, surtout dans les années 60 avec l'invention des sources Laser, et les améliorations des systèmes optiques (lentilles, filtres, réseau ...) et des systèmes de détections (photo-multiplicateurs et les détecteurs CCD<sup>2</sup> dans les années 2000.

## 2.2 Le principe de la Diffusion Raman

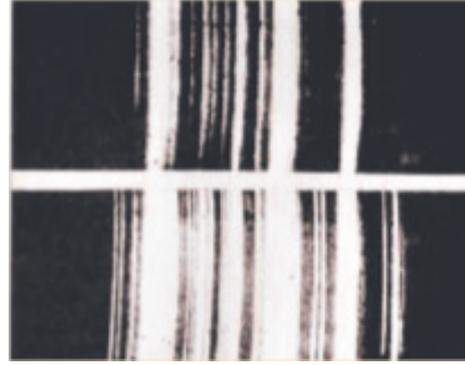
D'un point de vue quantique, la diffusion de la lumière est l'absorption d'un photon incident d'énergie  $\hbar\omega_I$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_I$  par un milieu, et l'émission d'un photon d'énergie  $\hbar\omega_S$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_S$ . Ceci engendre deux types de diffusion :

---

1. La gamme des longueurs d'onde est comprise entre 400 nm et 800 nm.  
 2. Les détecteurs CCD ( *charged coupled device*) sont des composés électroniques qui assurent la conversion d'un signal lumineux en un signal électronique ( voir chapitre 3).



(a) : Photo de *Sir C.V.Raman* avec le premier montage expérimental de spectroscopie Raman, 1928



(b) : Le premier spectre Raman observé le 28 Février 1928 par *C.V Raman et K.S.Krishnan* sur le Benzène, le spectre au dessus correspond à la lumière incidente et celui au dessous est le spectre de la lumière diffusé par le benzène, on peut noter des rais supplémentaires [140, 141].

FIGURE 2.1 – La découverte de la Diffusion Raman.

1. La diffusion élastique : dite Rayleigh (*John William Strutt Rayleigh*, 1871) dont l'énergie et le moment du photon incident sont égaux à l'énergie et au moment du photon diffusé.

$$\hbar\omega_I = \hbar\omega_S \quad (2.1)$$

$$\vec{k}_I = \vec{k}_S \quad (2.2)$$

2. La diffusion inélastique : dite diffusion Raman (*Sir Chandrashekhara Venkata Raman*, 1928) dont le photon incident échange de l'énergie et le moment avec le milieu.

$$\hbar\omega_I \neq \hbar\omega_S \quad (2.3)$$

$$\vec{k}_I \neq \vec{k}_S \quad (2.4)$$

L'énergie d'échange entre la lumière et le milieu correspond au déplacement Raman (*Raman Shift*). Il correspond à la différence d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé.

$$\omega = \omega_I - \omega_S \quad (2.5)$$

Le moment transféré  $\vec{q}$  est définie comme :

$$\vec{q} = \vec{k}_I - \vec{k}_S \quad (2.6)$$

Deux processus sont possibles :

- Processus Stokes : Le photon donne de l'énergie (et du moment) au milieu pour que ce dernier crée des excitations : électroniques, magnétiques ou de vibration.

$$\omega = \omega_I - \omega_S > 0 \quad (2.7)$$

$$\vec{q} = \vec{k}_I - \vec{k}_S > 0 \quad (2.8)$$

- Processus Anti-Stokes : le photon incident prend une quantité d'énergie (et de moment) au milieu pour détruire des excitations, l'énergie et moment d'échange sont :

$$\omega = \omega_I - \omega_S < 0 \quad (2.9)$$

$$\vec{q} = \vec{k}_I - \vec{k}_S < 0 \quad (2.10)$$

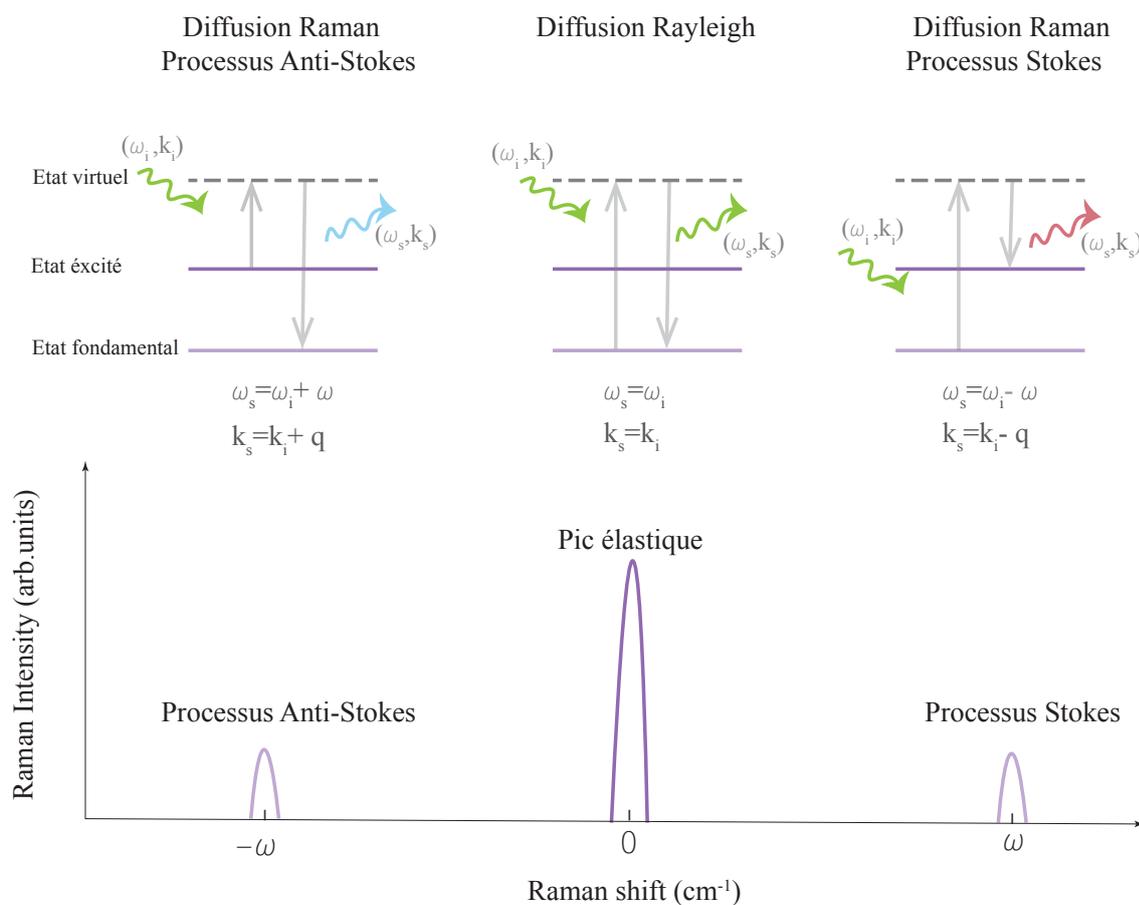


FIGURE 2.2 – La diffusion Rayleigh et la diffusion Raman avec ces deux processus Stokes et Anti Stokes, les diagrammes montrent les transitions électroniques correspondant à chaque type de diffusion.

### 2.2.1 La conservation des moments

La loi de conservation des moments ( $\vec{k}_I, \vec{k}_S$  et  $\vec{q}$ ) dans le processus Stokes est donnée par :

$$q^2 = k_I^2 + k_S^2 - 2k_I k_S \cos \phi \quad (2.11)$$

les photons sont reliés à leur fréquence par :

$$k_I c = \eta_I \omega_I \quad (2.12)$$

$$k_S c = \eta_S \omega_S \quad (2.13)$$

Les  $\eta_I$  et  $\eta_S$  sont les indices de réfraction de milieu pour la lumière incidente et diffusée respectivement.

L'expression qui relie la fréquence  $\omega$  et le moment  $q$  des excitations du milieu avec la fréquence  $\omega_I$  de la lumière incidente, dans le cas où les indices de réfraction sont égaux ( $\eta_I = \eta_S = \eta$ ) est :

$$\frac{c^2 q^2}{\eta^2 \omega_I^2} = \frac{\omega^2}{\omega_I^2} + 4 \left(1 - \frac{\omega}{\omega_I}\right) \sin^2 \frac{\phi}{2} \quad (2.14)$$

où  $\phi$  est l'angle entre les directions de propagation de la lumière incidente et diffusée. La lumière incidente est dans la gamme de visible entre  $25000 \text{ cm}^{-1} = 400 \text{ nm}$  et  $12500 \text{ cm}^{-1} = 800 \text{ nm}$ , et les excitations souvent étudiés en Raman sont celles entre 10 et  $3000 \text{ cm}^{-1}$  donc on est bien dans l'approximation  $\omega \ll \omega_I$ , dans ce cas l'expression 2.14 devient :

$$q = 2k_I \sin \frac{\phi}{2} \quad (2.15)$$

La valeur maximale que peut atteindre  $\vec{q}$  est d'environ  $1.5 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ . Le vecteur d'onde d'un électron au niveau de Fermi dans un cuprate est de l'ordre de  $k_F = 10^9 \text{ m}^{-1}$ . Par conséquence on peut négliger le transfert de moment entre la lumière incidente et le système électronique  $\vec{q} \rightarrow 0$

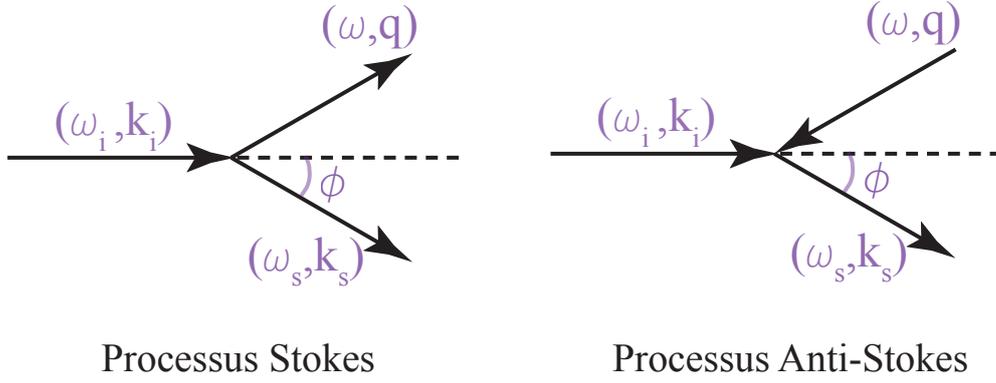


FIGURE 2.3 – La conservation des moments dans le processus Stokes et Anti-Stokes

## 2.3 Approche quantique de la Diffusion Raman

### 2.3.1 La Section efficace différentielle Spectrale

La section efficace différentielle spectrale microscopique de la diffusion Raman est définie comme la probabilité qu'un photon incident d'énergie  $\hbar\omega_I$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_I$  soit diffusé inélastiquement par le milieu considéré, dans un angle solide  $d\Omega$  avec une énergie de diffusion comprise entre  $\omega_S$  et  $\omega_S + d\omega_S$ . Le système total (photons + électrons)  $|\text{photons}\rangle \otimes |\text{electrons}\rangle$  passe d'un état initial  $|\Psi_i\rangle$  vers un autre état final  $|\Psi_f\rangle$  :

$$|\Psi_i\rangle = |n_I, n_S = 0\rangle |i\rangle \rightarrow |\Psi_f\rangle = |n_I - 1, n_S = 1\rangle |f\rangle$$

On écrit la section efficace spectrale différentielle comme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_S}(\vec{q}, \omega_I, \omega_S) = \frac{\varrho(\omega_S)}{\phi_I} \langle \sum_f P_{i,f} \rangle \quad (2.16)$$

où  $\varrho(\omega_S)$  est la densité d'état des photons diffusés<sup>3</sup> :

$$\varrho(\omega_S) = \frac{V\omega_S^2}{(2\pi c)^3}$$

3. Le nombre d'états diffusés  $\varrho(\omega_S)d\omega_S d\Omega$  correspond au nombre de vecteurs d'onde contenus dans l'élément de volume  $d\vec{k}_S = k^2 dk_S d\Omega$  multiplié par la densité d'états dans l'espace des phases à 3D  $V/(2\pi)^3$  :

$$\varrho(\omega_S)d\omega_S d\Omega = k^2 dk_S d\Omega V / (2\pi)^3$$

on utilise l'égalité  $\omega = ck$ , on trouve que  $\varrho(\omega_S) = \frac{V\omega_S^2}{(2\pi c)^3}$

$\phi_I$  est le flux de photons incidents d'énergie  $\omega_I$ .  $P_{i,f}$  est l'amplitude de probabilité de transition du système total d'un état initial  $|\Psi_i\rangle = |n_I, n_S = 0\rangle |i\rangle$  vers un autre état final  $|\Psi_f\rangle = |n_I - 1, n_S = 1\rangle |f\rangle$ . Cette probabilité de transition est calculée par la règle d'or de Fermi.

### La règle D'or De Fermi

La probabilité de transition d'un système d'un état initial  $|\Psi_i\rangle$  vers un état final  $|\Psi_f\rangle$  par unité du temps est :

$$P_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H_{int} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (2.17)$$

où  $H_{int}$  dénote le hamiltonien d'interaction entre le milieu et la lumière.

### Hamiltonien d'interaction

Le système total est constitué d'un système de  $N$  électrons dans un cristal qui interagissent avec un rayonnement électromagnétique. Le hamiltonien total est composé de trois termes :

$$H = H_{elec} + H_{ray} + H_{int} \quad (2.18)$$

Le hamiltonien électronique  $H_{elec}$  décrit le système composé de  $N$  électrons dans un potentiel d'interaction  $U(\vec{r}_i)$ . Ce dernier dénote l'interaction avec le réseau cristallin et les interactions électrons-électrons dans le système électronique. Le hamiltonien électronique  $H_{elec}$  est :

$$H_{elec} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} + U(\vec{r}_i) \quad (2.19)$$

Dans la description de la mécanique quantique, le hamiltonien du rayonnement électromagnétique  $H_{ray}$  est [142] :

$$H_{ray} = \sum_{\mu} \hbar\omega_{\mu} (b_{\mu}^{\dagger} b_{\mu} + \frac{1}{2}) \quad (2.20)$$

où la sommation  $\mu$  s'étend sur tous les modes  $(\vec{k}, \vec{\epsilon}_k)$  de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et de polarisation  $\vec{\epsilon}_k$ . Les opérateurs  $b_{\mu}^{\dagger}$  et  $b_{\mu}$  sont les opérateurs bosoniques<sup>4</sup> de création et d'annihilation d'un photon de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et de polarisation  $\vec{\epsilon}_k$  et de fréquence  $\omega_{\mu} = c |\vec{k}|$ .

---

4. Ces opérateurs vérifient les relations de commutations bosoniques :  $[b_{\mu}, b_{\mu}^{\dagger}] = \delta_{\mu\mu}$  et  $[b_{\mu}, b_{\mu'}] = [b_{\mu}^{\dagger}, b_{\mu'}^{\dagger}] = 0$

Une fois que la lumière a interagi avec le système électronique, le hamiltonien total devient :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_e} [\vec{P}_i - e\vec{A}(\vec{r}_i)]^2 + U(\vec{r}_i) + H_{ray} + H_{Spin} \quad (2.21)$$

avec  $\vec{A}(\vec{r}_i)$  est le potentiel vecteur du champ supposé libre, il est noté en jauge de Coulomb :

$$\vec{A}(\vec{r}_i) = \sum_{\mu} A_0(\omega_{\mu}) (\epsilon_{\mu} b_{\mu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \epsilon_{\mu}^* b_{\mu}^{\dagger} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}) \quad (2.22)$$

La diffusion de la lumière est un processus à deux photons : incident et diffusé, donc la sommation  $\mu$  se réduit à deux termes, un pour la lumière incidente  $A_I$  et l'autre pour la lumière diffusé  $A_L$ .

On développe le terme quadratique de l'équation 2.21 :

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{P}_i^2}{2m_e} + U(\vec{r}_i) + H_{ray}}_{H_0} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{e\vec{P}_i \vec{A}(\vec{r}_i)}{m_e}}_{H_A} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{e^2 \vec{A}^2}{2m_e}}_{H_{AA}} + H_{Spin} \quad (2.23)$$

$H_{int}$

Finalement, le hamiltonien total est composé de deux parties, un hamiltonien  $H_0$  qui dénote le hamiltonien du système non perturbé (système électronique seul et le champ électromagnétique seul sans interaction) et le hamiltonien d'interaction  $H_{int}$ .

Le hamiltonien d'interaction  $H_{int}$  est constitué de trois termes :  $H_A$  le terme linéaire en potentiel vecteur  $\vec{A}$ , le terme  $H_{AA}$  quadratique en  $\vec{A}$  et un troisième terme  $H_{Spin}$ . Ce dernier décrit l'interaction entre les spins des électrons et le champ magnétique du rayonnement électromagnétique :

$$H_{Spin} = \frac{g_e}{2m} \sum_i \vec{S}_i \times \vec{B}(\vec{r}_i) \quad (2.24)$$

$H_{Spin}$  est négligeable devant le terme  $H_A$ <sup>5</sup>.

### Calcul perturbatif de $P_{i,f}$

Une fois déterminé l'hamiltonien d'interaction  $H_{int}$ , maintenant on peut calculer l'élément de matrice  $\langle \Psi_f | H_{int} | \Psi_i \rangle$ . En utilisant la théorie des perturbations au premier

5.

$$\frac{H_{Spin}}{H_A} \approx \frac{e\hbar B/m_e}{eAp/m_e} \approx \frac{\hbar k A}{Ap} \approx \frac{\hbar k}{p}$$

Pour un solide tel que le  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  de  $T_c = 89K$ , la vitesse d'un électron au niveau de Fermi  $v_F$  est  $\approx 25.10^4 \text{ m.s}^{-1}$  [?]. Donc son impulsion  $p_F \approx mv_F \approx 9.10^{-31} \text{ kg} \times 250.10^3 \text{ m.s}^{-1} \approx 2.25.10^{-25} \text{ kg.m.s}^{-1}$ . D'un autre côté, l'impulsion de la lumière visible est :  $\hbar k = \frac{h}{\lambda} \approx \frac{6.10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg.s}^{-1}}{532.10^{-9} \text{ m}} \approx 1.2.10^{-27} \text{ kg.m.s}^{-1}$ . Ce qui donne un rapport  $\frac{H_{Spin}}{H_A} \approx 5.10^{-3}$

ordre pour le terme  $H_{AA}$  et au deuxième ordre pour le terme  $H_A$  puisque son premier ordre est nul à cause de la symétrie de l'opérateur impulsion  $P$ .

$$\langle \Psi_f | H_{int} | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_f | H_{AA} | \Psi_i \rangle + \sum_M \frac{\langle \Psi_f | H_A | M \rangle \langle M | H_A | \Psi_i \rangle}{E_I - E_M} \quad (2.25)$$

où  $|\Psi_f\rangle, |\Psi_i\rangle$  et  $|M\rangle$  sont les états quantiques du système total  $|Photons\rangle \otimes |Electrons\rangle$ ,  $n_I$  et  $n_S$  sont les nombres de photons incidents et diffusés des vecteurs d'onde  $\vec{k}_I, \vec{k}_S$  et des polarisations  $\vec{\epsilon}_I, \vec{\epsilon}_S$  respectivement. Les  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$  sont les états de Fock initiaux et finaux du système électronique. Les états initial et final du système total sont :

$$|\Psi_i\rangle = |n_I, n_S\rangle \otimes |i\rangle$$

$$|\Psi_f\rangle = |n_I - 1, n_S + 1\rangle \otimes |f\rangle$$

Les états  $|M\rangle$  sont les états intermédiaires. Dans la diffusion Raman électronique seulement deux états interviennent :

– L'état intermédiaire qui détruit un photon incident :

$$|M\rangle = |n_I - 1, n_S\rangle |m\rangle$$

– L'état intermédiaire qui crée un photon diffusé :

$$|M\rangle = |n_I, n_S + 1\rangle |m\rangle$$

On note que  $\vec{q} = \vec{k}_I - \vec{k}_S$  est le vecteur d'onde transféré.

L'élément de matrice au premier ordre est :

$$\langle \Psi_f | H_{AA} | \Psi_i \rangle = \frac{e^2}{m_e} A_{0I} A_{0S} \epsilon_I \epsilon_S^* \langle n_I - 1, n_S + 1 | b_{k_I} b_{k_S}^\dagger | n_I, n_S \rangle \sum_{k,n,m} \langle f | c_{k,n}^\dagger c_{k-q,m} | i \rangle$$

où les opérateurs  $c_{k,n}^\dagger$  et  $c_{k-q,m}$  sont les opérateurs fermioniques. Au final l'élément de matrice au premier ordre ne dépend que des états électroniques :

$$\langle \Psi_f | H_{AA} | \Psi_i \rangle = \frac{e^2}{m_e} \langle A_{0I} A_{0S} \rangle \epsilon_I \epsilon_S^* \sum_{k,n,m} \langle f | c_{k,n}^\dagger c_{k-q,m} | i \rangle \quad (2.26)$$

avec

$$\langle A_{0I} A_{0S} \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_I}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_S}} \sqrt{n_I (n_S + 1)}$$

La section efficace du Raman est très faible, qui veut dire que  $n_I \gg n_S$ , donc on peut négliger  $n_S$  devant  $n_I$ .

De la même façon, on calcule le deuxième terme  $\langle \Psi_f | H_A | \Psi_i \rangle$  :

$$\langle \Psi_f | H_A | \Psi_i \rangle = \frac{e^2}{m_e^2} \langle A_{0I} A_{0S} \rangle \sum_{k,n,m,l} \left\{ \frac{\langle k, n | P \cdot \epsilon_S^* e^{-ik_S \cdot r} | k + k_S, m \rangle \langle k + k_S, m | P \cdot \epsilon_I e^{ik_I \cdot r} | k - q, l \rangle}{E_{k-q,l} - E_{k+k_S,m} + \hbar\omega_S} \right. \quad (2.27)$$

$$\left. + \frac{\langle k, n | P \cdot \epsilon_I e^{ik_L \cdot r} | k - k_I, m \rangle \langle k - k_I, m | P \cdot \epsilon_S^* e^{-ik_S \cdot r} | k - q, l \rangle}{E_{k-q,l} - E_{k-k_I,m} - \hbar\omega_I} \langle f | c_{k,n}^\dagger c_{k-q,l} | i \rangle \right)$$

En rassemblant, l'équation 2.27 et 2.26 dans l'expression de probabilité de transition 2.17, on trouve :

$$P_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e^2}{m_e} \langle A_{0I} A_{0S} \rangle \right)^2 |\langle f | \tilde{\rho}_q | i \rangle|^2 \delta(E_k - E_{k-q} - \hbar\omega) \quad (2.28)$$

$\tilde{\rho}_q$  est l'opérateur densité effectif correspondant à l'opérateur densité  $\rho_q$  pondéré par le vertex Raman  $\gamma_k$  :

$$\tilde{\rho}_k = \sum_{k,n,l} \gamma_k(\epsilon_I, \epsilon_S) c_k^\dagger c_{k-q} \quad (2.29)$$

$\rho_q$  est l'opérateur densité définie comme :

$$\rho_q = \sum_{k,n,l} c_{k,n}^\dagger c_{k-q,l} \quad (2.30)$$

Le vertex Raman  $\gamma_k$  est :

$$\gamma_k(\epsilon_I, \epsilon_S) = \epsilon_S \epsilon_I^* + \frac{1}{m} \sum_{k,n,m,l} \left\{ \frac{\langle k, n | P \cdot \epsilon_S^* e^{-ik_S \cdot r} | k + k_S, m \rangle \langle k + k_S, m | P \cdot \epsilon_I e^{ik_I \cdot r} | k - q, l \rangle}{E_{k-q,l} - E_{k+k_S,m} + \hbar\omega_S} \right. \quad (2.31)$$

$$\left. + \frac{\langle k, n | P \cdot \epsilon_I e^{ik_L \cdot r} | k - k_I, m \rangle \langle k - k_I, m | P \cdot \epsilon_S^* e^{-ik_S \cdot r} | k - q, l \rangle}{E_{k-q,l} - E_{k-k_I,m} - \hbar\omega_I} \right\}$$

Avant de remplacer l'expression de la probabilité de transition dans l'équation de la section efficace différentielle 2.16, on doit d'abord la réécrire d'une autre façon : premièrement, on remplace l'expression de la fonction Delta par :

$$\delta(E_k - E_{k-q} - \hbar\omega) = \int dt e^{i\omega t} e^{i\left(\frac{E_{k-q} - E_k}{\hbar}\right)t}$$

et on définit le déplacement temporel de l'opérateur densité comme :

$$\rho_\gamma(t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}} \rho_\gamma e^{-\frac{iHt}{\hbar}}$$

et en suite, on utilise la relation de fermeture pour les états finaux  $\sum_f | f \rangle \langle f | = 1$ . L'expression finale de la probabilité de transition est :

$$P_{i,f} = \frac{\pi e^2}{\epsilon_0 V} \sqrt{\frac{n_I}{n_I n_S}} \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}_\gamma(-\vec{q}, t) \tilde{\rho}_\gamma(\vec{q}, 0) \rangle \quad (2.32)$$

Finalement, la section efficace différentielle spectrale de la diffusion Raman électronique est :

$$\boxed{\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_S}(\vec{q}, \omega_I, \omega_S) = \frac{r_0^2 \omega_S}{\hbar \omega_I} \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}_\gamma(-\vec{q}, t) \tilde{\rho}_\gamma(\vec{q}, 0) \rangle} \quad (2.33)$$

La section efficace différentielle spectrale<sup>6</sup> de la diffusion Raman est proportionnelle à la fonction de corrélation « densité-densité » :

$$\langle \tilde{\rho}_\gamma(-\vec{q}, t) \tilde{\rho}_\gamma(\vec{q}, 0) \rangle$$

Cette dernière mesure les fluctuations de charges dues aux excitations électroniques type électron-trous, les quasi-particules de *Bogoliubov* (brisure de paire de *Cooper*), les excitations du champ cristallin, les modes de vibrations ou les excitations magnétiques.

### 2.3.2 La susceptibilité Raman

On définit le facteur de structure dynamique  $S(\omega, \vec{q})$  :

$$S(\omega, \vec{q}) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}_\gamma(-\vec{q}, t) \tilde{\rho}_\gamma(\vec{q}, 0) \rangle \quad (2.34)$$

En remplaçant l'expression du facteur de structure dynamique 2.34 dans l'expression de la section efficace spectrale de la diffusion Raman 2.33. La relation entre les deux grandeures est :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_S}(\vec{q}, \omega_I, \omega_S) = \frac{r_0^2 \omega_S}{\hbar \omega_I} S(\omega, \vec{q}) \quad (2.35)$$

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire [143], on peut relier les fluctuations à l'équilibre thermodynamique à la susceptibilité à l'aide de théorème de fluctuation-dissipation [144, 145, 146, 143]. Dans le cas de la diffusion Raman, on peut relier le facteur de structure dynamique  $S(\omega, \vec{q})$  à la partie imaginaire de la susceptibilité  $\chi''(\omega, \vec{q})$  qui décrit la dissipation dans un système électronique sous l'effet d'un champ électromagnétique :

$$\boxed{\chi''(\omega, \vec{q}) = \frac{1}{\pi(1 + n(\omega))} S(\omega, \vec{q})} \quad (2.36)$$

La susceptibilité Raman (réponse Raman) est reliée à la partie mesurable  $S(\omega, \vec{q})$  par le facteur de Bose où  $n(\omega)$  est la fonction de distribution Bose-Einstein :

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp(\frac{E-\mu}{k_B T})}$$

La diffusion Raman électronique est une sonde des fluctuations de densité de charge effective. Cette dernière dépend du vertex Raman  $\gamma_k$  qui dépend des polarisations de la lumière incidentes et diffusées. Ceci permettra de sélectionner certaines régions de la zone de Brillouin afin de sonder la dynamique de charges dans ces régions.

6. Le  $r_0$  est le rayon classique de l'électron connue sous le nom de rayon de Thomson, il égale à  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$

### 2.3.3 Vertex Raman

Chaque vertex Raman correspond à une configuration donnée de polarisations  $(\vec{\epsilon}_I, \vec{\epsilon}_S)$ . On définit le tenseur Raman  $\tilde{\gamma}_k$  :

$$\gamma_k(\epsilon_S, \epsilon_S) = \epsilon_S \tilde{\gamma}_k \epsilon_I^* \quad (2.37)$$

Le tenseur Raman est :

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_k(\epsilon_I, \epsilon_S) = & \delta_{I,S} + \frac{1}{m} \sum_{k,n,m,l} \left\{ \frac{\langle k, n | P \cdot e^{-ik_S \cdot r} | k + k_S, m \rangle \langle k + k_S, m | P \cdot e^{ik_I \cdot r} | k - q, l \rangle}{E_{k-q,l} - E_{k+k_S,m} + \hbar\omega_S} \right. \\ & \left. + \frac{\langle k, n | P \cdot e^{ik_I \cdot r} | k - k_I, m \rangle \langle k - k_I, m | P \cdot e^{-ik_S r} | k - q, l \rangle}{E_{k-q,l} - E_{k-k_I,m} - \hbar\omega_I} \right\} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Dans notre étude on s'intéresse aux excitations à basses fréquences où  $\omega \ll \omega_{I,S}$ <sup>7</sup>. Les états initiaux  $n$  et finaux  $l$  peuvent être pris dans la même bande. En posant que  $n = l$ , maintenant le calcul se restreint à une bande croisant le niveau de Fermi.

D'un autre côté, le vecteur d'onde de Fermi  $\vec{k}_F$  et l'extension de la zone de Brillouin  $k_{BZ}$  sont supérieurs au vecteur d'onde de la lumière visible incidente  $\vec{k}_I$ . Dans le cas des cuprates le module du vecteur d'onde de Fermi est  $|k_F| = 7.4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé Bi2212 [147], et le vecteur d'onde de la lumière incidente est de l'ordre  $|k_I| \approx 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , on a donc  $|q_{max}| = 2|k_I| = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Donc, il est justifié de négliger le moment transfère  $\vec{q}$ .

En tenant compte ces deux approximations on peut réécrire le tenseur Raman sous la forme :

$$\tilde{\gamma}_k(\epsilon_I, \epsilon_S) = \delta_{I,S} + \frac{1}{m} \sum_{k,m} \left\{ \frac{\langle k, n | P | k, m \rangle \langle k, m | P | k, n \rangle}{E_{k,n} - E_{k,m} + \hbar\omega_S} + \frac{\langle k, n | P | k, m \rangle \langle k, m | P | k, n \rangle}{E_{k,n} - E_{k,m} - \hbar\omega_I} \right\} \quad (2.39)$$

On remarque que le tenseur Raman est composé de deux termes :

- Le premier terme provient du terme en  $A^2$ , il est non nul seulement pour les polarisations parallèles  $(\vec{\epsilon}_I \parallel \vec{\epsilon}_S)$ . Il décrit que les transitions intrabandes ( Figure 2.4 (a)).
- Le deuxième provient du terme en  $A$ , il correspond aux transitions virtuelles interbandes et intrabandes ( Figures (b) et (c) 2.4). Il diverge lorsque l'énergie de la lumière incidente ou diffusée  $\hbar\omega_{I,S}$  est égale à l'énergie de transition électronique  $E_{k,n} - E_{k,m}$  dans ce cas on parle de la résonance.

7.  $\omega = \omega_I - \omega_S$  est le déplacement Raman

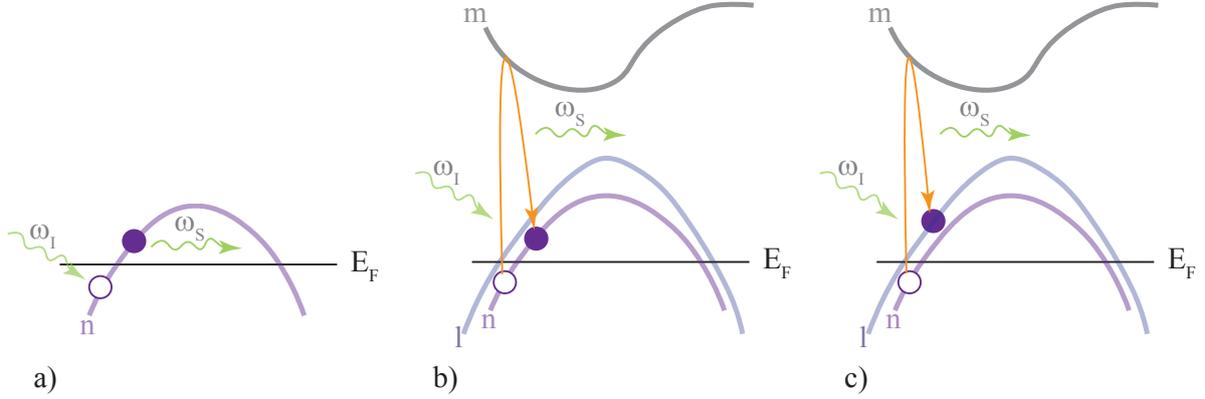


FIGURE 2.4 – Illustrations schématiques de la diffusion Raman électronique. (a) : Transition Raman électronique intrabandes provient du terme en  $A^2$ , premier ordre en perturbation. (b) et (c) : Transition Raman électronique intrabandes et interbandes respectivement provient du terme en  $A$ , second ordre en perturbation .

### Vertex Raman dans les Cuprates

Une approche basée sur la symétrie, nous permet de décomposer le tenseur Raman sur la base des représentations irréductibles du groupe ponctuel du cristal [148] :

$$\gamma_k = \sum_{\mu} \gamma_k^{\mu} \quad (2.40)$$

où la sommation  $\mu$  correspond aux représentations irréductibles ou les symétries qui forment la base.

Ainsi chaque vertex Raman dans une symétrie est décomposé en harmoniques de la zone de Brillouin ou tout simplement de la surface de Fermi [149, 150, 151, 152] :

$$\gamma_k^{\mu} = \sum_L \gamma_L^{\mu} \phi_L^{\mu}(k) \quad (2.41)$$

où  $\phi_L^{\mu}(k)$  sont les harmoniques d'ordre  $L$ . Le tenseur Raman est symétrique donc les harmoniques doivent être aussi symétriques de l'ordre  $L = 0, 2, 4, \dots$

Les composantes  $\gamma_L^{\mu}$  sont a priori inconnues, elles dépendent des détails de la topologie de la surface de Fermi. Les composantes  $\gamma_0^{\mu}$  de l'ordre  $L = 0$ , sont les seules non nulles dans le cas d'une surface de Fermi parfaitement cylindrique. Cependant, la surface de Fermi des cuprates n'est pas parfaitement cylindrique, donc les composantes d'ordres supérieurs  $L = 2$  sont non nulles.

Les cuprates appartiennent au groupe ponctuel  $D_{4h}^{17}$ . Même si certaines familles, comme la famille à base de Bismuth ou d'Yttrium ont une distorsion orthorhombique, avec une différence entre les paramètres de mailles dans le plan  $CuO_2$  de l'ordre de  $10^{-3}\text{\AA}$ .

Le groupe ponctuel  $D_{4h}^{17}$  contient dix représentations irréductibles selon la nomenclature de Milliken<sup>8</sup> sont  $A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}$  et  $E_u$ .

Le tenseur Raman est symétrique par rapport au centre d'inversion. Donc, il reste que cinq représentations possibles en Raman :  $A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g$ .

Dans ma thèse je me suis intéressé seulement aux polarisations parallèles au plan  $CuO_2$ . Ce qui élimine la représentation  $E_g$  obtenue par les polarisations perpendiculaires au plan  $CuO_2$ . Finalement, le vertex Raman dans les cuprates est décomposable en quatre représentations irréductibles :

$$\gamma_k = \sum_L (\gamma_L^{A_{1g}} \phi_L^{A_{1g}} + \gamma_L^{A_{2g}} \phi_L^{A_{2g}} + \gamma_L^{B_{1g}} \phi_L^{B_{1g}} + \gamma_L^{B_{2g}} \phi_L^{B_{2g}}) \quad (2.42)$$

La symétrie  $A_{2g}$  est supposée non active en Raman<sup>9</sup>. Il ne reste donc plus que trois symétries actives en Raman dans les cuprates :  $A_{1g}, B_{1g}$  et  $B_{2g}$ .

**Les harmoniques de la surface de Fermi :** Dans le cas des harmoniques de la surface de Fermi, la sommation sur le vecteur d'onde  $\vec{k}$  du tenseur Raman de l'équation 2.39 est restreinte au contour de la surface de Fermi  $|k| = |k_F|$  [150]. Celui ci est vrai seulement si les excitations sont très proches de la surface de Fermi (excitations de basses énergies), et si la densité d'état électronique est approximativement constante proche du niveau de Fermi. Les harmoniques de la surface de Fermi présentées dans le tableau 2.1 dépendent de l'angle  $\theta$  qui détermine la position sur la surface de Fermi.

**Les harmoniques de la zone de Brillouin :** La sommation sur  $\vec{k}$  du tenseur Raman de l'équation 2.39 est étendue à toute la zone de Brillouin, où on prend en considération l'effet que la densité d'état électronique varie rapidement proche du niveau de Fermi.

---

8. Les lettres en majuscule désignent la dimension de la représentation [A et B=1D,E=2D et T=3D].  
A= symétrique par rotation de  $2\pi/n$  selon l'axe principal  $C_n, [\chi(C_n) = 1]$ .  
B = Anti-symétrique par rotation de  $2\pi/n$  selon l'axe principal  $C_n, [\chi(C_n) = -1]$ .

Les chiffres indice 1,2 désignent la symétrie, l'antisymétrie respectivement par rapport l'axe  $C_2$  perpendiculaire au l'axe principale de rotation.

Les indices g, u (en allemand : gerade = pair, ungerade = impair) désigne la symétrie, l'antisymétrie par rapport au centre d'inversion respectivement.

9. L'état fondamental du système conserve l'invariance par renversement du temps, et la symétrie  $A_{2g}$  est associée à la brisure de cette symétrie

Symétrie	Harmoniques de la surface de Fermi $\phi_{L=0,2}$	Harmoniques de la zone de Brillouin $\phi_{L=0,2}$
$A_{1g}$	$\gamma^{A_{1g}} = \gamma_{L=0}^{A_{1g}} + \gamma_{L=2}^{A_{1g}} \cos(2\theta) + \dots$	$\gamma^{A_{1g}} = \gamma_{L=0}^{A_{1g}} + \gamma_{L=2}^{A_{1g}} (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) + \dots$
$B_{1g}$	$\gamma^{B_{1g}} = \gamma_{L=2}^{B_{1g}} \cos(2\theta) + \dots$	$\gamma^{B_{1g}} = \gamma_{L=2}^{B_{1g}} (\cos(k_x a) - \cos(k_y a)) + \dots$
$B_{2g}$	$\gamma^{B_{2g}} = \gamma_{L=2}^{B_{2g}} \sin(2\theta) + \dots$	$\gamma^{B_{2g}} = \gamma_{L=2}^{B_{2g}} (\sin(k_x a) \sin(k_y a)) + \dots$

Tableau 2.1 – Les harmoniques de la surface de Fermi et de la zone de Brillouin pour les symétries  $A_{1g}, B_{1g}$  et  $B_{2g}$ .

Le développement du vertex Raman en fonction des harmoniques autour de la surface de Fermi ou dans la zone de Brillouin, ne permet pas d'évaluer l'amplitude du vertex absolu, puisque les coefficients  $\gamma_L^\mu$  sont inconnus.

Pour déterminer plus précisément le vertex Raman, on utilise l'approximation de la masse effective.

**Approximation de la masse effective :** Cette approximation n'est valable que dans le cas hors résonance. Lorsque les différences énergétiques interbandes dans le système électronique sont plus petites que l'énergie de la lumière incidente ou diffusée  $E_{k,n} - E_{k,m} \ll \hbar\omega_{I,S}$ . Dans l'approximation de la masse effective, le tenseur Raman est proportionnel à l'inverse du tenseur de la masse effective :

$$\gamma_k(\epsilon_I, \epsilon_S) = \frac{m}{\hbar^2} \sum_{i,j} \epsilon_S^* \left( \frac{\partial^2 E_k}{\partial k_i \partial k_j} \right)^{-1} \epsilon_I^j \quad (2.43)$$

Cette expression permet de calculer explicitement le vertex Raman à partir de la structure de bande électronique. Pour les cuprates, dans le cas du modèle des liaisons fortes dans le plan  $CuO_2$ , la relation du dispersion est :

$$E_k = -2t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] + 4t' \cos(k_x a) \cos(k_y a) - 2t''[\cos(2k_x a) + \cos(2k_y a)] \quad (2.44)$$

Les expressions du vertex Raman pour chaque symétrie sont :

$$A_{1g} = \frac{ma^2}{\hbar^2} [t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) - 4t' \cos(k_x a) \cos(k_y a)] \quad (2.45)$$

$$B_{1g} = \frac{ma^2}{\hbar^2} t[\cos(k_x a) - \cos(k_y a)] \quad (2.46)$$

$$B_{2g} = \frac{4ma^2}{\hbar^2} t' \sin(k_x a) \sin(k_y a) \quad (2.47)$$

Les coefficients ( $t, t'$  et  $t''$ ) sont les intégrales de transferts, elles sont déterminées expérimentalement par les mesures de Photoémission [153].

Les expressions du vertex Raman dans l'approximation de la masse effective sont identiques à celles de la décomposition en harmoniques de la zone de Brillouin. Sauf pour l'expression de vertex  $A_{1g}$ , où un terme supplémentaire en  $\cos(k_x a)\cos(k_y a)$  est obtenu. L'avantage de l'approximation de la masse effective est de permettre d'évaluer l'amplitude absolue du vertex Raman, si on connaît les intégrales de transferts ( $t, t'$  et  $t''$ ) déterminées expérimentalement par ARPES.

### Les règles de sélections pour les Cuprates

Comme on l'a montré précédemment, le vertex Raman est proportionnel au tenseur Raman contracté par les polarisations de la lumière incidente et diffusée ( $\vec{\epsilon}_I, \vec{\epsilon}_S$ ) (L'équation 2.37). Ceci est avantageux pour la spectroscopie Raman, car par un jeu de combinaisons des polarisations de la lumière incidente et diffusée, il est possible de sélectionner l'endroit de la zone de Brillouin où l'on sonde les excitations électroniques.

Dans le cas des cuprates, trois symétries sont possibles :  $A_{1g}, B_{1g}$  et  $B_{2g}$ .

**La symétrie  $B_{1g}$  :** Le tenseur Raman  $B_{1g}$ ,  $\tilde{\gamma}_k^{B_{1g}}$  est [144] :

$$\tilde{\gamma}_k^{B_{1g}} = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

et le vertex Raman  $B_{1g}$  est :

$$\gamma_k^{B_{1g}}(\epsilon_S, \epsilon_I) = \epsilon_S \tilde{\gamma}_k^{B_{1g}} \epsilon_I^*$$

Pour que le vertex  $B_{1g}$  soit non nul, la polarisation incidente  $\vec{\epsilon}_I$  est à  $45^\circ$  de la liaison  $Cu-O$  du plan de conduction  $CuO_2$ , et la polarisation de la lumière diffusée  $\vec{\epsilon}_S$  est perpendiculaire à la polarisation incidente ( $\vec{\epsilon}_S \perp \vec{\epsilon}_I$ ) (Figure 2.5 (a)).

$$\gamma_k^{B_{1g}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -2d$$

L'amplitude du vertex Raman  $B_{1g}$  dans l'approximation de la masse effective donnée dans l'équation 2.46 est maximale pour des vecteurs d'ondes  $(k_x, k_y) = (0, \pm\pi), (\pm\pi, 0)$  de la zone de Brillouin (Figure 2.5 (b)) .

$$B_{1g} = \frac{ma^2}{\hbar^2} t [\cos(0) - \cos(\pi)] = 2t \frac{ma^2}{\hbar^2}$$

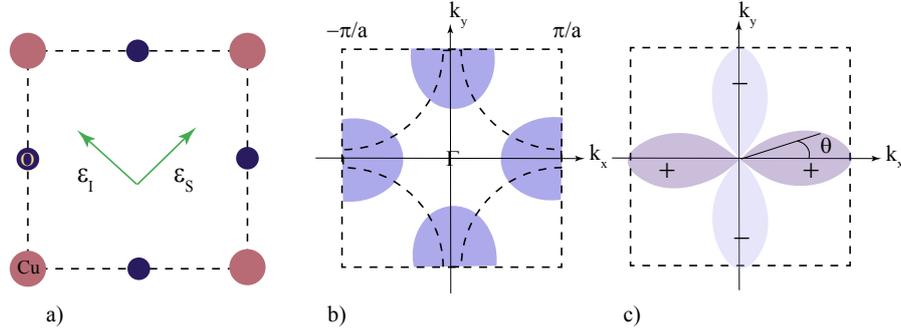


FIGURE 2.5 – La symétrie  $B_{1g}$ . (a) : La configuration de polarisation de la lumière incidente  $\vec{\epsilon}_I$  et la lumière diffusée  $\vec{\epsilon}_S$ . (b) : L'amplitude maximale du vertex Raman  $B_{1g}$  dans les directions  $(0, \pm\pi)$  et  $(\pm\pi, 0)$  de la zone de Brillouin. (c) : Les harmoniques de la surface de Fermi  $\phi$  de l'ordre  $L = 0, 2$  qui égale à  $\cos(2\theta)$ .

**La symétrie  $B_{2g}$  :** Le tenseur Raman  $B_{2g}$ ,  $\tilde{\gamma}_k^{B_{2g}}$  est [144] :

$$\tilde{\gamma}_k^{B_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

et le vertex Raman  $B_{2g}$  est :

$$\gamma_k^{B_{2g}}(\epsilon_S, \epsilon_I) = \epsilon_S \tilde{\gamma}_k^{B_{2g}} \epsilon_I^*$$

Le vertex Raman  $B_{2g}$  est non nul pour la configuration suivante : une polarisation incidente  $\vec{\epsilon}_I$  parallèle au liaison  $Cu-O$  ( $\vec{\epsilon}_I \parallel \vec{a}_{Cu-O}$ ) et la polarisation de la lumière diffusée  $\vec{\epsilon}_S$  est perpendiculaire à la polarisation incidente ( $\epsilon_S \perp \epsilon_I$ ) (Figure 2.6 (a))

$$\gamma_k^{B_{2g}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = e$$

Dans cette configuration l'amplitude maximale du vertex Raman  $B_{2g}$  donnée par l'équation 5.7 est maximale pour des vecteurs d'ondes  $(k_x, k_y) = (\mp\pi/2, \pm\pi/2), (\pm\pi/2, \mp\pi/2)$  de la zone de Brillouin (Figure 2.6 (b)).

$$B_{2g} = \frac{4ma^2}{\hbar^2} t' \sin(\pi/2) \sin(\pi/2) = \frac{4ma^2}{\hbar^2} t'$$

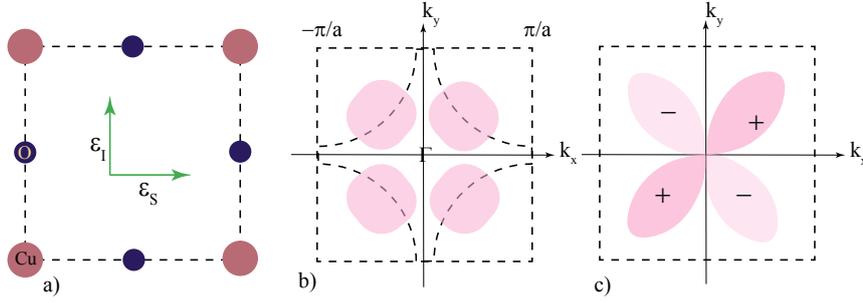


FIGURE 2.6 – La symétrie  $B_{2g}$ . (a) : La configuration de polarisation de la lumière incidente  $\vec{\epsilon}_I$  et la lumière diffusée  $\vec{\epsilon}_S$ . (b) : L'amplitude maximale du vertex Raman  $B_{2g}$  dans les directions  $(\pm\pi, \pm\pi)$  de la zone de Brillouin. (c) : Les harmoniques de la surface de Fermi  $\phi$  de l'ordre  $L = 0, 2$  qui égale à  $\sin(2\theta)$ .

**La symétrie  $A_{1g}$  :** Cette symétrie ne s'obtient pas directement comme celles des symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  avec les polarisations rectilignes. Il faut suivre une procédure (présentée dans le chapitre 6) pour extraire le spectre de symétrie  $A_{1g}$ . On a besoin de quatre symétries ( $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $A_{1g} + B_{1g}$  et  $A_{1g} + B_{2g}$ ). Pour obtenir la symétrie  $A_{1g} + B_{2g}$  on place la polarisation incidente  $\vec{\epsilon}_I$  à  $45^\circ$  de la liaison  $Cu-O$  du plan de conduction  $CuO_2$ , et la polarisation de la lumière diffusée  $\vec{\epsilon}_S$  doit être parallèle à la polarisation incidente ( $\vec{\epsilon}_S \parallel \vec{\epsilon}_I$ ). Pour obtenir la symétrie  $A_{1g} + B_{1g}$  on place la polarisation incidente  $\vec{\epsilon}_I$  parallèle à la liaison  $Cu-O$  ( $\vec{\epsilon}_I \parallel \vec{a}_{Cu-O}$ ) et la polarisation de la lumière diffusée  $\vec{\epsilon}_S$  perpendiculaire à la polarisation incidente ( $\vec{\epsilon}_S \parallel \vec{\epsilon}_I$ ). Une fois obtenu les symétries  $A_{1g} + B_{1g}$  et  $A_{1g} + B_{2g}$  on soustrait la contribution supplémentaire de  $B_{1g}$  ou  $B_{2g}$  suivant la procédure présentée dans le chapitre 6 (Figure 2.7 (a)).

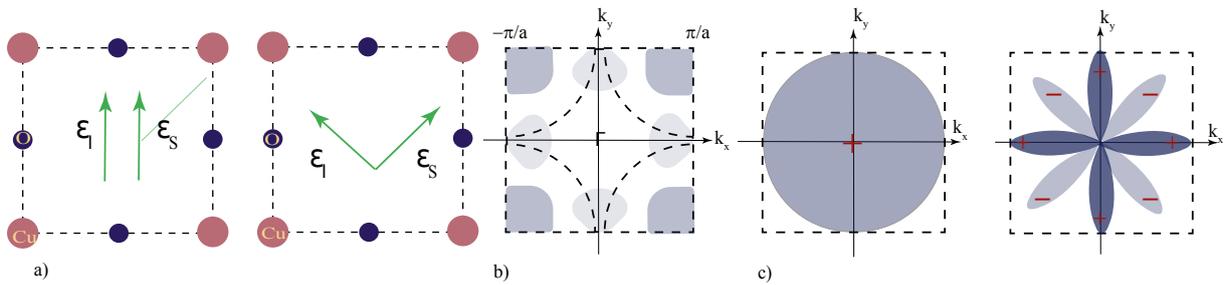


FIGURE 2.7 – La symétrie  $A_{1g}$ . (a) : La configuration de polarisation de la lumière incidente  $\vec{\epsilon}_I$  et la lumière diffusée  $\vec{\epsilon}_S$ . (b) : L'amplitude maximale du vertex Raman  $A_{1g}$  dans les directions  $(0, \pm\pi)$  et  $(\pm\pi, 0)$  de la zone de Brillouin. (c) : Les harmoniques de la surface de Fermi  $\phi$  de l'ordre  $L = 0, 2$  égale à  $1 + \cos(4\theta)$ .

Pour décrire plus en détail le facteur de structure de (Équation 2.36), nous utilisons le formalisme de *Green*.

## 2.4 Formalisme de *Green*

### 2.4.1 Rappels Théoriques

#### Fonction de *Green* à $T=0$

Soit un problème à  $N$  corps (particules), dont l'état fondamental du système est  $|\psi_0\rangle$  et l'hamiltonien total est

$$H = H_0 + V$$

où  $V$  est le terme de perturbation. On définit la fonction de *Green* à température nulle [154, 155] :

$$G(k, t) = -i\langle\psi_0 | Tc(k, t)c^\dagger(k', t') | \psi_0\rangle \quad (2.48)$$

où le produit ordonné en temps est défini pour les fermions par :

$$Tc(k, t)c^\dagger(k', t') = \theta(t - t')c(k, t)c^\dagger(k', t') - \theta(t' - t)c^\dagger(k', t')c(k, t) \quad (2.49)$$

où  $\theta(t - t')$  est la fonction de *Heaviside* :

$$\theta(t - t') = \begin{cases} 0 & = t < t' \\ 1 & = t \geq t' \end{cases}$$

qui peut être représenté par l'expression [154] :

$$\theta(t) = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} \frac{e^{i\omega t}}{\omega + i0^+}$$

La fonction de *Green* contient les informations sur le spectre des états excités du système :

$$G(k, \omega) = \sum_{\alpha} \frac{|\langle\psi_0 | c_k | \psi_{\alpha}\rangle|^2}{\omega + \mu + E_0^N - E_{\alpha}^{N+1} + i0^+} + \sum_{\beta} \frac{|\langle\psi_0 | c_k^\dagger | \psi_{\beta}\rangle|^2}{\omega + \mu + E_{\beta}^{N-1} - E_0^N - i0^+} \quad (2.50)$$

Les pôles de la fonction de *Green* sont situés sur l'axe réel dans le plan complexe des fréquences avec une partie infinitésimale :

- négative pour les excitations correspondant à l'addition d'une particule au système (excitation type particule)
- positive pour les excitations correspondant au retrait d'une particule au système (excitation type trou)

L'information sur le spectre des excitations (les états excités) dans le système est donnée par la densité spectrale  $A(k, \omega)$ . Cette dernière est définie comme [154, 155] :

$$A(k, \omega) = \sum_{\alpha} |\langle\psi_0 | c_k | \psi_{\alpha}\rangle|^2 \delta(\omega + \mu + E_0^N - E_{\alpha}^{N+1}), (\omega > 0) \quad (2.51)$$

$$= \sum_{\beta} |\langle\psi_0 | c_k^\dagger | \psi_{\beta}\rangle|^2 \delta(\omega + \mu - E_0^N + E_{\beta}^{N-1}), (\omega < 0) \quad (2.52)$$

Dans le cas d'un système de fermions en interactions, les excitations à basses énergies obéissent à la théorie de Landau des liquides de Fermi. Les principes fondamentaux de la théorie de Landau est l'existence d'une surface de Fermi pour un système en interaction. Pour des  $\vec{k}$  loin de la surface de Fermi, la fonction de *Green* décroît rapidement, ce qui se traduit par une perte de cohérence rapide de la fonction d'onde décrivant l'injection ou le retrait d'un électron.

En revanche lorsque  $\vec{k} \rightarrow k_F$ , la fonction de *Green* subit une décroissance lente associée à une échelle de temps  $\frac{1}{\Gamma_k} = \tau_k$  qui diverge à  $\vec{k} = \vec{k}_F$ . Où  $\tau_k$  est définie comme le temps de vie d'une quasi-particule. Cette dernière désigne l'entité cohérente qui se propage comme une particule. Physiquement, on peut voir une quasi-particule comme un électron habillé par toutes les déformations qu'il provoque dans le système lors de son mouvement. Par conséquent, la fonction de *Green* peut être séparée en deux parties, une partie cohérente et une partie incohérente :

$$G(k, \omega) = \frac{Z_k}{\omega + \mu - E_k + i\Gamma_k} + G_{inc}(\omega) \quad (2.53)$$

où  $Z_k$  est appelé le poids spectral, il correspond à la probabilité d'ajouter ( $\omega > 0$ ) une particule de vecteur  $\vec{k}$  ou de retirer ( $\omega < 0$ ) une particule de vecteur  $\vec{k}$  au système.

Ainsi que la densité spectral est séparée en deux parties, la partie cohérente et la partie non cohérente (Figure 2.8) :

$$A(k, \omega) = \frac{Z_k \Gamma_k / \pi}{(\omega + \mu - E_k)^2 + \Gamma_k^2} + A_{inch}(k, \omega) \quad (2.54)$$

avec

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A(k, \omega) d\omega = 1 \quad (2.55)$$

La densité spectrale est mesurée directement par la spectroscopie photo-émission résolue en angle (ARPES). La réponse de cette dernière est [33] :

$$I \propto A(k, \omega) |M|^2 f(\omega) \quad (2.56)$$

où  $|M|^2$  est la matrice des éléments et  $f(\omega)$  est la fonction de distribution Fermi-Dirac.

### Fonction de *Green* à T finie

La fonction de *Green* à température finie est définie comme [154, 155] :

$$\frac{Tr[e^{-\beta H'} T c_k(t) c_k^\dagger(t')]}{Tr e^{-\beta H'}} \quad (2.57)$$

avec

$$Tr = \sum_n \langle n | \dots | n \rangle$$

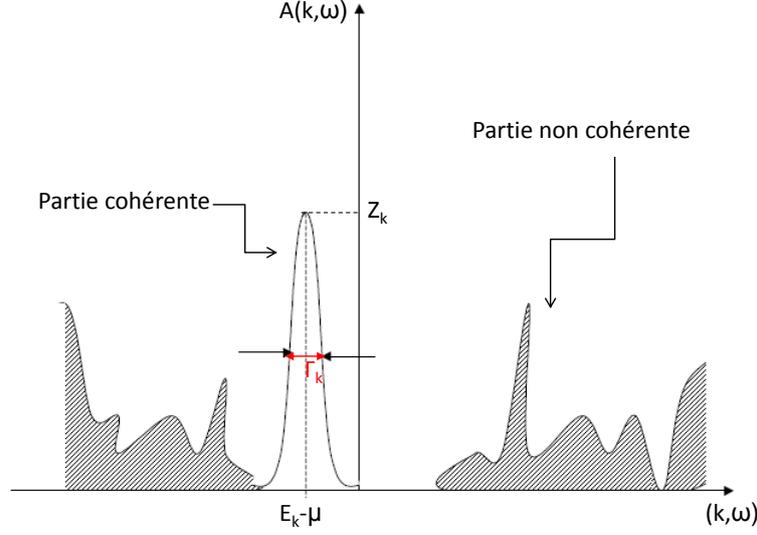


FIGURE 2.8 – Représentation schématique de la densité spectrale  $A(k, \omega)$  en fonction de  $\omega$ . Le pic de quasiparticule de poids  $Z_k$  devient étroit ( $\Gamma \rightarrow 0$ ) lorsque le vecteur d'onde  $\vec{k}$  se rapproche de la surface de Fermi. Le reste du poids spectral ( $1 - Z_k$ ) correspond à des excitations incohérentes de haute énergie et de durée de vie courte [154].

Pour des considérations analytiques, le temps réel est transformé en temps imaginaire, tel que :

$$t = i\tau$$

avec  $\tau$  est réel  $\in [0, \beta]$ . Dans ce cas on parle de fonction de *Green* de *Matsubara* définie comme [155] :

$$G_{ab}^M(k, \tau - \tau') = -\langle T_\tau c_a(k, \tau) c_b^\dagger(k, \tau') \rangle \quad (2.58)$$

La décomposition de la fonction de *Green* de Masubara en série de Fourier est [155] :

$$G_{ab}^M(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_m e^{-i\omega_m \tau} G_{ab}^M(i\omega_m) \quad (2.59)$$

où  $\omega_m$  sont les fréquences de *Matsubara*. Les fréquences de fermions sont :

$$\omega_m = \frac{(2m + 1)\pi}{\beta} \quad (2.60)$$

La densité spectrale est proportionnelle à le fonction de *Green* Retardée  $G^R(\omega)$  qui est une quantité non calculable :

$$A(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G^R(\omega) \quad (2.61)$$

Cependant, par un prolongement analytique on peut relier la fonction de *Matsubara* qui est une fonction calculable à la fonction de *Green* retardée non calculable comme suit [155] :

$$G^M(i\omega_m \rightarrow \omega + i0^+) = G^R(\omega) \quad (2.62)$$

À partir de cette relation on peut en déduire la relation entre la fonction de *Green* de *Matsubara* et la densité spectrale :

$$G^M(i\omega_m) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{A(k, \omega)}{i\omega_m - \omega} \quad (2.63)$$

On introduit aussi la notion de *self* énergie,  $\Sigma(k, \omega)$  par l'équation de *Dyson* [155] :

$$G^M(i\omega_m) = \frac{1}{i\omega_m - \epsilon_k - \Sigma(k, i\omega_m)} \quad (2.64)$$

La *self* énergie contient deux parties :

$$\Sigma(k, \omega) = \Sigma'(k, \omega) + i\Sigma''(k, \omega)$$

La partie réelle  $\Sigma'(k, \omega)$  décale l'énergie d'excitation de la quasi-particule. Ceci correspond à la renormalisation de la masse de l'électron libre (on parle de masse effective). La partie imaginaire  $\Sigma''(k, \omega)$  donne un temps de vie finie aux excitations.

La densité spectrale en fonction de la *self* énergie s'écrit :

$$A(k, \omega) = \frac{-2\Sigma''(k, \omega)}{(\omega - \epsilon_k - \Sigma'(k, \omega))^2 + \Sigma''(k, \omega)^2} \quad (2.65)$$

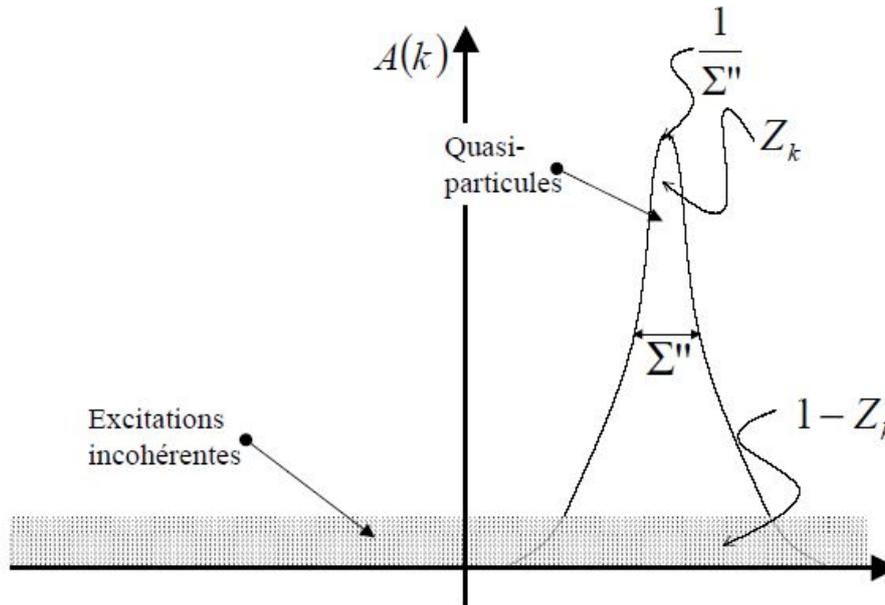


FIGURE 2.9 – Représentation de la densité spectrale dans un système en interaction décrit par la *self* énergie  $\Sigma(k, \omega)$ . Sa partie imaginaire  $\Sigma''(k, \omega)$  correspond au temps de vie des quasiparticules [154].

## 2.5 La réponse Raman dans formalisme de *Green*

La fonction réponse de *Matsubara* est définie comme :

$$\chi^{Mat}(q, \tau) = -\langle T\rho_q(\tau)\rho_{-q}(0)\rangle \quad (2.66)$$

En remplaçant l'opérateur densité par son expression 2.29 :

$$\chi^{Mat}(q, \tau) = -\sum_{k,k'} |\gamma_k|^2 \langle Tc_k^\dagger(\tau)c_{k-q}(\tau)c_{k'}^\dagger(0)c_{k'+q}(0)\rangle \quad (2.67)$$

À l'aide de théorème de *Wick*, on réécrit l'expression 2.67 en sommation de trois termes :

$$\begin{aligned} \chi^{Mat}(q, \tau) = & -\sum_{k,k'} |\gamma_k|^2 \{ \langle Tc_k^\dagger(\tau)c_{k-q}(\tau)\rangle \langle Tc_{k'}^\dagger(0)c_{k'+q}(0)\rangle \\ & - \langle Tc_k^\dagger(\tau)c_{k'}^\dagger(0)\rangle \langle Tc_{k-q}(\tau)c_{k'+q}(0)\rangle \\ & + \langle Tc_k^\dagger(\tau)c_{k'+q}(0)\rangle \langle Tc_{k-q}(\tau)c_{k'}^\dagger(0)\rangle \} \end{aligned} \quad (2.68)$$

Le théorème de *Wick* transforme le produit de quatre opérateurs  $c^\dagger$  et  $c$  en une somme de trois termes de produits à deux opérateurs  $c^\dagger c$ ,  $c^\dagger c^\dagger$  et  $cc$  [155].

Le premier terme est nul (pas d'interaction). Le second terme est non nul dans le l'état supraconducteur (formalisme BCS). À partir de ce terme on introduit les fonctions de *Green* anormale  $F(k, \tau)$  [155] :

$$F(k, \tau) = \langle Tc_k(\tau)c_k(0)\rangle \quad (2.69)$$

$$F^\dagger(k, \tau) = \langle Tc_k^\dagger(\tau)c_k^\dagger(0)\rangle \quad (2.70)$$

Le troisième terme est non nul. Il correspond au produit de deux fonctions de *Green* de *Matsubara* définie dans l'équation 2.58. La fonction réponse de *Matsubara* est donc :

$$\chi^{Mat}(q, \tau) = -\sum_k |\gamma_k|^2 \{ F^\dagger(k, \tau)F(k-q, \tau) - G(k, \tau)G(k-q, \tau) \} \quad (2.71)$$

À l'aide de l'équation 2.59 , on réécrit la fonction réponse de *Matsubara* en fonction des fréquences de *Matsubara* :

$$\chi^{Mat}(q, i\omega_m) = \sum_{k, \omega_m} \frac{|\gamma_k|^2}{\beta} \{ G(k, i(\omega_m + \Omega_m))G(k-q, i\omega_m) - F^\dagger(k, i(\omega_m + \Omega_m))F(k-q, i\omega_m) \} \quad (2.72)$$

où les fréquences  $\Omega_m = \frac{2\pi m}{\beta}$  correspondent aux fréquences de *Matsubara* bosoniques des photons. Et les fréquences  $\omega_m = \frac{(2m+1)\pi}{\beta}$  sont les fréquences de *Matsubara* fermioniques électroniques.

La réponse Raman se déduit directement par un prolongement analytique de la fonction réponse de *Matsubara* l'équation 2.72. Diagrammatiquement la fonction réponse Raman est la bulle de polarisation avec un vertex  $\gamma_k$  et lignes de propagateurs  $G(k, i(\omega_m + \Omega_m))$  pour l'électron et  $G(k - q, i\omega_m)$  pour un trou. Et  $F^\dagger(k, i(\omega_m + \Omega_m))$ ,  $F(k - q, i\omega_m)$  pour les excitations de *Bogoliubov* dans l'état supraconducteur .

$$\chi^{Raman}(q, \omega) = \chi^{Mat}(q, i\omega_m \longrightarrow \omega + i\delta) \quad (2.73)$$

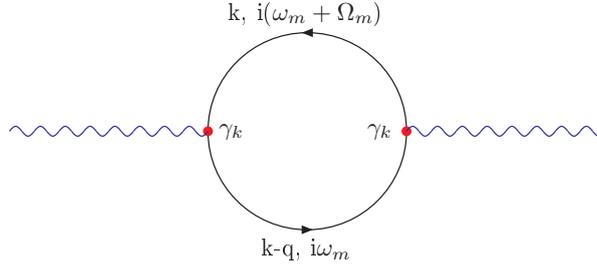


FIGURE 2.10 – Bulle de polarisation classique pour les fonction réponses

## 2.6 Les applications de la réponse Raman

### 2.6.1 État Normal

#### Gaz d'électrons sans interaction

On commence l'application de la réponse Raman électronique sur le modèle le plus simple, un gaz d'électrons sans interaction. La fonction de *Green* de *Matsubara* pour un gaz d'électrons sans interaction est [155] :

$$G^M(k, i\omega_m) = \frac{1}{i\omega_m - \epsilon_k} \quad (2.74)$$

On remplace cette expression dans la fonction réponse de *Matsubara* l'équation 2.72. On effectue la sommation sur les fréquences de *Matsubara* sur le produit de deux fonctions [155] :

$$\frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m} G(k, i(\omega_m + \Omega_m)) G(k - q, i\omega_m) = \frac{f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k-q})}{i\omega_m + \epsilon_k - \epsilon_{k-q}} \quad (2.75)$$

où  $f(\epsilon_k)$  est la fonction de distribution Fermi-Dirac :

$$f(\epsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1}$$

Puis on applique le prolongement analytique l'équation 2.73, afin d'obtenir la réponse Raman :

$$\chi^{Raman}(q, \omega) = \sum_k |\gamma_k|^2 [f(\epsilon_{k-q}) - f(\epsilon_k)] \frac{1}{\omega + \epsilon_{k-q} - \epsilon_k + i\delta} \quad (2.76)$$

d'autre part, on a :

$$\frac{1}{\omega + \epsilon_{k-q} - \epsilon_k + i\delta} = \frac{1}{\omega + \epsilon_{k-q} - \epsilon_k} - i\pi\delta(\omega + \epsilon_{k-q} - \epsilon_k) \quad (2.77)$$

Au final, la susceptibilité Raman qui correspond à la partie imaginaire de la réponse Raman pour un gaz sans interaction est :

$$\chi''(q, \omega) = -\pi \sum_k |\gamma_k|^2 [f(\epsilon_{k-q}) - f(\epsilon_k)] \delta(\omega + \epsilon_{k-q} - \epsilon_k) \quad (2.78)$$

Le gaz des électrons est un système ionique (chargé), il faut prendre en considération l'interaction coulombienne dans le calcul de la réponse Raman. Ce calcul peut se faire dans le cadre de l'approximation de la phase aléatoire (Random Phase Approximation) [156, 157], tel que la susceptibilité écrantée s'écrit [156, 157] :

$$\chi(q, i\omega_n) = \frac{\chi^0(q, i\omega_n)}{1 - V_{\vec{q}}\chi^0(q, i\omega_n)} \quad (2.79)$$

où  $\chi^0(q, i\omega_n)$  est la réponse Raman nue de l'équation 2.76.  $V_{\vec{q}}$  est le potentiel coulombien dans l'espace réciproque il est défini :

$$V_{\vec{q}} = \frac{4\pi e^2}{q^2}$$

Dans l'approximation R.P.A, la fonction diélectrique  $\epsilon(q, i\omega_n)$  s'exprime simplement en fonction de la polarisation [157] :

$$\frac{1}{\epsilon(q, i\omega_n)} - 1 = V_{\vec{q}}\chi(q, i\omega_n) \quad (2.80)$$

Donc le calcul de la réponse Raman d'un gaz d'électrons revient à calculer la réponse diélectrique.

Dans le cas d'un métal (gaz dégénéré) où  $|q| \ll 2|k_F|$  et  $k_B T \ll E_F$ , la fonction diélectrique est la fonction diélectrique de *Lindhard* [158, 157] est :

$$\epsilon(q, \omega) = 1 + \left(\frac{k_{TF}}{q}\right)^2 \left[ 1 + \frac{\omega}{2qv_F} \ln \left[ \frac{|1 - \frac{\omega}{qv_F}|}{|1 + \frac{\omega}{qv_F}|} \right] \right] + \dots i \left(\frac{k_{TF}}{q}\right)^2 \frac{\pi\omega}{2qv_F} \Theta \left(1 - \frac{\omega}{qv_F}\right) \quad (2.81)$$

où  $\Theta(x) = 1$  si  $x \geq 1$  sinon elle est nulle.  $k_{TF}$  est le vecteur d'onde de *Thomas-Fermi* qui égale :

$$k_{TF}^2 = \left(\frac{\omega_p}{v_F}\right)^2$$

où  $\omega_p = \sqrt{4\pi n e^2 / m^* \epsilon_0}$  est la fréquence plasma.

Au final, la réponse Raman est [159, 157] :

$$\chi''\left(\frac{\omega}{qv_F}\right) = \frac{\pi \left(\frac{k_{TF}}{q}\right)^2 \frac{\omega}{qv_F}}{\left[1 + \left(\frac{k_{TF}}{q}\right)^2 \left(1 + \frac{\omega}{2qv_F} \ln \left[\frac{|1 - \frac{\omega}{qv_F}|}{|1 + \frac{\omega}{qv_F}|}\right]\right)\right]^2 + \left[\pi \frac{\omega}{qv_F} \left(\frac{k_{TF}}{q}\right)^2\right]^2} \quad (2.82)$$

La réponse Raman est représentée schématiquement dans la figure 2.11 [159]. À basses fréquences la réponse Raman croît linéairement. Elle admet une coupure à  $\omega = qv_F$ , cette coupure correspond à l'énergie maximale que la lumière incidente peut transmettre au système.

À très basses fréquences, lorsque  $\omega \rightarrow 0$  en première approximation, la constante diélectrique est donnée par sa limite statique [159, 157] :

$$\epsilon(q, \omega) \approx 1 + \left(\frac{k_{TF}}{q}\right)^2$$

Dans un métal standard la longueur d'onde de *Thomas-Fermi* est de l'ordre de  $\lambda_{TF} \sim 0.5 \text{ nm}$ . elle est très inférieure par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente  $\lambda_I \sim 500 \text{ nm}$ , le module de la constante diélectrique devient plus important et la réponse Raman tend vers 0. Cet effet est appelé l'écrantage de la réponse Raman.

Dans le cas de  $\omega \gg qv_F$  et  $q \ll k_{TF}$ , la constante diélectrique  $\epsilon$  est [159, 157]

$$\epsilon \approx 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \quad (2.83)$$

Dans ce cas, la section efficace est résonante à  $\omega = \omega_p$  et la susceptibilité Raman présente un pic delta à la fréquence plasma.

### Un métal normal avec des interactions

Dans un métal normal, les interactions influent sur la définition même d'une particule. En présence de ces interactions la notion d'un électron comme particule libre perd de son sens. On parlera plutôt de quasi-particule (concept fondamental de la théorie de liquide de Fermi introduit par *Lev Landau*). Une quasi-particule a un temps de vie  $\tau$  et une masse effective  $m^*$ , par analogie à un système à N corps, on parlera de *self* énergie  $\Sigma$  introduite dans section 2.4.1, avec une partie imaginaire  $\Sigma''$  qui correspond au temps de vie et une partie réelle  $\Sigma'$  qui désigne la renormalisation de la masse  $m^*$  (correspondant à la masse effective).

Pour calculer la réponse Raman dans un métal normal en présence d'interactions, on reprend l'expression de la réponse de *Matsubara* 2.72, et on remplace les fonctions de

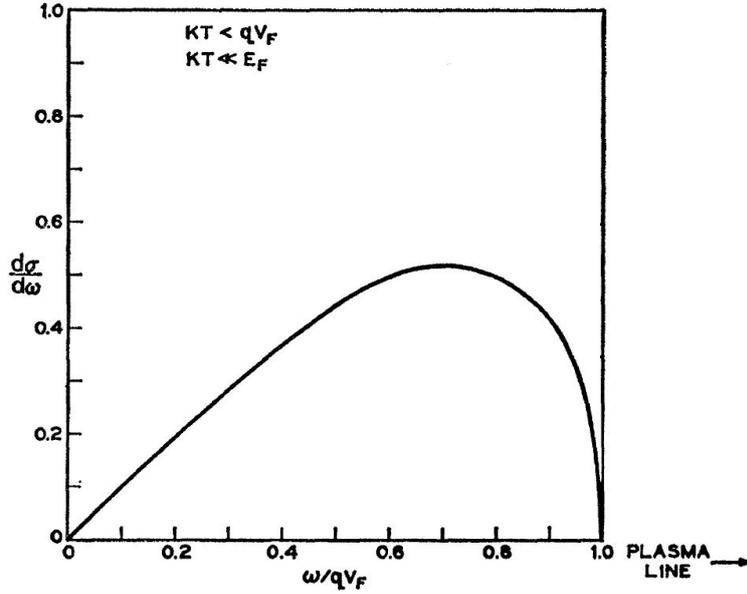


FIGURE 2.11 – Section efficace Raman d'un gaz d'électrons libres calculée par *Platzman*[159] pour  $k_B T \ll qv_F$

*Green* par leur expressions décrites dans l'équation 2.63. On applique la sommation sur les fréquences de *Matsubara* :

$$\chi^{Matsubara}(q=0, \omega) = \sum_k \frac{|\gamma_k|^2}{4\pi^2} \int d\omega' d\omega'' A(k, \omega') A(k, \omega'') [f(\omega') - f(\omega'')] \frac{1}{i\omega_m + \omega' - \omega''} \quad (2.84)$$

Par prolongement analytique 2.73, on obtient la réponse Raman, puis en prend la partie imaginaire qui correspond à la susceptibilité Raman :

$$\chi''^{Raman}(q=0, \omega) = \sum_k \frac{|\gamma_k|^2}{4\pi} \int d\omega' A(k, \omega') A(k, \omega' + \omega) [f(\omega') - f(\omega' + \omega)] \quad (2.85)$$

**Modèle de *Drude* :** Le modèle de *Drude* [160] est un simple modèle qui peut décrire un métal en interaction, le temps de vie  $\tau$  est le paramètre fondamental de ce modèle. *Zawadowski et Cardona* [161] ont calculé la réponse Raman dans le cas d'une diffusion sur des impuretés aux potentiels isotropes dans la limite  $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$ . Dans ce cas *Zawadowski et Cardona* ont montré que la *self* énergie  $\Sigma$  ne dépende pas de  $\omega$ . Dans le calcul qui suit on ne prend en considération que la partie imaginaire de la *self* énergie  $\Sigma''$  et on néglige la partie réelle  $\Sigma'$  qui se contente de déplacer le potentiel chimique.

En procédant ainsi l'expression de la densité spectrale de l'équation 2.65 devient :

$$A(k, \omega) = \frac{-2\Sigma''}{(\omega - \epsilon_k)^2 + \Sigma''^2} \quad (2.86)$$

On injecte cette expression de la fonction spectrale dans l'expression de la susceptibilité Raman 2.85. On développe le vertex Raman en harmoniques de la surface de Fermi, ce qui nous permet de transformer la somme sur les  $k$  à une intégrale  $\sum_k \rightarrow N_F \int d\epsilon_k d\Omega$ .

Finalement, la susceptibilité Raman pour un métal dans le modèle de *Drude* est : :

$$\chi''_{\gamma_L}{}^{\mu}(q=0, \omega) = 2N_F |\gamma_L^\mu|^2 \frac{\omega \Sigma''}{\omega^2 + 4\Sigma''^2} \quad (2.87)$$

$$\Sigma = i\Sigma'' = i\frac{1}{\tau} = i\frac{\Gamma}{2\hbar} \quad (2.88)$$

la susceptibilité Raman pour un métal dans le modèle de *Drude* est une lorentzienne centrée sur  $2\Sigma''$  qui est inversement proportionnelle au temps de vie, et directement proportionnelle au taux de relaxation  $\Gamma$ .

Cette expression de la susceptibilité Raman est très analogue à la conductivité optique dans le modèle de Drude :

$$\sigma(\omega) = N_f \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

La pente de la susceptibilité Raman à très basses fréquences est alors proportionnel au temps de vie  $\tau$ . Elle est inversement proportionnel au taux de relaxation  $\Gamma$ .

$$\frac{d\chi''}{d\omega}(\omega \rightarrow 0) = \frac{N_F |\gamma^\mu|^2}{\hbar} \tau = N_F |\gamma^\mu|^2 \frac{1}{\Gamma} \quad (2.89)$$

Lorsque la *self* énergie dépend de  $k$ , le taux de relaxation  $\Gamma^\mu$  dépendra de la symétrie considérée  $\mu$ .

Dans des approches phénoménologiques, la *self* énergie dépend de la fréquence  $\omega$ . Dans le cadre de la théorie de liquide de Fermi, la partie imaginaire de la *self* énergie  $\Sigma''$  est quadratique en  $\omega$  [33] :

$$\Sigma_{FL}(\omega) = \alpha\omega + i\beta[\omega^2 + (\pi k_B T)^2]$$

À basses fréquences, le taux de diffusion est contrôlé par la température. Tandis que, à hautes fréquences, c'est la dépendance en  $\omega$  qui prend le contrôle sur la forme de continuum électronique. Une autre approche phénoménologique, est appelé le liquide de Fermi marginal (Marginal Fermi Liquide : MFL). Cette approche est introduit par Varma [162, 163, 164], pour décrire les réponses anormales de l'état normal des cuprates autour du dopage optimal, comme la résistivité électrique, l'intensité Raman et le taux de relaxation spin nucléaire. Les hypothèses de l'approche MFL sont : Premièrement, sur toute la zone de Brillouin, il existe des excitations indépendantes du moment  $\vec{k}$ , qui contribuent dans la polarisabilité de spin et de charge  $\chi(a, \omega, T)$ . Et deuxièmement,  $\chi(a, \omega, T)$

a une forme d'échelle invariante en fonction de  $\omega$  et de la température  $T$  de manière à  $Im\chi \propto f(\frac{\omega}{T})$  [164]. La *self* énergie de l'approche MFL est :

$$\Sigma(k, \omega) = \lambda[\omega \log \frac{x}{\omega_c} - i \frac{\pi x}{2}]$$

où  $x = \max(|\omega|, T)$  par exemple  $x = \sqrt{\omega^2 + \pi^2 T^2}$ ,  $\lambda$  est une constante de couplage et  $\omega_c$  est une coupure ultraviolette. La fonction spectrale est quasiment constante à hautes énergies qui induit un continuum plat dans la réponse Raman.

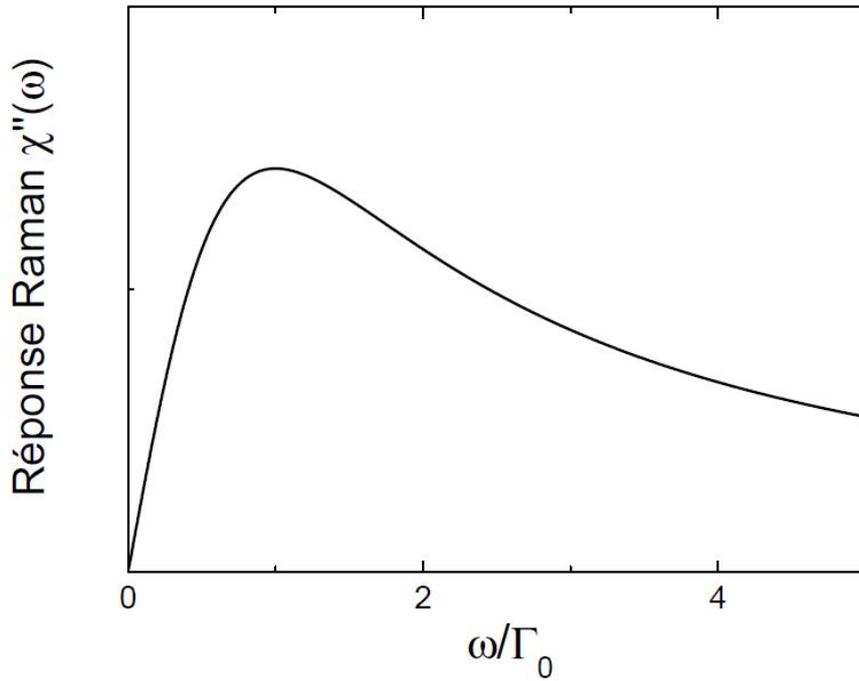


FIGURE 2.12 – la Réponse Raman est déterminée à partir de l'expression 2.87 pour une  $\Sigma''$  constante [39].

## 2.6.2 État supraconducteur BCS

Le développement théorique de la réponse Raman électronique dans l'état supraconducteur a été mené pour la première fois en 1961 par *A. A. Abrikosov* [165]. La base fondatrice de ce calcul est la théorie BCS. C'est à dire l'existence d'un gap supraconducteur qui est lié à l'appariement des paires de *Cooper*. Ces paires contiennent des électrons de moments et de spins opposés.  $|k, \uparrow\rangle$  et  $|-k, \downarrow\rangle$ .

L'hamiltonien BCS est :

$$H_{BCS} = \sum_{k,s} \epsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_{k',\uparrow}^\dagger c_{-k',\downarrow}^\dagger c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} \quad (2.90)$$

L'apparition des paires de *Cooper* dans l'état supraconducteur introduit une nouvelle fonction de corrélation  $F(k, i\omega_m)$  similaire à celle de la fonction de *Green*. Cette fonction est connue sous le nom de la fonction de *Green* anormale définie dans les équations 2.69 et 2.70.

Pour calculer la réponse Raman dans l'état supraconducteur, il nous faut d'abord connaître les expressions de  $G(k, i\omega_m)$  et de  $F(k, i\omega_m)$ , afin de les injecter dans l'expression 2.72 de la réponse de *Matsubara*.

Les fonctions de *Green* normales et anormales dans l'état supraconducteur correspondent aux solutions de deux équations de mouvements de l'équation de *Green*, tel que :

$$\begin{cases} (-\frac{\partial}{\partial\tau} - \epsilon_k)G(k, \tau - \tau') + \Delta(k)F^\dagger(k, \tau - \tau') = \delta(\tau - \tau') \\ (-\frac{\partial}{\partial\tau} - \epsilon_k)F^\dagger(k, \tau - \tau') + \Delta(k)G(k, \tau - \tau') = 0 \end{cases} \quad (2.91)$$

Les transformées de Fourier des fonctions de *Green* sont :

$$G(k, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_m e^{-i\omega_m\tau} G(k, i\omega_m) \quad (2.92)$$

$$F(k, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_m e^{-i\omega_m\tau} F(k, i\omega_m) \quad (2.93)$$

$$F^\dagger(k, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_m e^{-i\omega_m\tau} F^\dagger(k, i\omega_m) \quad (2.94)$$

Le système d'équation 2.91 devient :

$$\begin{cases} (i\omega_m - \epsilon_k)G(k, i\omega_m) + \Delta(k)F^\dagger(k, i\omega_m) = 1 \\ (i\omega_m + \epsilon_k)F^\dagger(k, i\omega_m) + \Delta(k)G(k, i\omega_m) = 0 \end{cases} \quad (2.95)$$

Les solutions sont les fonctions de *Green* normales et anormales [155] :

$$F^\dagger(k, i\omega_m) = F(k, i\omega_m) = \frac{\Delta(k)}{\epsilon_k^2 + \omega_m^2 + \Delta^2(k)} \quad (2.96)$$

$$G(k, i\omega_m) = \frac{i\omega_m + \epsilon(k)}{\epsilon_k^2 + \omega_m^2 + \Delta^2(k)} \quad (2.97)$$

La susceptibilité Raman dans l'état supraconducteur est :<sup>10 11</sup> [166]

10. Pour passer de la réponse de *Matsubara* à la susceptibilité Raman, on suit la même procédure que celle suivit dans l'état normal.

11. Il faut noter qu'on fait toujours les calculs pour un moment transféré  $q \rightarrow 0$ , qui est le cas pour les cuprates, puisque la longueur de cohérence  $\zeta$  est de l'ordre de quelques dizaines d'Angström et donc le produit  $\zeta q \sim 10^{-2}$ . En revanche dans les supraconducteurs conventionnels la longueur de cohérence  $\zeta$  varie entre une centaine et milliers d' Angström donc  $\zeta q \sim 1$ . Dans ce dernier cas on doit a priori prendre en compte les excitations à  $q$  fini.

$$\chi''^{Raman}(q=0, \omega) = \sum_k \frac{|\gamma_k|^2}{4\pi} \int d\omega' A(k, \omega') A(k, \omega' + \omega) - B(k, \omega') B(k, \omega' + \omega) [f(\omega') - f(\omega' + \omega)] \quad (2.98)$$

L'énergie d'une quasi-particule de *Bogoliubov*,  $E_k$  et le gap supraconducteur,  $\Delta_k$  sont reliés [2] ainsi :

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2} \quad (2.99)$$

On introduit les facteurs de cohérence BCS,  $u_k$  et  $v_k$  :

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_k}{E_k}\right) \quad (2.100)$$

$$v_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_k}{E_k}\right) \quad (2.101)$$

$$u_k v_k = \frac{\Delta_k}{2E_k} \quad (2.102)$$

On réécrit les fonctions de *Green* normales et anormales en fonction des facteurs  $u_k$  et  $v_k$  :

$$G(k, i\omega_m) = \frac{u_k^2}{i\omega_m - E_k} + \frac{v_k^2}{i\omega_m + E_k} \quad (2.103)$$

$$F(k, i\omega_m) = u_k v_k \left( \frac{1}{i\omega_m - E_k} - \frac{1}{i\omega_m + E_k} \right) \quad (2.104)$$

À l'aide de l'équation 2.63, on retrouve les fonctions spectrales  $A(k, \omega)$  et  $B(k, \omega)$  des fonctions de *Green* normales et anormales comme suit :

$$A(k, \omega) = 2\pi(u_k^2 \delta(\omega - E_k) + v_k^2 \delta(\omega + E_k)) \quad (2.105)$$

$$B(k, \omega) = 2\pi(u_k v_k (\delta(\omega - E_k) - \delta(\omega + E_k))) \quad (2.106)$$

En remplaçant les expressions des fonctions spectrales dans l'expression de la susceptibilité Raman dans l'état BCS l'équation 2.98. Finalement, on obtient l'expression de la susceptibilité Raman dans l'état supraconducteur BCS, pour un processus *Stokes* :

$$\chi''(q=0, \omega > 0) = \pi \sum_k |\gamma_k|^2 \tanh\left(\frac{E_k}{2T}\right) \frac{|\Delta_k|^2}{E_k^2} \delta(\omega - 2E_k) \quad (2.107)$$

Nous devons à présent faire une transformation de la sommation sur  $k$  en une intégrale. L'intégrale doit être évaluée numériquement sur toute la zone de Brillouin, et donc prendre comme vertex les harmoniques de la zone de Brillouin, ou l'approximation de la masse effective.

*Klein et Dierker* (1984) [150] ont utilisé une approximation qui consiste à restreindre l'intégration sur la surface de Fermi au lieu de prendre toute la zone de Brillouin à condition que  $\Delta_k \ll E_F$ . Cette approximation est bien justifiée pour les cuprates où  $E_F$  est de l'ordre de quelque  $eV$  et le gap supraconducteur est de l'ordre de quelque dizaines de  $meV$ .

Dans cette approximation on obtient :

$$\chi''(q = 0, \omega > 0) = \frac{\pi N_F}{\omega} \tanh\left(\frac{\omega}{4T}\right) \text{Re} \left\langle \frac{|\gamma_k|^2 |\Delta_k|^2}{\sqrt{\omega^2 - 4|\Delta_k|^2}} \right\rangle_{SF} \quad (2.108)$$

où  $\langle \dots \rangle$  est l'intégrale restreinte sur la surface de Fermi.

La susceptibilité Raman dans l'état supraconducteur dépend essentiellement de deux quantités l'amplitude du gap supraconducteur et le vertex Raman. Elle est sensible au moment  $\vec{k}$ , qui permettra de sonder le gap supraconducteur dans des différentes régions de la zone de Brillouin. Ceci est possible par contraction du vertex Raman par les polarisations de la lumière incidente et diffusée. La susceptibilité Raman dans l'état supraconducteur dépend de l'amplitude de gap et ne pas sa phase, donc les mesures Raman permettent de sonder la géométrie du gap mais pas sa phase.

Afin de simplifier l'expression 2.108 de la susceptibilité Raman dans l'état supraconducteur, on suppose que la surface de Fermi dans le cas des cuprates est cylindrique. La partie imaginaire de la susceptibilité Raman dans l'état supraconducteur pour une symétrie notée  $\mu$  est [157] :

$$\chi''_{\mu} = 2\pi N_F \text{Re} \int_0^{2\pi} \frac{\gamma_{\mu}^2(\theta) \Delta^2(\theta)}{\omega(\omega^2 - 4\Delta^2(\theta))^{1/2}} d\theta \quad (2.109)$$

### Le gap de symétrie $s$

Le gap  $s$  est isotrope dans l'espace des phases, il conserve le même signe. L'anisotropie du gap supraconducteur est liée au choix du potentiel d'interaction entre les électrons dans une paire de *Cooper*. Dans la théorie de BCS, l'appariement se produit via le couplage électron-phonon. Le gap supraconducteur des supraconducteurs conventionnels est isotrope de symétrie  $s$  décrit par  $\Delta = \Delta_0$ .

La réponse Raman dans l'état supraconducteur pour un gap de symétrie  $s$  est équivalente à un facteur près  $\alpha$  dans chaque symétrie  $\mu$  :

$$\chi''_{\mu} = \alpha \times \frac{\Delta_0^2}{\omega(\omega^2 - 4\Delta_0^2)^{1/2}} \quad (2.110)$$

La figure 2.13(a) présente la réponse Raman dans l'état supraconducteur pour un gap de symétrie  $s$ . La courbe noire correspond à la symétrie  $B_{1g}$  et la courbe rouge à

la symétrie  $B_{2g}$ . À basses fréquences, la réponse est nulle, ceci correspond à l'ouverture du gap supraconducteur. Plus haut en énergie, la réponse Raman montre une divergence à  $\omega = 2\Delta$ . Cette divergence correspond au pic de brisure des paires de *Cooper* (*pair breaking peak*). Phénoménologiquement, le pic des paires brisées correspond à la création d'excitations au-dessus et en dessous du niveau de Fermi, ces excitations désignent la brisure d'une paire de *Cooper* qui donne naissance à deux quasi-particule de *Bogoliubov* (Figure 2.14). Le spectre de la figure 2.14 (b) correspond à un spectre Raman  $E_g$  dans l'état supraconducteur d'un supraconducteur conventionnel  $V_3Si$  de température critique  $T_c = 16$ . Son pic de paires brisées se situe à  $2\Delta = 41 \text{ cm}^{-1}$  [151, 150].

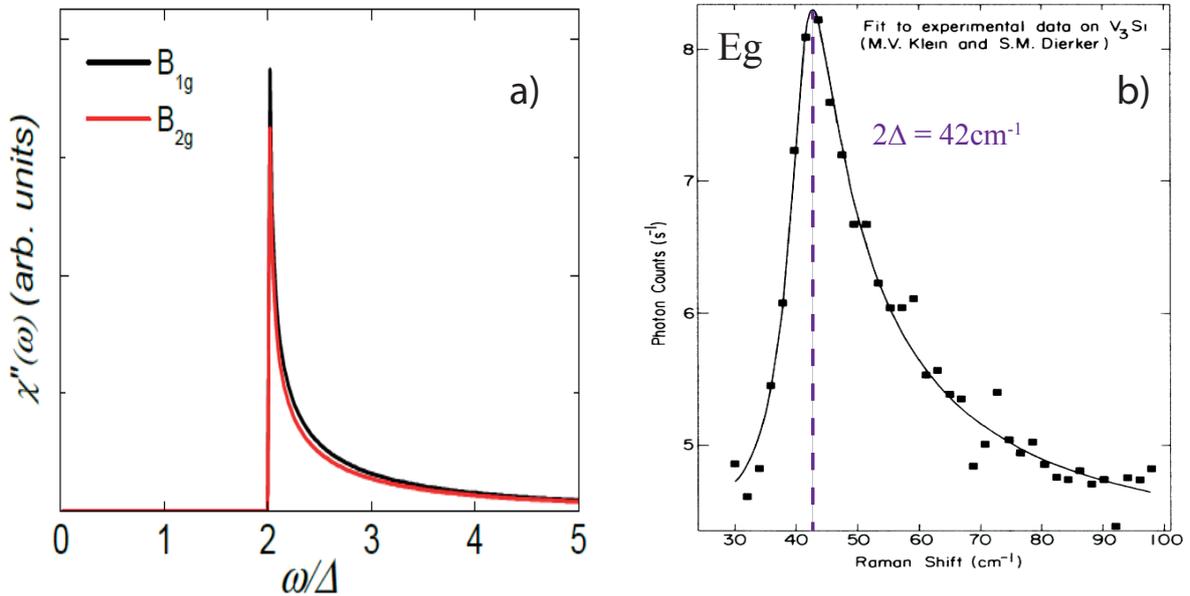


FIGURE 2.13 – (a) : Simulation de la réponse Raman dans l'état supraconducteur pour un gap de symétrie  $s$  [167]. (b) : Le spectre Raman  $E_g$  dans l'état supraconducteur de  $V_3Si$  [151].

## 2.6.3 La réponse Raman dans les Cuprates

### L'état Supraconducteur

Contrairement aux supraconducteurs conventionnels, les cuprates possèdent un gap de symétrie  $d$  [74]. L'anisotropie du gap supraconducteur est décrite par [65] :

$$\Delta(k) = \Delta_0(\cos(k_x) - \cos(k_y)) = \Delta_0 \cos(2\theta) \quad (2.111)$$

La réponse Raman dans l'état supraconducteur des cuprates a été calculée par *Devereaux et Einzel* [66, 168]. La dépendance en moment  $\vec{k}$  du gap supraconducteur génère ainsi une

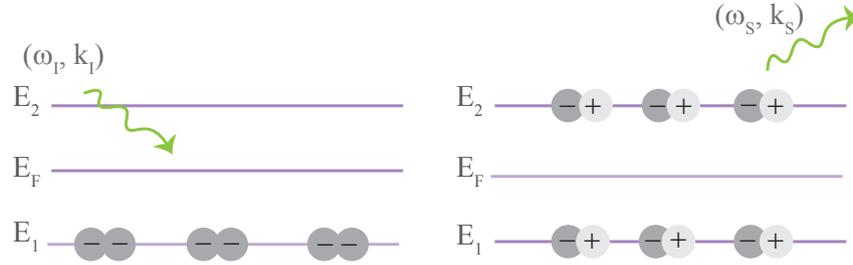


FIGURE 2.14 – Les quasiparticules de *Bogoliubov* : L'état fondamental d'un supraconducteur correspond à une condensation des paires de *Cooper* en dessous niveau de Fermi. Le système sera excité par le photon d'énergie et de vecteur d'onde  $(\omega_I, k_I)$ . Cette excitation correspond à la brisure des paires de *Cooper* et la création d'excitations type électron-trou en dessous au-dessus de niveau de Fermi.

dépendance en moment de la réponse Raman, qui sera différente dans chaque symétrie  $\mu$ . Comme on l'a vu précédemment, les cuprates admettent trois symétries distinctes :  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{1g}$ . Chaque symétrie désigne une région spécifique de la zone de Brillouin.

La symétrie  $B_{1g}$  dénote les directions antinodales, là où l'amplitude du gap supraconducteur est maximale. Le spectre Raman  $B_{1g}$  montre le pic de brisure des paires de *Cooper* à  $\omega = 2\Delta_0$ . À basses fréquences entre  $[0, \omega^*]$ , où  $\omega^* \sim \sqrt{\Gamma\Delta}$  [166], le spectre  $B_{1g}$  est linéaire en  $\omega$  (Figure 2.15). Cette linéarité en  $\omega$  est attribuée à la présence des nœuds dans le gap supraconducteur comme c'est le cas pour la longueur de pénétration qui est linéaire en température [67]. Ceci correspond à la présence des excitations de basses énergies. Cette linéarité est renforcée par la présence des imputées dans le système [166]. La fréquence  $\omega^*$  désigne un crossover entre une dépendance linéaire en  $\omega$  et une dépendance cubique de la pente  $B_{1g}$ . La dépendance cubique de la réponse Raman à basses fréquence est [66] :

$$\chi''_{B_{1g}}(\omega \rightarrow 0) \sim \left(\frac{\hbar\omega}{2\Delta_0}\right)^3 \text{In} \left| \frac{4\Delta_0}{\hbar\omega} \right| \quad (2.112)$$

Pour un gap de symétrie  $s$  on s'attend à ce que la dépendance à basses fréquences soit exponentielle en  $\omega$  due à l'absence totale des excitations. Dans les cuprates le gap supraconducteur contient des nœuds, par conséquent la dépendance est plutôt cubique en  $\omega$  pour le spectre  $B_{1g}$ .

La symétrie  $B_{2g}$  dénote les régions nodales, là où le gap supraconducteur est nul. La présence des nœuds génère une dépendance linéaire en  $\omega$  à basses fréquences du spectre  $B_{2g}$  [66] :

$$\chi''_{B_{2g}}(\omega \rightarrow 0) \sim \frac{\hbar\omega}{2\Delta_0} \quad (2.113)$$

Le pic de brisure de paires de *Cooper* de  $B_{2g}$  se situe à une énergie  $\omega < 2\Delta_0$  du côté optimal et sous-dopé, par contre il sera à la même énergie que  $B_{1g}$  dans le côté sur-dopé (voir chapitre 6)

Dans les cuprates, la symétrie  $A_{1g}$  est un peu plus complexe. Cette symétrie est sensible à toute la surface de Fermi. Théoriquement la réponse Raman  $A_{1g}$  est prédite être plus faible en intensité par rapport aux deux autres symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ , principalement à cause de l'écrantage coulombien [166]. On s'attend à trouver une énergie du pic  $A_{1g}$  proche de celle de  $B_{1g}$ . Cependant expérimentalement la réponse Raman  $A_{1g}$  est la plus intense avec une singularité dans le continuum électronique à une énergie inférieure à celle de  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ . À basses fréquences la réponse  $A_{1g}$  est aussi linéaire en  $\omega$  à cause de la présence des nœuds dans le gap [166] :

$$\chi''_{A_{1g}}(\omega \rightarrow 0) \sim \frac{\hbar\omega}{2\Delta_0} \ln \left| \frac{4\Delta_0}{\hbar\omega} \right| \quad (2.114)$$

Autour du dopage optimal, l'énergie du pic Raman  $A_{1g}$  coïncide avec l'énergie du pic de résonance magnétique observée par la diffusion inélastique des neutrons sur  $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_{6.95}$  [169]. Cela signifie que le mode  $A_{1g}$  est associé aux fluctuations antiferromagnétiques. Plusieurs hypothèses théoriques ont été proposées pour expliquer le mode Raman  $A_{1g}$  et essayer de le réconcilier avec le pic de résonance neutron. Pour l'instant l'hypothèse qui semble tenir la route, c'est que le mode  $A_{1g}$  est un mode collectif [170, 171] (plus de détail sur le pic  $A_{1g}$  sera présenté dans le chapitre 6). Expérimentalement, nos spectres Raman dans l'état supraconducteur à température  $T = 10 K$ , d'un  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  optimalement dopé et sur dopé, dans les trois symétries  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{1g}$  sont présentés dans la figure 6.12. À basses fréquences, le spectre  $B_{1g}$  d'un sur dopé  $OD 78 K$  montre une dépendance cubique en  $\omega$ . Au contraire le spectre  $B_{1g}$  optimalement dopé montre une dépendance mixte de type  $\alpha\omega + \beta\omega^2 + \gamma\omega^3$ .

Les pics à  $120 \text{ cm}^{-1}$  et  $290 \text{ cm}^{-1}$  sont les phonons, pour faire un ajustement plus fiable il faut d'abord les soustraire du continuum électronique, ou utiliser une longueur d'onde différente par laquelle ils ne sont plus actifs (résonants). Par exemple pour une longueur d'onde  $\lambda = 647.1 \text{ nm}$ , ces deux phonons ne sont plus actifs (voir chapitre 6). Un effet des impuretés peut aussi expliquer la linéarité. En ce qui concerne le spectres  $B_{2g}$  de l'optimalement dopé, il montre une dépendance linéaire en  $\omega$ . Le spectre  $B_{2g}$  d'un sur dopé admet une dépendance mixte de type  $\alpha'\omega + \beta'\omega^2 + \gamma'\omega^3$ . Le spectre  $A_{1g}$  montre une dépendance linéaire en  $\omega$  pour les deux dopages. Cette incohérence entre les calculs théoriques de la réponse Raman dans l'état supraconducteur de *Devereaux* [66, 166] et nos expériences sur le  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  peut être liée aux plusieurs facteurs expérimentales et structuraux. Expérimentalement, la loi de puissance à basses fréquences est affectée par la concentration des impuretés dans le système qui peut générer des termes supplémentaires quadratiques et linéaire dans la dépendance en fréquences en  $B_{1g}$ . Une autre contribution possible à basses fréquences peut venir de la longueur d'onde utilisée on parle alors d'un effet de luminescence. En ce qui concerne les positions des pics pour

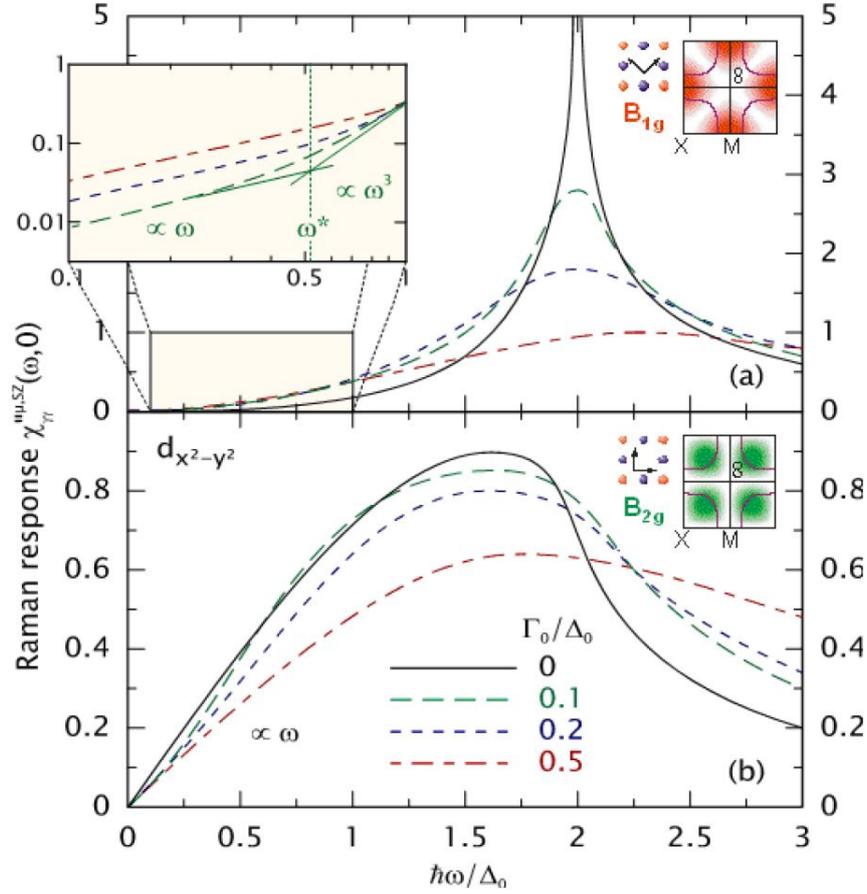


FIGURE 2.15 – Les prédictions théoriques de la réponse Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  pour un appariement  $d_{x^2-y^2}$  [166]

chaque symétrie, pour ces dopages le pic  $B_{1g}$  est le plus haut en énergie, puis c'est le pic  $B_{2g}$  et le pic  $A_{1g}$  qui est le plus faible en énergie. Pour les intensités, le pic  $A_{1g}$  est le plus fort contrairement aux pics  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  qui sont moins intenses.

#### 2.6.4 Les corrections à considérer dans la réponse Raman

**L'écrantage Coumbien :** Microscopiquement la lumière incidente génère des fluctuations de la densité électronique  $\langle \tilde{\rho}_q \tilde{\rho}_{-q} \rangle$  qui correspondent à la création ou à la destruction d'excitations électroniques.

Ces excitations sont écrantées par le mouvement collectif des électrons qui les compensent. Ces excitations de charges sont écrantées par l'interaction coulombienne  $V_{\vec{q}}$ , par conséquent il faut tenir en compte de cet effet dans l'expression de susceptibilité Raman totale.

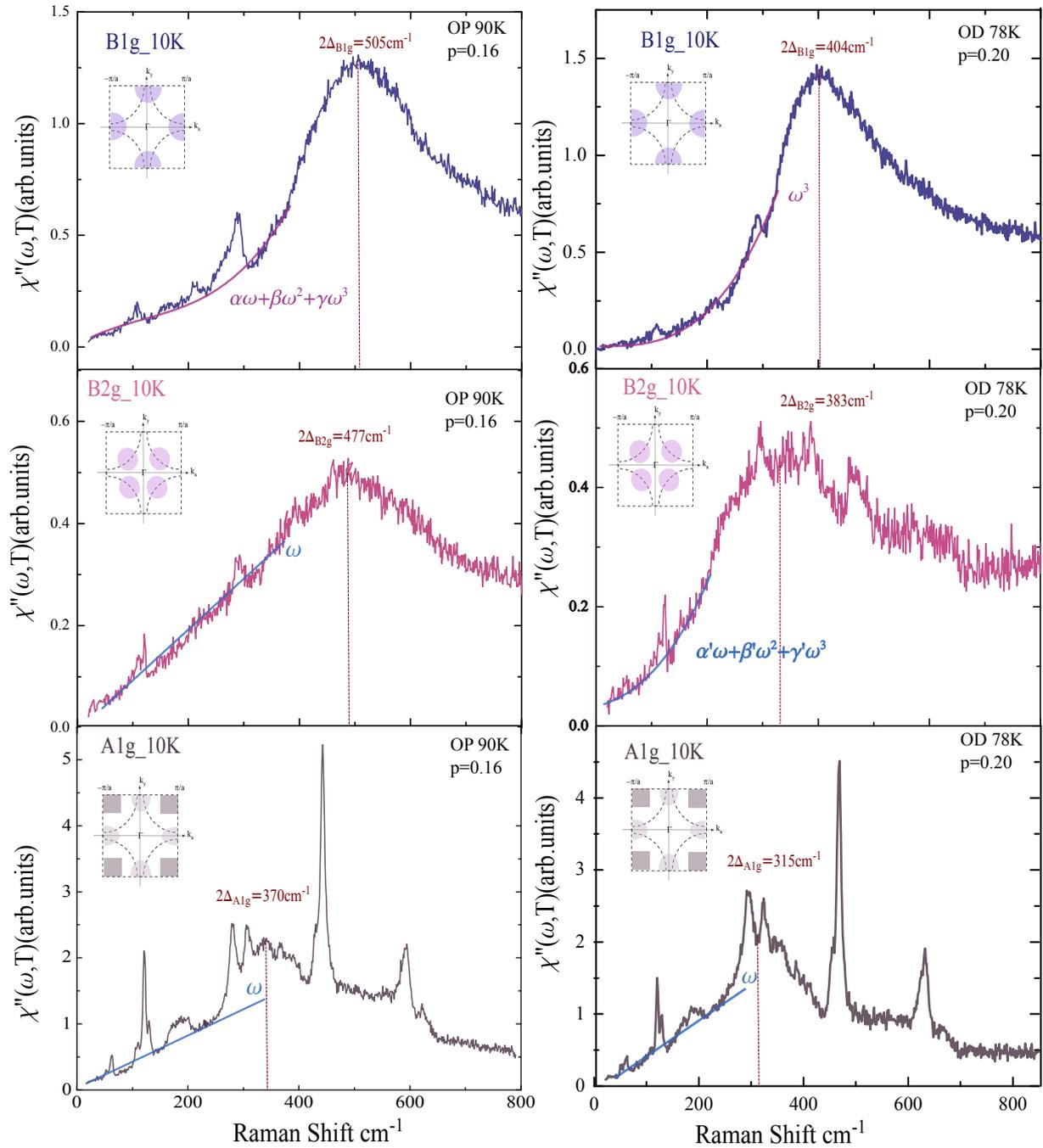
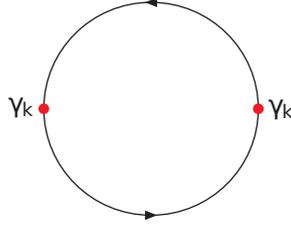


FIGURE 2.16 – Les spectres Raman dans chaque symétrie  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{1g}$  du composé Bi2212 optimalement dopé et un sur-dopé OD 78 K.

La susceptibilité Raman nue dénotée  $\pi_{\gamma\gamma}$  est :

$$\pi_{\gamma\gamma} = -\langle T[\tilde{\rho}_q(\tau)\tilde{\rho}_{-q}(\tau')] \rangle \quad (2.115)$$

Elle est décrite par le diagramme de Feynmann comme une bulle de polarisation entre deux vertex  $\gamma$  :



Pour calculer la susceptibilité Raman totale en tenant compte de l'interaction coulombienne  $V_{\vec{q}}$ , on se place dans l'approche de la phase aléatoire (Random Phase Approximation : RPA). La susceptibilité Raman totale dans cette approximation RPA s'écrit [151] :

$$\chi_{\tilde{\rho}\tilde{\rho}} = \pi_{\gamma\gamma} + \pi_{\gamma 0}V_{\vec{q}}\pi_{0\gamma} + \pi_{\gamma 0}V_{\vec{q}}\pi_{00}V_{\vec{q}}\pi_{0\gamma} + \dots \quad (2.116)$$

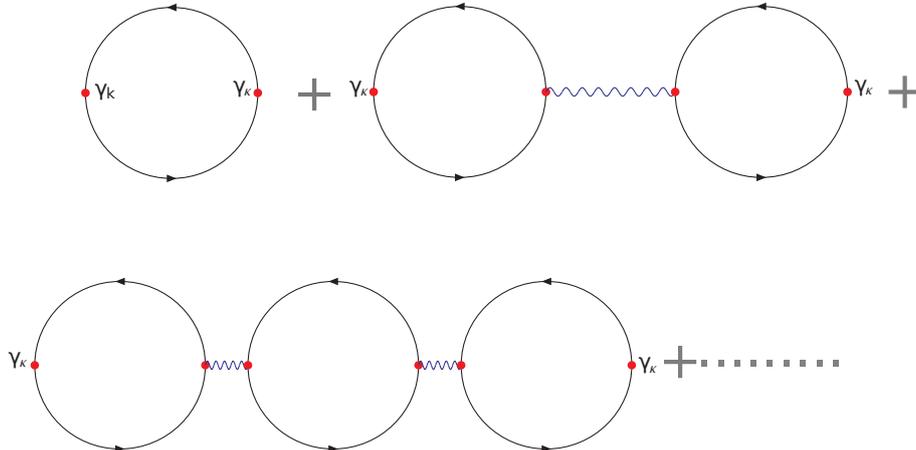
où la phase aléatoire correspond au potentiel Coulombien  $V_{\vec{q}} = \frac{4\pi e^2}{q^2}$  et les  $\pi$  sont les fonctions de corrélations de densité électronique :

$$\pi_{\gamma 0} = -\langle T[\tilde{\rho}_q(\tau)\rho_{-q}(\tau')] \rangle$$

$$\pi_{0\gamma} = -\langle T[\rho_q(\tau)\tilde{\rho}_{-q}(\tau')] \rangle$$

$$\pi_{00} = -\langle T[\rho_q(\tau)\rho_{-q}(\tau')] \rangle$$

Elle est décrite par les diagrammes de Feynmann comme :



on peut écrire l'équation 2.116 sous une autre forme telle que :

$$\chi_{\tilde{\rho}\tilde{\rho}} = \left[ \pi_{\gamma\gamma} - \frac{\pi_{\gamma 0} \pi_{0\gamma}}{\pi_{00}} \right] + \frac{\pi_{\gamma 0} \pi_{0\gamma}}{\pi_{00}^2} \chi_{\rho\rho} \quad (2.117)$$

où

$$\chi_{\rho\rho} = \pi_{00} / \left( 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \pi_{00} \right)$$

Dans la limite  $q \rightarrow 0$  la susceptibilité Raman prend en compte l'écrantage Coulombien, elle s'écrit :

$$\chi_{\tilde{\rho}\tilde{\rho}} = \left[ \pi_{\gamma\gamma} - \frac{\pi_{\gamma 0} \pi_{0\gamma}}{\pi_{00}} \right] \quad (2.118)$$

et la susceptibilité Raman nue  $\pi_{\gamma\gamma}$  est écrantée par le second terme.

## Métal Normal

Comme on l'a vu précédemment dans la section 2.6.1, dans le cas d'un métal sans interaction, la susceptibilité est proportionnelle à la constante diélectrique  $\epsilon$ . À basses fréquences, lorsque  $\omega \rightarrow 0$  la constante diélectrique  $\epsilon$  est donnée par sa limite statique (l'équation 2.83). Lorsque  $q \approx k_{TF}$ , la constante diélectrique est de l'ordre de l'unité et l'écrantage de la susceptibilité est négligeable. Dans ce cas, l'efficacité de l'écrantage dépend essentiellement de rapport  $\frac{k_{TF}}{q}$ .

## Supraconducteur

Dans l'approximation RPA, la susceptibilité Raman sera écrantée lorsque le vertex Raman admettra la même symétrie que le potentiel coulombien. Dans la limite  $q \rightarrow 0$ , l'interaction coulombienne est isotrope par conséquence, les fluctuations isotropes de la densité électronique sont complètement écrantées. Dans le cas des cuprates le vertex Raman en symétrie  $A_{1g}$  possède la même symétrie que le réseau donc les fluctuations de la densité électronique sont isotropes (uniforme) dans l'espace réciproque. Le terme de  $A_{1g}$  est totalement écranté. On s'attend à ce que la réponse Raman soit vraiment faible voire quasi-nulle par rapport aux deux autres symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  qui elles ne sont pas écrantées, car le vertex de chacune de ces symétries possède une symétrie inférieure à celle de réseau.

## 2.7 Conclusion et enjeux

La diffusion Raman électronique est un outil expérimental performant qui permet d'étudier différents types d'excitations de charges, de spins, de vibrations et du champ cristallin dans des différents systèmes physiques. Cette technique expérimentale est un

outil efficace pour comprendre la physique complexe des cuprates. L'intérêt du Raman est de sélectionner différentes régions de l'espace réciproque pour sonder la dynamique des excitations au niveau de Fermi. Dans ce travail de recherche, on a utilisé cette technique pour explorer le diagramme de phase de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . Essentiellement, deux phases ont été étudiées : la phase pseudogap et la phase supraconductrice. Dans l'état normal du  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ , on a effectué une étude fine du pseudogap en fonction du dopage. Dans l'état supraconducteur, on a suivi l'évolution de la dynamique des quasi-particules dans des différentes régions de la zone de Brillouin en fonction du dopage. Pour compléter l'étude du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ , on s'est aussi intéressés à la dépendance en dopage des modes de vibration.

# Chapitre 3

## Aspects Expérimentaux

### Sommaire

---

3.1	Montage Expérimental de la spectroscopie Raman . . . . .	<b>96</b>
3.1.1	Sources d'excitation . . . . .	96
3.1.2	Chemin Optique . . . . .	96
3.1.3	Spectromètre . . . . .	98
3.1.4	Détecteur Multi-canal CCD ( <i>Charge-Coupled Device</i> ) . . . . .	101
3.1.5	Le pilotage du spectromètre . . . . .	101
3.2	Analyse des données . . . . .	<b>102</b>
3.2.1	Raccordement des plages . . . . .	102
3.2.2	l'échauffement Laser . . . . .	105
3.2.3	Facteur de Bose . . . . .	107
3.2.4	Réponse intrinsèque du Spectromètre . . . . .	108
3.3	Cryogénie . . . . .	<b>112</b>
3.3.1	Cryostat . . . . .	112
3.4	Les échantillons . . . . .	<b>115</b>
3.4.1	Structure Cristalline de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . . . . .	115
3.4.2	Élaboration des monocristaux . . . . .	115
3.4.3	Contrôle du Dopage . . . . .	118
3.4.4	Caractérisation des monocristaux . . . . .	119

---

*Dans ce chapitre je présente le dispositif expérimental de la diffusion Raman que j'ai utilisé durant ce travail de recherche. Ce chapitre comporte trois parties principales. Dans la première partie je présente la spectroscopie Raman développée en fonction de la température. La seconde partie est consacrée aux méthodes adoptées pour l'analyse des données expérimentales. Enfin, dans la troisième partie, je présente les échantillons et leur caractérisation.*

## 3.1 Montage Expérimental de la spectroscopie Raman

### 3.1.1 Sources d'excitation

Les sources d'excitations utilisées pour la diffusion Raman sont des lasers, qui délivrent des faisceaux lumineux monochromatiques dans le domaine du visible, qui s'étale de 400 nm à 800 nm. Les faisceaux lumineux à la sortie du laser ont une polarisation verticale. Au cours de ce travail j'ai utilisé trois raies laser :

- **La raie verte à 532 nm = 2.3 eV** : La majorité des mesures présentées dans ce travail ont été faites à cette longueur d'onde. Le laser qui délivre cette raie à 532 nm est un laser solide *Torus 532 + mpc3000* de puissance maximale de 150 mW, la taille de faisceau laser à la sortie de la source est 1.7 mm.
- **La raie rouge à 647.1 nm = 1.9 eV** : Elle est délivrée par un laser à gaz (Argon-Krypton) le *2018 de Spectra Physics*. Il contient sept longueurs d'onde différentes : 476.5 nm, 488 nm, 514.5 nm, 520.8 nm, 530.9 nm, 568.2 nm et 647.1 nm. La raie rouge à 647.1 nm a une puissance maximale de 300 mW, à la sortie du laser le diamètre de faisceau est 2.4 mm.
- **La raie bleu à 488 nm = 2.5 eV** : Cette raie est également délivrée par le laser à gaz (Argon-Krypton) avec une puissance maximale de 250 mW, le diamètre de faisceau à la sortie est 2.4 mm.

### 3.1.2 Chemin Optique

Le chemin optique est le parcours du faisceau laser entre la source du laser et la fente d'entrée du spectromètre . Il comprend aussi la diffusion de la lumière sur l'échantillon à mesurer. Le chemin optique adopté dans nos expériences est présenté dans la figure 3.2

En principe ce chemin optique est le même pour les deux sources de laser (solide ou gaz) mais pour des raisons qui concernent la nature du laser et son diamètre on a apporté

quelques modifications pour le filtrage des raies parasites et l'élargissement du faisceau laser.

Le faisceau lumineux sort de la source et passe par un prisme dans le cas d'un laser à gaz. Dans le cas d'un laser solide, il passe par un filtre en réflexion, pour éliminer toutes les raies parasites de laser. Les raies parasites à basses fréquences du laser vert à 532 nm sont présentées dans la figure 3.1. Afin d'augmenter l'efficacité du prisme, la lumière à l'entrée du prisme doit être polarisée horizontalement. Ceci est obtenu en ajoutant sur le parcours optique une lame de retard  $\lambda/2$ . Elle doit être bien orientée à  $45^\circ$  de la polarisation incidente qui est verticale. Le faisceau sort de prisme polarisé elliptiquement.

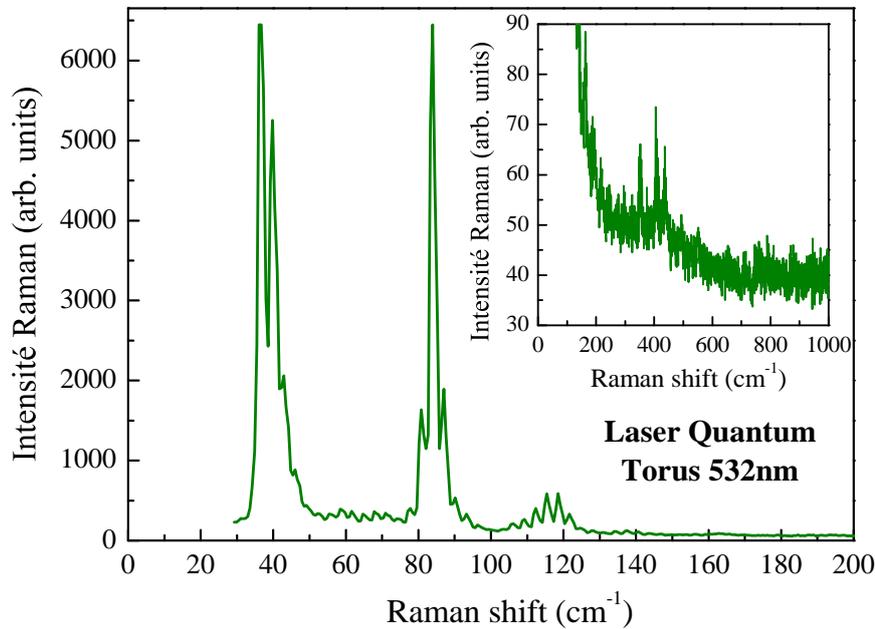


FIGURE 3.1 – Les raies parasites du laser Torus 532 nm à basses fréquences

Le faisceau laser se propage à travers des miroirs, puis il passe dans un extenseur (un télescope), qui est un système conjugué de deux lentilles convergentes de distances focales  $f_1 = 25 \text{ mm}$  et  $f_2 = 100 \text{ mm}$ . Le rapport entre les deux distances focales  $\frac{f_2}{f_1}$  désigne le grossissement  $G$  du faisceau. Pour toutes mes expériences avec le laser vert 532 nm, j'ai choisi un grossissement de  $G_1 = \frac{f_2}{f_1} = \frac{100}{25} = 4$ . Pour le laser à gaz à 488 nm et 647.1 nm, j'ai pris un grossissement  $G = 2$ , car le diamètre du faisceau laser à gaz est deux fois plus grand que celui du laser solide. Les deux lentilles  $f_1$  et  $f_2$  sont placées à une distance  $f = f_1 + f_2$  entre elles. Le faisceau sort parallèle du télescope avec un diamètre d'environ  $D = 6 \text{ mm}$ . Ce diamètre

$D$  du faisceau laser élargi assure une bonne focalisation de spot laser sur l'échantillon. Puisque le diamètre  $D$  est inversement proportionnel à la largeur  $d$  du faisceau une fois focalisé par une lentille de focale  $f$ . Notre lentille de focalisation a une focale  $f_3 = 100$   $mm$

$$d = \frac{4\lambda f}{\pi D} \quad (3.1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de laser.

Avant que le faisceau ne traverse la lentille de focalisation  $f_3$ , il passe par une lame  $\lambda/2$  qui permet de modifier la polarisation du faisceau laser. On règle la lame  $\lambda/2$  pour obtenir une intensité du faisceau laser maximale après le polariseur. Juste après on met un polariseur qui permet de polariser la lumière incidente.

Le faisceau laser entre dans le cryostat d'une façon rasante, par rapport à la surface plane de l'échantillon. Le faisceau est orientée à  $60^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon. Une fois à l'intérieur du cryostat le faisceau lumineux est diffusé par l'échantillon. Deux types de diffusions sont induites, la diffusion élastique dite diffusion Rayleigh et la diffusion inélastique dite diffusion Raman.

La diffusion Rayleigh est  $10^{6-8}$  fois plus importante que la diffusion Raman.

**Collection de la lumière diffusée :** La lumière diffusée est collectée par un système de collection qui contient deux lentilles achromatiques de focales  $60$   $mm$  et  $260$   $mm$  .

Pour obtenir les configurations des polarisations convenables on ajoute un polariseur et une lame  $\lambda/2$ . La lame  $\lambda/2$  permet d'adapter la polarisation du faisceau entrant dans le spectromètre de telle sorte que l'efficacité des réseaux de diffraction soit optimale.

En réalité le laser n'est pas parfaitement gaussien, et en ajoutant aussi toutes les aberrations géométriques des lentilles, la largeur réelle du spot laser est plus grande que sa valeur théorique. Un moyen pour estimer la taille du spot laser sur l'échantillon, c'est de regarder la tache de la diffusion de la lumière par l'échantillon sur le premier miroir d'entrée du spectromètre, puis de fermer progressivement la fente d'entrée. En effet, j'ai remarqué que je commence à perdre du signal lorsque la hauteur de fente se situe entre  $200$   $\mu m$  et  $300$   $\mu m$ . Puisque j'ai un grossissement de  $G_2 = \frac{260}{60} = 4$ , donc j'estime que la taille de mon spot laser sur l'échantillon est entre  $50$   $\mu m$  et  $75$   $\mu m$ .

### 3.1.3 Spectromètre

La lumière collectée entre dans le spectromètre par une fente d'entrée, cette fente permet d'ajuster la focalisation du faisceau sur l'échantillon et peu aider aussi à rejeter une partie de la diffusion Rayleigh. L'ouverture de la fente d'entrée est entre  $100$  et  $500$   $\mu m$ . Une fois à l'intérieur du spectromètre, la lumière passe par un ensemble de miroirs, des

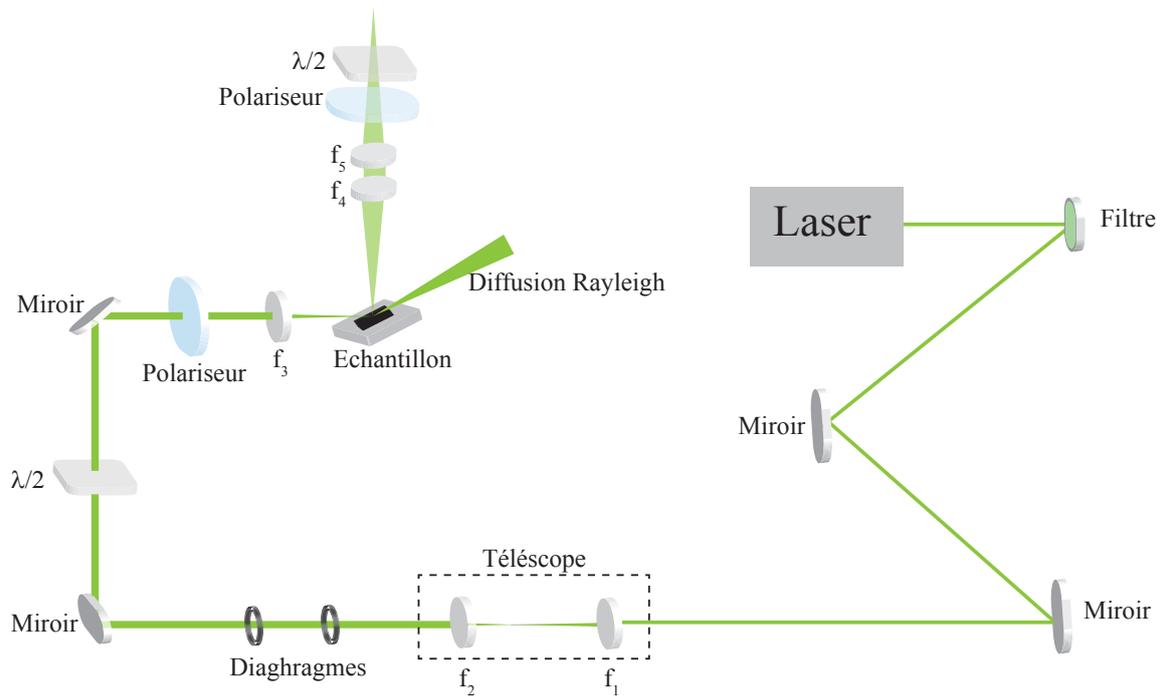


FIGURE 3.2 – Le chemin optique opté pour le laser à 532 nm.

réseaux de diffraction qui servent à décomposer et recomposer la lumière pour éliminer au maximum la diffusion Rayleigh. Notre spectromètre est un *T64000 de Jobin -Yvon de Horiba*, ce type de spectromètre peut être utilisé dans trois configurations différentes : triple additif, triple soustractif, et simple. Durant ma thèse j'ai travaillé essentiellement avec les deux dernières configurations.

### Triple soustractif :

Cette configuration contient trois étages d'où le nom de triple. Chaque étage est composé d'un réseau holographique blazé et deux miroirs sphériques concaves de focales  $f = 640 \text{ mm}$  (Figure 3.3 (a)).

Le premier et le deuxième étage forment le prémonochromateur. Il contient deux réseaux de  $1800 \text{ traits/mm}$ . Lorsque la lumière collectée passe par le premier réseau de  $1800 \text{ traits/mm}$ , elle se sépare spatialement en différentes composantes spectrales selon la loi :

$$\sin \theta_d = \sin \theta_i + n\lambda \quad (3.2)$$

où  $\theta_d$  et  $\theta_i$  sont les angles de diffraction et d'incidence respectivement par rapport à la normal du plan du réseau et des rayons lumineux.  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons lumineux.

Cela signifie que plus la longueur d'onde est grande plus  $\theta_d$  est grand puisque  $\theta_i$  est fixé.

Donc le pouvoir dispersif du réseau est plus important .

$$\lambda_{rouge} > \lambda_{vert} > \lambda_{bleu}$$

Une fois la lumière décomposée par le premier réseau dénoté  $R_1$ , le faisceau lumineux passe par une fente intermédiaire. Cette dernière joue deux rôles, premièrement elle contrôle la largeur du spectre qui correspond à la plage spectrale et deuxièmement, elle permet de éliminer la raie élastique. Plus cette fente est ouverte plus la plage spectrale est grande, par contre même avec une ouverture maximale de la fente, la plage spectrale reste limitée par le pouvoir dispersif du réseau. Pour centrer la plage spectrale autour d'une certaine valeur, il suffit d'ajuster l'orientation du réseau  $\theta_i$ .

Le choix de centrage de la plage spectrale se fait par un compromis entre obtenir une grande plage spectrale en et s'approcher le plus possible des basses fréquences tout en éliminant la diffusion Rayleigh.

Dans le deuxième étage, la lumière passe par le second réseau dénoté  $R_2$  de 1800 *traits*\mm, cette fois la lumière se recompose en donnant un faisceau filtré de la diffusion Rayleigh. Ce faisceau se dirige vers le troisième étage appelé le spectromètre en passant par une troisième fente. Cette fente est appelée la fente de sortie, elle élimine le résiduel de la raie élastique.

À cet étage on a le choix entre de réseau 1800 *traits*\mm et le 600 *traits*\mm selon l'objectif expérimental. Si on veut une bonne résolution en fréquence on choisira le 1800 *traits*\mm, le prix a payer c'est une faible luminosité. En revanche, si on veut une forte luminosité (on gagne un facteur 3) on choisira le 600 *traits*\mm mais on perdra un facteur 3 sur la résolution en fréquence. Le faisceau diffracté par le troisième réseau arrive sur le détecteur multicanal CCD .

Les avantages de la configuration triple soustractive sont :

- Une large sélection de la plage spectrale de UV jusqu'à IR.
- Une grande plage spectrale .
- Configuration idéale pour les excitations de basses énergies mais une résolution plus faible si on la compare avec la configuration triple additive.

### Configuration Simple :

Dans cette configuration, une fois que le faisceau est collecté, il rentre directement par le troisième étage (spectromètre) sans passer par le pré-monochromateur. Afin de rejeter la raie élastique, on ajoute au système de collection un filtre qui coupe la raie du laser . On a utilisé deux filtres l'un pour la raie 532 *nm* et le second pour la raie 488 *nm*. Les filtres sont de type *RazorEdge*, ce filtre est mieux que les filtres de type *StopLine*, parce qu'il a une bande de transition étroite. Ceci permet de mesurer les petits déplacements Raman

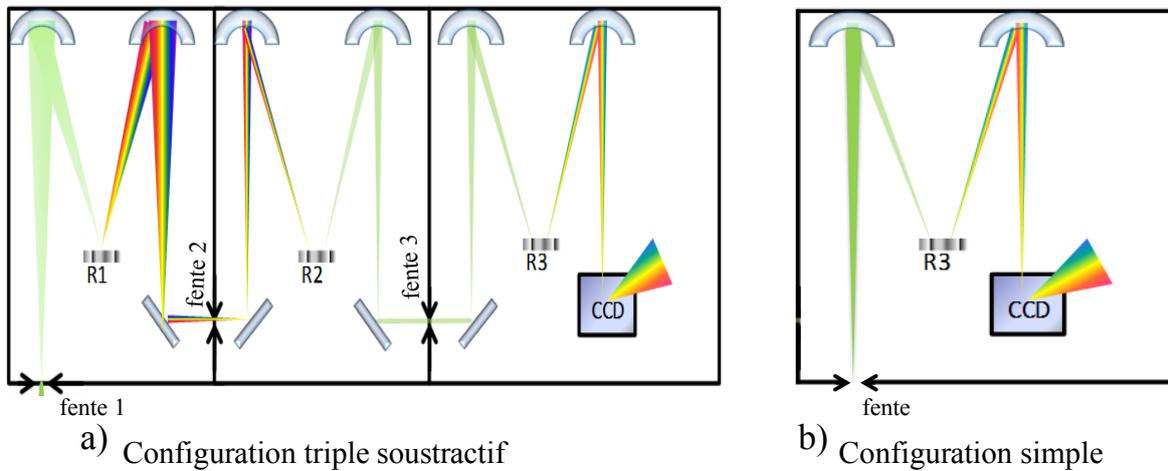


FIGURE 3.3 – Les configurations du spectromètre *T64000 Jobin-Yvon* triple soustractif et simple

(Raman Shift) et on s'approche plus de la raie du laser à basses fréquences. Dans mes mesures en utilisant la raie à  $532\text{ nm}$  et  $488\text{ nm}$  la coupure du filtre était d'autour de  $80\text{ cm}^{-1}$ . Le faisceau passe par le filtre et rentre dans le spectromètre par la troisième fente comme cela est présenté dans la figure 3.3 (b). Le faisceau lumineux est redécomposé par le troisième réseau dénoté  $R_3$  (soit  $1800\text{ traits/mm}$  ou le  $600\text{ traits/mm}$ ), et finalement est détecté par le détecteur CCD.

### 3.1.4 Détecteur Multi-canal CCD (*Charge-Coupled Device*)

La caméra CCD (*Charge-Coupled Device*) est un instrument qui sert à convertir un signal lumineux en un signal électronique qui sera amplifié par la suite. Notre caméra CCD de  $2048 \times 512$  *Cryogenic Back Illuminated*. Il s'agit d'une matrice de  $2048 \times 512$  pixels, la taille d'un pixel est de  $13.5\mu\text{m} \times 13.5\mu\text{m}$ . Cette caméra CCD a un bon rendement quantique, il est d'environ 95 et 100% pour une longueur d'onde autour de  $500\text{ nm}$ . La réponse spectrale de notre caméra CCD est présentée dans la figure 3.4. La CCD est refroidie à l'azote liquide, sa température doit être autour de  $140\text{ K}$  pour quelle puisse être performante. Une fois les photons dans la CCD, la CCD transforme le signal lumineux en un signal électronique traité par le logiciel de pilotage du spectromètre nommé Labspec.

### 3.1.5 Le pilotage du spectromètre

Le Logiciel Labspec est le programme qui pilote notre spectromètre *T64000 Jobin - Yvon*. Il permet le contrôle des moteurs des réseaux et l'ouverture des fentes intermédiaire

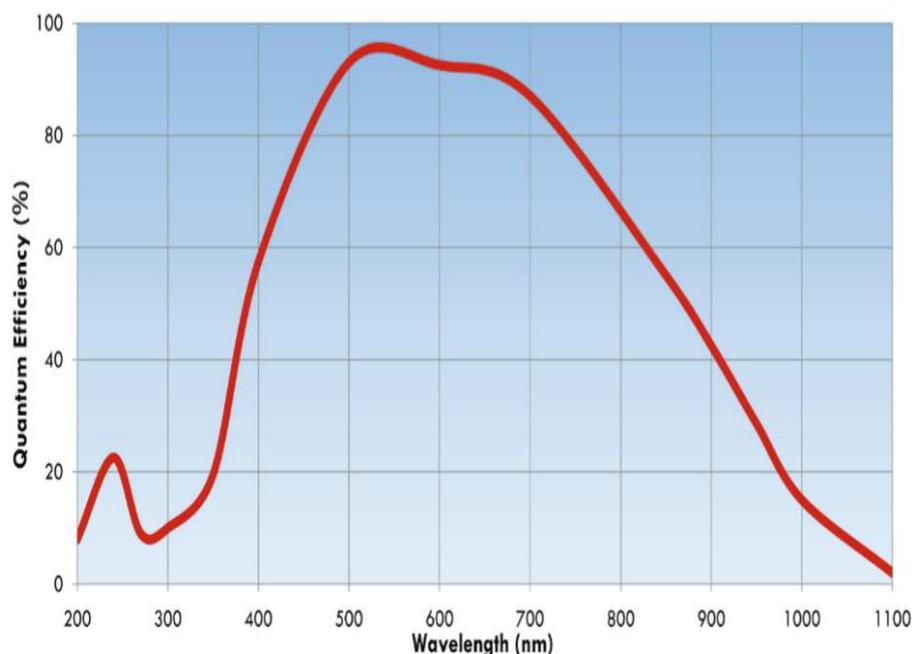


FIGURE 3.4 – La réponse spectrale de la caméra CCD  $2048 \times 512$  *Cryogenic Back Illuminated*.

et de sortie. Il synchronise la CCD avec le spectromètre. Quelques fonctionnalités de Labspec sont présentées dans la figure 3.5.

## 3.2 Analyse des données

### 3.2.1 Raccordement des plages

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la largeur de la plage spectrale ne dépend pas seulement de l'ouverture de la fente intermédiaire, mais aussi de la longueur d'onde du laser et donc du pouvoir de dispersion des réseaux. Plus le pouvoir de dispersion est grand, plus la plage spectrale sera petite. Dans l'exemple présenté dans la figure 3.6, je montre deux spectres Raman faits dans les mêmes conditions expérimentales, sauf que les longueurs d'ondes sont différentes. Le premier spectre de la figure 3.6 (a) correspond à un spectre Raman obtenu avec la raie verte à  $532 \text{ nm}$ , sa plage spectrale est comprise entre 0 et  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Celui de la figure 3.6 (b) correspond à un spectre fait avec la raie rouge la  $647.1 \text{ nm}$ , sa plage spectrale s'étale entre 0 et  $370 \text{ cm}^{-1}$ . La raie rouge a un pouvoir de dispersion plus grand que la raie verte, donc sa plage spectrale est plus courte que celle de la raie verte.

Dans certains cas, pour une longueur d'onde bien choisie, et même avec une ouverture maximale de la fente intermédiaire, la plage spectrale reste limitée par le pouvoir dispersif

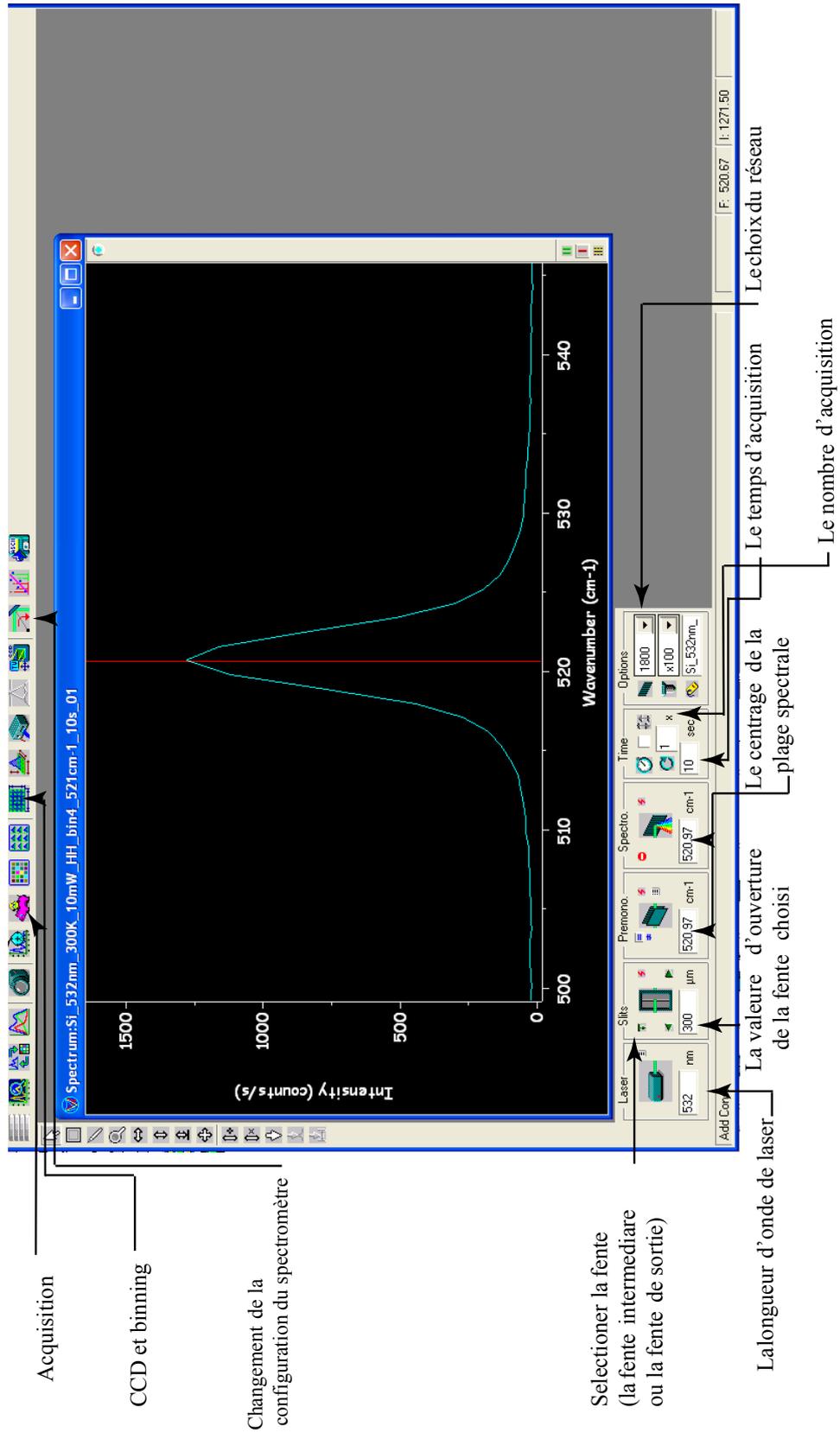


FIGURE 3.5 – Labspec software

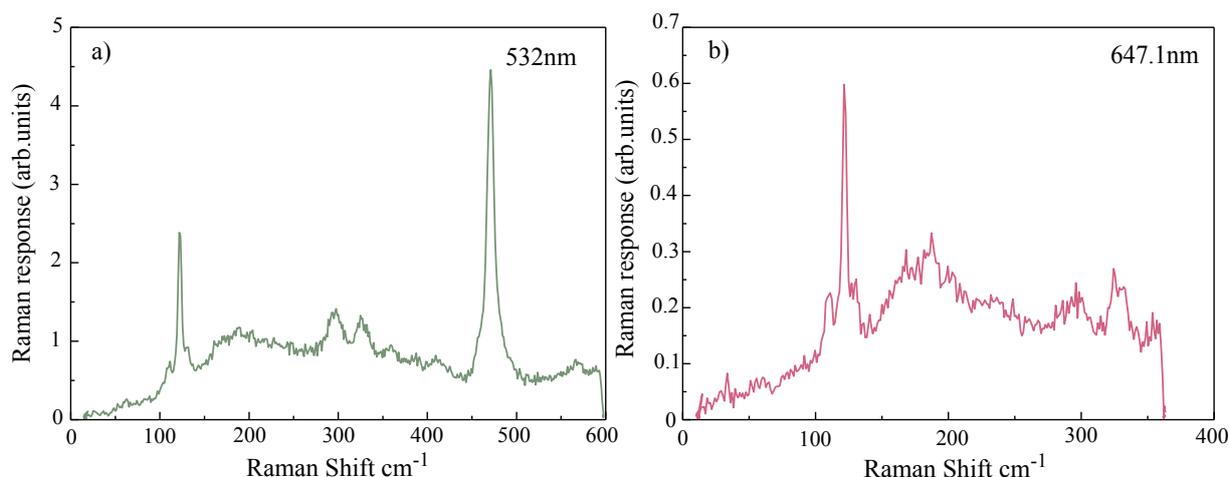


FIGURE 3.6 – (a) : Un spectres Raman fait avec la raie verte à  $532nm$ , sa plage spectrale est compris entre 0 et  $600 cm^{-1}$ . (b) : Un spectres Raman fait avec la raie rouge à  $647.1 nm$ , sa plage spectrale est compris entre 0 et  $370 cm^{-1}$ .

des réseaux. Notre objectif expérimental nous oblige à faire deux plages voire même trois plages spectrales pour couvrir toute la plage désirée.

Dans la figure 3.7, on explique les étapes à suivre pour raccorder les plages spectrales. La première étape consiste à re-normaliser la deuxième plage par rapport à la première. Ceci est fait en multipliant le deuxième spectre par un facteur multiplicatif. Ce facteur multiplicatif est déterminé de tel façon que l'on obtient un ajustement parfait entre les parties des spectres en commun entre les deux plages. Une fois normalisé, on coupe la fin de la première plage et le début de la deuxième, puis on raccorde les deux plages.

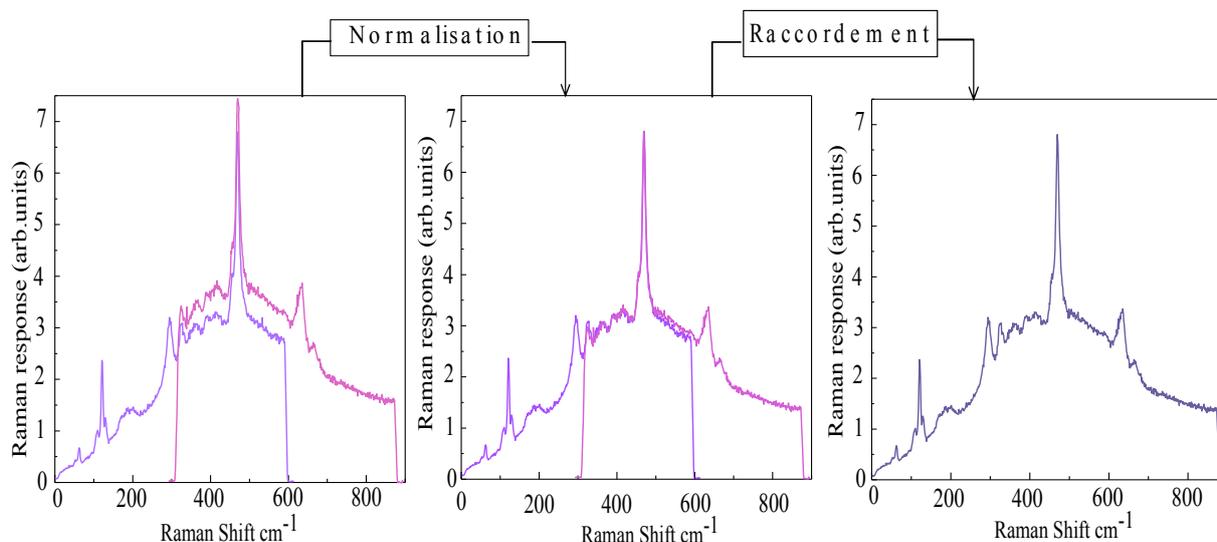


FIGURE 3.7 – Les étapes suivies pour raccorder les courtes plages.

Puissance du Laser	T donnée par la sonde	T estimée	$\Delta T$
3 mW	294 K	298 K	4 K
6 mW	294 K	304 K	10 K
8 mW	294 K	308 K	14 K

Tableau 3.1 – Les différentes estimations de la température effective de l'échantillon calculées à partir de relations Stokes et anti-Stokes pour des différents puissances laser [172].

### 3.2.2 l'échauffement Laser

L'exposition de l'échantillon au faisceau laser génère un échauffement thermique sur l'échantillon. Ceci crée un gradient de température entre la température mesurée par la sonde de température située sur le porte échantillon à proximité de l'échantillon et la température réelle de l'échantillon. Cet échauffement dépend essentiellement de la puissance du laser incident, de la longueur d'onde et des propriétés électroniques et vibratoires de l'échantillon lui même, spécifiquement sa conductivité thermique.

Les sections efficaces différentielles spectrales de processus Stokes et anti-Stokes sont reliées par un facteur d'occupation thermique des états fondamentaux et excités .

On néglige les effets de résonance , le principe du bilan détaillé nous donne [145] :

$$\frac{\partial^2 \sigma^{(Anti-Stokes)}}{\partial \omega \partial \Omega} = \frac{\partial^2 \sigma^{(Stokes)}}{\partial \omega \partial \Omega} \times \left( \frac{\omega_I + \omega}{\omega_I - \omega} \right)^2 e^{-\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)} \quad (3.3)$$

où  $\omega_I$  est l'énergie de la lumière incidente et  $\omega$  est le déplacement Raman.

Cette relation nous permet d'estimer la température effective de l'échantillon. Ceci est possible par un ajustement du spectre Raman Stokes sur le spectre Raman Anti-stokes qui ne dépend que de la température de l'échantillon, comme cela est présenté sur la figure 3.8. Ces estimations ont déjà été faites sur l'échantillon  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  par *Sébastien Blanc* dans sa thèse [172].

Le tableau 3.1 résume quelques estimations en fonction des différentes puissances de laser .

Malheureusement cette méthode n'est applicable que dans un intervalle fini de températures entre 100 K et 300 K. En dessous de 100 K, le signal Anti-stokes devient difficilement détectable.

Donc pour estimer le surchauffage du au laser à basses températures, nous avons repris un modèle proposé par *Ph.Monod, A.Sacuto et C.Muller* [173].

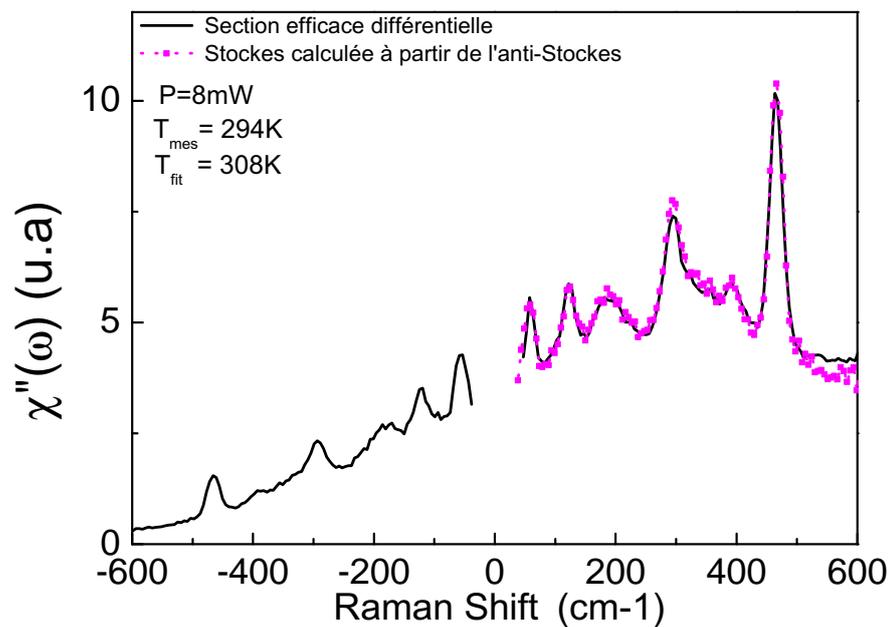


FIGURE 3.8 – Réponse Raman Stokes et anti-Stokes de Bi2212 optimal dopé [172].

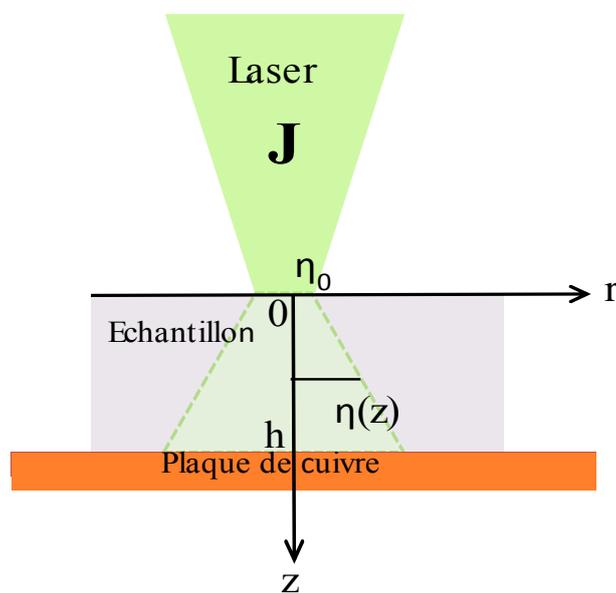


FIGURE 3.9 – La géométrie de l'échantillon échauffé dans proposé par *Ph.Monod, A.Sacuto et C.Muller* [173].

Le flux d'énergie d'un faisceau lumineux  $J$  est donné par :

$$J(z, r) = \frac{P}{2\pi\eta^2(z)} e^{-r^2/2\eta^2(z)} u_z \quad (3.4)$$

où  $P$  est la puissance de laser, et  $\eta$  est le rayon de spot laser (Figure 3.9). Supposons que la composante verticale du flux  $J$  reste gaussienne dans le plan parallèle à la surface avec une largeur  $\eta(z)$  qui augmente avec la surface suivant une loi linéaire :  $\eta(z) = \eta_0 + \beta z$ , pour modéliser la conductivité thermique dans le plan.  $\beta$  est le rapport  $\kappa_{ab}/\kappa_c$ , dont  $\kappa_{ab}$  et  $\kappa_c$  sont les conductivités thermiques dans le plan (ab) et selon l'axe (c) respectivement. Sur l'axe de symétrie  $r = 0$ , la composante verticale du flux  $J_z$  est :

$$J_z(z, 0) = \frac{P}{2\pi\eta^2(z)} \quad (3.5)$$

D'autre part on utilise la loi de Fourier :

$$J = -\kappa \nabla T \quad (3.6)$$

On remplace l'équation 3.6 dans l'équation 3.5, et on trouve :

$$\Delta T = \frac{P}{2\pi\kappa_c(T)} \int_0^h \frac{dz}{\eta^2(z)} = \frac{P}{2\pi\kappa_c(T)} \frac{1}{\eta_0(\beta + \eta_0/h)} \quad (3.7)$$

Le terme  $\frac{\eta_0}{h}$  est négligeable devant  $\beta$ , puisque  $\beta \sim 6$  entre  $T_c$  et  $300 K$  et il est de l'ordre de 8 au dessous de  $T_c$  [174], par contre  $\eta_0/h \sim 5 \times 10^{-2}$ .

Au final, on trouve :

$$\Delta T \simeq \frac{P}{2\pi\kappa_{ab}(T)\eta_0} \quad (3.8)$$

À l'aide de cette expression et de la courbe de la conductivité thermique  $\kappa_{ab}$  [174] (Figure 3.10 (a)) on a calculé l'évolution du gradient de température  $\Delta T$  du composé  $Bi2212$  pour différents puissances laser (Figure 3.10 (b)).

On remarque que le gradient de température  $\Delta T$  est presque constant entre  $80 K$  et  $300 K$ . En dessous de  $80 K$ , il croit d'un facteur 2. Les valeurs sur le graphe sont données jusqu'à  $30 K$ . En ce qui concerne les valeurs en dessous jusqu'à  $10 K$ , on a fait une extrapolation avec une ligne droite. Ceci nous donne une estimation d'échauffement de l'ordre de  $1.66 K/mW$  entre  $80 K$  et  $300 K$ , et il est de l'ordre de  $3 K/mW$  à  $10 K$ . Tous les spectres Raman dans ce manuscrit ont été corrigés de l'échauffement laser.

### 3.2.3 Facteur de Bose

Comme on l'a montré dans le chapitre 2, la susceptibilité Raman  $\chi''(q, \omega)$  est reliée au facteur de structure dynamique  $S(q, \omega)$  par un facteur qui dépend de la température que l'on appelle le facteur de Bose.

$$\chi''(q, \omega) = \frac{\pi}{\hbar} \left( 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right) S(q, \omega) \quad (3.9)$$

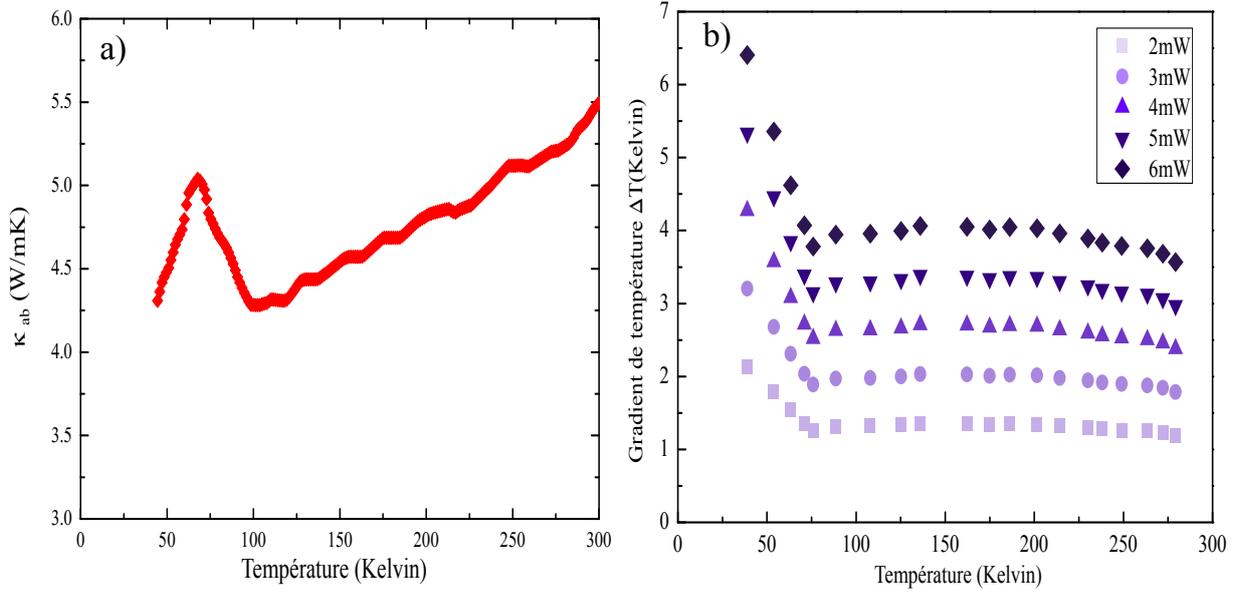


FIGURE 3.10 – (a) : L'évolution de la conductivité thermique dans le plan (ab) en fonction de la température,  $\kappa_{ab}(T)$  [174]. (b) : L'évolution du gradient de température de l'échauffement laser calculé à partir du modèle proposé par *Ph.Monod, A.Sacuto et C.Muller* [173] en fonction de température de *Bi2212* pour des différentes puissances.

Réellement on mesure le facteur de structure dynamique  $S(q, \omega)$ , afin d'obtenir la susceptibilité Raman  $\chi''(q, \omega)$ , on doit diviser la quantité mesurable  $S(q, \omega)$  par le facteur de Bose. Ce dernier dépend fortement de deux quantités, la température et le déplacement Raman. Il réagit fortement pour les hautes températures et les basses fréquences. La figure 3.11 montrent des spectres Raman à deux températures différentes à 10 K et à 110 K. À basses températures à 12 K, le facteur de Bose n'affecte pas la forme du spectre, contrairement aux hautes températures au-dessus de 110 K. La correction du facteur de Bose change l'allure du spectre jusqu'à environ  $200 \text{ cm}^{-1}$  pour 300 K

### 3.2.4 Réponse intrinsèque du Spectromètre

Afin d'obtenir la réponse Raman intrinsèque à partir des mesures brutes, il faut connaître la réponse spectrale de l'ensemble du spectromètre y compris les réseaux et la détection CCD. À cette fin, on mesure la réponse du spectromètre (réseaux et CCD) au rayonnement d'une lampe étalonnée à filament de tungstène chauffé à 2150°C. La lumière émise par la lampe est focalisée sur un diffuseur, c'est une couche blanche de magnésie *MgO* sur une plaque de cuivre. La réponse spectrale de l'ensemble du dispositif obtenu n'est que la réponse relative, c'est pour cela que tous les spectres dans ce manuscrit sont en unité arbitraire. Chaque configuration d'utilisation du spectromètre a une réponse intrinsèque. Pendant cette thèse, j'ai travaillé avec deux configurations, la confi-

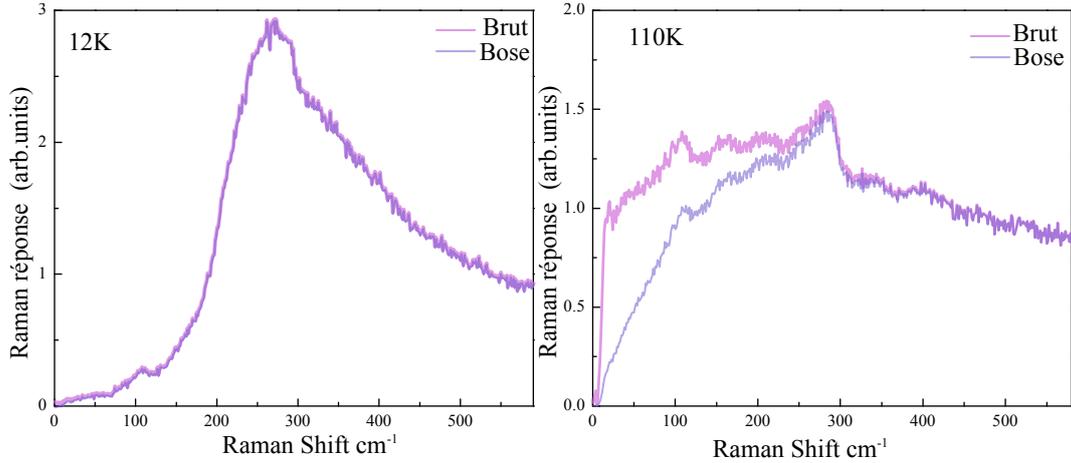


FIGURE 3.11 – La figure de gauche présente des spectres Raman à  $12\text{ K}$ , le rose correspond au spectre brut et le violet au spectre corrigé par le facteur de Bose. Dans la figure de droite les mêmes spectres à  $110\text{ K}$

guration triple soustractif et la configuration simple. La réponse spectrale du spétromètre dans la configuration triple soustractif englobe la réponse spectrale de deux réseaux  $1800\text{ traits/mm}$   $R_1$  et  $R_2$  formant le prémonochomateur plus la réponse spectrale du troisième réseau  $R_3$  qui peut être soit un  $1800\text{ traits/mm}$  ou un  $600\text{ traits/mm}$ . Il faut aussi prendre en compte la réponse spectrale du détecteur CCD présentée sur la figure 3.4 .

La configuration simple, la réponse spectrale totale correspond à la réponse spectrale du troisième réseau  $R_3$  et celle du détecteur CCD. La figure 3.12 présente les trois réponses spectrales complètes de notre spétromètre  $T64000$  pour les différentes configurations utilisées dans cette thèse. Une fois que l'on a obtenu la réponse spectrale du spectromètre, on prend seulement celle qui correspond à la longueur d'onde utilisée et l'intervalle de la plage spectrale étudiée. Ceci veut dire que si j'ai utilisé la longueur d'onde  $\lambda = 532\text{ nm}$  dans la configuration triple soustractif  $1800\text{ traits/mm}$ , et la plage spectrale étudiée est de largeur  $1000\text{ cm}^{-1}$  pour correction je prendrai que la partie comprise entre  $532\text{ nm} = 18796.99\text{ cm}^{-1}$  et  $561\text{ nm} = 17800\text{ cm}^{-1}$  présentée sur la figure 3.12 (d) et 3.13 (a). La première des choses à faire est de convertir la réponse spectrale en unité de  $\text{cm}^{-1}$ , et de prendre une plage spectrale de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , dont le zéro des fréquences correspond au  $532\text{ nm} = 18796.99\text{ cm}^{-1}$  dénoté  $\omega_I$ . On coupe la réponse à  $\omega = 17796.99\text{ cm}^{-1}$  (Figure 3.13 (b)), et on fait un changement de référence tel que  $18796.99\text{ cm}^{-1}$  dénote le zéro de fréquences. Ceci correspond au déplacement Raman tel que  $\omega = \omega_I - \omega_S$ . Finalement, pour obtenir la réponse spectrale du spectromètre pour une longueur d'onde  $\lambda = 532\text{ nm}$  pour une plage spectrale d'environ  $1000\text{ cm}^{-1}$  ( Figure3.13 (c)) nous appliquons un ajustement. Cet ajustement est une fonction exponentielle correspondant à

$$1.657 * \exp(-\omega/3748.3) - 0.657$$

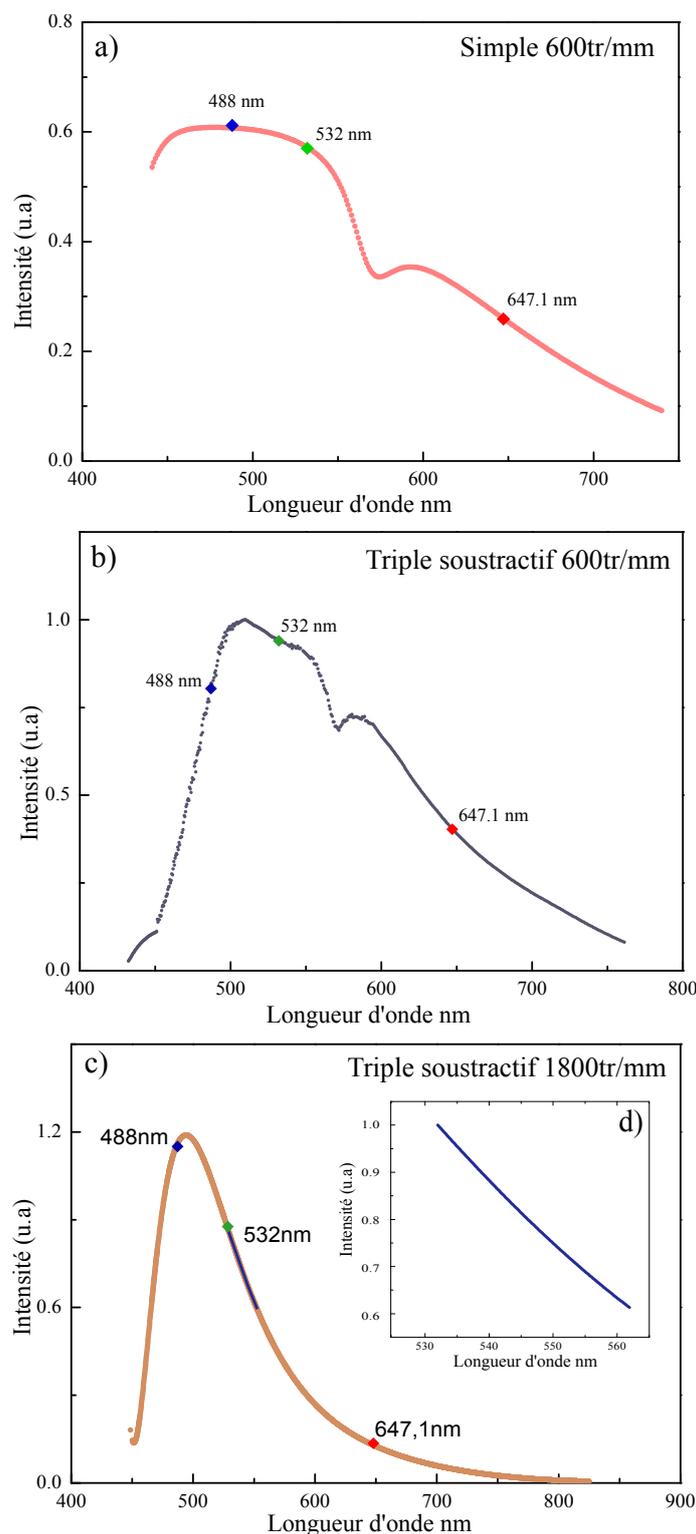


FIGURE 3.12 – (a) : La réponse spectrale de la configuration simple, comprenant la réponse spectrale du réseau  $R3 = 600 \text{ traits/mm}$  et la réponse spectrale de détecteur CCD. (b) : La réponse spectrale de la configuration triple soustractif, comprenant la réponse spectrale de deux réseaux  $R1, R2 = 1800 \text{ traits/mm}$  et le troisième réseau  $R3 = 600 \text{ traits/mm}$  et la réponse spectrale de détecteur CCD. (c) : La réponse spectrale de la configuration triple soustractif, comprenant la réponse spectrale de deux réseaux  $R1, R2 = 1800 \text{ traits/mm}$  et le troisième réseau  $R3 = 1800 \text{ traits/mm}$  et la réponse spectrale de détecteur CCD. (d) : Une portion de la réponse spectrale spectrale (c) qui correspond à la longueur d'onde  $\lambda = 532 \text{ nm}$  pour un intervalle de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Les trois diamants sur chaque spectres dénotent les positions des trois longueurs d'ondes utilisées durant cette thèse.

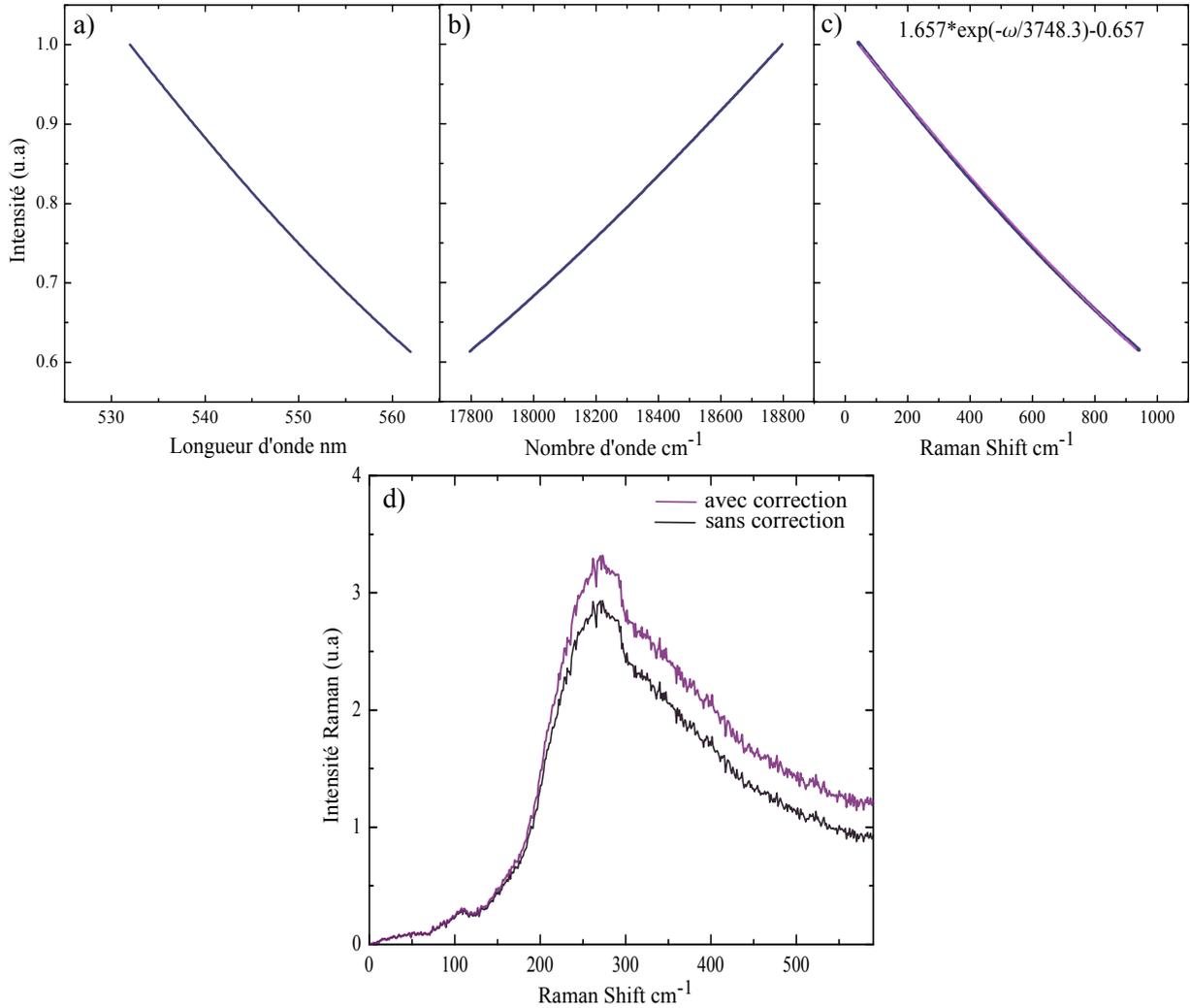


FIGURE 3.13 – (a) : La portion de la réponse spectrale dans la configuration triple soustractif 1800 *traits/mm* qui correspond à la longueur d'onde  $\lambda = 532 \text{ nm}$  sur un intervalle spectral de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . La réponse est donnée en fonction de longueur d'onde en *nm*. (b) : Même réponse que la figure (a) mais donnée en fonction de nombre d'onde en  $cm^{-1}$ . (c) : Même réponse que la figure (b) avec un changement de référence, le zéro correspond à  $18796.99 \text{ cm}^{-1} = 532 \text{ nm}$ , on parle de déplacement Raman. (d) : Comparaison entre un spectre Raman non corrigé de la correction spectrale du spectromètre (le spectre noir) et un spectre Raman corrigé (spectre violet).

Finalement nous divisons la réponse Raman corrigée du facteur de Bose par l'expression d'ajustement de la réponse spectrale du spectromètre pour obtenir la réponse Raman finale (Figure 3.13 (d)). On utilise la même procédure pour obtenir les réponses spectrales du spectromètre pour différentes configurations, longueurs d'onde et plages spectrales données. Chaque spectre de ce manuscrit a été corrigé du facteur de Bose et de la réponse spectrale du spectromètre.

## 3.3 Cryogénie

### 3.3.1 Cryostat

Les échantillons ont été placés dans un cryostat de type *CS202\*F-DMX-20* fabriqué par la société *Advanced Research System (A.R.S)*. Il est équipé de deux fenêtres en quartz pour l'accès optique (Figure 3.14).

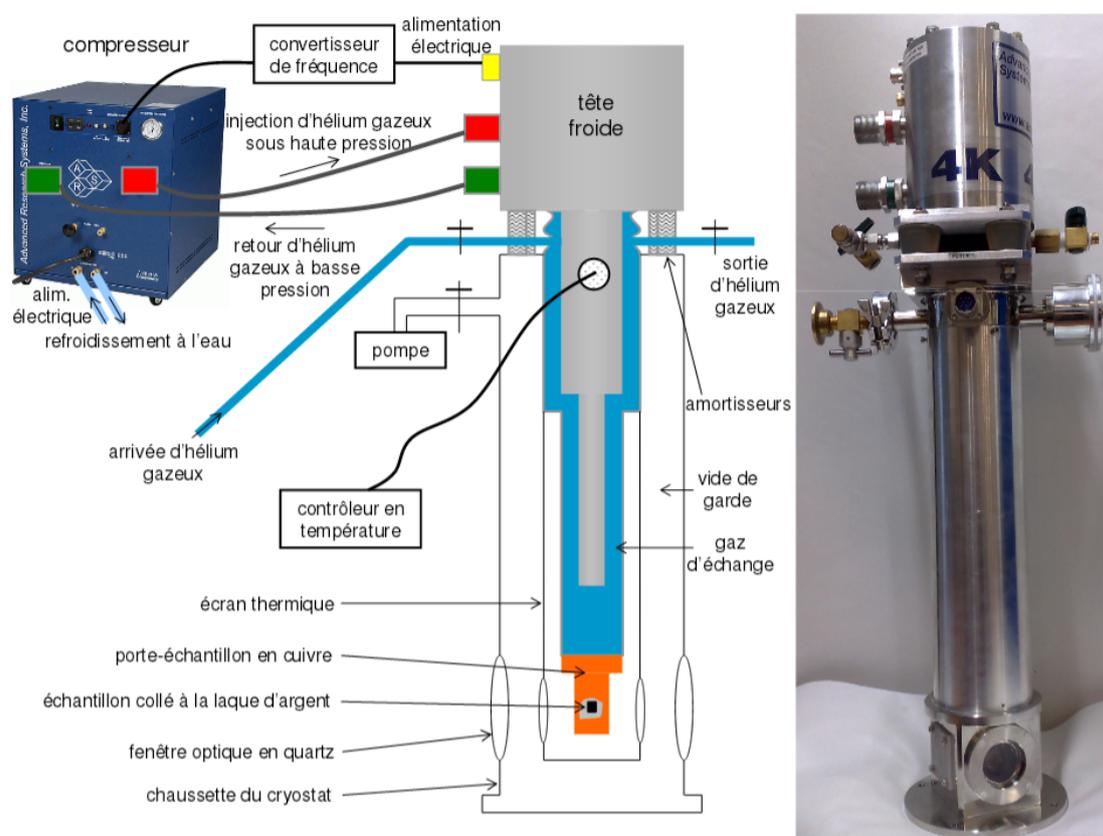


FIGURE 3.14 – Le cryostat *ARS CS202\*F-DMX-20*

C'est un cryostat à doigt froid et à circulation d'hélium en circuit fermé. Le circuit fermé est composé d'un compresseur qui échange de l' $^4\text{He}$  6.0 (la pureté est de 99.9999%) à haute pression avec la tête froide (partie grise de la figure 3.14) dans laquelle se déroule le cycle de réfrigération de type *Gifford-Mc Mahon*. La tête froide contient un piston, son mouvement va refroidir l' $^4\text{He}$  6.0 à 4K. La tête froide est en contact thermique avec le gaz d'échange (partie bleu de la figure 3.14). Ce dernier est un gaz l' $^4\text{He}$  4.5 (d'une pureté de 99%995), qui sert à transmettre le froid au doigt froid, là où le porte d'échantillon est fixé (partie orange de la figure 3.14). Nous avons équipé, le porte échantillon d'un rotateur, c'est un disque en titane contrôlé par un moteur pas à pas piézoélectrique qui

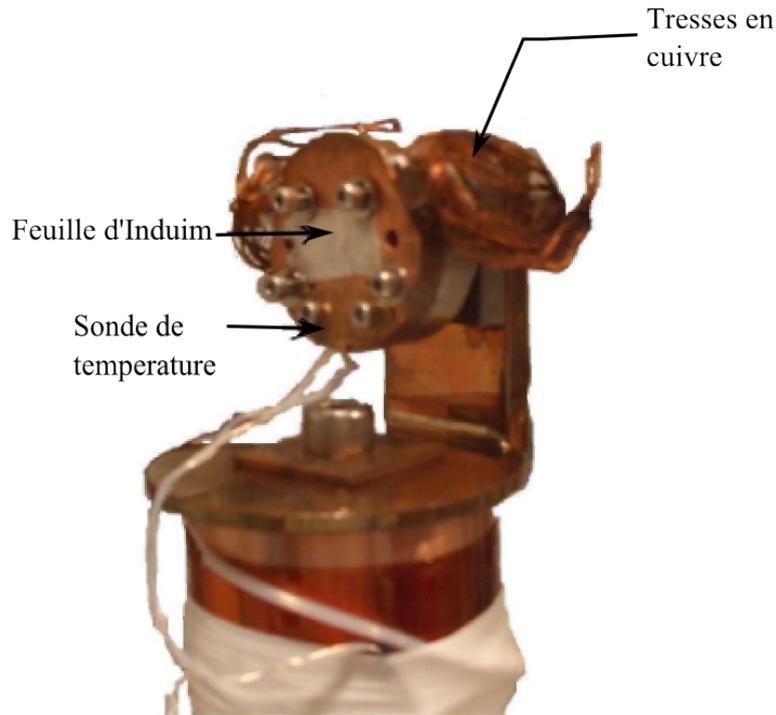


FIGURE 3.15 – Porte échantillon tournant

nous permet de tourner les échantillons dans leur plan (Figure 3.15). Ceci nous permet de réaliser des mesures en polarisation avec un champ électrique parallèle ou à  $45^\circ$  des axes cristallographiques. Comme le titane est un mauvais conducteur thermique, on pose sur le disque de titane un disque de cuivre sur lequel sont placés les échantillons et on relie ce disque de cuivre avec le doigt froid du cryostat par des tresses de cuivre (Figure 3.15). Les échantillons sont collés sur une plaque de cuivre avec de la laque d'argent. Cette plaque de cuivre est fixée par des visse sur le disque de cuivre. Pour avoir un bon contact thermique, on met une feuille d'indium entre la plaque de cuivre et le disque de cuivre. Le cryostat est équipé de deux sondes de température qui sont des diodes silicium placées à deux endroits, l'une sur le doigt froid et l'autre sur le disque en cuivre proche de l'échantillon (Figure 3.15). Pour chauffer le système, le cryostat est équipé d'une résistance chauffante qui permet de monter jusqu'à 300 K. La régularisation de température se fait par un système *Lakeshore* qui assure la stabilisation de la température avec une précision de 0.05 K. Ce montage de porte échantillon assure une température d'environ 10 K sur l'échantillon. Nous disposons enfin d'un écran thermique pour limiter l'entrée des radiations électromagnétiques sur le doigt froid où se situe l'échantillon dans le cryostat. L'ensemble du dispositif (doigt froid + écran thermique) est thermiquement isolé de l'extérieur par un vide de garde de l'ordre de  $10^{-6} \text{ mbar}$ .

### Cycle de Refroidissement

Le circuit fermé est composé d'un compresseur qui injecte le gaz d' $^4\text{He}$  de haute pression dans la tête froide où se déroulera le cycle de refroidissement. la tête froide est constituée d'un piston (displacer) et d'un volume de travail, où le cycle de réfrigération de *Gifford-Mc Mahon* s'effectue pour refroidir le gaz d' $^4\text{He}$  6.0 à 4 K.

Le cycle *Gifford-Mc Mahon* fonctionne en quatre étapes présentées sur la figure 3.16. Dans la première étape, le compresseur injecte du gaz d' $^4\text{He}$  6.0 de haute pression d'environ 20 bar dans la tête froide. Ensuite, grâce à la différence de pression, le piston se déplacera en provoquant une variation de volume dans le volume de travail de la tête froide, ce qui permettra de générer une variation de température de gaz d' $^4\text{He}$ .

Dans la troisième étape, le compresseur récupère le gaz d' $^4\text{He}$  à basse pression ainsi la chaleur évacuée par le système causera une chute de pression. À la dernière étape, due à la chute de pression, le piston revient à sa position initial. L' $^4\text{He}$  se refroidira cycle après cycle jusqu'à atteindre 4 K.

Pour amortir toutes les vibrations produites par le cycle de réfrigération, la tête froide est découplée mécaniquement de la partie où est situé l'échantillon.

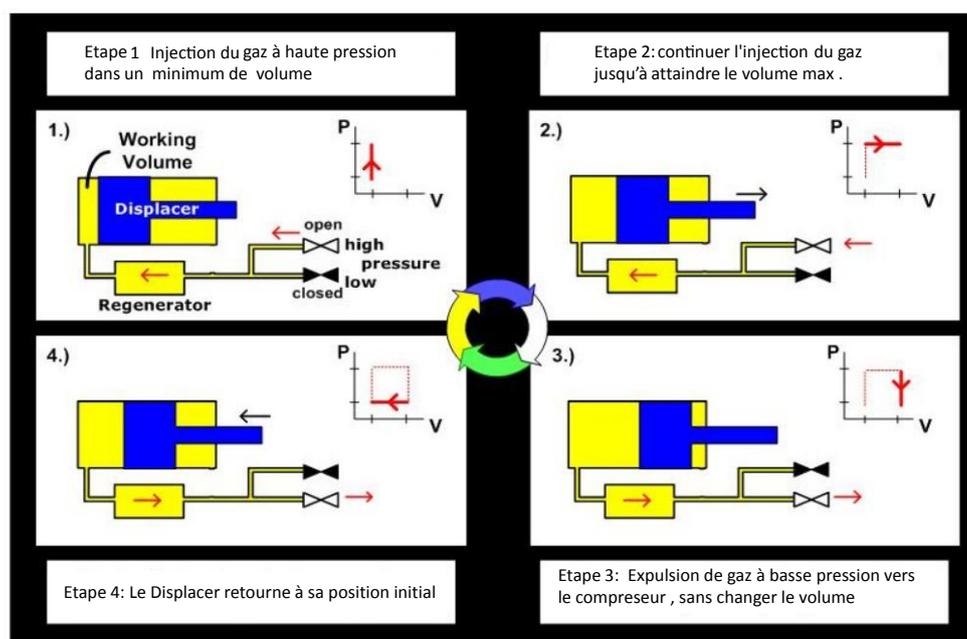


FIGURE 3.16 – Les quatre étapes de cycle de refroidissement *Gifford-Mc Mahon*

### 3.4 Les échantillons

J'ai étudié les cuprates à base de Bismuth. Ce sont des monocristaux dont la structure est une alternance de plans d'oxyde de cuivre avec des plans de calcium, d'oxyde de strontium, et d'oxyde de bismuth (Figure 3.17). Ce sont des composés supraconducteurs, leur température de transition entre l'état normal et l'état supraconducteur nommée la température critique dénotée  $T_c$  est remarquablement élevée par rapport aux supraconducteurs conventionnels. Les températures critiques des cuprates sont supérieures à la température d'ébullition de l'azote à 77 K, à l'exception du composé à base de lanthane qui a une  $T_c$  d'environ 40K. La famille des cuprates à base de bismuth est composée de :  $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$  noté *Bi2201*,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  noté *Bi2212* et  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  noté *Bi2223*. La température critique  $T_c$  augmente avec le nombre de plans  $CuO_2$ . La  $T_c$  de *Bi2201* est d'environ 35 K, celle de *Bi2212* est 91 K et elle est d'environ 105 K pour *Bi2223*.

Dans ce travail de recherche j'ai étudié exclusivement les monocristaux de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  notés *Bi2212*. La possibilité de varier le dopage par insertion d'atomes oxygènes dans une large gamme de dopage en passant d'une phase antiferromagnétique à une phase supraconductrice sur dopée à basse température a été essentiel. Pendant ma thèse on a étudié un échantillonnage de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  pour différents dopages couvrant un intervalle de dopage entre 7 et 23% qui sont présentés dans le tableau 3.2. Le dopage est contrôlé par insertion d'atomes d'oxygène uniquement, sans substitution cationique. Un autre avantage de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  est que c'est un composé avec une structure lamellaire avec les forces de van-der-Waals entre les feuilletts. Il se clive facilement avec un ruban adhésif. Ce qui nous permet d'avoir une surface propre (sans fissures) nécessaire pour mener des mesures comparatives d'intensité Raman.

#### 3.4.1 Structure Cristalline de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

La structure cristalline des BSCO est orthorhombique, avec des paramètres de maille  $a$  et  $b$  très proche  $a = 5.407\text{\AA}$ ,  $b = 5.412\text{\AA}$  et  $c$  qui varie d'un composé à l'autre, tel que  $c = 24.4\text{\AA}$ ,  $30.76\text{\AA}$  et  $36\text{\AA}$  pour *Bi2201*, *Bi2212* et *Bi2223* respectivement. La famille BSCO appartient au groupe d'espace  $4/mmm$ , et le groupe ponctuel  $D_{4h}^{17}$ .

#### 3.4.2 Élaboration des monocristaux

Nous avons deux sources des monocristaux de *Bi2212*, une partie des monocristaux a été fourni par notre collaborateur *Genda Gu* de *Brookhaven National Laboratory*. La

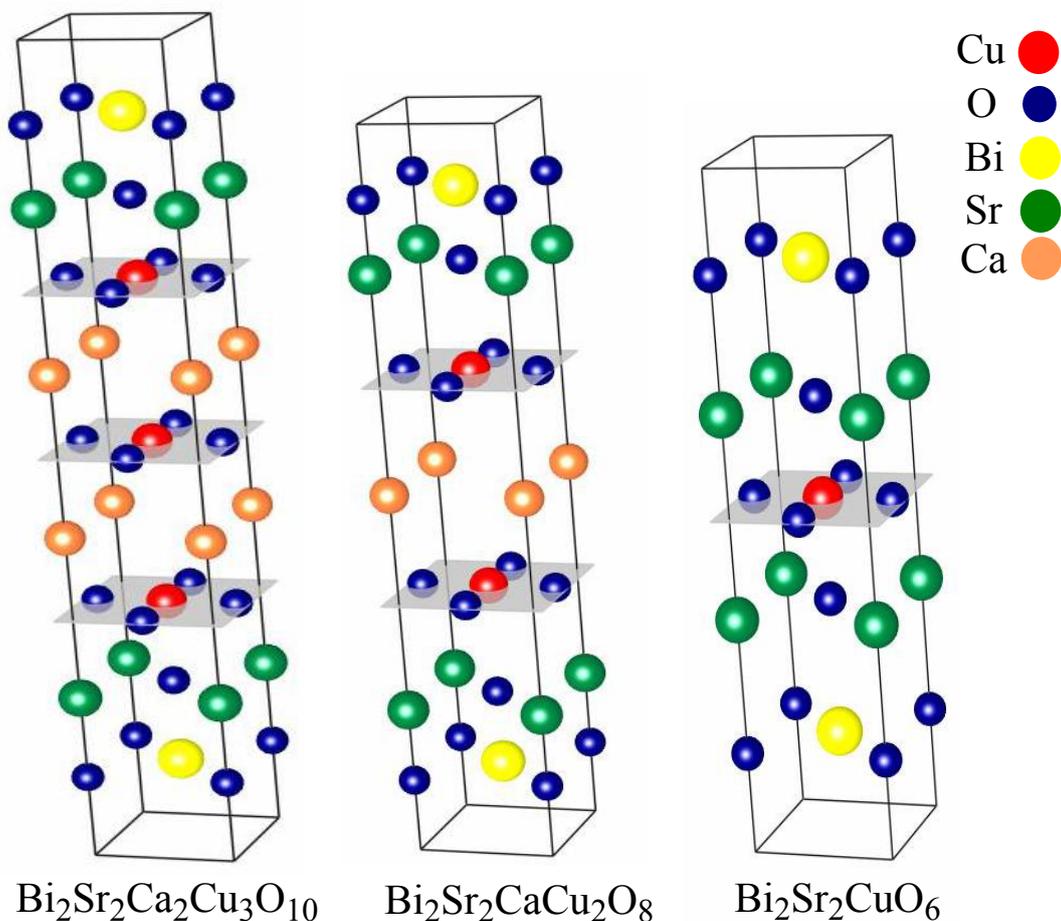


FIGURE 3.17 – Les mailles élémentaires de *Bi2223*, *Bi2212* et *Bi2201*.

seconde source de monocristaux *Bi2212* est fourni par notre collaboratrice *Dr. Dorothee Colson* de Service de Physique de l'Etat Condensé *CEA Saclay*. Les monocristaux sont de différentes tailles, mais la taille moyenne d'un monocristal est d'environ  $5 \times 5.5 \times 1.5 \text{ mm}^3$ .

Les monocristaux sont élaborés par la méthode de zone fondue (*floating zone*). Cette méthode se développe dans un four à radiation infrarouge équipé de deux miroirs elliptiques et deux lampes halogènes de  $500 \text{ W}$  qui sont placées au centre focale des miroirs (Figure 3.19).

La première étape de fabrication des monocristaux de *Bi2212* consiste à préparer le barreau d'alimentation. Pour cela il faut mélanger quatre poudres de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CuO}$ . Une fois bien mélangée, la poudre est calcinée pendant  $48 \text{ h}$  à une température de  $810^\circ\text{C}$ . La poudre calcinée est mélangée et recalcinée encore une fois.

Le mélange calciné est placé dans un tube en caoutchouc et il est soumis à une pression de  $2000 \text{ kg/cm}^2$ . Puis le barreau pressé sera fritté pendant  $72 \text{ h}$  à  $860^\circ$  et  $840^\circ$  pour les

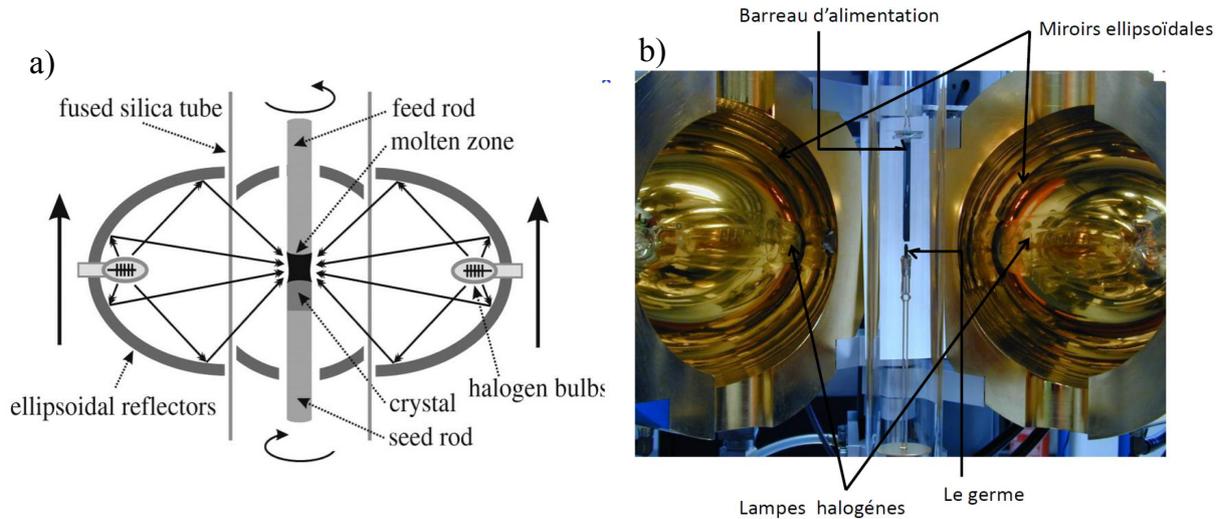


FIGURE 3.18 – (a) : Représentation schématique de la méthode de zone fondue dans un four à image. (b) : Une photo d'un four à image.

matériaux solvants. Le barreau fritté est pré-fondu à une vitesse de  $25\text{ mm/h}$  dans le but de garder la zone fondue stable. Une fois que le barreau d'alimentation est bien élaboré (il doit être long, homogène et dense), il est placé dans la partie supérieure du four, en dessous de la partie inférieure, un germe est fixé, le germe doit être de préférence constitué du même matériau. Afin de mettre le barreau d'alimentation et le germe dans le four à image, le barreau est chauffé localement jusqu'à ce qu'il fonde. De même, l'échauffement va créer un gradient thermique au sein du germe. Une fois que la goutte est formée à l'extrémité du barreau et qu'elle est stable, le germe est mis en contact avec la zone fondue. L'ensemble (barreau et germe) est mis en rotation en sens opposé pour assurer l'homogénéité de la zone fondue. En tradant le barreau et le germe avec les bonnes vitesses, la cristallisation sera mieux contrôlée. À la fin de la croissance lente, on obtient une gangue qui est composée de plusieurs phases. Les monocristaux sont extraits par effet mécanique à l'aide d'un scalpel sous microscope.



FIGURE 3.19 – (a) : Une gangue obtenue après croissance. (b) : Un monocristal extrait de cette gangue.

### 3.4.3 Contrôle du Dopage

Le contrôle du dopage est une étape cruciale pour l'exploration de diagramme de phase de  $Bi2212$ . Il y a deux façons de doper ces échantillons, soit par insertion de cations comme l'yttrium à la place du calcium  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$ , ou le zinc à la place de cuivre dans les plans conduction  $CuO_2$ . Cependant, l'insertion du zinc diminue la  $T_c$ , donc principalement le zinc est utilisé pour sous-doper le système. Une autre façon possible consiste à insérer deux cations zinc et yttrium en même temps  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Zn_yO_{8+\delta}$ . Il existe une autre façon de doper les composés  $Bi2212$ . Il s'agit de faire varier la teneur en oxygène. Tous nos échantillons  $Bi2212$  ont été dopés par insertion ou désintercalation d'oxygène uniquement. Les échantillons sous dopés de  $Bi2212$ , sont obtenus à partir de monocristaux optimaux qui sont recuits à des températures entre  $350^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  sous un vide de  $1.310^{-6}\text{mbar}$ .

Les échantillons  $Bi2212$  sont dopés par *Dr. Dorothee Colson* au Service de Physique de l'Etat Condensé *CEA Saclay*. Avec beaucoup d'application, elle a réussi à surdoper les monocristaux de  $Bi2212$  en l'oxygène jusqu'à un dopage de 24%.

Pour surdoper les monocristaux jusqu'à 22%, *Dorothee Colson* a pris un monocristal optimalement dopé et elle l'a recuit à des températures entre 350 et  $500^\circ\text{C}$  sous une pression d'oxygène de  $100\text{ bars}$  pendant 5 jours.

Enfin pour atteindre les hauts dopages jusqu'à 23%, pour permettre une meilleure insertion des atomes d'oxygène dans les plans du  $Bi2212$ , *D.Colson* a coupé les arrêtes des monocristaux de  $Bi2212$  à l'aide d'un scalpel selon l'axe (c) avant le recuit sous oxygène.

Une fois l'échantillon sorti du four, *D.Colson* a mesuré immédiatement la température critique  $T_C$  des monocristaux au SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), c'est un magnétomètre qui permet de déterminer l'aimantation d'un matériau. Une fois l'échantillon caractérisé, nous avons immédiatement entrepris nos mesures Raman, pour éviter tous problèmes de déstabilisation du dopage. Nous avons observé que le dopage reste très stable, même après plusieurs mois de conservation dans un dessiccateur. le monocristal préserve son dopage.

Nous avons remarqué que la structure des échantillons très surdopés change. En effet, les monocristaux prennent un aspect feuilleté, et l'interaction inter-plans se fragilise .

Pour cliver des échantillons j'ai du utiliser un ruban adhésif repositionnable qui est moins adhésif que les rubans adhésifs normaux, pour ne pas arracher trop de feuillets à la fois.

### 3.4.4 Caractérisation des monocristaux

Le dopage est un facteur crucial dans la physique des cuprates, pour cela on a déployé un grand effort pour mieux caractériser les échantillons, et déterminer leur dopages. Dans ma thèse, on a suivi deux procédures complémentaires dans la caractérisation des échantillons. La première consiste à déterminer la  $T_c$  par des mesures de susceptibilité magnétique à l'aide d'un SQUID. La deuxième procédure qui est un raffinement de la première a consisté à mesurer l'énergie du gap supraconducteur par un spectre Raman  $B_{1g}$  et établir une relation entre l'énergie du gap et la  $T_c$ , puis calculer le dopage à l'aide de la relation semi empirique de Presland et Tallon [57]

#### SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*)

Les supraconducteurs sont des diamagnétiques parfaits, avec une susceptibilité magnétique négative dans la phase supraconductrice au dessous de la  $T_c$ . Une fois au dessus de  $T_c$ , ils deviennent paramagnétiques avec une susceptibilité magnétique nulle. Le passage à zéro signe de la susceptibilité magnétique désigne la transition entre l'état normal et l'état supraconducteur. Ceci nous offre un bon moyen de déterminer la température de transition  $T_c$ .

Les mesures de susceptibilité magnétique se font à l'aide d'un SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). C'est un magnétomètre qui permet de déterminer l'aimantation d'un matériau. Un magnétomètre à SQUID contient : Une bobine supraconductrice qui génère un champ magnétique statique. Quatre bobines supraconductrices dites bobines de *pick-up*. Ce sont quatre boucles de fil supraconducteur en  $NbTi$ . Les boucles sont connectées ensembles de façon à ce que le sens d'enroulement s'inverse entre les deux bobines centrales et les deux bobines extérieures (-+ -) (Figure 3.20). Ceci permet de ne pas capter le flux généré par les variations du champ statique, ainsi d'annuler le gradient du champ au premier ordre. Une boucle supraconductrice et un SQUID. Le SQUID correspond à deux jonctions Josephson en parallèle (la partie bleue de la figure 3.20). Une fois l'échantillon placé dans le magnétomètre, un champ magnétique statique est appliqué. L'échantillon aimanté se déplace le long des bobines supraconductrices. La variation de flux magnétique est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon tel que :

$$I = \frac{d\phi}{dt}$$

et

$$\phi = k.m$$

où  $m$  est l'aimantation de l'échantillon et  $k$  est une constante reliée à la géométrie de l'échantillon. Le courant induit traverse la boucle supraconductrice créant à son tour un

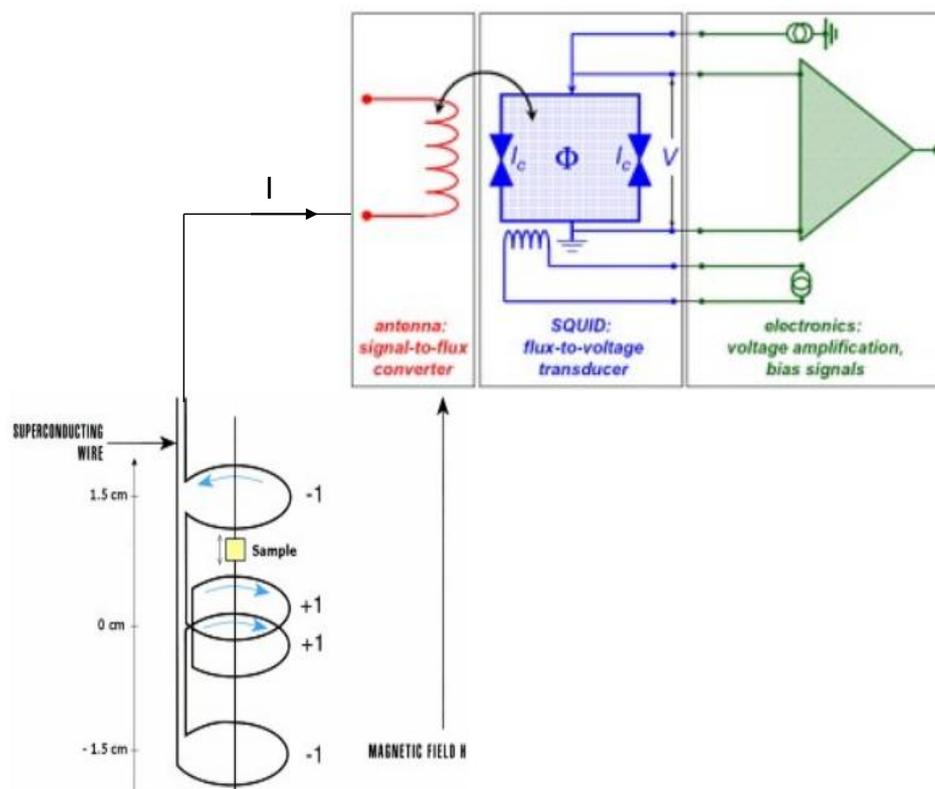


FIGURE 3.20 – Un magnétomètre à SQUID

champ et donc un flux magnétique qui sera détecté par le SQUID. La tension  $V$  entre les deux côtés du SQUID oscille périodiquement en  $\phi$ . Lorsque l'échantillon passe dans l'état supraconducteur, l'aimantation change et donc le flux magnétique varie en générant une variation du tension. Cette boucle de mesure étant entièrement réalisée en matériaux supraconducteurs, il n'y a aucune dissipation du courant  $I$  par effet joule.

Les courbes de susceptibilité magnétique des échantillons *Bi2212* sont faites par le SQUID du Service de Physique de l'Etat Condensé *CEA Saclay* et le SQUID de Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux à l'*ESPCI*. Les mesures sont faites en "*Zero field cooled*", c'est à dire que l'échantillon est refroidi sans application d'un champ magnétique, mais une fois l'échantillon froid en dessous de sa température critique  $T_c$  on applique le champ magnétique de l'ordre de  $10 \text{ Gauss}$ . La courbe de la figure 3.21, correspond à la courbe d'aimantation magnétique en fonction de la température d'un échantillon *Bi2212* à "*Zero field cooled*". La courbe montre la transition entre l'état normal où l'aimantation est nulle, et l'état supraconducteur avec une aimantation négative. La qualité de l'échantillon est déterminée par la largeur de transition dénotée  $\Delta T_c$ , l'échantillon est considéré de bonne qualité si sa transition est raide ( $\Delta T_c \rightarrow 0$ ). La transition de l'échantillon présenté sur la figure 3.21 est considéré large, sa largeur est  $\Delta T_c = 18 \text{ K}$ .

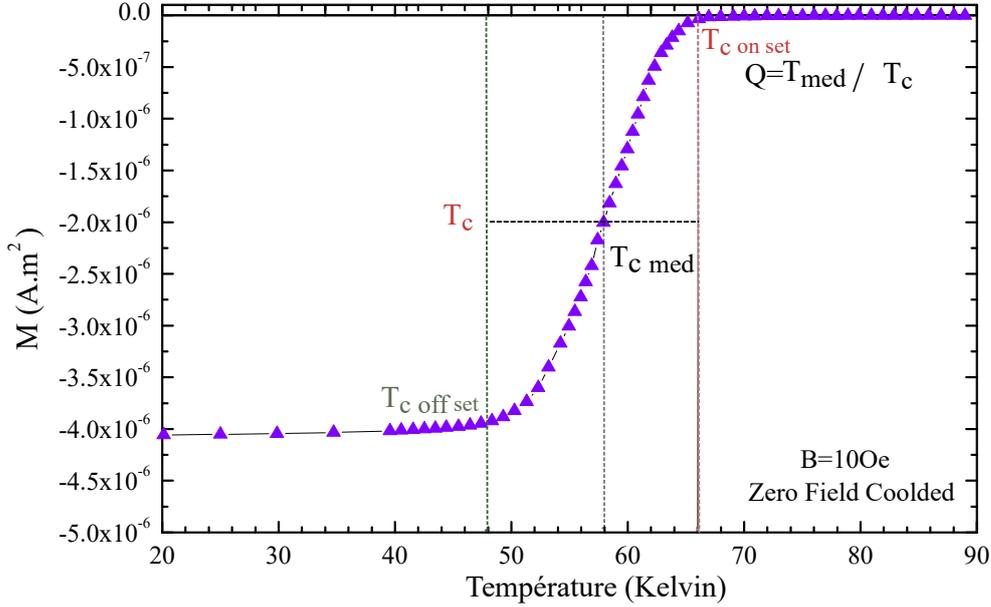


FIGURE 3.21 – Courbe de susceptibilité magnétique d'un monocristal  $Bi2212$ , à zero field cooled et un champ magnétique appliqué d'intensité  $100e$ .

Comme on l'a mentionné précédemment, notre première étape de caractérisation des échantillons a été de déterminer la  $T_c$  avec des mesures d'aimantation. Dans la figure 3.22, je présente quelques courbes d'aimantation d'une sélection d'échantillons de  $Bi2212$ . Pour chaque courbe on a identifié trois températures, la  $T_{c_{onset}}$  qui dénote la température où l'aimantation commence à changer de signe. La  $T_{c_{offset}}$  dénote la température de la fin de la transition et  $T_{c_{med}}$  correspond à la température moyenne au milieu de la transition. La largeur de la transition  $\Delta T_c$  est définie comme la différence entre  $T_{c_{onset}}$  et  $T_{c_{offset}}$ . Afin de mieux caractériser les échantillons, on a défini un facteur de qualité  $Q$ , c'est un rapport entre la température moyenne  $T_{c_{med}}$  et la largeur de transition  $\Delta T_c$ .

$$Q = \frac{T_{c_{med}}}{\Delta T_c}$$

Chaque échantillon étudié a été identifié par sa  $T_{c_{med}}$  et son facteur de qualité  $Q$  (Tableau 3.2).

### Raman (Energie du gap supraconducteur $B_{1g}$ )

À l'aide des courbes de susceptibilité on arrive à déterminer la  $T_c$ , par contre on est incapable d'identifier si l'échantillon est sous dopé ou sur dopé. Tandis que, l'énergie du gap supraconducteur varie essentiellement avec le dopage, donc elle est un bon moyen pour caractériser les échantillons. Dans les cuprates, l'amplitude du gap supraconducteur

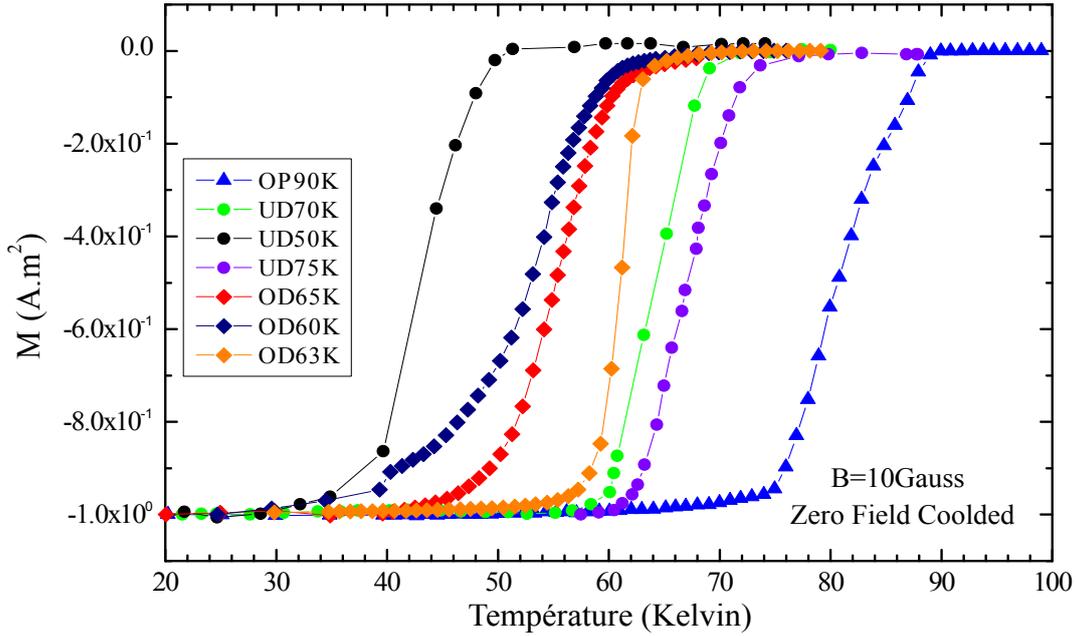


FIGURE 3.22 – Courbes de susceptibilité magnétique de quelques monocristaux  $Bi2212$ .

croît d'une façon monotone lorsque le dopage diminue [167]. Grâce à cette propriété, on peut mieux caractériser les échantillons. Afin de trouver une relation entre l'amplitude du gap supraconducteur est la température critique, on a mesuré environ 60 monocristaux  $Bi2212$  sur un large intervalle de dopage dans l'état supraconducteur à  $10 K$  et dans l'état normal à  $110 K$  en symétrie  $B_{1g}$  ceci nous permis de mesurer le gap supraconducteur. Dans le tableau 3.2 sont répertoriés une sélection d'échantillons étudiés dans cette thèse.

**L'homogénéité :** Avant chaque mesure sur un échantillon, on a vérifié son homogénéité en dopage. C'est à dire que l'on a mesuré l'énergie du pic  $B_{1g}$  dans différentes zones de la surface de l'échantillon. Ce qui correspond à une cartographie énergétique de l'échantillon (Figure 3.23). La position du pic  $B_{1g}$  est la même pour des différentes zones de l'échantillon (figure 3.23 (c,d)). Tandis que, dans d'autre cas la position du pic  $B_{1g}$  change d'une zone à l'autre, ce qui est un signe de non homogénéité de l'échantillon (figure 3.23 (a,b)).

D'après les figures 3.23 (a) et (b), on constate que le dopage est plus fort sur les côtés de l'échantillon que dans le centre, puisque le pic  $B_{1g}$  est à plus basse énergie pour les points qui se trouvent sur les extrémités. Ceci est une indication que les oxygènes ont du mal de rentrer dans les plans  $BiO$ , ce qui a donné l'idée à *D.Colson* de couper le long de l'axe  $c$  les arrêtes du monocristaux avant de recuire pour forcer les oxygènes à entrer plus facilement dans la structure.

On a mesuré l'énergie du pic  $B_{1g}$ , pour des différents échantillons. La figure 3.24 présente

$T_{c_{med}}(K)$	$\Delta T_c(K)$	$Q$	$E_{B_{1g}} cm^{-1}$	$T_{c_{ext}}(K)$	Dopage
46	18	2.55	180	50	0.233
48.5	14.7	3.29	151	47	0.236
53	14	3.71	201	53.17	0.230
53.5	14.5	3.68	207	53.9	0.229
51.5	15	3.43	219	55.36	0.228
52	13	4	222	55.73	0.227
58.5	7	8.35	225	56.21	0.227
56.5	11	5.13	235	57.31	0.226
62	18	3.44	262	60.60	0.222
61.5	13	4.73	285	63.41	0.219
68.5	3	22.83	290	64.02	0.219
67.5	7	9.64	300	65.24	0.217
70	7	10	350	71.34	0.210
77	5	15.4	373	74.14	0.206
75	13	5.76	385	75.60	0.204
69	30	2.3	408	78.41	0.199
80	10	8	410	78.65	0.199
86	8	10.75	503	90	0.16
82	14	5.85	503	90	0.16
85	10	8.5	532	85	0.134
57	18	3.16	568	74	0.115
75	10	7.5	570	75	0.113
70	10	7	576	70	0.108
50	10	5	592	60	0.096
43.5	14	2.8	610	50	0.086
30	33	0.90	610	40	0.077

Tableau 3.2 – Un tableau de caractérisation de quelques échantillons  $Bi2212$  étudiés dans cette thèse.

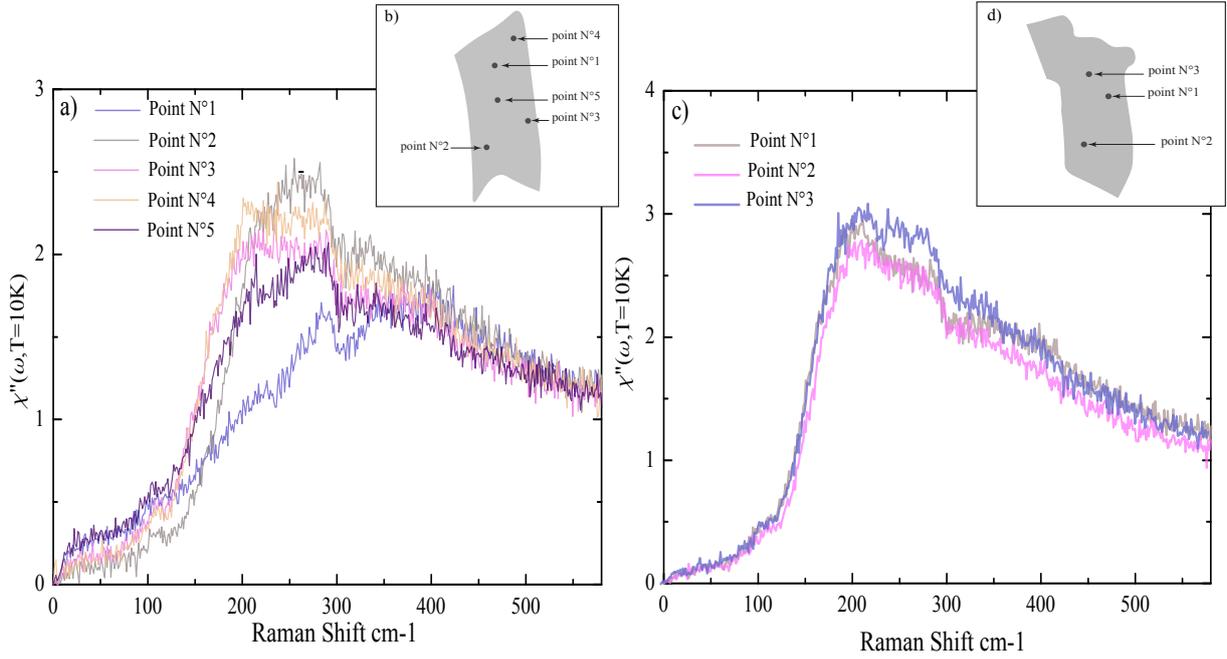


FIGURE 3.23 – (a) et (b) : Les spectres Raman  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur, pour des différents points présentés dans les schémas cartographiques (b) et (d) de deux échantillon  $Bi2212$  sur dopés.

les courbes de soustraction des spectres Raman  $B_{1g}$  entre l'état supraconducteur à 10 K et celle de l'état normal à 110 K pour différents échantillons. Le maximum du pic correspond à l'énergie de brisure des paires de *Cooper*  $E_{B_{1g}}$ . Cette dernière est égale à deux fois l'énergie de gap supraconducteur  $\Delta_0$ .

$$E_{B_{1g}} = 2\Delta_0$$

Une fois que l'on a déterminé l'énergie du pic  $B_{1g}$  pour chaque échantillon (Tableau 3.2), on a sélectionné les échantillons qui ont un facteur de qualité élevé  $Q > 7$ . Puis, on a tracé sur la figure 3.25 leur énergie  $E_{B_{1g}}$  en fonction de la température moyenne  $T_{c_{med}}(K)$  relevée par les mesures d'aimantation. On a observé deux comportements différents de l'énergie  $E_{B_{1g}}$  en fonction de la  $T_c$  du côté sous dopé et du côté sur dopé. Du côté sous dopé, l'énergie  $E_{B_{1g}}$  décroît lentement lorsque la température critique augmente. Tandis que, du côté sur dopé, l'énergie  $E_{B_{1g}}$  décroît linéairement lorsque la  $T_c$  décroît entre 90 K et 40 K. Elle croît avec la température. Ceci nous a permis premièrement de déterminer la température critique maximale  $T_{c_{Max}}$  à 90K comme la température de crossover entre les deux comportements ( sous dopé et sur dopé). Deuxièmement, on a pu établir la relation entre  $E_{B_{1g}}$  et  $T_c$  dans le régime sur dopé tel que :

$$E_{B_{1g}} = 8.2 * T_c - 235 \quad (3.10)$$

Cette relation nous permet de déterminer la température critique dénotée température critique extrapolée  $T_{c_{ext}}$  des échantillons dans le régime sur dopé à partir de l'énergie  $E_{B_{1g}}$ .

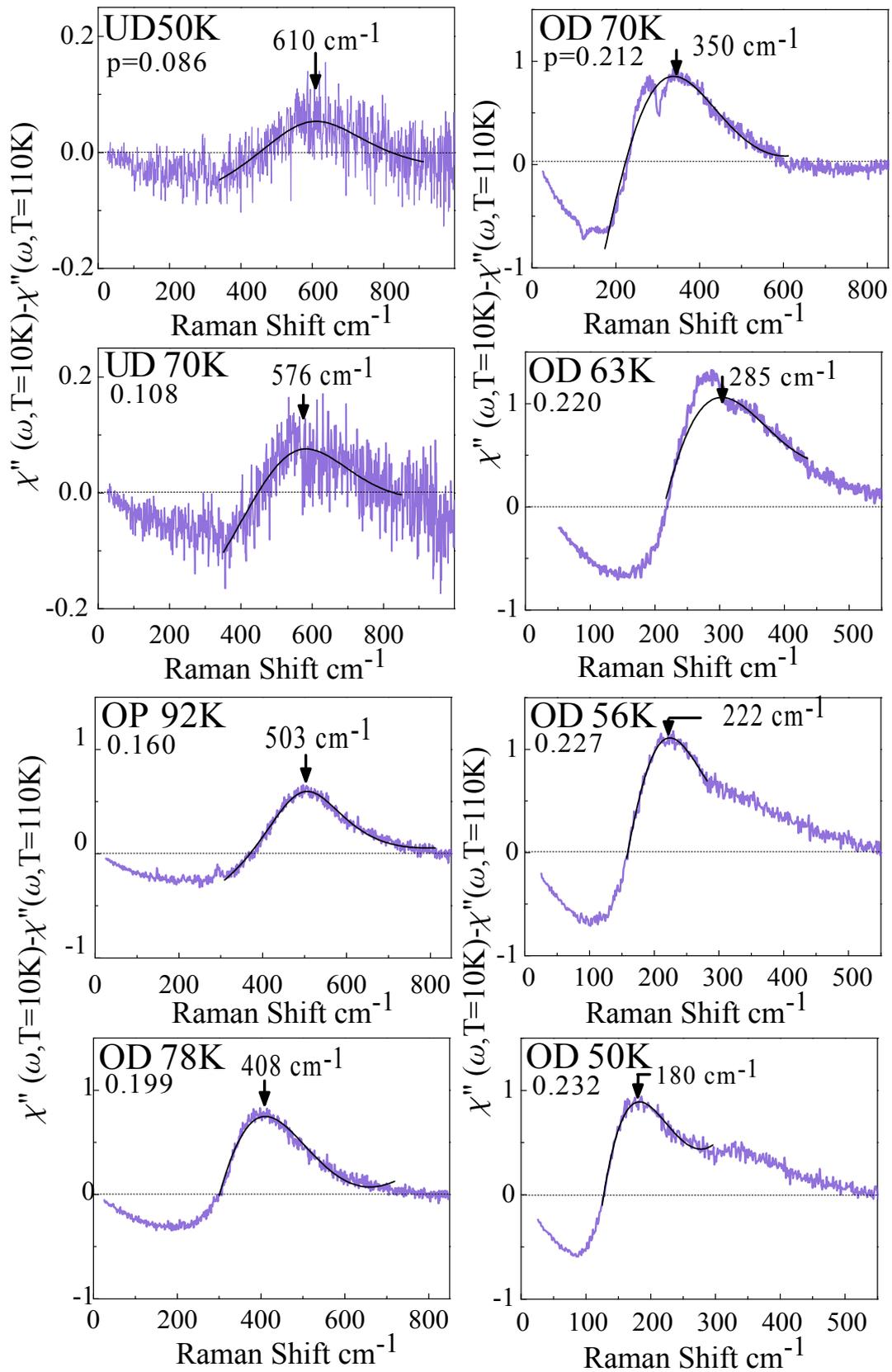


FIGURE 3.24 – Courbes de soustraction entre l'état supraconducteur à 10 K et l'état normal à 110 K. Les maxima des pics correspondent à deux fois le gap supraconducteur.

Une fois la  $T_{c_{ext}}$  connue, le dopage est déterminé par la formule empirique de Presland et Tallon [57]

$$1 - T_c/T_c^{Max} = 82.6(p - 0.16)^2 \quad (3.11)$$

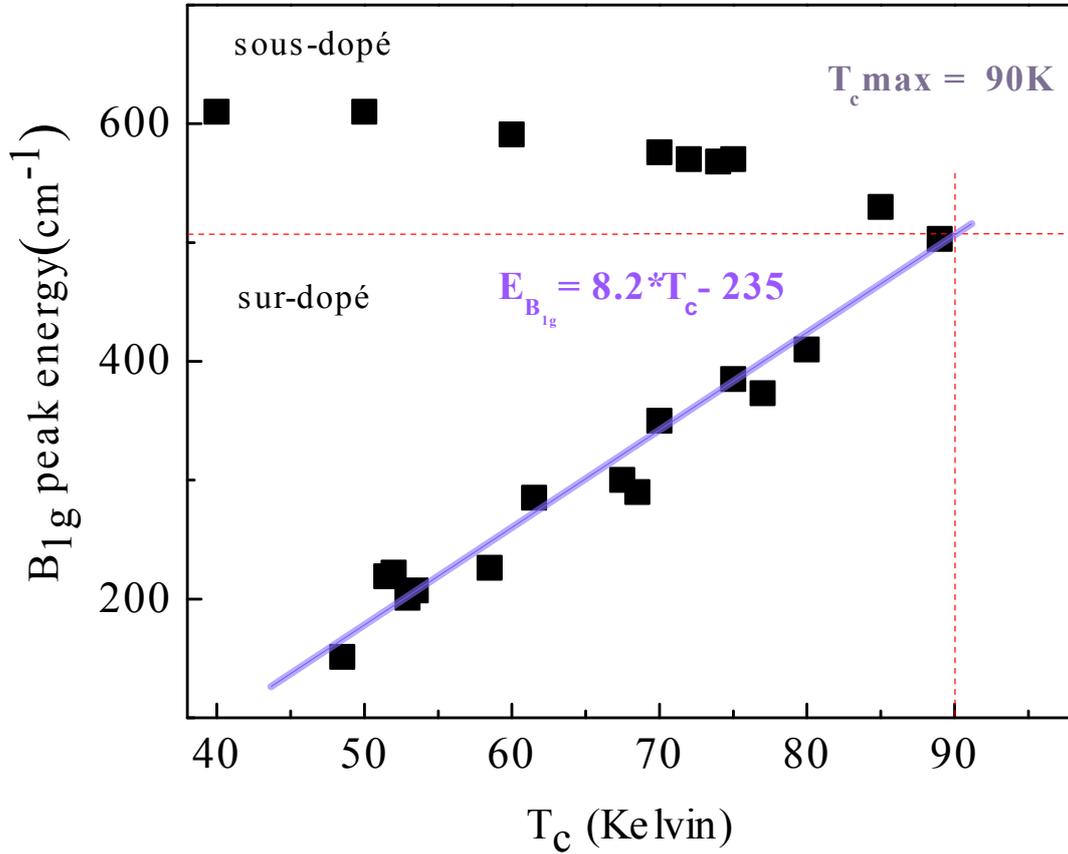


FIGURE 3.25 – L'énergie du pic  $B_{1g}$  en fonction de la  $T_c$  mesurée par le SQUID , un ajustement linéaire relie le gap supraconducteur et la  $T_c$  seulement dans le régime sur dopé

La substitution des cations comme l'yttrium dans la structure de  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$  affecte notablement l'énergie du gap supraconducteur  $\Delta$  pour des températures critiques très voisines (Figure 3.26). Le spectres Raman  $B_{1g}$  du composé  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$  optimalement dopé montre un pic à  $600\text{ cm}^{-1}$ , tandis que le pic  $B_{1g}$  du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  est à  $500\text{ cm}^{-1}$  [175].

En résumé, j'ai présenté dans ce chapitre le montage expérimental complet de la spectroscopie Raman. Ainsi que le système cryogénique utilisé. En ce qui concerne les données, j'ai présenté le traitement des spectres Raman. Nous avons pu caractériser très minutieusement les monocristaux de  $Bi2212$  en fonction de leur dopage et de leur  $T_c$ . Ceci va nous permettre d'étudier précisément les propriétés électroniques du supraconducteur  $Bi2212$  en fonction du dopage.

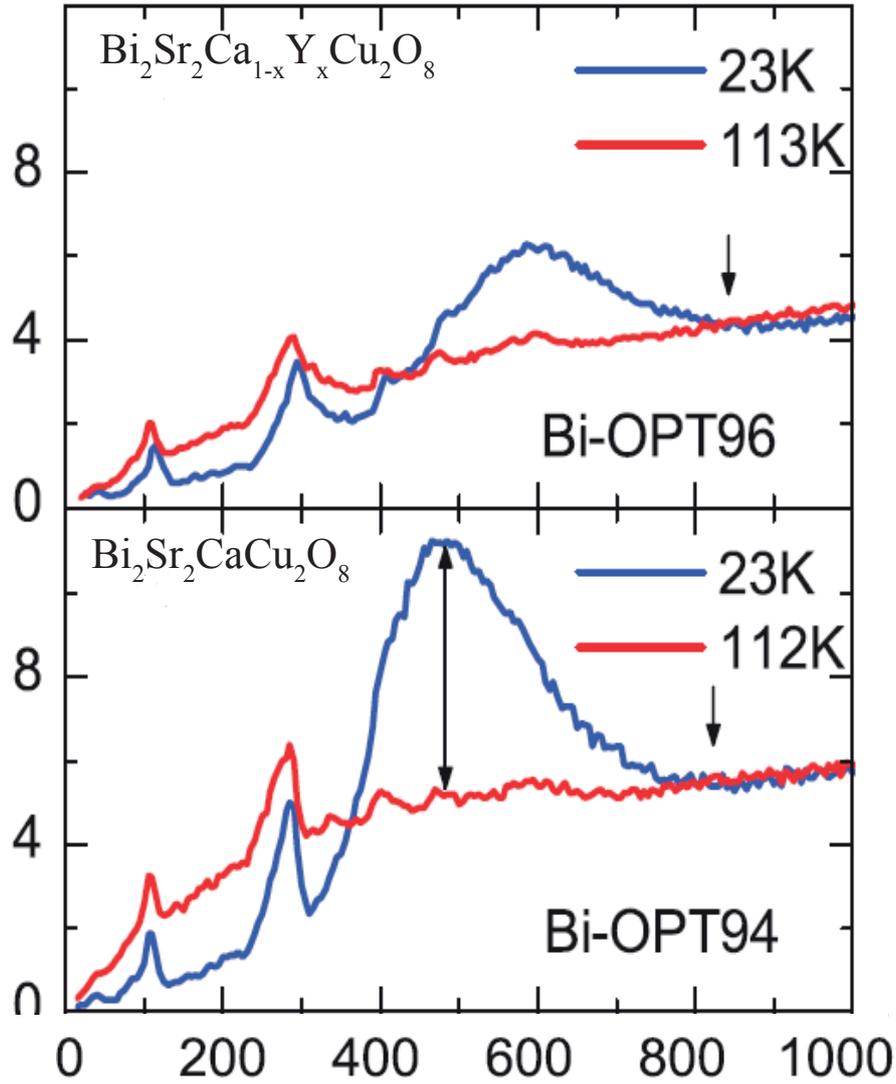


FIGURE 3.26 – Les spectres Raman  $B_{1g}$  du composé  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$  et  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  optimalement dopé [175].



# Chapitre 4

## Pseudogap et transition de Lifshitz

### Sommaire

---

4.1	La découverte du Pseudogap . . . . .	<b>130</b>
4.2	La signature du pseudogap . . . . .	<b>130</b>
4.2.1	Mesures de transport (Résistivité) . . . . .	130
4.2.2	Les mesures thermodynamiques (Chaleur spécifique) . . . . .	133
4.2.3	La Photo-émission Résolue en Angle (ARPES) . . . . .	135
4.2.4	Microscopie et Spectroscopie à effet tunnel à balayage (STM/STS)	136
4.2.5	La conductivité optique : . . . . .	137
4.2.6	La diffusion neutron . . . . .	139
4.2.7	La diffusion Raman électronique . . . . .	142
4.3	L'évolution du pseudogap en fonction du dopage du composé $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . . . . .	<b>144</b>
4.3.1	Conditions expérimentales . . . . .	145
4.3.2	La fermeture du pseudogap dans l'état normal à $p=0.22$ dans le composé $Bi$ -2212 . . . . .	145
4.3.3	La Comparaison de la température de pseudogap $T^*$ entre différentes sondes : . . . . .	149
4.4	La transition de Lifshitz . . . . .	<b>150</b>
4.5	Le lien entre la fermeture du pseudogap et la transition de Lifshitz . .	<b>157</b>
4.5.1	La comparaison avec d'autres familles de cuprates . . . . .	158
4.6	Conclusion . . . . .	<b>163</b>

---

*Le pseudogap reste une région énigmatique du diagramme de phase des cuprates. Nombreux comportements sont anormaux au regard d'un liquide de Fermi et des questions restent ouvertes : Quelle est l'origine microscopique du pseudogap ? Est-elle une phase ou un "crossover" ? Si c'est une phase, quel est son paramètre d'ordre ? Quel est le lien entre le pseudogap et la supraconductivité ? Quel est le lien entre le pseudogap et l'ordre de charge ?*

## 4.1 La découverte du Pseudogap

Le terme "pseudogap" a été introduit pour la première fois en 1968 par Nevill Mott [176, 177], pour indiquer un minimum dans la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, suite à la répulsion coulombienne entre les électrons, l'ouverture d'un gap dans les matériaux désordonnés, la combinaison des deux.

Le pseudogap dans les cuprates a été observé pour la première fois par des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) [178, 179, 180] sur le composé  $YBa_2Cu_2O_{6+x}$  (Figure 4.1). Le pseudogap se manifeste par une perte partielle des états électroniques au niveau de Fermi. Ceci se produit en dessous d'une température caractéristique notée  $T^*$ . Cette température est définie comme la température de passage entre un comportement conventionnel d'un métal à un comportement non-conventionnel (le pseudogap).

Le Knight shift  $\Delta K$  est proportionnel à la susceptibilité paramagnétique de Pauli  $\chi_{Pauli}$ , qui est proportionnelle à la densité d'états électroniques au niveau de Fermi  $\rho(\epsilon_F)$  :

$$\Delta K \propto \chi_{Pauli} = \mu_0 \mu_B^2 \rho(\epsilon_F) \quad (4.1)$$

Dans un métal normal la densité d'états électroniques au niveau de Fermi  $\rho(\epsilon_F)$  est indépendante de la température. Les mesures de Knight shift  $\Delta K$  faites sur le composé  $YBa_2Cu_2O_{6+x}$  montrent une décroissance avec la température  $T$  en dessous de la température  $T^*$ . Ceci correspond à une diminution de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi  $\rho(\epsilon_F)$  avec la température  $T$ . Ce qui se traduit par une ouverture d'un gap au niveau de Fermi à une température  $T^*$ . Le point remarquable est que cette décroissance de  $\Delta K$  s'accroît lorsque le dopage  $x$  diminue (Figure 4.1).

## 4.2 La signature du pseudogap

### 4.2.1 Mesures de transport (Résistivité)

Les propriétés de transports dans le plan ( $ab$ ) des cuprates et hors plan (selon l'axe  $c$ ) sont très anisotropes. Chaque famille des cuprates présente un rapport d'anisotropie  $\alpha$

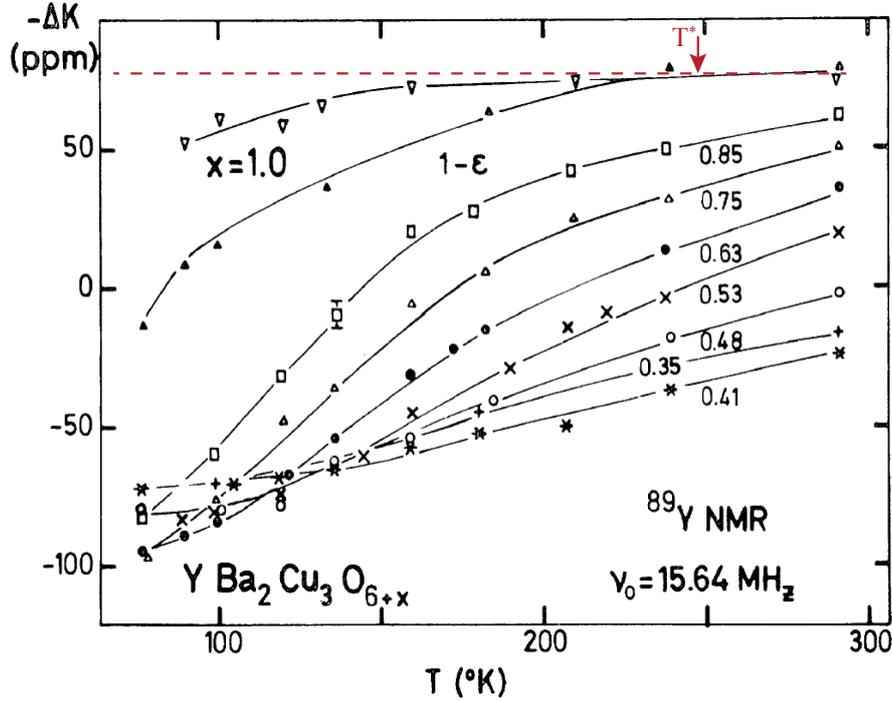


FIGURE 4.1 – Les mesures de Knight shift  $\Delta K$  de  $Y^{89}$  en fonction de la température de  $T = 77K$  jusqu'à  $T = 300K$  sur  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  pour différents dopages  $x$  [180].

différent (Tableau 4.1). Ce rapport d'anisotropie correspond au rapport entre la résistivité selon l'axe  $c$  ( $\rho_c$ ) et la résistivité dans le plan  $ab$  ( $\rho_{ab}$ ) :

$$\alpha = \frac{\rho_c}{\rho_{ab}} \quad (4.2)$$

Composé	$\rho_{ab}(T = 300K)(\mu\Omega cm)$	$\rho_c(T = 300K)(\mu\Omega cm)$	$\alpha = \rho_c/\rho_{ab}$
$La_{1.83}Sr_{0.17}CuO_4$	420	$126 \cdot 10^3$	300 [181]
$Bi_2Sr_{1.61}La_{0.39}CuO_6$	500	$> 5 \cdot 10^8$	$> 10^6$ [182]
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$	280	$28 \cdot 10^6$	$10^5$ [183]
$YBa_2Cu_3O_{6.95}$	290	8700	30 [184]
$Tl_2Ba_2CuO_6$	450	$9 \cdot 10^5$	2000 [84]

Tableau 4.1 – Les valeurs de  $\rho_{ab}$ ,  $\rho_c$  et le rapport  $\alpha$  pour quelques cuprates optimalement dopés [79].

La résistivité dans le plan ( $ab$ )  $\rho_{ab}$  montre une évolution systématique avec le dopage. Du côté sur-dopé, la résistivité  $\rho_{ab}$  a une dépendance quadratique en température  $\rho_{ab} \sim T^2$ . Ceci est un comportement caractéristique d'un liquide de Fermi. Lorsque le dopage diminue une contribution linéaire en température est observée. Autour du dopage optimal, la résistivité  $\rho_{ab}$  est linéaire en température  $\rho_{ab} \sim T$ . Du côté sous-dopé

des cuprates, la résistivité  $\rho_{ab}$  varie linéairement avec la température  $T$ , elle diminue progressivement avec la température. À une température caractéristique  $T^*$ , la résistivité  $\rho_{ab}$  dévie de sa linéarité (Figure 4.2 (a)). Cette déviation "downturn" est attribuée à la suppression partielle d'une voie dominante de diffusion, qui correspond à une réduction d'états électroniques disponibles dans l'espace des phases due à l'ouverture du pseudogap [185, 79].

Cependant, le comportement de la résistivité selon l'axe  $c$ ,  $\rho_c$  est différent de celui de  $\rho_{ab}(T)$ . En dessous d'une température  $T_{min}$ ,  $\rho_c$  montre une remontée "upturn" qui traduit un comportement semiconducteur avec une dérivée première négative  $d\rho_c/dT < 0$ .

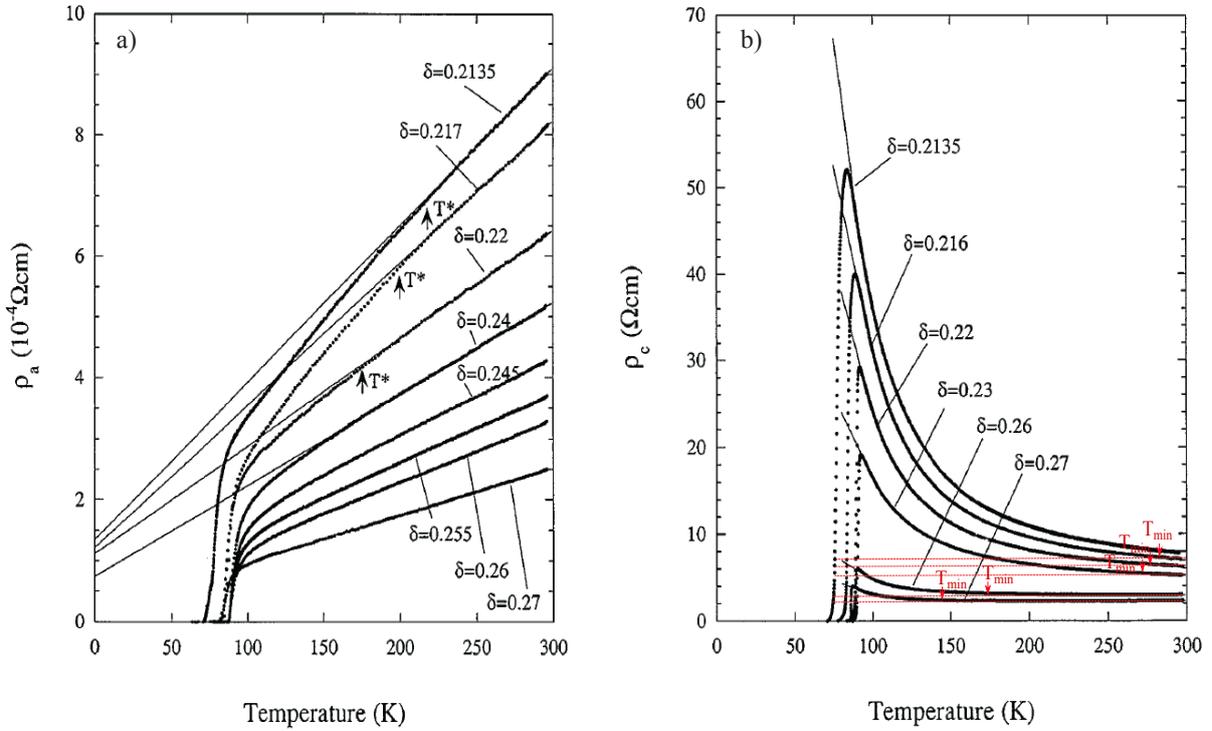


FIGURE 4.2 – (a) : Les courbes de résistivité dans le plan (ab)  $\rho_{ab}(T)$  de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  en fonction de la température  $T$  pour différents teneurs en oxygène  $\delta$  [185]. Les lignes solides sont des extrapolations linéaires de  $\rho_{ab}(T)$  au-dessus de 200 K. Les températures  $T^*$  sont indiquées par des flèches. Elles correspondent aux déviations de  $\rho_{ab}(T)$  de sa linéarité. (b) : Les courbes de résistivité selon l'axe  $c$   $\rho_c(T)$  de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  en fonction de la température  $T$  pour différents dopages en oxygène  $\delta$  [185]. Le comportement isolant (la divergence de  $\rho_c$  en dessous de  $T_{min}$ ) diminue avec le surdopage. Les températures  $T_{min}$  correspondent à la remonté (upturn) de  $\rho_c$ .

Les comportements distincts de  $\rho_c(T)$  et de  $\rho_{ab}(T)$  viennent du fait que les deux quantités sont contrôlées par deux régions différentes de la surface de Fermi avec des taux de diffusion différents.  $\rho_c(T)$  sonde les régions à fort taux de diffusion appelées les points chauds (*hot spots*) situés dans les directions  $(0, \pm\pi)$  ( $\pm\pi, 0$ ). En revanche,  $\rho_{ab}(T)$

sonde plutôt les régions à faible taux de diffusion appelées les points froids (*cold spots*) se situant dans les directions  $(\pm\pi, \pm\pi)$  [186].

## 4.2.2 Les mesures thermodynamiques (Chaleur spécifique)

La chaleur spécifique contient deux contributions : phononique et électronique.

$$C = C_{ph} + C_e \quad (4.3)$$

La contribution phononique est la plus forte, sa dépendance est cubique en température. La difficulté majeure des mesures de chaleur spécifique est la séparation entre la chaleur spécifique phononique et la chaleur spécifique électronique. Ceci est encore plus difficile dans le cas des supraconducteurs à hautes températures critiques, puisque les températures de transition sont élevées et la contribution phononique.

Dans l'état normal, la chaleur spécifique électronique  $C_e$  est linéaire en température :

$$C_{eN} = \gamma_N T \quad (4.4)$$

où  $\gamma_N$  est la constante de Sommerfeld. Elle est directement proportionnelle à la densité d'états électroniques au niveau de Fermi  $\rho(E_F)$  :

$$\gamma_N = \frac{\pi^2}{3} \rho(E_F) k_B^2 \quad (4.5)$$

À la transition supraconductrice  $T_c$ , la chaleur spécifique électronique montre un saut qui décrit une transition de phase du deuxième ordre. Dans le cas d'un paramètre d'ordre isotrope, la chaleur spécifique dans la phase supraconductrice varie exponentiellement avec la température :

$$C_{eS} = a \gamma_S T_c \exp\left(\frac{-b T_c}{T}\right) \quad (4.6)$$

où  $a$  et  $b$  sont des paramètres faiblement dépendants de la température. Dans le cas d'un gap anisotrope qui contient des nœuds,  $C_e$  est quadratique en température à basses températures [50] :

$$C_{eS}(T \rightarrow 0) \propto T^2 \quad (4.7)$$

Dans l'état normal à  $T > T_c$ , on s'attend pour un métal normal à ce que  $\gamma_N$  ne varie pas en fonction de la température. Cependant les courbes de coefficient de la chaleur spécifique électronique  $\gamma_e$  du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  montrent une diminution avec la température pour des dopages  $p < p_{crit}$  (Figure 4.3 (a)). Le dopage  $p_{crit}$  correspond au dopage critique qui désigne la fermeture du pseudogap, il égale à 0.187 pour le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  [187].

Du côté sur-dopé les intensités des maxima de coefficient de la chaleur spécifique électronique  $\gamma$  sont quasi-constantes avec le dopage. En dessous d'un dopage critique  $p_{crit}$  les intensités des maxima diminuent avec le dopage (Figure 4.3 (a)). Cette diminution est attribuée au pseudogap [188]).

L'extrapolation de l'entropie dans l'état normal  $S_n^{-1}$  à des valeurs négatives à  $T \rightarrow 0$  (Figure 4.3 (b)) révèle une perte de poids spectral à basses énergies [187].

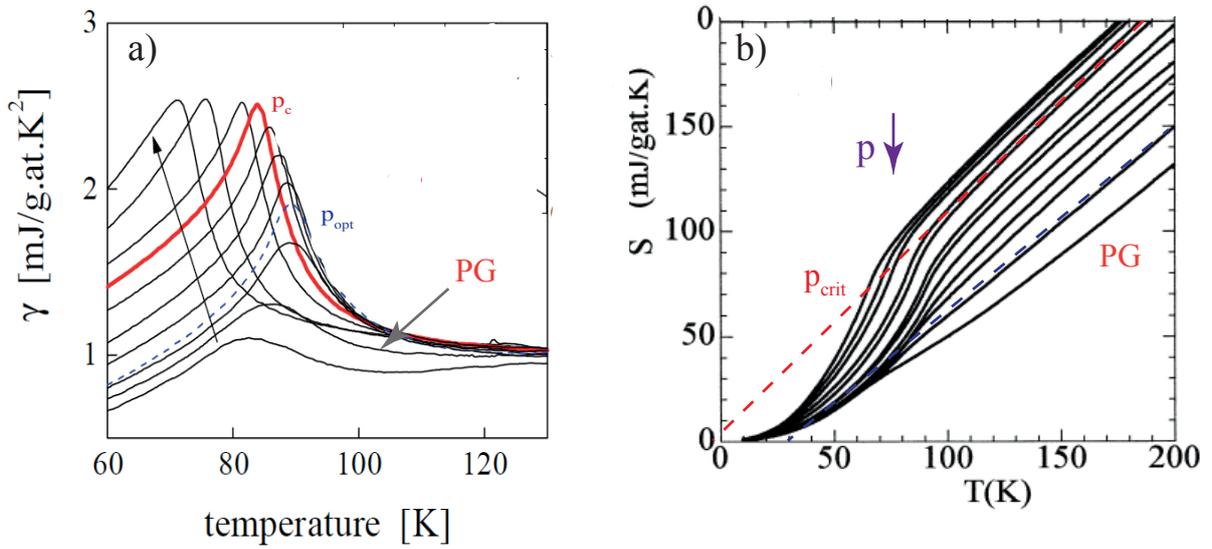


FIGURE 4.3 – (a) : Les coefficients de chaleur spécifique électroniques  $\gamma$  du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  en fonction de température pour différents dopages. La flèche noire désigne le sens d'évolution du dopage (la queue correspond aux sous-dopés et la tête correspond aux sur-dopés). La courbe rouge correspond au dopage critique  $p_c$ . La courbe bleue en pointillé correspond au dopage optimal [188]. (b) : Les mesures d'entropie du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  dopé en  $Pb$  et en  $Y$  en fonction de la température pour différents dopages  $0.095 < p < 0.22$ . L'extrapolation de l'entropie à des valeurs négatives à  $T \rightarrow 0$  correspond à la présence du pseudogap [187].

Contrairement à la transition supraconductrice, les mesures de coefficient de la chaleur spécifique  $\gamma$  ne montrent pas un saut à  $T^*$  dans l'état normal. Cela indique que l'état pseudogap n'est pas du sens strict une phase mais plutôt un "crossover".

1. La relation entre l'entropie et la chaleur spécifique est :

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

### 4.2.3 La Photo-émission Résolue en Angle (ARPES)

La photo-émission résolue en angle (ARPES) fait partie des spectroscopies les plus utilisées pour étudier les supraconducteurs à haute température critique. L'ARPES permet d'étudier la structure électronique des matériaux. Elle mesure directement la fonction spectrale  $A(\omega, k)$ .

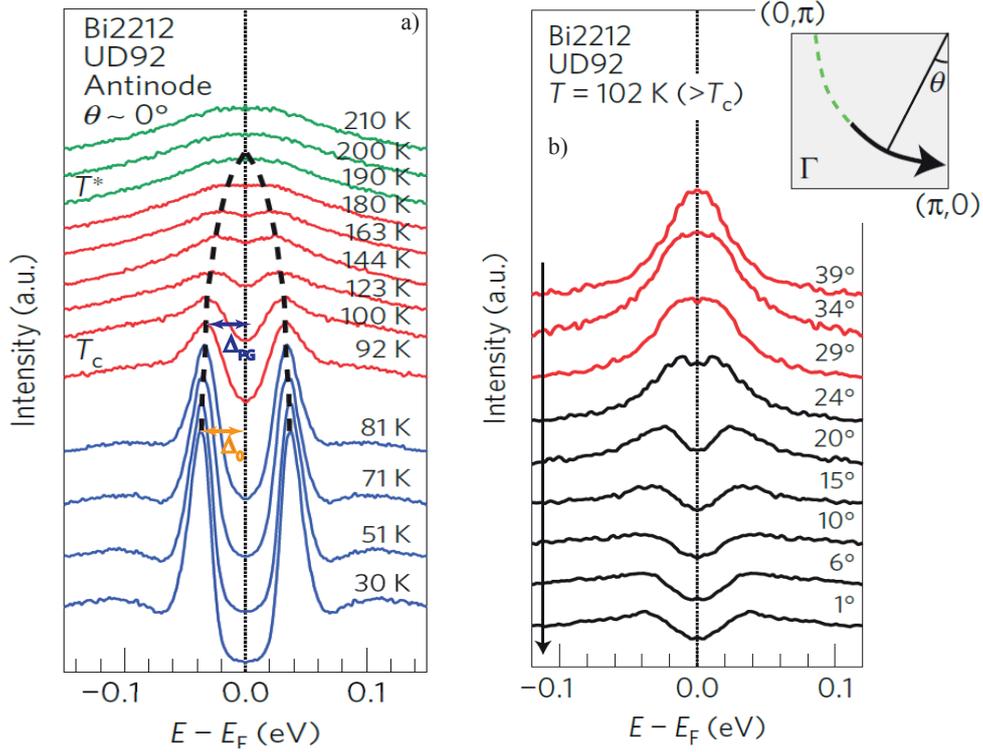


FIGURE 4.4 – (a) : Les spectres ARPES du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  sous-dopé UD 92 K fonction de la température dans les directions anti-nodales. Les spectres bleus sont mesurés dans l'état supraconducteur à  $T < T_c$ . Les spectres rouges sont effectués dans l'état normal dans le régime du pseudogap à  $T_c < T < T^*$ , les spectres montrent la présence de pseudogap jusqu'à  $T^* = 190 K$ . Les spectres verts correspondent à  $T > T^*$  [189]. (b) : L'évolution des spectres ARPES dans l'état normal à  $T = 102 K$  en fonction de l'angle  $\theta$  [189].

Cette dernière est pondérée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac  $f(\omega, k)$  et les éléments de matrice  $|M|^2$ . La matrice dépend des conditions expérimentales comme l'énergie et la polarisation de la lumière incidente, la géométrie et la résolution [33]. Remarquons que l'ARPES mesure seulement les états électroniques occupés.

$$I \sim |M|^2 A(\omega, k) f(\omega, k) \quad (4.8)$$

Dans les cuprates, l'ARPES a montré son potentiel comme sonde pour détecter la transition supraconductrice et sonder l'anisotropie du paramètre d'ordre grâce à la résolution

en angle [65]. Dans l'état supraconducteur à  $T < T_c$ , les spectres ARPES pour un dopage proche de l'optimal montrent un pic de quasi-particules bien défini, avec une ouverture du gap supraconducteur  $\Delta_0$  au niveau de Fermi dans les régions anti-nodales. Au fur et à mesure que la température augmente l'intensité du pic des quasi-particules diminue et l'amplitude du gap décroît (spectres bleus de la figure 4.4 (a)) [189]. Dès que la température dépasse la température critique  $T_c$ , le pic des quasi-particules disparaît, et on s'attend à ce que le gap au niveau de Fermi se ferme totalement. Cependant ce n'est pas le cas, les spectres montrent la présence d'un gap  $\Delta_{PG}$  ouvert au niveau de Fermi. Ce gap est le pseudogap (spectres rouges de la figure 4.4(a)).

La dépendance angulaire des spectres ARPES (Figure 4.4 (b)), montrent que le pseudo-gap est prépondérant dans les régions anti-nodales dans directions  $(0, \pm\pi)$ ,  $(\pm\pi, 0)$  et il est absent dans la régions nodales dans les directions  $(\pm\pi, \pm\pi)$  [189].

#### 4.2.4 Microscopie et Spectroscopie à effet tunnel à balayage (STM/STS)

La spectroscopie à effet tunnel à balayage mesure la conductance  $dI/dV$  qui est proportionnelle à la densité d'états électroniques.

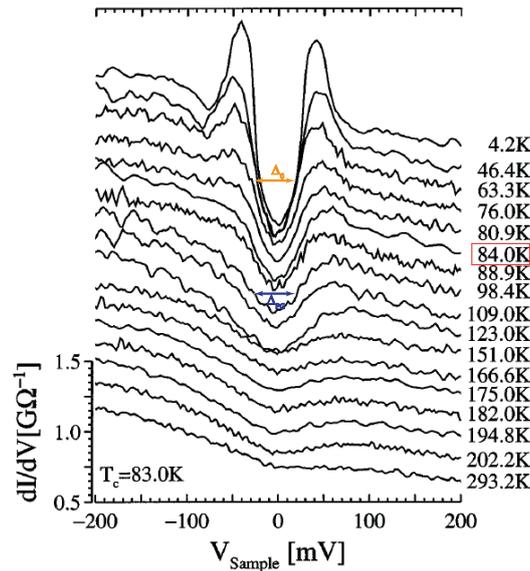


FIGURE 4.5 – Mesures de la conductance en fonction de la température d'un sous-dopé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  de  $T_c = 87 K$ . Dans l'état supraconducteur entre  $T = 4.2 K$  et  $T = 84 K$ , les spectres montrent l'ouverture du gap supraconducteur au niveau de Fermi. Dans l'état normal entre  $T = 84 K$  jusqu'à  $T = 293.2 K$  les spectres montrent l'ouverture du pseudogap [94].

La valeur du potentiel appliqué (bias) détermine le niveau d'énergie où la densité

d'états est mesurée. Le zéro correspond au niveau de Fermi, le côté négatif désigne les états occupés et le côté positif désigne les états vacants.

Les mesures de la conductance  $dI/dV$  en fonction de la température faites sur un sous-dopé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  de  $T_c = 87 K$  montrent une réduction de la densité d'états au niveau de Fermi au-dessus de la température  $T_c$  [94]. Cette réduction correspond à l'ouverture du pseudogap (Figure 4.5)

#### 4.2.5 La conductivité optique :

La réflectivité d'un matériau est définie par :

$$R = \left| \frac{1 - \sqrt{\epsilon}}{1 + \sqrt{\epsilon}} \right|^2 = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 \quad (4.9)$$

où  $\epsilon$  et  $N$  sont respectivement la fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction complexe.  $n$  et  $k$  désignent la propagation et l'atténuation de la lumière dans le milieu. La mesure de  $R$  dans un large intervalle de fréquences permet à l'aide de relations de Kamers-Kroning<sup>2</sup> de calculer les coefficients complexes et de déduire la conductivité optique complexe  $\sigma(\omega)$  :

$$\sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = \frac{2\pi i\omega(1 - \epsilon(\omega))}{Z_0}$$

où  $Z_0$  est l'impédance du vide, elle est égale à  $377 \Omega$ .

La conductivité optique  $\sigma(\omega)$  est l'extension du transport électronique à hautes fréquences.

Pour un métal, la conductivité optique est dépendante en fréquence, elle est décrite par le modèle de Drude [160]

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (4.10)$$

où  $\sigma_0$  est la conductivité dc (*direct current*) d'un métal :

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$$

---

2. Les relations de Kamers-Kroning décrivent le lien entre les partie réelle et imaginaire de certaines fonctions complexes  $f(\omega)$ .  $f(\omega)$  est la transformé de Fourier d'un processus physique linéaire et causal :

$$f(\omega) = f(\omega)_1 + if(\omega)_2$$

Les relations de Kamers-Kronig sont :

$$f(\omega)_1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\Omega f(\Omega)_2}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega$$

$$f(\omega)_2 = \frac{-2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\Omega f(\Omega)_1}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega$$

$\tau$  est le temps de vie (le temps entre deux collisions).

Dans les systèmes fortement corrélés le modèle de Drude ne s'applique plus, spécialement dans le cas des cuprates. Afin de concilier le modèle de Drude aux cuprates, il faut utiliser le modèle de Drude étendu [190, 191]

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi}{Z_0} \frac{\Omega_p^2}{\tau^{-1}(\omega) - i\omega(1 + \lambda(\omega))} \quad (4.11)$$

où la partie réelle de  $\sigma(\omega)$  correspond au taux de diffusion et la partie imaginaire correspond à la masse effective :

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{2\pi}{Z_0} \Omega_p^2 \text{Re}\left(\frac{1}{\sigma(\omega)}\right) \quad (4.12)$$

$$\frac{m^*}{m} = \frac{2\pi}{\omega Z_0} \Omega_p^2 \text{Im}\left(\frac{1}{\sigma(\omega)}\right) \quad (4.13)$$

où  $\Omega_p = \frac{Z_0 n e^2}{2\pi m}$  est la fréquence plasma.

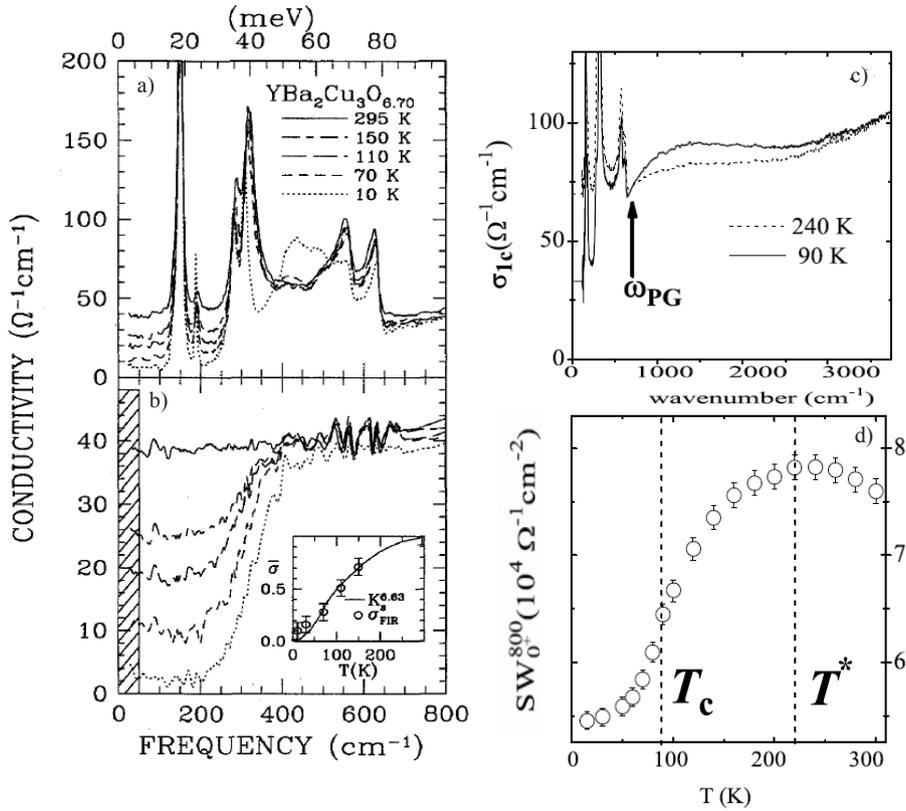


FIGURE 4.6 – (a) : La conductivité optique selon l'axe c de  $YBa_2Cu_3O_{6.70}$  en fonction de la température [192]. (b) : La conductivité optique selon l'axe c sans la contribution phononique du  $YBa_2Cu_3O_{6.70}$  en fonction de la température [192]. (c) : la conductivité optique selon l'axe c par mesure d'ellipsométrie du composé  $NdBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  sous-dopé de  $T_c = 85$  K [193]. (d) : L'évolution du poids spectral en dessous de  $800 cm^{-1}$  en fonction de la température [193].

La signature du pseudogap dans la conductivité optique se traduit par une réduction du poids spectral à basses fréquences. Cela correspond à une augmentation du taux de diffusion des quasi-particules lorsque la température diminue. La signature du pseudogap est prépondérante dans la conductivité optique selon l'axe  $c$  (Figure 4.6 (a)). Contrairement à la conductivité optique dans le plan (ab) qui est dominée par le transport dans les régions nodales, la conductivité optique selon l'axe  $c$  est contrôlée par le transport dans les directions anti-nodales là où le pseudogap se manifeste [191]. Les mesures de la conductivité optique selon l'axe  $c$  de  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  en fonction de la température et du dopage (Figure 4.6 (a) et (b)) montrent une perte de poids spectral en dessous de  $200\text{ cm}^{-1}$  et en dessous d'une température  $T^*$  compatible à la température  $T_{RMN}^*$  [192]. L'intensité du poids spectral perdue à basses énergies est plus forte à faible dopage. Les mesures de la conductivité optique selon l'axe  $c$  par ellipsométrie<sup>3</sup> sur  $NdBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  montre aussi une réduction du poids spectral en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$  (Figure 4.6(c) et (d)) [193].

## 4.2.6 La diffusion neutron

La diffusion Neutron a fourni de nombreuses informations sur la dépendance en énergie et en moment des excitations magnétiques dans les cuprates. Après la prédiction théorique de *P. W. Anderson* en 1987 que le composé parent de  $La_2CuO_4$  est un isolant en raison de l'interaction de super échange [43]. L'ordre antiferromagnétique a été découvert par des mesures de neutrons sur des polycristaux de  $La_2CuO_4$  [46]. Quelques années plus tard, les mesures de diffusion inélastique de neutrons sur des mono-cristaux de  $La_2CuO_4$  de *Coldea et al.* [49] sont parvenues à déterminer l'énergie de super échange  $J$  de l'onde de spin. Cette énergie avait déjà été obtenue par les mesures de diffusion Raman électronique [194, 195].

*C. M. Varma* a proposé un modèle pour expliquer la phase pseudogap. Son modèle est basé sur l'idée de la présence des boucles de courants (*Loop current*), qui circulent entre un site de  $Cu$  et les deux sites d'oxygène adjacents dans la maille élémentaire  $CuO_2$ . Il peut y avoir deux boucles (Figure 4.7 (a)) ou quatre boucles ((Figure 4.7 (b)) par plaquette  $CuO_2$  [136, 137, 138]. Les courants circulent en opposition de phase pour assurer un moment orbital nul.

Les boucles de courant préservent la symétrie de translation car elles circulent à l'intérieur de la maille élémentaire. Par contre elles brisent la symétrie de renversement du temps qui a été observée par ARPES [139].

---

3. Les mesures d'ellipsométrie donnent directement la conductivité optique sans passer par les relations de Kamers-Kronig

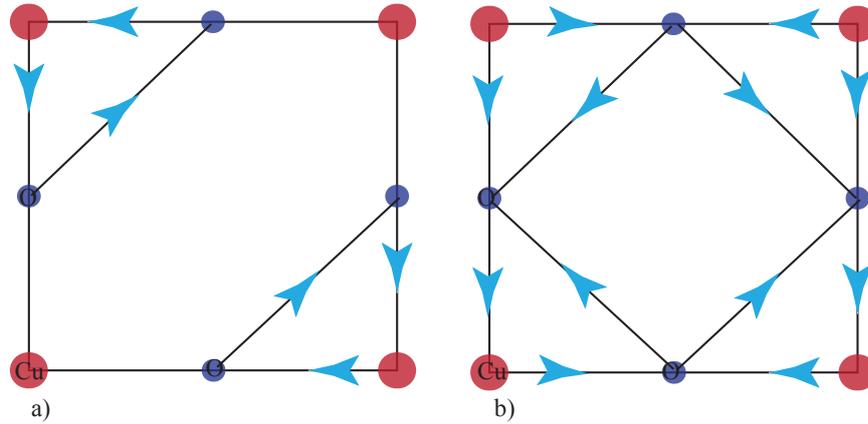


FIGURE 4.7 – (a) et (b) : Figures schématisées pour illustrer la circulation de 2 ou 4 boucles de courants dans la plaquette  $CuO_2$ .

Les boucles de courants génèrent un ordre magnétique caché (*intra unit cell magnetic order*). Ce dernier est détecté par les mesures de neutrons polarisés dans le composé  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  [135, 196, 197, 198]. Cet ordre magnétique a aussi été observé dans d'autres composés comme  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$  [199, 200] et  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  [201, 202].

Les mesures de diffusion de neutrons polarisés sur le composé  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  donnent naissance à deux contributions :

- Contribution magnétique dite "*spin flip (SF)*" présentée en cercles pleins sur la figure 4.8 (a).
- Contribution nucléaire dite "*No spin flip (NSF)*" présentée par des cercles vides sur la figure 4.8 (a).

Les deux quantités se superposent au-dessus de  $300\text{ K}$ . En dessous de la température nommée  $T_{mag}$ , les deux quantités se séparent. L'intensité nucléaire (*NSF*) reste essentiellement plate, tandis que l'intensité magnétique (*SF*) croit en dessous de  $T_{mag}$  (Figure 4.8(a)). La croissance d'intensité magnétique est attribuée à la présence de l'ordre magnétique caché induit par les boucles de courant. L'ordre magnétique est observé pour différents dopages (UD 54 K, UD 61 K, UD 64 K et UD 78 K) (Figure 4.8(b)). Cependant les mesures sur le sur-dopé OD 75 K ne montrent pas une signature magnétique.

Les figures 4.8(c,d) montrent la présence de l'ordre magnétique dans le sur-dopé *Bi-2212* de  $T_c = 87\text{ K}$  mesuré à des moments  $Q = (1, 0, 1)$  et  $Q = (1, 0, 3)$  respectivement. L'évolution du  $T_{mag}$  de *Bi-2212* avec le dopage est présentée sur la figure 4.15. Elle est comparable à l'évolution du  $T^*$  mesurée par ARPES aux antinœuds, et aux mesures tunnel et de diffusion Raman aux antinœuds.

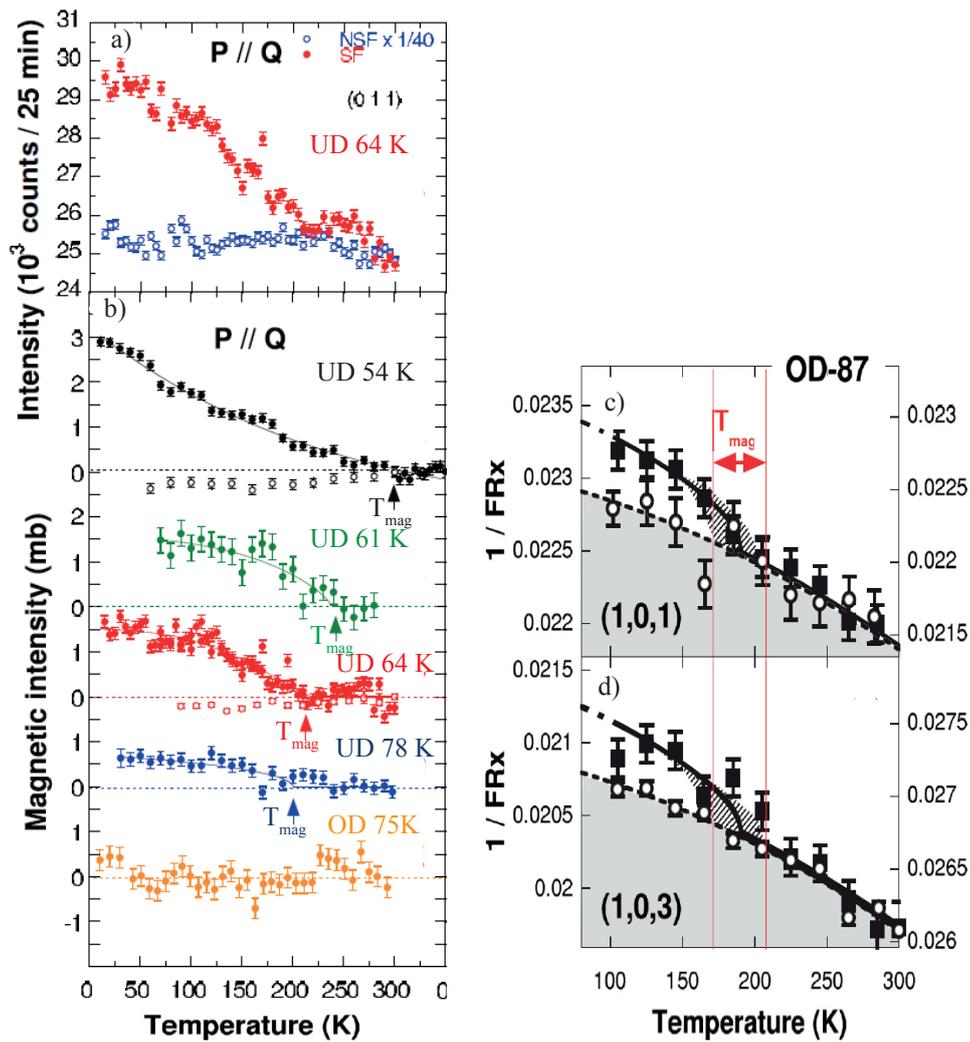


FIGURE 4.8 – (a) : La dépendance en température des intensités  $SF$  et  $NSF$  mesurées à  $Q = (0, 1, 1)$  sur un sous-dopé  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  de  $T_c = 64$  K. (b) : La dépendance en température des intensités magnétiques normalisées et mesurées à un moment  $Q = (0, 1, 1)$  pour une polarisation  $P \parallel Q$ , pour quatre dopages UD 54 K, UD 61 K, UD 64 K et UD 78 K et un sur-dopé OD 75 K [135]. (c) et (d) : Les rapports de *spin flip* d'un OD 85 K  $Bi$ -2212 mesurés à  $Q = (1, 0, L)$  (carrés noirs pleins) et  $Q = (2, 0, 0)$  (cercles vides) dans la figure (c)  $L = 1$  et dans la figure (d)  $L = 3$  [202].

### 4.2.7 La diffusion Raman électronique

La réponse Raman électronique d'un métal normal est (voir chapitre 2) :

$$\chi''_{\gamma_L}{}^{\mu}(q=0, \omega) = 2N_F |\gamma_L^{\mu}|^2 \frac{\omega \Sigma''}{\omega^2 + 4\Sigma''^2} \quad (4.14)$$

où on considère que la partie imaginaire de la *self* énergie  $\Sigma$  :

$$\Sigma = i\Sigma'' = i\frac{1}{\tau} = i\frac{\Gamma}{2\hbar} \quad (4.15)$$

La pente de la susceptibilité Raman à très basses fréquences est proportionnelle au temps de vie des quasi-particules  $\tau$ , et est inversement proportionnelle au taux de relaxation  $\Gamma$ .

$$\frac{d\chi''}{d\omega}(\omega \rightarrow 0) = \frac{N_F |\gamma^{\mu}|^2}{\hbar} \tau = N_F |\gamma^{\mu}|^2 \frac{1}{\Gamma} \quad (4.16)$$

Dans un métal normal, le temps de vie des quasi-particules  $\tau$  augmente lorsque la température diminue. Par conséquent, la pente d'un spectre Raman augmente aussi lorsque la température diminue (Figure 4.9 (a)). La croissance de la pente du spectre Raman à basses fréquences ainsi que sa forme génère une croissance de l'aire intégrée (Figure 4.9 (b)).

L'aire intégrée est définie comme :

$$I_{\nu}(T) = \int_0^{\Lambda} \chi''_{\nu}(\omega, T) \quad (4.17)$$

où  $\Lambda$  désigne une coupure en fréquence.

Ce comportement est caractéristique d'un métal normal. Ceci est observé principalement du côté sur-dopé dans le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  [95].

En revanche du côté sous-dopé et optimal, la pente des spectres Raman diminue avec la température. Ceci correspond à la diminution de temps de vie des quasi-particules  $\tau$  avec la température. Cette déplétion du poids spectral de basses énergies désigne l'ouverture du pseudogap (Figure 4.10 (a)). De même, la diminution de la pente du spectre Raman et sa forme génèrent cette fois-ci une décroissance de l'aire intégrée avec la baisse de température (Figure 4.10 (b)).

La température caractéristique du pseudogap est déterminée à partir de l'aire intégrée des spectres Raman. Elle correspond à la température où l'aire intégrée admet un maximum (Figure 4.10 (b)). Elle désigne la température de changement de comportement entre un métal conventionnel où l'aire intégrée augmente lorsque la température diminue, et un métal non conventionnel où l'aire intégrée diminue avec la température.

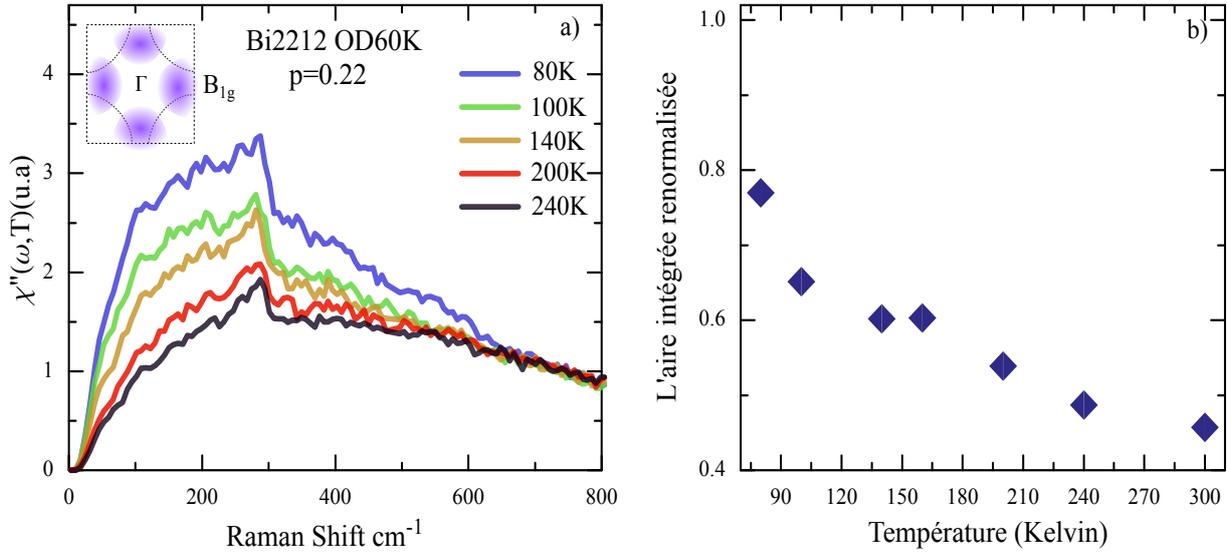


FIGURE 4.9 – a) : L'évolution des spectres Raman dans la géométrie  $B_{1g}$  en fonction de la température d'un composé sur-dopé  $Bi$ -2212 de  $T_c = 60$  K. b) : L'évolution de l'aire intégrée renormalisée des spectres Raman présentés sur la figure (a) en fonction de la température.

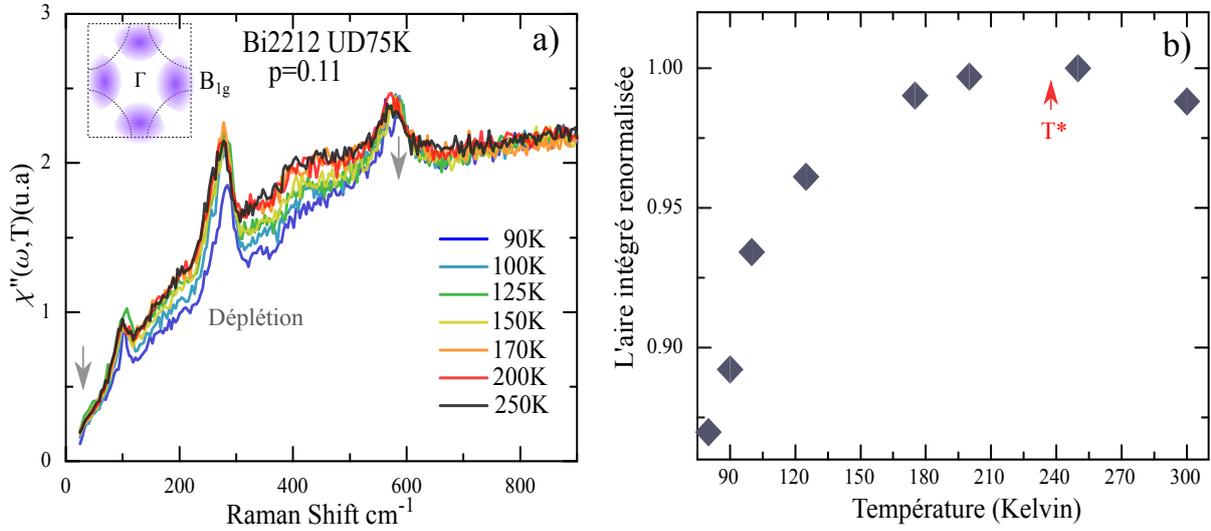


FIGURE 4.10 – (a) : L'évolution des spectres Raman dans la géométrie  $B_{1g}$  en fonction de la température d'un sous-dopé  $Bi$ -2212 de  $T_c = 75$  K. (b) : L'évolution de l'aire intégrée renormalisée des spectres Raman présentés dans la figure (a) en fonction de la température.

Les premières observations du pseudogap en Raman ont été relevées en géométrie  $B_{2g}$ , ce qui correspond aux régions nodales [203, 204, 205] où à priori le pseudogap ne se développe pas. Ceci a introduit une contradiction avec les mesures ARPES qui montrent que le pseudogap se développe plutôt dans les régions anti-nodales.

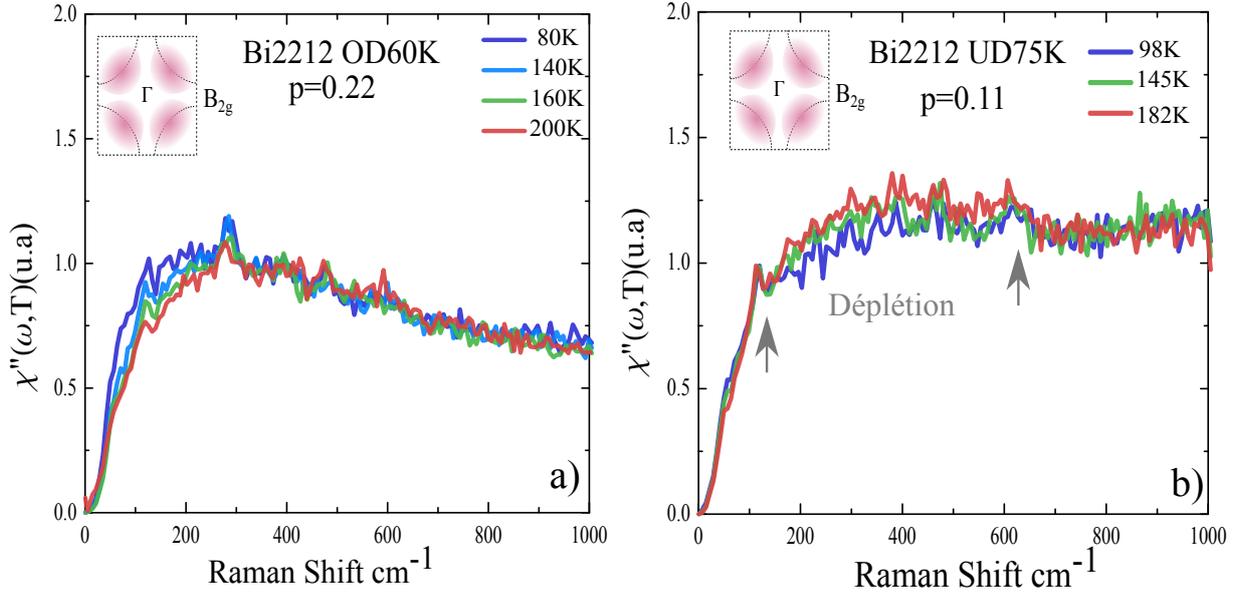


FIGURE 4.11 – La dépendance en température de la des spectres Raman  $B_{2g}$  (régions nodales) dans l'état normal d'un  $Bi$ -2212. (a) : L'évolution des spectres Raman  $B_{2g}$  d'un sur-dopé OD 60 K en fonction de la température. (b) : L'évolution des spectres Raman  $B_{2g}$  d'un sous-dopé UD 75 K en fonction de la température. Les spectres montrent une déplétion du poids spectral entre  $150 \text{ cm}^{-1}$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Cette déplétion correspond à l'ouverture de pseudogap au-dessus de niveau de Fermi.

En géométrie  $B_{2g}$ , les spectres Raman d'un  $Bi$ -2212 sur-dopé de  $T_c = 60 \text{ K}$  montrent un comportement métallique dans l'état normal. Le temps de vie des quasi-particules augmente lorsque la température diminue. Cela se manifeste par la croissance des pentes des spectres  $B_{2g}$  lorsque la température diminue (Figure 4.11 (a)). En revanche, les spectres Raman  $B_{2g}$  d'un  $Bi$ -2212 sous-dopés de  $T_c = 75 \text{ K}$  montrent une diminution du poids spectral avec la température. Contrairement à la géométrie  $B_{1g}$ , cette fois la déplétion a été observée à hautes énergies entre  $150 \text{ cm}^{-1}$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 4.11 (b)). Ce déplacement en énergie de la déplétion du poids spectral est interprété comme l'ouverture du pseudogap en  $B_{2g}$  au-dessus de niveau de Fermi [206]. Ceci suggère une symétrie  $s$ -wave anisotrope du pseudogap qui est différente de la symétrie  $d$ -wave du gap supraconducteur dans les cuprates. De récentes mesures de photo-émission [207] et de tunnel [208] suggèrent aussi la même symétrie  $s$ -wave anisotrope pour le pseudogap.

### 4.3 L'évolution du pseudogap en fonction du dopage du composé $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

Ces dernières années, les recherches se sont focalisées du côté sous-dopé du diagramme de phase des cuprates. La présence d'ordres en compétition comme la supraconductivité

(SC), le pseudogap (PG) et un ordre de charge ont suscité la curiosité de la communauté scientifique des cuprates.

Dans mon travail de recherche nous avons procédé différemment. On s'est intéressé au côté sur-dopé du diagramme de phase du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . Notre objectif a été de suivre l'évolution de l'état normal du pseudogap en fonction du dopage, et de déterminer le dopage critique  $p_c$  où le pseudogap dans l'état normal se ferme. Pour cela, on a mesuré des monocristaux de *Bi-2212* dans une large gamme du dopage étendue  $p = 0.07$  et  $p = 0.23$ .

### 4.3.1 Conditions expérimentales

Le continuum électronique des spectres Raman est très sensible aux conditions expérimentales comme : le dispositif optique, l'état de surface de l'échantillon et le point de mesure qui correspond à la position du spot laser sur la surface de l'échantillon. Afin d'effectuer des mesures Raman fiables et reproductibles, on a réalisé toutes les mesures dans les mêmes conditions expérimentales : même réglage optique, et surtout même position du spot laser sur la surface de l'échantillon pour différentes températures. La dépendance en température est faite en continu le même jour pour éviter toutes sortes de problèmes qui peuvent affecter la mesure du continuum électronique tels : un changement d'état de surface de l'échantillon ou bien un dérèglement du chemin optique. Grâce à une étude minutieuse, nous avons pu observer que les spectres Raman à différentes températures se rejoignent à très hautes énergies, précisément à  $900\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du composé *Bi-2212* excité par la longueur d'onde  $532\text{ nm}$  dans les deux géométries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ .

### 4.3.2 La fermeture du pseudogap dans l'état normal à $p=0.22$ dans le composé *Bi-2212*

En premier lieu, on a étudié l'évolution du pseudogap en fonction du dopage  $p$ . La dépendance en température des spectres Raman en géométrie  $B_{1g}$  du composé *Bi-2212*, pour différents dopages est présentée sur les figures 4.12 et 4.13.

Le premier panneau de chaque figure correspond aux spectres Raman  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur à  $T < T_c$ . Le deuxième panneau présente les spectres Raman  $B_{1g}$  dans l'état normal à  $T > T_c$ . Le troisième panneau présente l'aire intégrée (définie par l'équation 4.17) des spectres Raman présentés dans les deux premiers panneaux. Les diamants bleus correspondent à l'aire intégrée des spectres Raman dans l'état supraconducteur (premier panneau). Les triangles rouges correspondent à l'aire intégrée des spectres Raman dans l'état normal (deuxième panneau).

La figure 4.12 (a) montre la dépendance des spectres Raman  $B_{1g}$  dans l'état supracon-

ducteur du composé *Bi-2212* de dopage  $p = 0.11$ . À  $T = 10 K$ , le spectre Raman  $B_{1g}$  montre l'absence d'excitations électroniques de basses fréquences. Ceci traduit l'ouverture du gap supraconducteur au niveau de Fermi. Notons que les pics étroits à  $120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $290 \text{ cm}^{-1}$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  sont des modes de vibrations. À  $600 \text{ cm}^{-1}$ , le continuum électronique montre un large pic. Ce pic correspond au pic de brisure des paires de Cooper (le pic des quasi-particules). Son maximum est égale deux fois l'amplitude du gap supraconducteur  $\Delta$  ( $E_{B_{1g}} = 2\Delta$ ). L'origine du facteur 2 vient de la création de deux excitations de *Bogoliubov* (Figure 2.14) au-dessus et en dessous du niveau de Fermi.

Au fur et à mesure que la température augmente, le gap supraconducteur en dessous de  $450 \text{ cm}^{-1}$  se remplit. Les excitations électroniques de basses fréquences sont de plus en plus nombreux. À  $600 \text{ cm}^{-1}$ , l'intensité de pic des quasi-particules décroît lorsque la température augmente. Ceci se traduit par une diminution du nombre de paires de Cooper disponibles pour participer à la supraconductivité. À la température critique  $T_c$ , en dessous de  $450 \text{ cm}^{-1}$ , le gap supraconducteur se ferme, et à  $600 \text{ cm}^{-1}$  le pic des quasi-particules disparaît totalement. Notons que pour ce dopage  $p = 0.11$ , l'énergie du pic des quasi-particules coïncide avec le mode de vibration à  $600 \text{ cm}^{-1}$  qui est présent dans le spectre à  $T = 80 K$ . La décroissance de l'intensité du pic des quasi-particules génère une diminution de l'aire intégrée des spectres Raman dans l'état supraconducteur lorsque la température augmente (les diamants bleus de la figure 4.12 (c)). Le minimum de l'aire intégrée des spectres dans l'état supraconducteur correspond à la température critique  $T_c$ .

Dans l'état normal pour le même dopage  $p = 0.11$ , la pente des spectres Raman  $B_{1g}$  augmente avec la température (Figure 4.12 (b)). Ceci correspond à l'augmentation du temps de vie des quasi-particules  $\tau$  avec la température (signature du pseudogap). Cette augmentation de pente génère une augmentation de l'aire intégrée des spectres Raman dans l'état normal (triangles rouges de la figure 4.12 (c)). Ce comportement est observé pour des températures  $T_c < T < T^*$ . À des températures  $T > T^*$ , la pente de spectre Raman  $B_{1g}$  diminue lorsque la température augmente. Ceci signifie que le temps de vie des quasi-particule diminue lorsque la température augmente, dans ce cas il correspond à un comportement normal d'un métal conventionnel. Par conséquence l'aire intégrée décroît lorsque la température augmente (Figure 4.12 (c)). Le maximum de l'aire intégrée désigne la température caractéristique du pseudogap  $T^*$ . Cette dernière est la température de transition entre le régime pseudogap où l'aire intégrée augmente avec la température, et le régime normal d'un métal conventionnel où l'aire intégrée décroît lorsque la température augmente. Elle est égale à  $T^* = 220 K$  pour le dopage  $p = 0.11$ . De la même façon, on a étudié d'autres dopages  $p = 0.13, 0.20$  et  $p = 0.21$  dans l'état

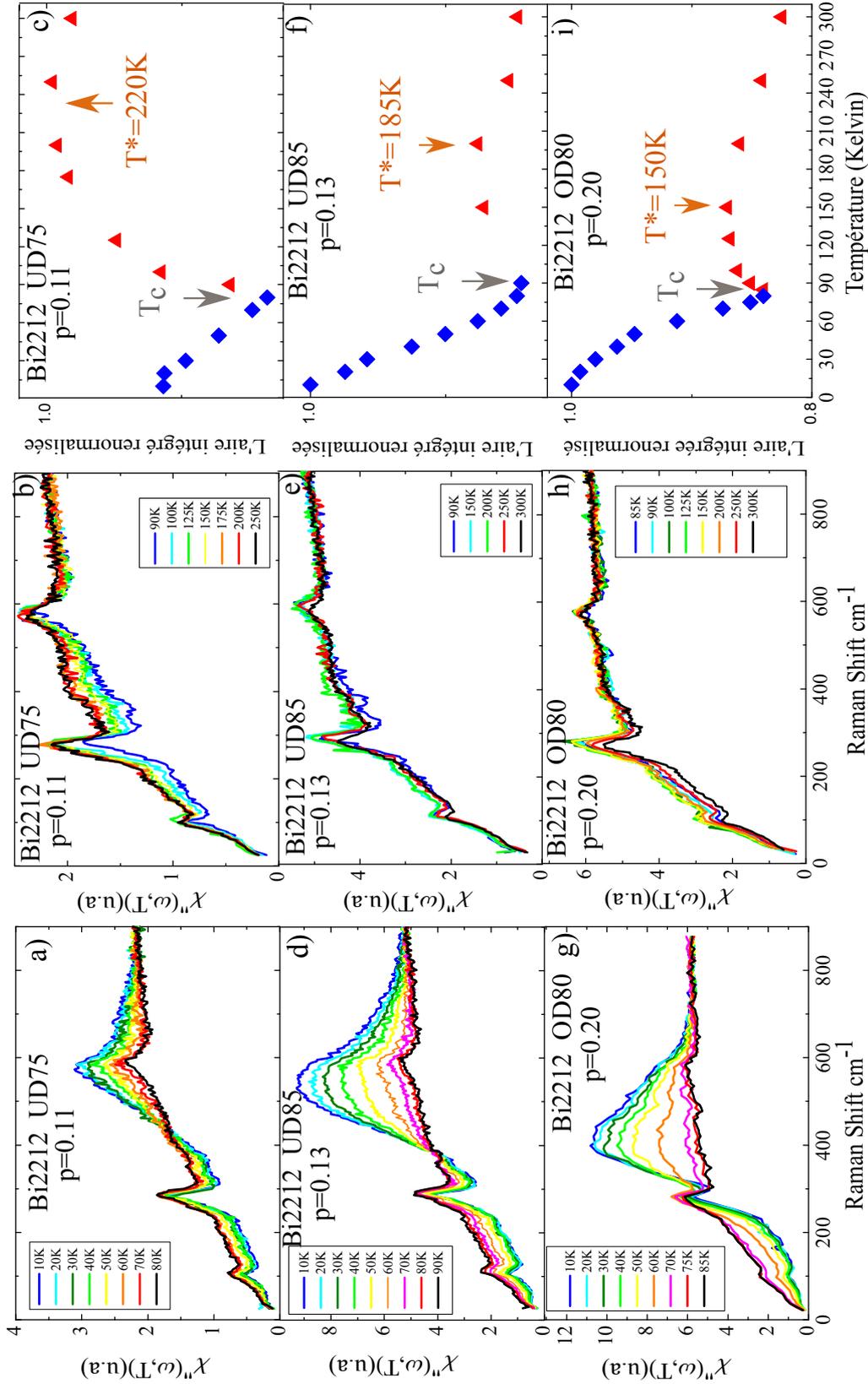


FIGURE 4.12 – Panneau 1 = (a,d,g) : La dépendance en température des spectres Raman  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur pour  $T < T_c$  des composés  $Bi-2212$  ( $UD75K$ ,  $UD85K$  et  $OD80K$ ) respectivement. Panneau 2 = (b,e,h) : La dépendance en température des spectres Raman  $B_{1g}$  dans l'état normal pour  $T > T_c$  des composés  $Bi-2212$  ( $UD75K$ ,  $UD85K$  et  $OD80K$ ) respectivement. Panneau 3 = (c,f,i) : L'aire intégrée renormalisée des spectres Raman des composés  $Bi-2212$  ( $UD75K$ ,  $UD85K$  et  $OD80K$ ) respectivement. Les diamants bleus correspondent à l'aire intégrée des spectres dans l'état supraconducteur (panneau 1). Les triangles rouges correspondent à l'aire intégrée des spectres dans l'état normal (panneau 2). Les flèches grises indiquent la position de  $T_c$ . Les flèches oranges indiquent la position de  $T^*$ .

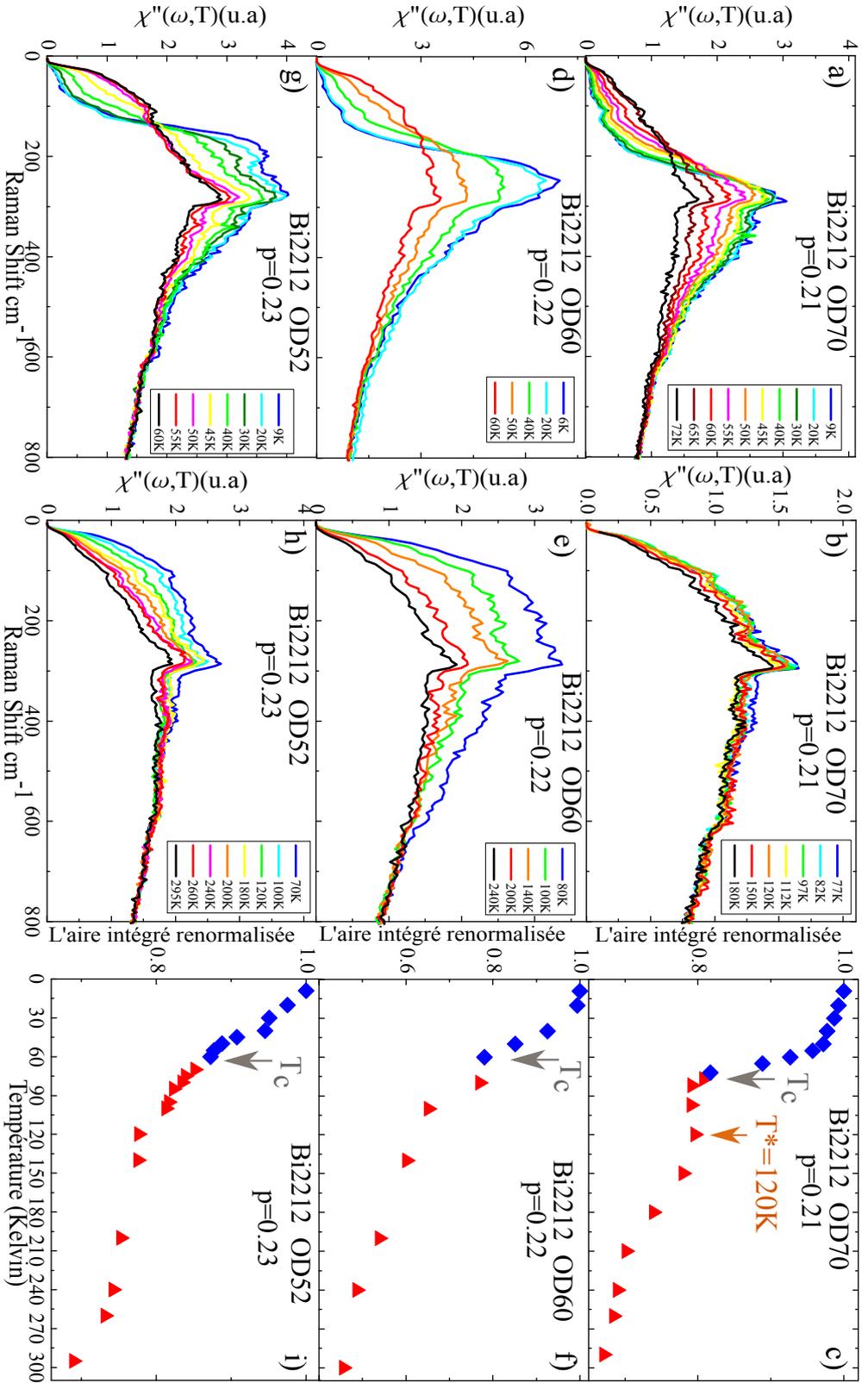


FIGURE 4.13 – Panneau 1 = (a,d,g) : La dépendance en température des spectres Raman  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur pour  $T < T_c$  des composés  $Bi_2-2212$  (OD70K, OD60K et OD52K) respectivement. Panneau 2 = (b,e,h) : La dépendance en température des spectres Raman  $B_{1g}$  dans l'état normal pour  $T > T_c$  des composés  $Bi_2-2212$  (OD70K, OD60K et OD52K) respectivement. Panneau 3 = (c,f,i) : L'aire intégrée renormalisée des spectres Raman des composés  $Bi_2-2212$  (OD70K, OD60K et OD52K) respectivement. Les diamants bleus correspondent à l'aire intégrée des spectres dans l'état supraconducteur (panneau 1). Les triangles rouges correspondent à l'aire intégrée des spectres dans l'état normal (panneau 2). Les flèches grises indiquent la position de  $T_c$ . Les flèches oranges indiquent la position de  $T^*$ .

supraconducteur et l'état normal (Figures 4.12(d,e,g,h) et 4.13 (a,b) respectivement). Les trois dopages  $p = 0.13, 0.20$  et  $p = 0.21$  montrent la présence du pseudogap avec  $T^* = 185K, 150K$  et  $T^* = 120K$  respectivement (Figures 4.12 (f), (i) et 4.12 (c)). Notons que lorsque le dopage augmente,  $T^*$  diminue en se rapprochant de  $T_c$ .

À partir du dopage  $p = 0.22$ , la signature du pseudogap dans les spectres Raman n'est plus observée. Dans l'état normal, à partir de  $T > T_c$ , la pente des spectres Raman  $B_{1g}$  décroît lorsque la température augmente. Ceci signifie que le temps de vie des quasi-particules  $\tau$  décroît lorsque la température augmente. C'est le comportement normal d'un métal conventionnel (Figure 4.13 (e)). Par conséquent on observe une décroissance de l'aire intégrée lorsque la température augmente. Le même comportement est observé pour le dopage  $p = 0.23$ , il n'y a plus de signature du pseudogap dans l'état normal (Figure 4.13 (h,i)).

Afin de voir l'évolution du pseudogap en fonction du dopage d'une façon différente, on a défini la quantité :

$$\chi''(\omega, T^*) - \chi''(\omega, T_c) \quad (4.18)$$

Cette quantité correspond au poids spectral perdu par la présence du pseudogap. Son aire intégrée désigne l'intensité du pseudogap :

$$\int_0^\Lambda \chi''(\omega, T^*) - \chi''(\omega, T_c) \quad (4.19)$$

Sur la figure 4.14 (a), on a reporté le poids spectral perdu dans le pseudogap pour différents dopages étudiés. On observe qu'il diminue lorsque le dopage augmente. Au dopage  $p = 0.21$ , le poids spectral perdu est presque nul. De même, l'intensité du pseudogap (Figure 4.14 (b)) diminue lorsque le dopage augmente. À  $p = 0.22$ , l'intensité du pseudogap est nulle, nos mesures montrent que la fermeture du pseudogap dans l'état normal du composé *Bi-2212* est à un dopage  $p_c = 0.22$ .

### 4.3.3 La Comparaison de la température de pseudogap $T^*$ entre différentes sondes :

Afin de vérifier que la façon de déterminer  $T^*$  est fiable, on a comparé  $T^*$  déterminée par nos mesures avec celles d'autres sondes. Sur la figure 4.15, on a reporté l'évolution de  $T^*$  avec le dopage du composé *Bi-2212* relevée par différentes sondes. On remarque que  $T^*$  relevée à partir des mesures Raman (les diamants blancs/rouges) suit la même évolution en dopage que  $T^*$  relevée par ARPES [209] (les diamants blancs/verts), par effet tunnel [210, 211] (les hexagones), par résistivité selon l'axe  $c$  [212] (les triangles) et par neutrons (ordre magnétique résultant des boucles de courant  $T_{mag}$ ) [202] (les pentagones).

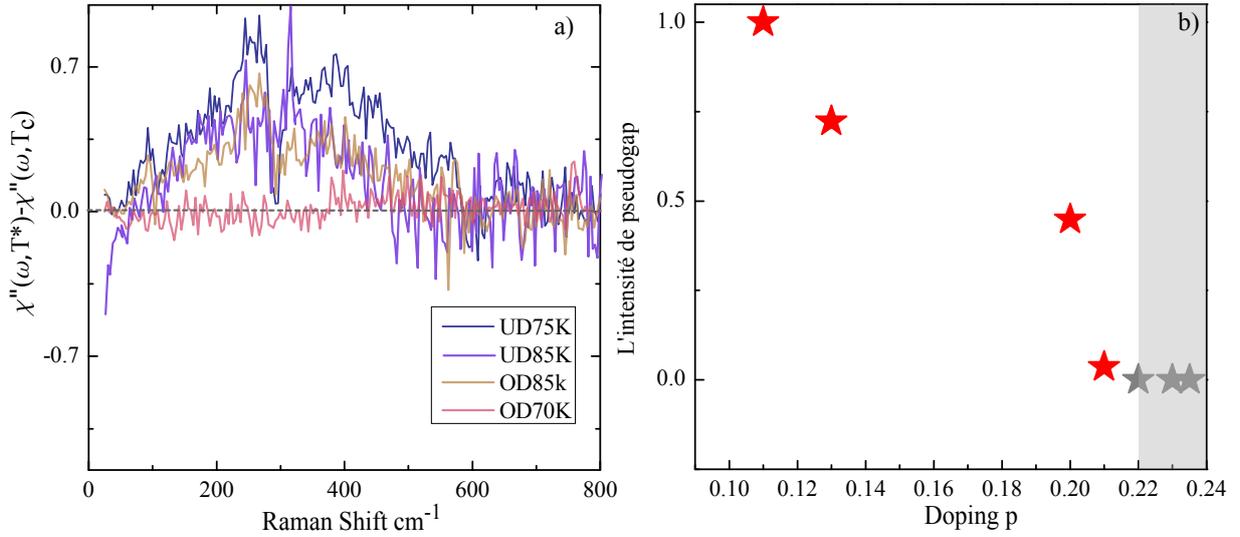


FIGURE 4.14 – (a) : Le poids spectral perdu dans la phase de pseudogap pour des dopages différents. (b) : L'intensité de pseudogap correspond à l'aire intégrée du poids spectral perdu.

$T^*$  Raman diminue lorsque le dopage augmente, et montre un plateau autour du dopage optimal tous comme celles mesurées par ARPES et Neutron. Du côté sur-dopé  $T^*$  se rapproche de  $T_c$ , et elle rejoint  $T_c$  à un dopage  $p$  égale à 0.22.

On peut noter que  $T^*$  prélevée à partir des spectres Raman dans la géométrie  $B_{1g}$  est comparable à  $T^*$  prélevée par les mesures de transport selon l'axe  $c$ , telles les jonctions tunnels SIS/SNS ou la résistivité. En effet cela peut s'expliquer par le fait que ces trois techniques sondent les mêmes régions de la zone de Brillouin. Cette cohérence de l'évolution de  $T^*$  en fonction du dopage obtenue par diffusion Raman et les autres sondes est une évidence que la diffusion Raman est une sonde fiable pour déterminer le pseudogap dans l'état normal et l'étudier en fonction du dopage.

## 4.4 La transition de Lifshitz

En second lieu, on s'est intéressé à l'évolution de l'intensité des spectres Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  du composé  $Bi$ -2212 en fonction du dopage. On a comparé les intensités des spectres Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  dans l'état supraconducteur à  $T = 10$  K (Figure 4.16). Les spectres rouges présentés sur la figure 4.16 indiquent les spectres Raman  $B_{1g}$ . Les spectres noirs indiquent les spectres Raman  $B_{2g}$ . Cette comparaison est faite dans un intervalle de dopage compris entre 0.08 et 0.23.

Dès la première observation, on remarque que l'intensité du spectre Raman  $B_{1g}$  (en rouge) croit avec le dopage. L'intensité du spectre Raman  $B_{2g}$  (en noir) reste quasi-constante en fonction du dopage. La croissance continue monotone d'intensité du spectre  $B_{1g}$  a été déjà observée précédemment pour des dopages  $p \leq 0.22$  [213, 214, 175]. La nouveauté de

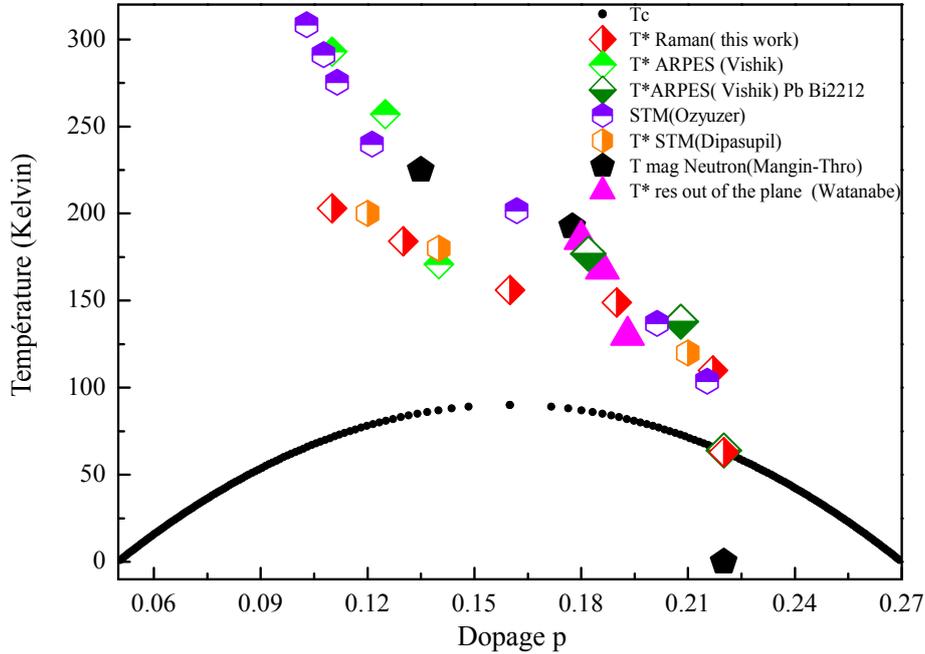


FIGURE 4.15 – La comparaison de l'évolution de  $T^*$  en fonction du dopage du composé  $Bi$ -2212 pour différentes sondes : Diffusion Raman (diamants blancs/rouges), ARPES (diamants blancs/verts) [209], STM (hexagones) [210, 211], résistivité selon l'axe  $c$  (les triangles) [212] et diffusion neutrons (pentagones) [202].

ce travail est l'étude fine du composé  $Bi$ -2212 dans un intervalle du dopage étendu entre 0.07 et 0.23.

De la même façon, on a comparé l'évolution de l'intensité des spectres Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  en fonction du dopage, mais cette fois-ci dans l'état normal à  $T = 110$  K (Figure 4.17). On a remarqué le même comportement que dans l'état supraconducteur. L'intensité du spectre  $B_{1g}$  croît avec le dopage, tandis que celle du  $B_{2g}$  reste quasi-constante. Pour mieux visualiser l'effet, on a reporté sur la figure 4.18 le rapport d'intensités  $I_{B_{1g}}/I_{B_{2g}}$  en fonction du dopage. Ce qui est remarquable est que le rapport d'intensité  $I_{B_{1g}}/I_{B_{2g}}$  augmente progressivement avec le dopage. Autour du dopage optimal, il montre un plateau. Puis autour de  $p = 0.20$ , on observe un saut de croissance qui atteint son maximum autour de  $p = 0.22$ . Puis à  $p > 0.22$  le rapport d'intensité  $I_{B_{1g}}/I_{B_{2g}}$  décroît. Le pic étroit à  $p = 0.22$  est observé dans l'état supraconducteur (les cercles bleus) comme dans l'état normal (les cercles rouges vides). D'un autre côté, on a exclu les effets de la résonance, car on a obtenu le même pic pour deux longueurs d'ondes différentes  $\lambda = 532$  nm et  $\lambda = 647.1$  nm.

Les calculs théoriques de la réponse Raman soutiennent notre observation expérimentale.

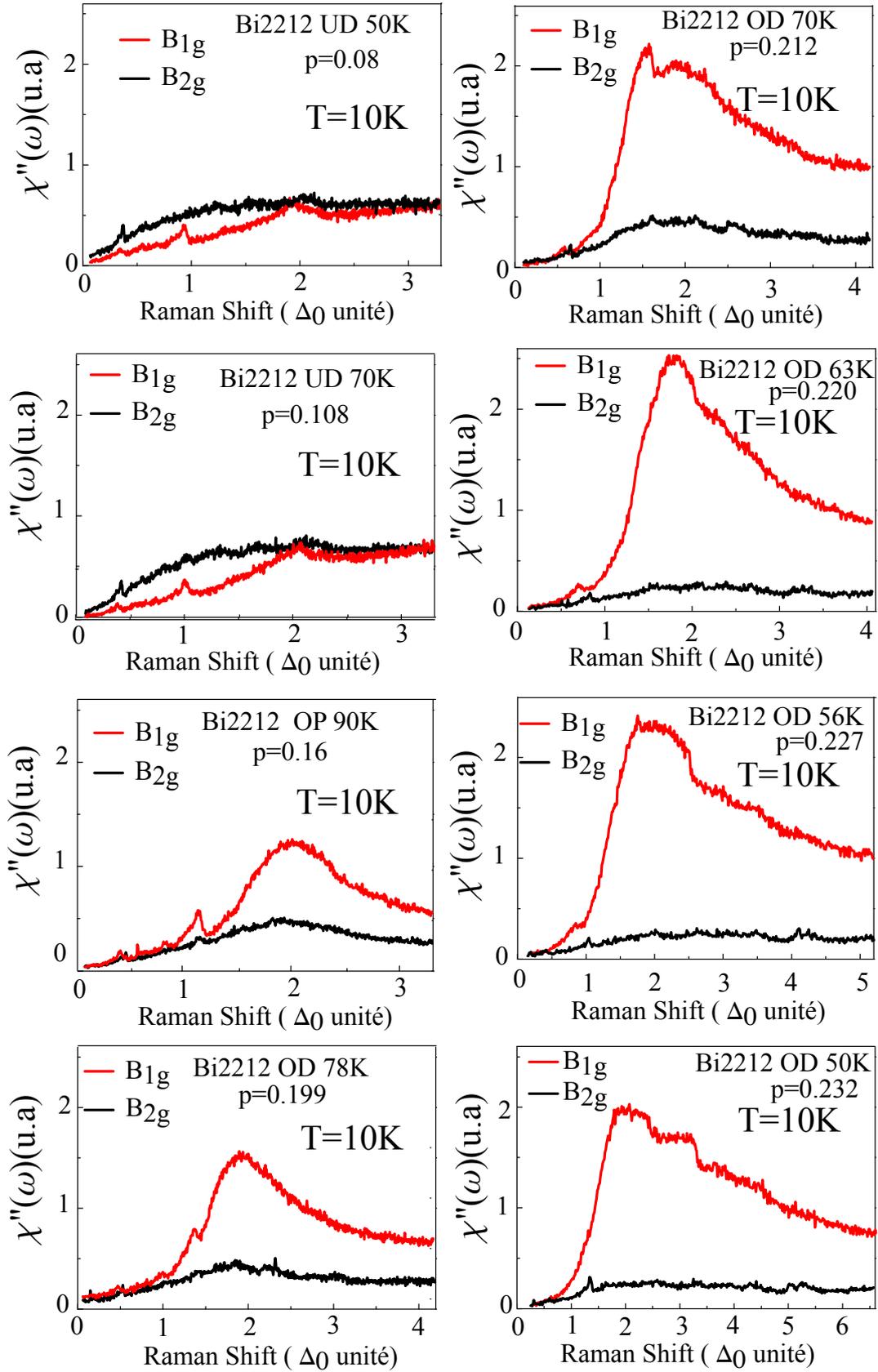


FIGURE 4.16 – Les spectres Raman en symétrie  $B_{1g}$  (les spectres rouges) et en symétrie  $B_{2g}$  (les spectres noirs) dans l'état supraconducteur à  $T = 10\text{K}$ , pour une sélection de dopages entre  $p = 0.8$  et  $p = 0.23$ . Les spectres sont en unité de  $\Delta_0$ , où  $\Delta_0$  correspond à l'énergie du gap supraconducteur pour chaque dopage.

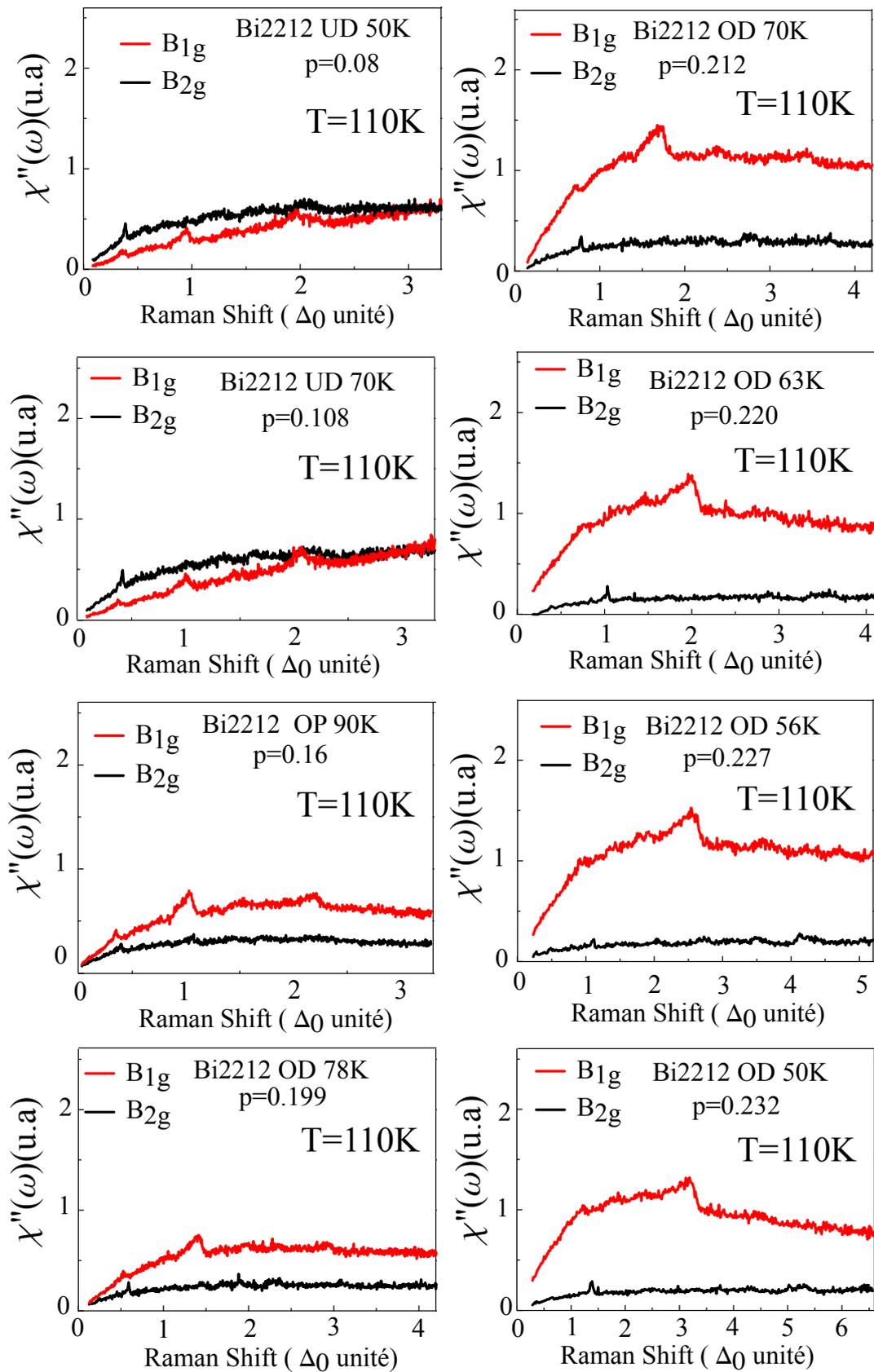


FIGURE 4.17 – Les spectres Raman en symétrie  $B_{1g}$  (les spectres rouges) et en symétrie  $B_{2g}$  (les spectres noirs) dans l'état normal à  $T = 110 K$ , pour une sélection de dopages entre  $p = 0.8$  et  $p = 0.23$ . Les spectres sont en unité de  $\Delta_0$ , où  $\Delta_0$  correspond à l'énergie du gap supraconducteur pour chaque dopage.

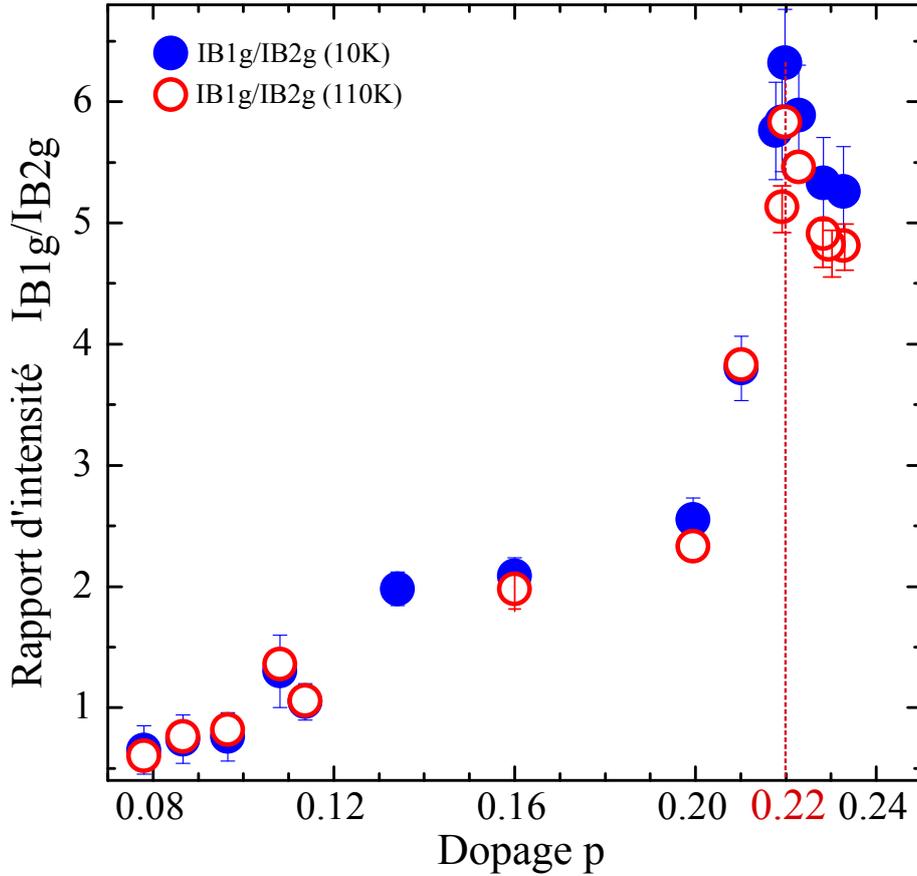


FIGURE 4.18 – L'évolution du rapport d'intensité  $I_{B_{1g}}/I_{B_{2g}}$  en fonction du dopage. Les cercles bleus correspondent au rapport d'intensité dans l'état supraconducteur à  $T = 10 K$ . Les cercles rouges vides celles dans l'état normal à  $T = 110 K$  [215].

tale (Figure 4.19 (a)). Le rapport d'intensité  $I_{B_{1g}}/I_{B_{2g}}$  calculé théoriquement montre un pic autour de  $p = 0.22$  dans l'état supraconducteur (la courbe rouge en pointillé) et aussi l'état normal (courbe rouge solide). Mais les calculs théoriques révèlent que l'origine du pic à  $p = 0.22$  provient de la bande anti-liante de la surface de Fermi. La surface de Fermi du composé  $Bi-2212$  est divisée en deux bandes : liante et anti-liante dans les directions  $(0, \pm\pi)$  et  $(\pm\pi, 0)$  de la zone de Brillouin (Figure 4.19 (b)) [216, 217]. L'origine de la division de la surface de Fermi en deux bandes dans le composé  $Bi-2212$  est liée à l'existence de deux plans  $CuO_2$ .

Un pic dans le rapport d'intensité est prévue à un dopage  $p = 0.33$  pour la bande liante (Figure 4.19 (a)).

L'indépendance en température de la position du pic d'intensité à  $p = 0.22$  suggère que son origine est liée à un effet de densité d'états comme par exemple un changement de la topologie de la surface de Fermi. La surface de Fermi évolue d'une surface de type trous (figure 4.20 (b)) en une surface de type électrons (Figure 4.20 (c)). Ce changement

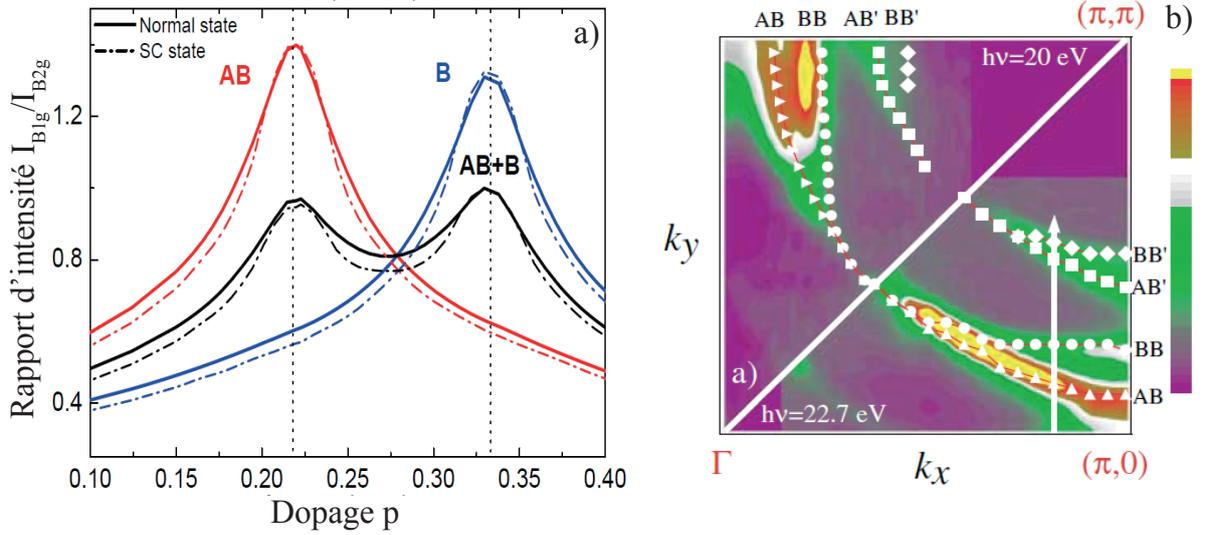


FIGURE 4.19 – (a) : L'évolution du rapport d'intensité  $I_{B_{1g}}/I_{B_{2g}}$  théorique en fonction du dopage. Les courbes solides correspondent aux rapports d'intensités dans l'état supraconducteur . Les courbes en pointillés celles dans l'état normal. La contribution de la bande anti-liante (les courbes rouges), et celle de la bande liante (les courbes bleues). La contribution des deux bandes (les courbes noirs) [215]. (b) : Une cartographie de la surface de Fermi du composé  $OD\ 65\ K\ Bi-2212$  (mesures d'ARPES) [216]. Les triangles indiquent la bande anti-liante, et les cercles la bande liante.

de la topologie de la surface de Fermi en fonction du dopage est appelé la transition de Lifshitz. Cette dernière génère un renforcement de la densité d'états au niveau de Fermi dans les régions anti-nodales de la zone de Brillouin. Sur les figures 4.20 (e,f,g), on a reporté les calculs de la dépendance en dopage de la densité d'états au niveau de Fermi. Cette dernière est pondérée par le vertex Raman tel que :

$$N_\nu = \sum_{k,\alpha} (\gamma_{k,\alpha}^\nu)^2 \delta(\omega - \epsilon_{k,\alpha}) \quad (4.20)$$

On voit qu'à un dopage  $p = 0.22$ , la singularité de la densité d'états aux anti-nœuds (la courbe rouge) passe par le niveau de Fermi (Figure 4.20 (f)). Cette singularité est appelée la singularité de van-Hove. En revanche, la densité d'états aux nœuds n'est pas affectée (courbe noire).

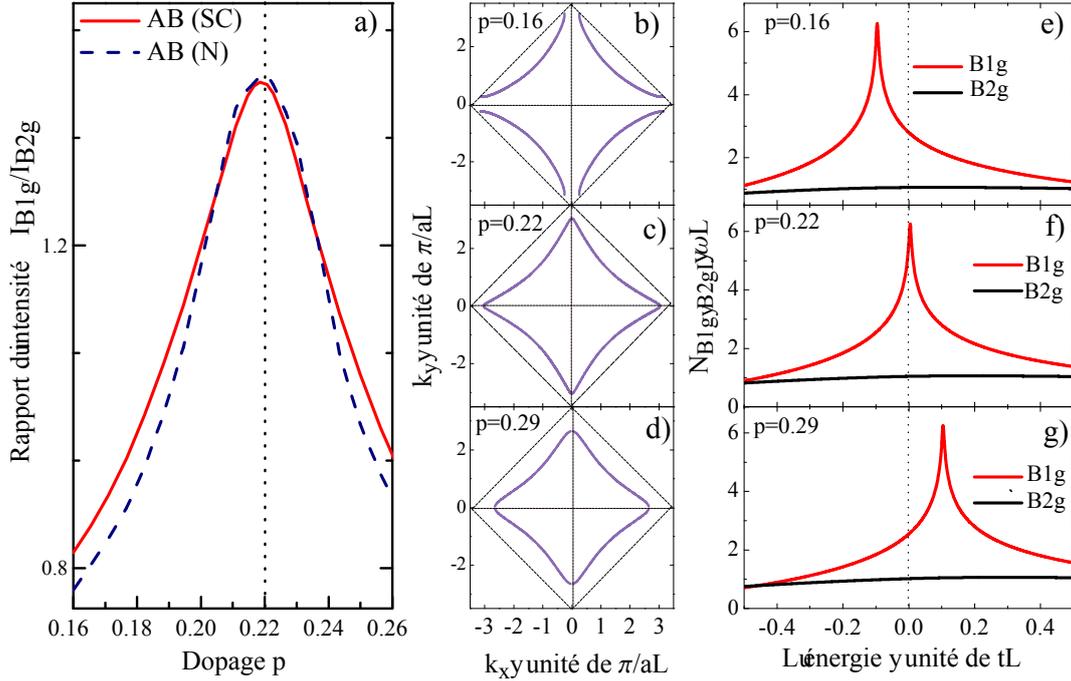


FIGURE 4.20 – (a) : L'évolution du rapport d'intensité  $I_{B_{1g}}/I_{B_{2g}}$  théorique de la contribution de la bande anti-liante en fonction du dopage. La courbe rouge correspond à celle dans l'état supraconducteur, et la courbe bleu en pontillé à celle dans l'état normal. (b,c,d) : L'évolution de la topologie de la surface de Fermi en fonction du dopage (0.16,0.22,0.29) respectivement. Le carré en pontillé ila première zone de Brillouin antiferromagnétique. (e,f,g) : L'évolution en dopage de la densité d'états pondérée par le vertex Raman  $N_\nu$  où  $\nu$  désigne la géométrie  $B_{1g}$  ou  $B_{2g}$ . Les spectres rouges correspondent à la densité d'états anti-nodale et les spectres noirs correspondent à la densité d'états nodale [215].

### La transition de Lifshitz en ARPES

Probablement l'ARPES est la sonde la plus directe pour observer le changement de topologie de la surface de Fermi. Les mesures d'ARPES de *Kaminski et al.* [218] faites sur le composé *Bi-2212* montrent une transition de Lifshitz entre les dopages  $0.22 \leq p \leq 0.23$ . En premier lieu, il a mesuré un *Bi-2212* modérément sur-dopé de  $T_c = 80 K$  (Figure 4.21 (a)). La courbe de dispersion d'énergie montre la présence de deux bandes : liante (BB) et anti-liante (AB). Les deux bandes se trouvent en dessous du niveau de Fermi avec des énergies  $E_{BB} = -102 meV$ ,  $E_{AB} = -7 meV$  pour la bande liante et la bande anti-liante respectivement. Ceci correspond à une surface de Fermi de type trous (Figure 4.21 (b)). Les mesures faites sur un composé *Bi-2212* très sur-dopé, avec  $T_c = 50 K$ , montrent que la bande anti-liante est au-dessus du niveau de Fermi (Figure 4.21 (c)). Son énergie est égale à  $E_{AB} = 1.9 meV$ , tandis que la bande liante reste en dessous du niveau de Fermi avec une énergie égale à  $E_{BB} = -104.9 meV$ . Ceci correspond à un changement de topologie de la surface de Fermi. La bande anti-liante au niveau de Fermi correspond

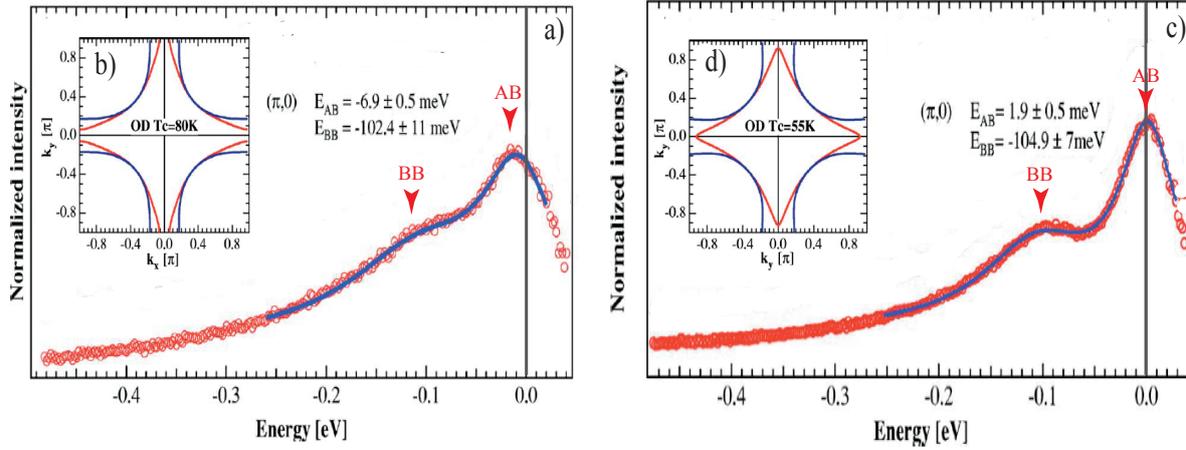


FIGURE 4.21 – (a) : Courbe de dispersion d'énergie du composé  $Bi$ -2212 de  $T_c = 80\text{ K}$ , mesuré en ARPES dans les directions anti-nodales. Les deux flèches dénotent les positions des bandes : liante (BB) et anti-liante (AB). (b) : La surface de Fermi type trous du composé  $Bi$ -2212 de  $T_c = 80\text{ K}$ . La courbe rouge (bleu) indique la bande anti-liante (liante). (c) : Courbe de dispersion d'énergie du composé  $Bi$ -2212 de  $T_c = 50\text{ K}$ , mesuré en ARPES dans les directions anti-nodales. (d) : La surface de Fermi type électrons pour la bande anti-liante et trous pour la bande liante du composé  $Bi$ -2212 de  $T_c = 50\text{ K}$  [218].

à une surface de type électrons, par contre la bande liante au niveau de Fermi correspond à une surface type trous (Figure 4.21 (d)). Ces résultats mettent en évidence que la transition de Lifshitz se produit au dopage  $p = 0.22$  dans le composé  $Bi$ -2212.

## 4.5 Le lien entre la fermeture du pseudogap et la transition de Lifshitz

Nos mesures faites sur le composé  $Bi$ -2212, montrent que la fermeture de pseudogap dans l'état normal se produit au dopage  $p = 0.22$ . D'un autre côté, on a observé la transition de Lifshitz à  $p = 0.22$  dans le composé  $Bi$ -2212. Maintenant la question qui se pose est : est-ce que les deux phénomènes " la fermeture de pseudogap et transition de Lifshitz " sont liés ?

Un scénario simple peut être considéré pour relier la disparition du pseudogap et la transition de Lifshitz. La transition de Lifshitz correspond à un changement de la surface de Fermi. La surface de Fermi devient de type électrons. Ce changement de la topologie éloigne les quasi-particules disponibles au niveau de Fermi des zones à fort taux de diffusion (Figure 4.23). Ces zones sont appelées les régions chaudes "hot regions". Elle sont situées autour  $(0, \pm\pi)$  et  $(\pm\pi, 0)$  de la zone de Brillouin où justement le pseudogap se développe. Notons que cette interprétation est indépendante de l'origine physique des

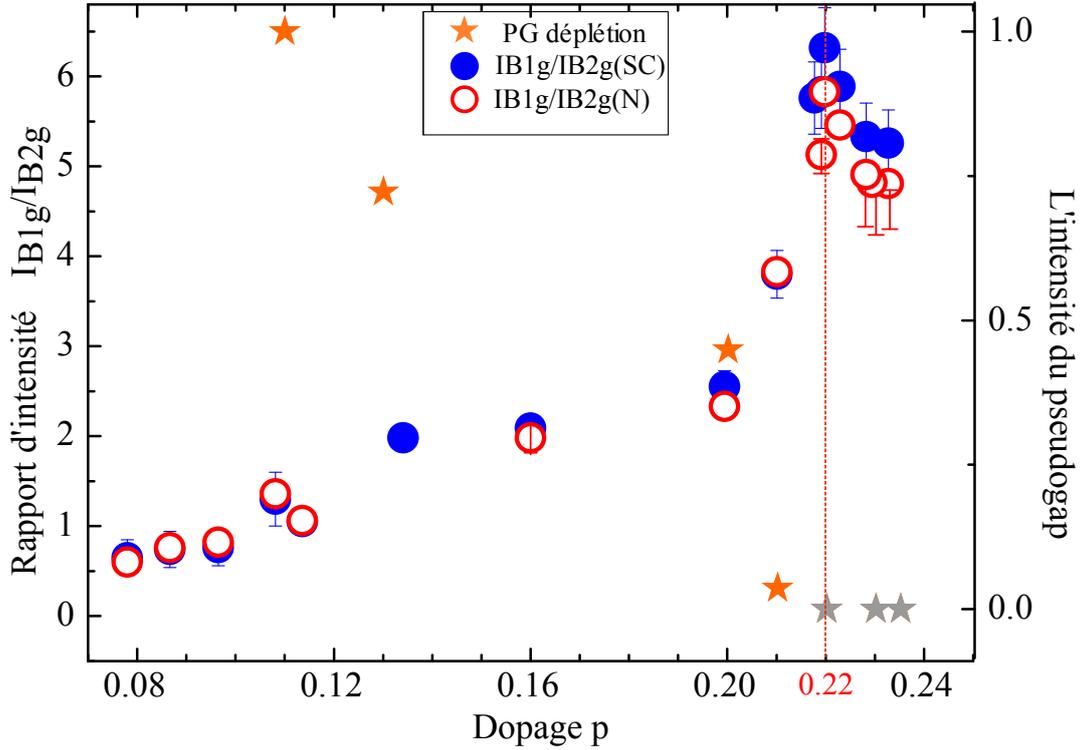
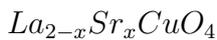


FIGURE 4.22 – L'évolution de l'intensité du pseudogap définie par l'équation 4.19 en fonction du dopage (les étoiles) vs l'évolution du rapport d'intensité  $I_{B_{1g}}/I_{B_{2g}}$  en fonction du dopage (cercles bleus : état supraconducteur/cercles rouges vides : état normal)[215].

régions chaudes "hot regions" qui peut naître des fluctuations antiferromagnétiques d'une onde de spin ou d'une onde de densité de charge liée à des modulations de charges non commensurables à longue portée, ou bien lié à la physique de Mott.

#### 4.5.1 La comparaison avec d'autres familles de cuprates

Nos résultats montrent que dans le composé  $Bi-2212$ , la disparition du pseudogap dans l'état normal est accompagnée par la transition de Lifshitz. Mais la question, est-ce que cet effet est une particularité du composé  $Bi-2212$  ou plutôt un effet universel pour toutes les familles des cuprates dopé en trous ?



L'étude de l'évolution du pseudogap en fonction du dopage faites sur le composé  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  par mesure ARPES [219], montre la fermeture du pseudogap pour une composition de strontium  $x = 0.22$  (Figure 4.24 (a)). À ce dopage, les mêmes mesures d'ARPES montrent l'observation de la transition de Lifshitz. La surface de Fermi du composé  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  se transforme d'une surface de type trous pour une composition

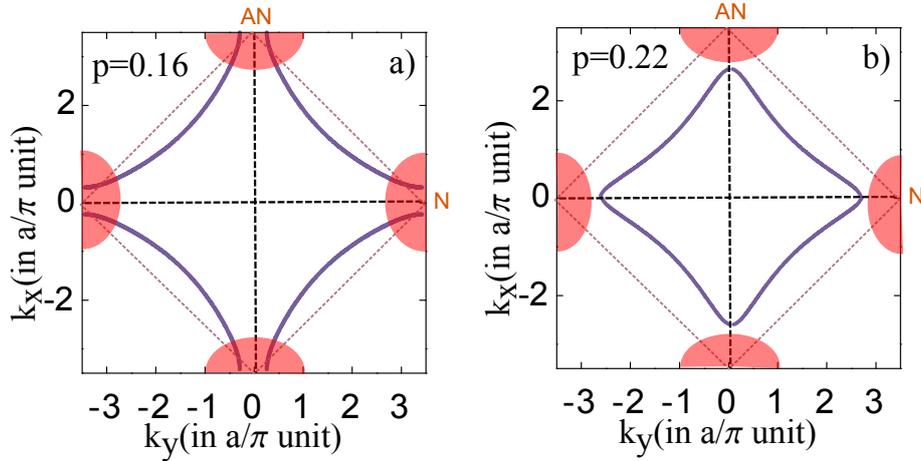
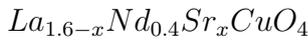
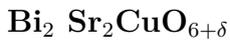


FIGURE 4.23 – Une figure illustrant notre interprétation. (a) : Le cas d'une surface de Fermi de type trous. Les demi cercles dénotent les régions de fort taux de diffusion dites régions chaudes "hot regions" aux points  $(0, \pm\pi)$  et  $(\pm\pi, 0)$ . (b) : Le cas d'une surface de Fermi de type électron. Le carré en pointillé dénote la première zone de Brillouin antiferromagnétique.

$x = 0.15$  (Figure 4.24 (c)) en une surface de Fermi de type électrons pour une composition  $x = 0.22$  (Figure 4.24 (b)). Ces résultats démontrent que comme le composé  $Bi$ -2212, la disparition du pseudogap s'effectue à la transition de Lifshitz.



Récemment les mesures d'ARPES faites sur le composé  $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$  ont montré que la transition Lifshitz se produit à un dopage entre  $0.20 < p < 0.24$  [220]. Au dopage  $p = 0.20$ , la surface de Fermi est de type trous, au dopage  $p = 0.24$  elle devient de type électrons (Figure 4.25 (a)). L'évolution des courbes de distribution d'énergie aux anti-nœuds dans l'état normal en fonction du dopage montrent la disparition du pseudogap entre les dopages  $p = 0.20$  et  $p = 0.24$  (Figure 4.25 (b)).



Les mesures de microscopie tunnel à balayage de *Pirou et al.* [221] faites sur le composé  $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$  dénoté  $Bi$ -2201 montrent que la densité d'états révèle des pics logarithmiques en dessous de niveau de Fermi. La présence de ces pics dans la densité d'états est la signature de la présence d'une singularité de van-Hove (Figure 4.26 (a)). L'évolution en dopage du composé  $Bi$ -2201 montre un rapprochement en énergie du centre de distribution des pics logarithmiques au niveau de Fermi (Figure 4.26 (b)). Les spectres d'un sur-dopé de  $T_c < 1.8 K$  montrent que le centre de distribution des pics logarithmiques coïncide avec le niveau de Fermi (Figure 4.26 (c)). Ceci correspond à une transition de Lifshitz, telle que la surface de Fermi du composé  $Bi$ -2201 se transforme en type trous

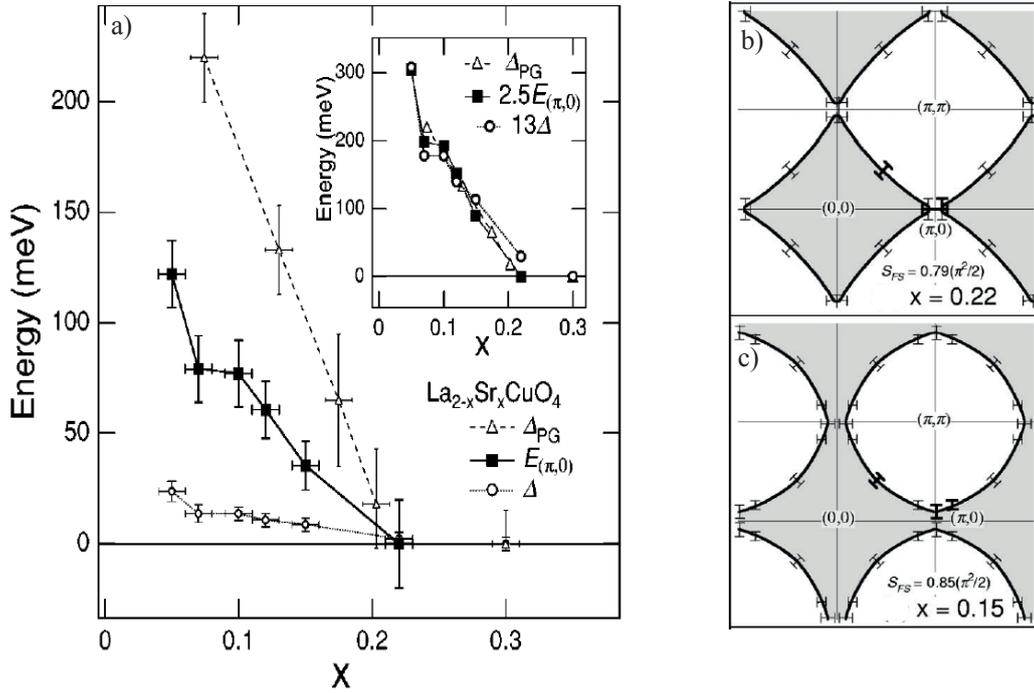


FIGURE 4.24 – (a) : La dépendance en dopage des trois énergies caractéristiques : le gap supraconducteur (les petits cercles), l'énergie de la bande plate au point  $(\pi, 0)$  (les carrés noirs) et l'énergie du pseudogap (les triangles). (b) : La surface de Fermi de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  de type trous pour un dopage  $x = 0.15$ . (c) : La surface de Fermi de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  de type trous pour un dopage  $x = 0.22$  [219].

centrée à  $(\pm\pi, \pm\pi)$  en une surface de type électrons centrée à  $(0,0)$ .

La transition de Lifshitz qui se produit du côté sur-dopé, à l'extérieur du dôme supraconducteur est confirmé par les mesures d'ARPES sur le composé  $(\text{Bi}, \text{Pb})_2(\text{Sr}, \text{La})_2\text{CuO}_{6+\delta}$  [222].

De même, les mesures de STM de *Pirou et al.* [221] dans l'état normal à  $T = 5 \text{ K}$  faites sur un sur-dopé *Bi2201* avec  $T_c < 1.8 \text{ K}$  montrent la suppression du pseudogap en dehors du dôme supraconducteur (Figure 4.27(a,b)). Ce qui est confirmé par les mesures d'effet Hall de *Kudo et al.* [223].

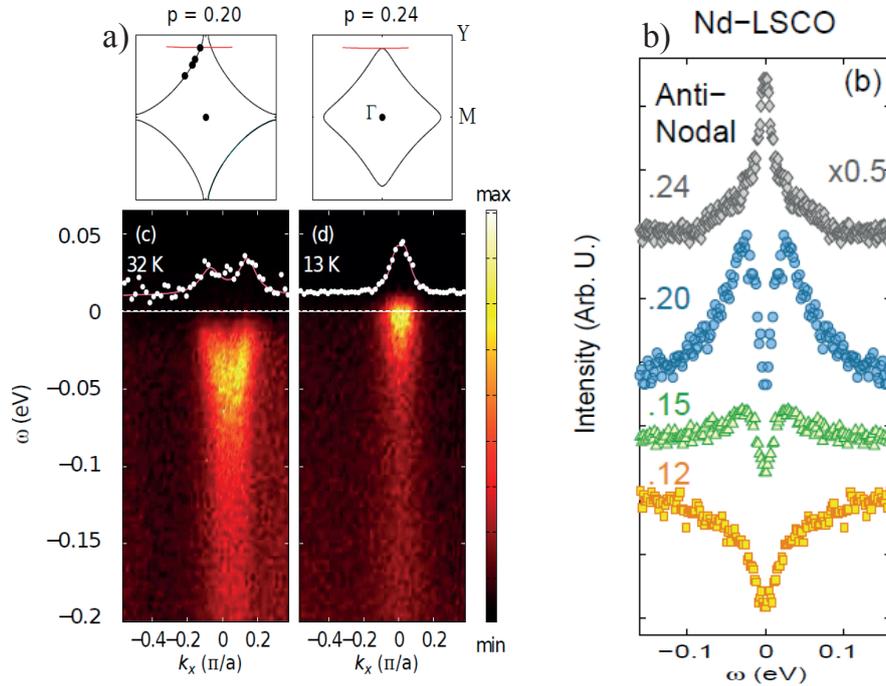


FIGURE 4.25 – (a) : Les spectres d'ARPES dans les régions anti-nodales du composé  $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$  dans l'état normal. Les schémas au-dessus correspondent aux topologies de la surface de Fermi pour les deux dopages  $p = 0.20$  et  $p = 0.24$  [220]. (b) : Les courbes de distribution d'énergie de composé  $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$  dans les régions anti-nodales en fonction du dopage dans l'état normal [220]. Les courbes montrent l'ouverture du pseudogap au niveau de Fermi pour des dopages  $0.12, 0.15, 0.20$ . Cependant, au dopage  $0.24$ , la courbe montre la disparition du pseudogap.

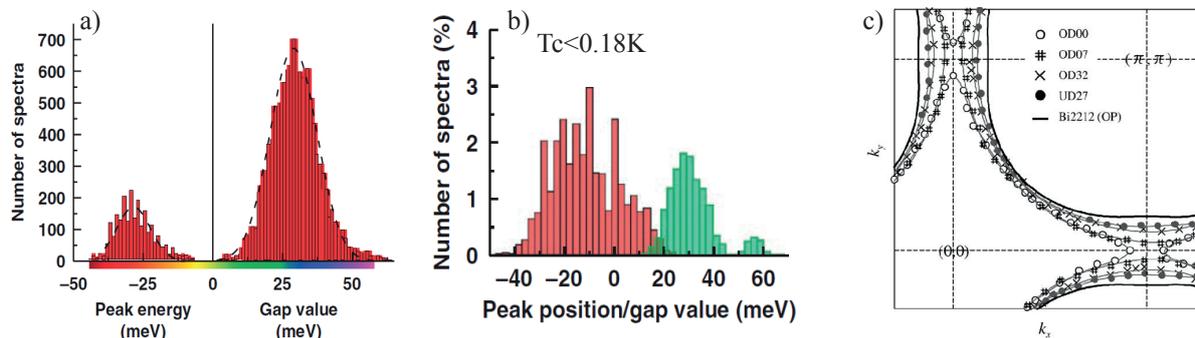


FIGURE 4.26 – L'évolution des propriétés spectroscopiques du composé  $Bi$ -2201 avec le dopage. Les histogrammes rouges dénotent la distribution de l'énergie des pics logarithmiques (signature de la divergence de la densité d'états). Les histogrammes verts correspondent aux valeurs du gap supraconducteur. (a) : un sur-dopé de  $T_c = 11\text{ K}$ . (b) : un sur-dopé de  $T_c < 1.8\text{ K}$  [221]. (c) : Les surfaces de Fermi du composé  $(Bi, Pb)_2(Sr, La)_2CuO_{6+\delta}$  pour des dopages différents déduites de mesures ARPES [222].

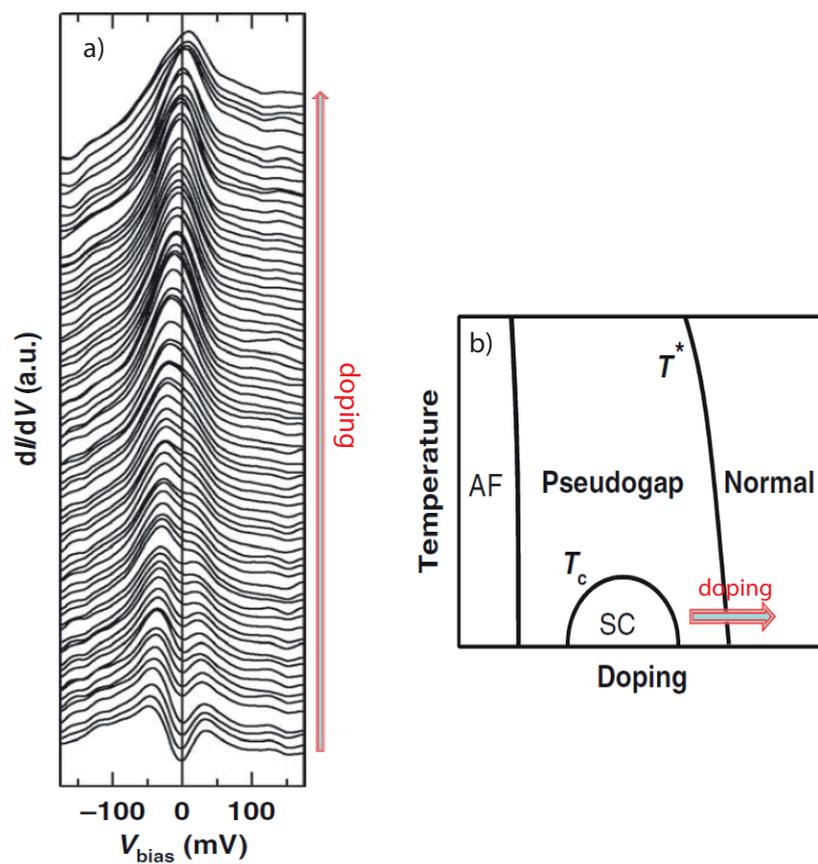


FIGURE 4.27 – (a) : Les mesures de conductance  $dI/dV$  à l'état normal  $T = 5K$  de composé *Bi-2201* sur-dopé  $T_c < 1.8K$  en fonction du dopage en dehors du dôme supraconducteur. Les spectres sont rangés par rapport la position de leur maxima. (b) : Le digramme de phase de *Bi-2201* [221].

## 4.6 Conclusion

Grâce aux mesures Raman, on a réussi à déterminer le dopage critique  $p_c$  qui correspond à la fermeture du pseudogap dans l'état normal. Dans le composé *Bi-2212* ce dopage est égale à  $p_c = 0.22$ .

Pour le même dopage, on a observé la transition de Lifshitz, la bande anti-liante de la surface de Fermi se transforme d'une surface de type trous centrée en  $(\pi, \pi)$  en une surface de type électrons centrée en  $(0, 0)$ .

Le fait que les deux phénomènes se produisent au même dopage suggère que les deux phénomènes sont liés. On a proposé un scénario qui peut expliquer le lien entre la disparition du pseudogap et la transition de Lifshitz. Cette dernière déplace les quasi-particules, de telle façon qu'elles ne touchent plus les régions à fort taux de diffusion (*hot spots*). Ces régions sont situées dans les directions anti-nodales là où le pseudogap se manifeste.

En combinant nos résultats obtenus sur le composé *Bi-2212* à ceux de *LSCO*, *Nd-LSCO* et *Bi-2201*, on parvient à la conclusion que la coïncidence entre la fermeture du pseudogap dans l'état normal à un dopage critique  $p_c$  et la transition de Lifshitz n'est pas une simple coïncidence. Ceci semble une propriété commune aux quatre composés *LSCO*, *Nd-LSCO* et *Bi-2201* et *Bi-2212* (Figure 4.28).

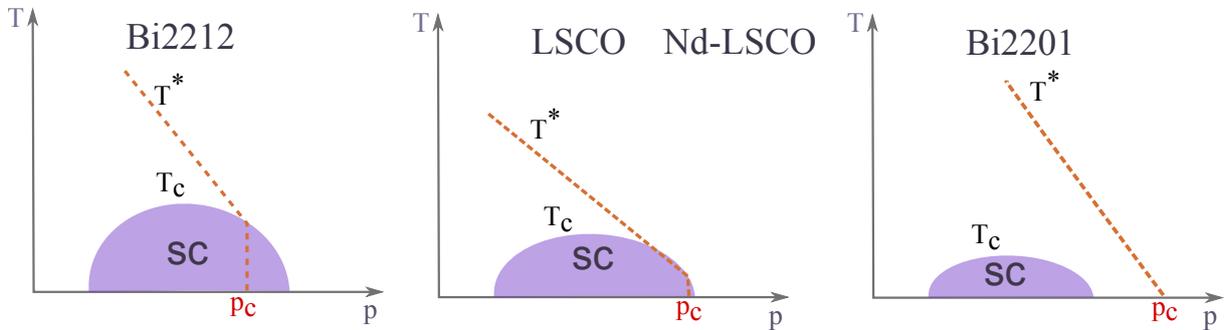


FIGURE 4.28 – Les diagrammes de phases pour chaque composé *Bi-2212*, *LSCO*, *Nd-LSCO* et *Bi2201*.

Ainsi ces résultats indiquent que le pseudogap dans l'état normal est fortement sensible à la topologie de la surface de Fermi du moins pour des composés à forte anisotropie entre les plans  $CuO_2$  et l'axe  $c$  comme c'est le cas de *Bi2212* et *LSCO*. Dans ce cas, les effets topologiques de la surface de Fermi liés au plan  $CuO_2$  sont prépondérants. Après avoir vu la conséquence du changement de topologie de la surface de Fermi sur l'évolution de l'état normal en fonction du dopage, dans le chapitre suivant on va plutôt étudier l'évolution de l'état supraconducteur en fonction du dopage, pour étudier quel est l'impact éventuelle de la transition de Lifshitz sur l'état supraconducteur.



# Chapitre 5

## Trois Échelles d'énergie dans la Phase Supraconductrice

### Sommaire

---

5.1	Conditions expérimentales . . . . .	<b>166</b>
5.2	Évolution de l'énergie anti-nodale $E_{B_{1g}}$ . . . . .	<b>167</b>
5.2.1	Comparaison avec d'autres spectroscopies . . . . .	171
5.3	Évolution de l'énergie nodale $E_{B_{2g}}$ . . . . .	<b>172</b>
5.4	Le Mode supraconducteur $A_{1g}$ . . . . .	<b>176</b>
5.4.1	L'origine du mode $A_{1g}$ . . . . .	176
5.4.2	La méthode d'extraction du spectre de symétrie $A_{1g}$ pur . . .	180
5.4.3	Évolution de $E_{A_{1g}}$ en fonction du dopage . . . . .	184
5.5	Trois échelles d'énergie dans la phase supraconductrice . . . . .	<b>187</b>

---

Contrairement aux supraconducteurs conventionnels, les cuprates possèdent un paramètre d'ordre de type "d-wave" [74]. La détection de deux échelles d'énergie distinctes dans l'état supraconducteur révèlent l'existence de deux dynamiques de quasi-particules distinctes selon les régions anti-nodales ( $(0, \pm\pi)$  et  $(\pm\pi, 0)$ ), et les régions nodales ( $(\pm\pi, \pm\pi)$ ) de la surface de Fermi [224, 225]. Cette dichotomie a donné l'idée qu'il pouvait exister plus d'un gap dans l'état supraconducteur.

Dans ce chapitre, on s'est intéressés à l'état supraconducteur et à l'évolution de ces diverses manifestations en fonction du dopage. En premier lieu, nous présentons les échelles d'énergies observées dans l'état supraconducteur du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . Chaque échelle d'énergie observée correspond à la dynamique des quasi-particules dans une région spécifique de l'espace des moments. Contrairement aux études précédentes nous n'avons pas trouvé deux échelles d'énergies mais trois dans l'état supraconducteur.

## 5.1 Conditions expérimentales

L'avantage de la spectroscopie Raman électronique est de permettre de sélectionner certaines régions de l'espace des moments pour observer les quasi-particules.

Dans le cas des cuprates, la spectroscopie Raman nous permet de sonder trois régions de la zone de Brillouin.

- Les régions anti-nodales notées (AN) qui correspondent à la symétrie  $B_{1g}$ . Ce sont les régions où l'amplitude du gap supraconducteur est maximale, et le pseudogap est actif.
- Les régions dites nodales notées (N) désignent la symétrie  $B_{2g}$ . Elles correspondent aux régions où le gap supraconducteur s'annule.
- Finalement, toute la zone de Brillouin qui est sondé dans la symétrie  $A_{1g}$ .

Nous avons focalisé nos investigations sur la phase supraconductrice, pour suivre l'évolution de la dynamique des quasi-particules occupant les différentes régions de la zone de Brillouin en fonction du dopage. Afin de comparer les évolutions énergétiques des trois symétries  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{1g}$ , nous avons réalisé les mesures dans les mêmes conditions expérimentales : longueur d'onde, puissance laser, résolution énergétique et le réglage optique. Nous avons en particulier focalisé le laser toujours sur le même spot et conserver la même région de l'échantillon dans les trois configurations. Ceci nous a permis d'éviter toute possibilité de variation de dopage qui serait éventuellement due à l'inhomogénéité en dopage de l'échantillon. À chaque mesure dans les trois symétries le mono-cristal a été fraîchement clivé.

## 5.2 Évolution de l'énergie anti-nodale $E_{B_{1g}}$

Le spectre Raman en symétrie  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur (Figure 5.1) est caractérisé par l'absence des excitations électroniques à basses fréquences due à l'ouverture du gap supraconducteur. À haute énergie ( au-dessus de  $400 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'un optimalement dopé), le spectre Raman montre la présence d'un pic à une énergie  $E_{B_{1g}}$  ( égale à  $500 \text{ cm}^{-1}$  pour un optimal dopé). Ce pic correspond au pic de brisure de paires de *Cooper*, son énergie est  $E_{B_{1g}}$  égale à deux fois l'amplitude du gap supraconducteur  $\Delta_0$ . Dans l'état normal, les excitations électroniques sont présentes à basses énergies ceci correspond à la fermeture du gap supraconducteur (Figure 5.1). Le pic de brisure de paires de *Cooper* disparaît. Les pics étroits à  $120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $290 \text{ cm}^{-1}$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibrations des atomes de bismuth , les atomes d'oxygènes dans les plans Cu-O et les atomes d'oxygènes dans les plans Bi-O respectivement. Expérimentalement on a observé que les spectres Raman  $B_{1g}$  dans l'état normal et l'état supraconducteur se rejoignent à très hautes fréquences au-dessus de  $800 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.1).

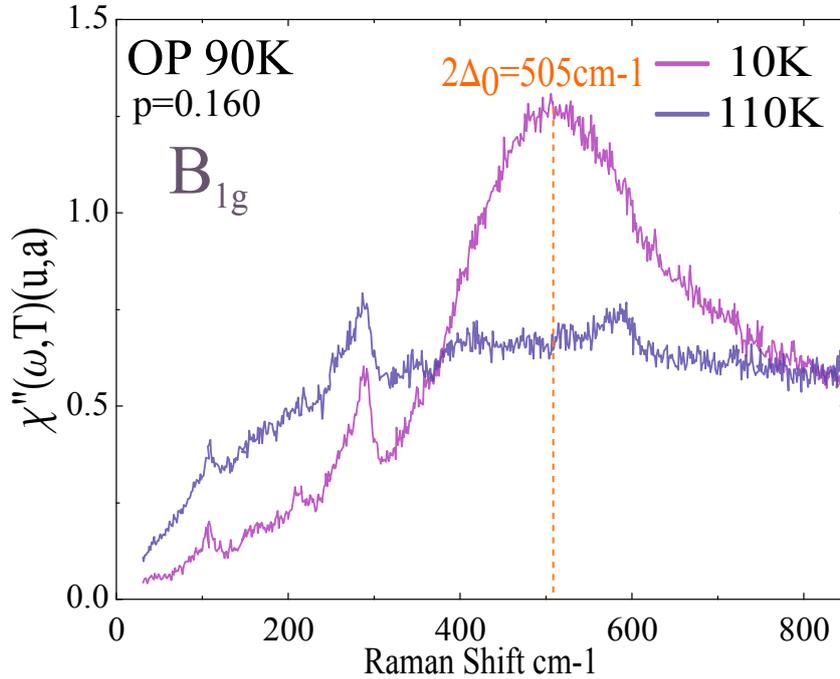


FIGURE 5.1 – Les spectres Raman dans la symétrie  $B_{1g}$  du composé *Bi-2212* optimalement dopé, dans l'état supraconducteur à  $T = 10 \text{ K}$  et dans l'état normal à  $T = 110 \text{ K}$

Nous avons exploré un échantillonnage de monocristaux du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  entre  $0.07 < p < 0.23$  dans l'état supraconducteur à  $T = 10 \text{ K}$  et dans l'état normal à  $T = 110 \text{ K}$  (Figures 5.2 et 5.3). L'évolution des spectres Raman en symétrie  $B_{1g}$  en

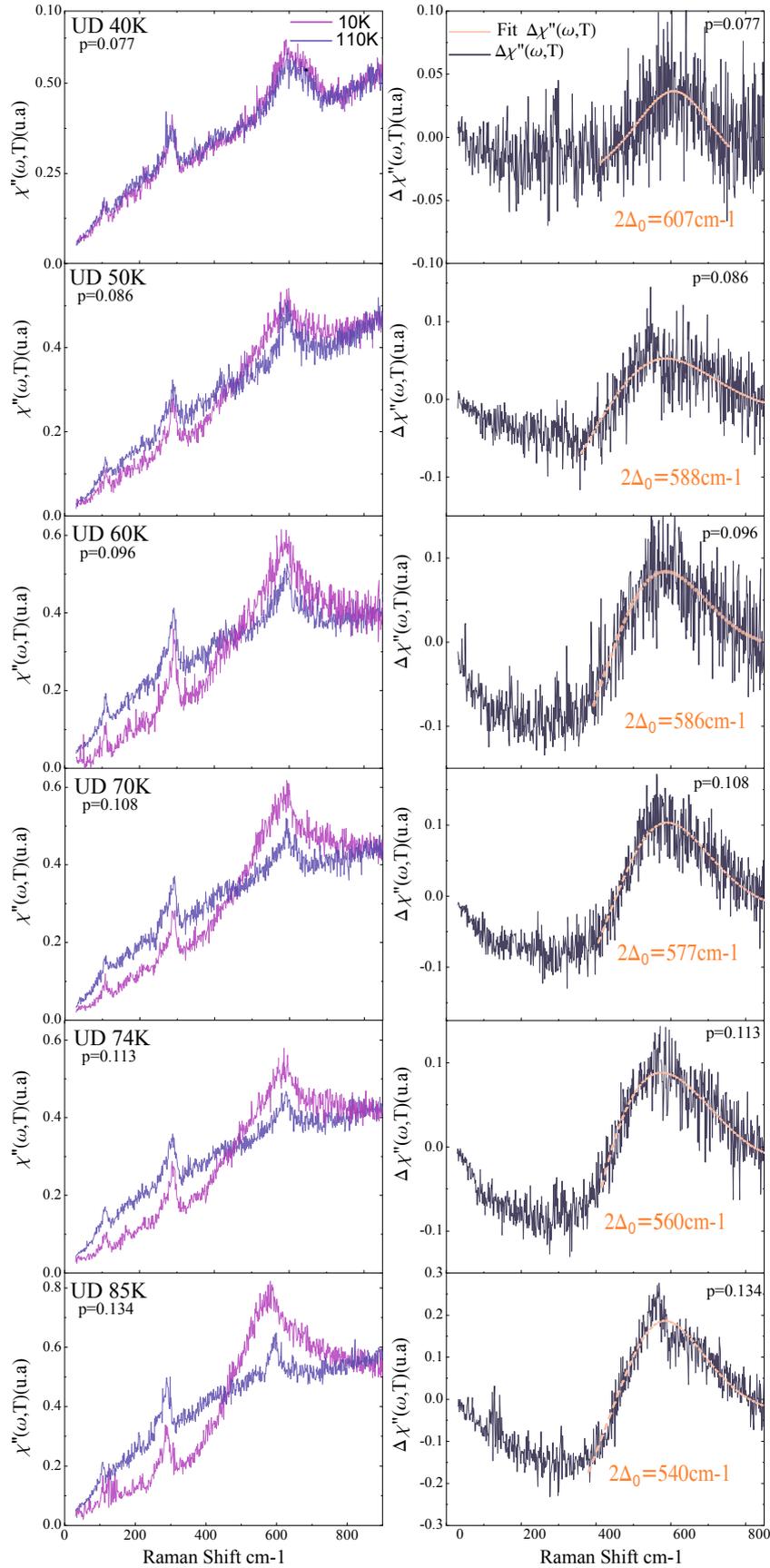


FIGURE 5.2 – Panneau de gauche : Les spectres Raman en symétrie  $B_{1g}$  d'un échantillonnage de dopages du côté sous-dopé du composé  $Bi-2212$  dans l'état supraconducteur à  $T = 10 K$  et dans l'état normal à  $T = 110 K$ . Panneau de droite : Les soustractions entre les spectres Raman  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur à  $T = 10 K$  et ceux de l'état normal à  $T = 110 K$ .

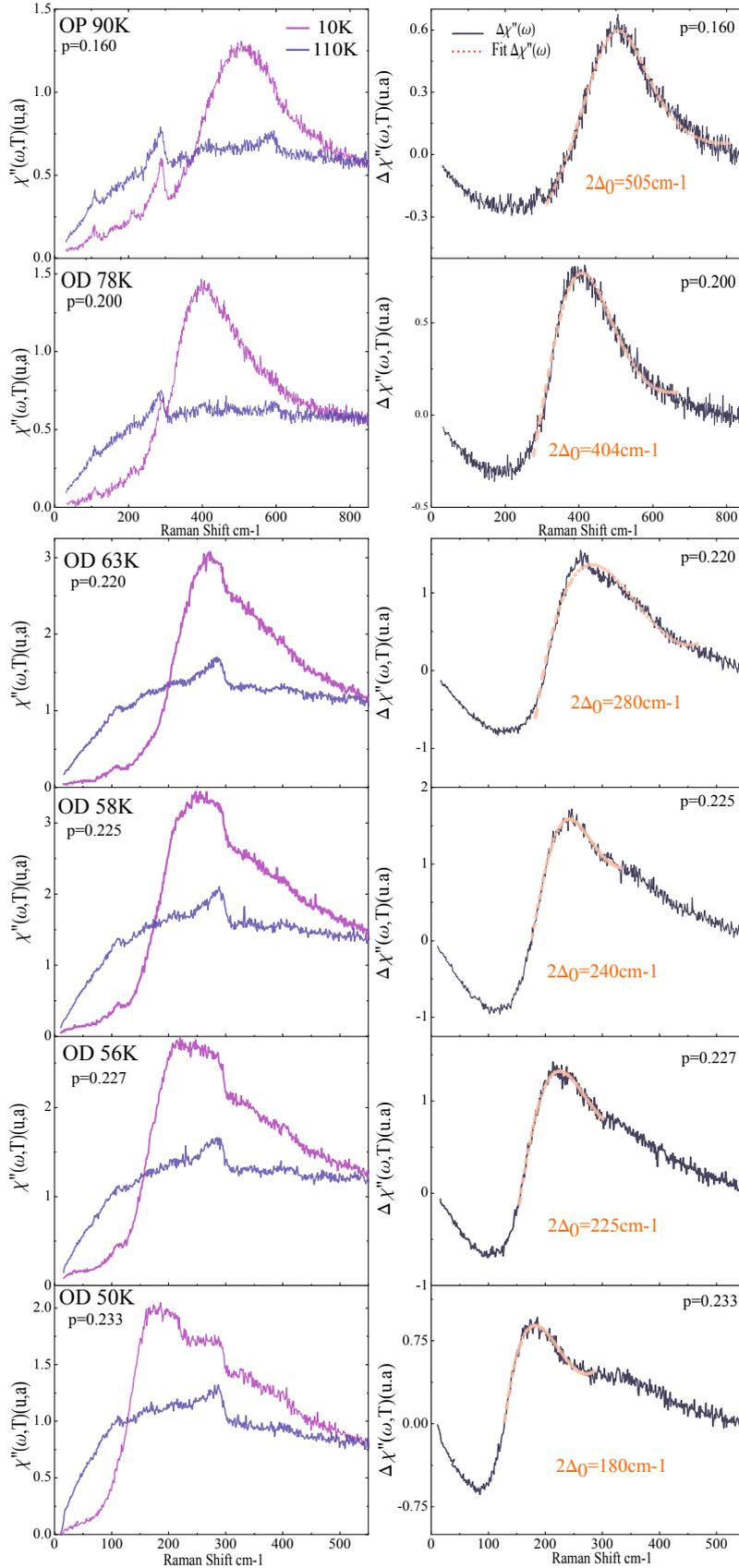


FIGURE 5.3 – Panneau de gauche : Les spectres Raman  $B_{1g}$  d'un échantillonnage de dopages du côté optimal et sur-dopé du composé  $Bi$ -2212 dans l'état supraconducteur à  $T = 10 K$  et dans l'état normal à  $T = 110 K$ . Panneau de droite : Les soustractions entre les spectres Raman  $B_{1g}$  dans l'état supraconducteur à  $T = 10 K$  et ceux de l'état normal à  $T = 110 K$ .

fonction du dopage montre une augmentation de l'intensité du spectre  $B_{1g}$  avec le dopage. L'origine de l'augmentation d'intensité du spectre  $B_{1g}$  est attribuée à un renforcement de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi dans les régions anti-nodales [215].

Du côté sur-dopé le pic de brisure de paires de *Cooper* est plus prononcé en intensité et plus étroit. Tandis qu'il est faible en intensité et large du côté sous-dopé. Finalement il disparaît pour des dopages  $p < 0.07$ . La disparition du pic de brisure de paires de *Cooper* dans les spectres de Raman  $B_{1g}$  a été observé précédemment [214, 175]. L'affaiblissement d'intensité du pic de brisure de paires des Cooper a aussi été observé sur les spectres ARPES [226]. Ceci est interprété par la perte du poids spectral due à la présence du pseudogap. Ce dernier est en compétition avec la supraconductivité. La raison de la compétition entre les deux états est peut être lié à la différence des origines microscopiques de chaque états [226, 214, 227].

L'énergie  $E_{B_{1g}}$  a été déterminée à partir des soustractions  $\Delta\chi''(\omega)$  qui correspondent à la soustraction des spectres Raman  $B_{1g}$  dans l'état normal à  $T = 110 K$  à ceux de l'état supraconducteur à  $T = 10 K$  :

$$\Delta\chi''(\omega) = \chi''(\omega, T = 10K) - \chi''(\omega, T = 110K) \quad (5.1)$$

Cette méthode nous permet de déterminer le maximum du pic de brisure de paires de *Cooper* à  $2\Delta$ . Sur les panneaux de droites des figures 5.2 et 5.3 on a rapporté les courbes de soustractions  $\Delta\chi''(\omega)$  pour chaque dopage, les spectres en pointillés correspondent aux ajustements asymétriques.

Les énergies  $E_{B_{1g}}$  relevées après la soustraction sont tracées en fonction du dopage dans la figure 5.4 (a). Du côté sur-dopé, à un dopage  $p = 0.233$ , l'énergie  $E_{B_{1g}}$  est de l'ordre de  $20 meV$  (d'environ  $180 cm^{-1}$ ). Lorsque le dopage décroît l'énergie  $E_{B_{1g}}$  augmente vers les hautes énergies, pour un dopage optimal  $p = 0.16$ ,  $E_{B_{1g}}$  est de l'ordre de  $60 meV$  ( $505 cm^{-1}$ ). L'énergie  $E_{B_{1g}}$  continue sa croissance du côté sous-dopé, elle atteint  $70 meV$  ( $550 cm^{-1}$ ) pour un dopage  $p = 0.12$ . En dessous de  $p = 0.12$  on s'attend une augmentation vers les hautes énergies comme les mesures d'ARPES dans les directions anti-nodales [209]. Cependant nos mesures révèlent une saturation autour de  $75 meV$  ( $600 cm^{-1}$ ) pour les dopages  $p < 0.12$  (Figure 5.4 (a)). Cette saturation d'énergie  $E_{B_{1g}}$  peut s'interpréter dans le modèle spin-fluctuation comme une transformation du pic  $2\Delta$  dans l'état supraconducteur à un mode pseudo-résonant dont la fréquence  $\omega_{res}$  est en dessous de  $2\Delta$ . Cette transformation est la conséquence d'une forte self-énergie fermionique dans les régions anti-nodales qui est due à l'interaction entre les fermions et les fluctuations de spin amorties [228].

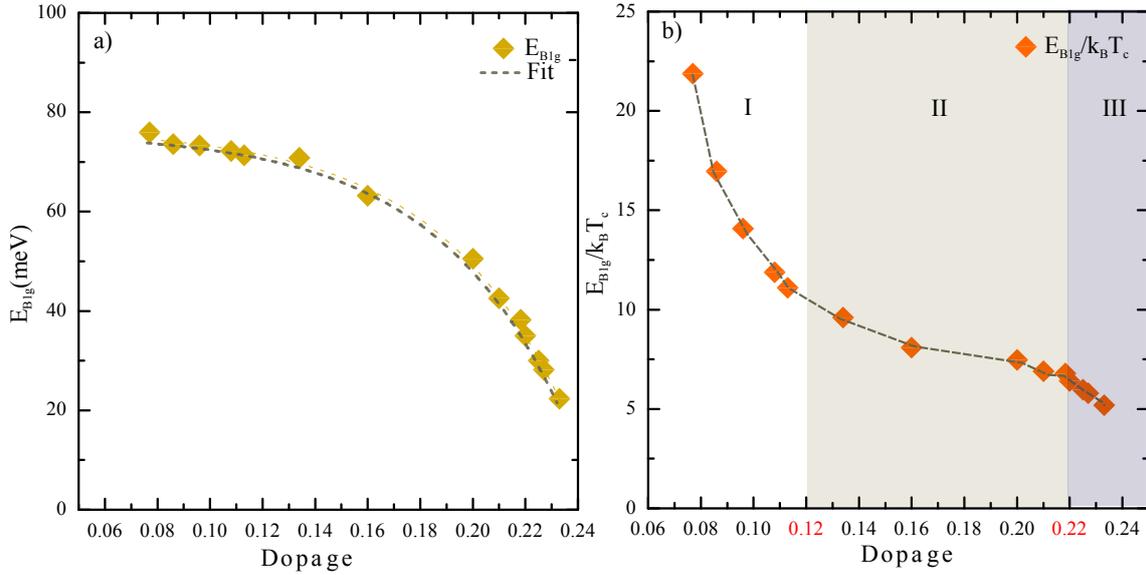


FIGURE 5.4 – (a) : L'évolution de l'énergie du pic  $B_{1g}$  en fonction du dopage, les énergies sont converties en  $meV$  tel que  $1 meV = 8.065 cm^{-1}$ . (b) : L'évolution du rapport  $E_{B_{1g}}/k_B T_c$  en fonction du dopage.

L'évolution du rapport  $E_{B_{1g}}/k_B T_c$  en fonction du dopage montre trois comportements distincts (Figure 5.4 (b)). Ceci suggère la possibilité de diviser le dôme supraconducteur en trois régions distinctes :

- Une région III : au-dessus de  $p = 0.22$ , le rapport  $E_{B_{1g}}/k_B T_c$  augmente de 5 à 7 entre  $p = 0.233$  et  $p = 0.22$ .
- Une région II : comprise entre  $0.22 > p > 0.12$  où la croissance du rapport  $E_{B_{1g}}/k_B T_c$  est ralentie.
- Une région I :  $p < 0.12$  le rapport  $E_{B_{1g}}/k_B T_c$  croît rapidement avec la diminution du dopage. Il atteint la valeur 22 pour un dopage  $p = 0.077$ .

On note que les frontières entre les trois régions se situent autour des dopages  $p = 0.12$  et  $p = 0.22$ .

### 5.2.1 Comparaison avec d'autres spectroscopies

Sur les figures 5.5 (a) et (b), on a comparé l'énergie  $E_{B_{1g}}$  et le rapport  $E_{B_{1g}}/k_B T_c$  avec  $2\Delta$  et  $2\Delta/k_B T_c$  respectivement obtenus par ARPES aux anti-nœuds [209, 229], STM [230] et des mesures Raman obtenus par d'autres groupes [175].

Entre  $p = 0.23$  et  $p = 0.12$ , l'énergie  $E_{B_{1g}}$  relevée par nos mesures est cohérente avec l'énergie  $2\Delta$  relevées par les autres (Figure 5.5 (a)). Cependant, en dessous de  $p = 0.12$ , le comportement de l'énergie  $E_{B_{1g}}$  est complètement différent de l'énergie  $2\Delta$  relevée par les mesures d'ARPES. Nos résultats montrent une saturation d'énergie  $E_{B_{1g}}$  autour d'une valeur de  $72 meV$ . Contrairement aux mesures ARPES et STM qui montrent une croissance

continue d'énergie  $2\Delta$  lorsque le dopage diminue. Les différentes mesures montrent que le rapport  $2\Delta/k_B T_c$  révèle trois comportements, exactement comme le rapport  $E_{B_{1g}}/k_B T_c$  relevé par nos mesures Raman (Figure 5.5 (b)).

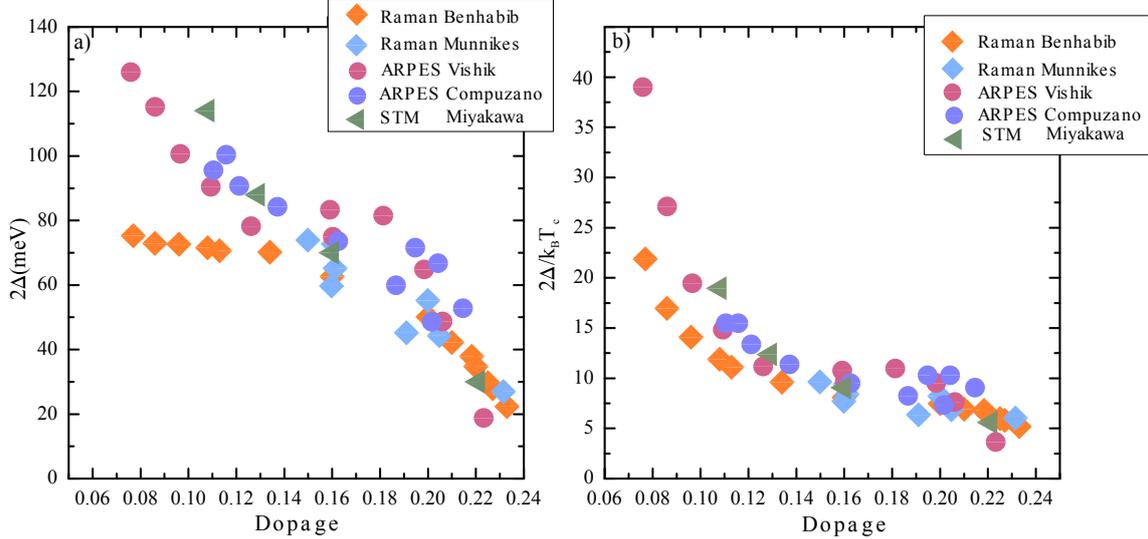


FIGURE 5.5 – (a) : La comparaison de l'évolution en dopage de l'énergie  $E_{B_{1g}}$  relevée par les mesures Raman [231, 175] avec le pic de cohérence doublé relevé par ARPES [209, 229], et le  $2\Delta$  obtenue par STM [230]. (b) : La comparaison de l'évolution en dopage du rapport d'énergie  $E_{B_{1g}}/k_B T_c$  relevé par les mesures Raman [231, 175] avec le rapport de  $2\Delta_{AN}/k_B T_c$  relevée par ARPES [209, 229], et  $2\Delta/k_B T_c$  de STM [230].

### 5.3 Évolution de l'énergie nodale $E_{B_{2g}}$

Le spectre Raman dans la géométrie  $B_{2g}$  dans l'état supraconducteur montre des excitations électroniques en dessous de  $200 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.6). La dépendance est linéaire en  $\omega$  en dessous de  $400 \text{ cm}^{-1}$  ceci est une conséquence de la présence des nœuds dans gap supraconducteur [232]. Au-dessus de  $400 \text{ cm}^{-1}$ , le spectre  $B_{2g}$  montre un pic de brisure de paires de Cooper plus large et plus faible en intensité que le spectre  $B_{1g}$ . Il se situe à une énergie  $E_{B_{2g}}$  inférieure à l'énergie  $E_{B_{1g}}$  du côté sous-dopé et optimal. Nous avons étudié en symétrie  $B_{2g}$  un échantillonnage de dopages étendu entre 0.07 et 0.23 ( Figures 5.7 et 5.8). Contrairement à la symétrie  $B_{1g}$ , les spectres Raman de la symétrie  $B_{2g}$  ne montrent pas une variation remarquable d'intensité en fonction du dopage [214, 215]. L'énergie du pic de brisure des paires de Cooper de  $E_{B_{2g}}$  est relevée par la même méthode que celle de l'énergie  $E_{B_{1g}}$ , avec une soustraction entre l'état supraconducteur  $T = 10 \text{ K}$  et l'état normal à  $T = 110 \text{ K}$ . Toutes les soustractions sont présentées dans les panneaux de droite sur les figures 5.7 et 5.8.

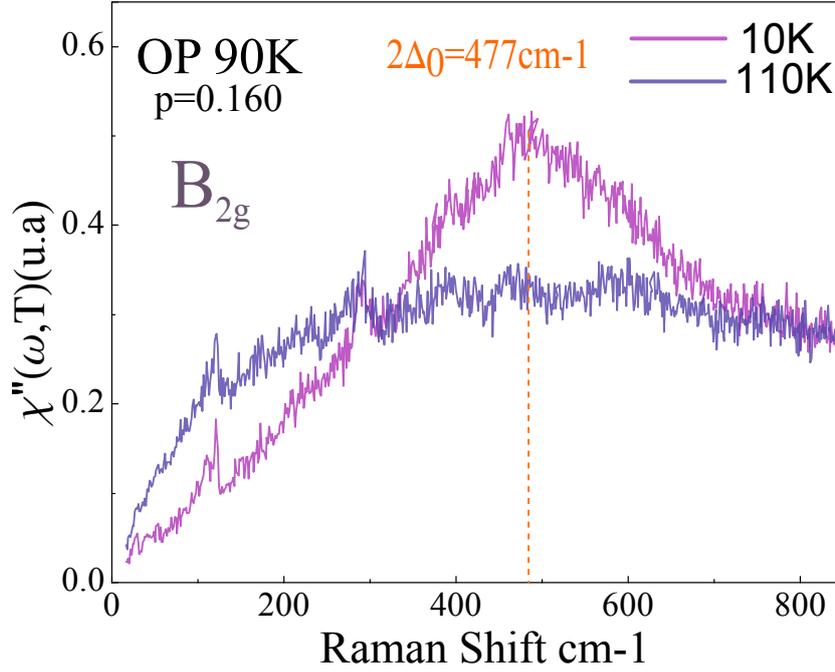


FIGURE 5.6 – Les spectres Raman dans la symétrie  $B_{2g}$  du composé  $Bi$ -2212 optimalement dopé, dans l'état supraconducteur à  $T = 10 K$  et dans l'état normal à  $T = 110 K$ .

L'évolution d'énergie  $E_{B_{2g}}$  en fonction du dopage est présentée sur la figure 5.9 (a). À un dopage  $p = 0.233$ ,  $E_{B_{2g}}$  est de l'ordre de  $23 meV$  ( $190 cm^{-1}$ ). Elle est équivalente et même supérieure à l'énergie  $E_{B_{1g}}$ . Entre les dopages  $0.16 < p < 0.233$ ,  $E_{B_{2g}}$  croit vers les hautes énergies lorsque le dopage diminue. Elle atteint son maximum à  $59 meV$  ( $477 cm^{-1}$ ) au dopage optimal  $p = 0.16$ . Puis, elle décroît avec le dopage jusqu'à un dopage  $p = 0.12$ . En dessous de  $p = 0.12$ , l'énergie  $E_{B_{2g}}$  montre une saturation en énergie autour de  $45 meV$  ( $360 cm^{-1}$ ).

L'évolution du rapport  $E_{B_{2g}}/k_B T_c$  en fonction du dopage montre aussi trois comportements distincts similaires à ceux de l'énergie  $B_{1g}$  (Figure 5.9 (b)). Au-dessus de  $p = 0.22$ , le rapport  $E_{B_{2g}}/k_B T_c$  croît graduellement entre les dopage  $p = 0.233$  et  $p = 0.22$  de l'ordre de  $5.4$  à  $6.5$  respectivement. Puis entre  $p = 0.22$  et  $p = 0.12$ , le rapport croît de  $6.7$  à  $7.2$ . En dessous de  $p = 0.12$ , le rapport montre une forte croissance, il atteint une valeur de  $13.3$  aux alentours de  $p = 0.077$ .

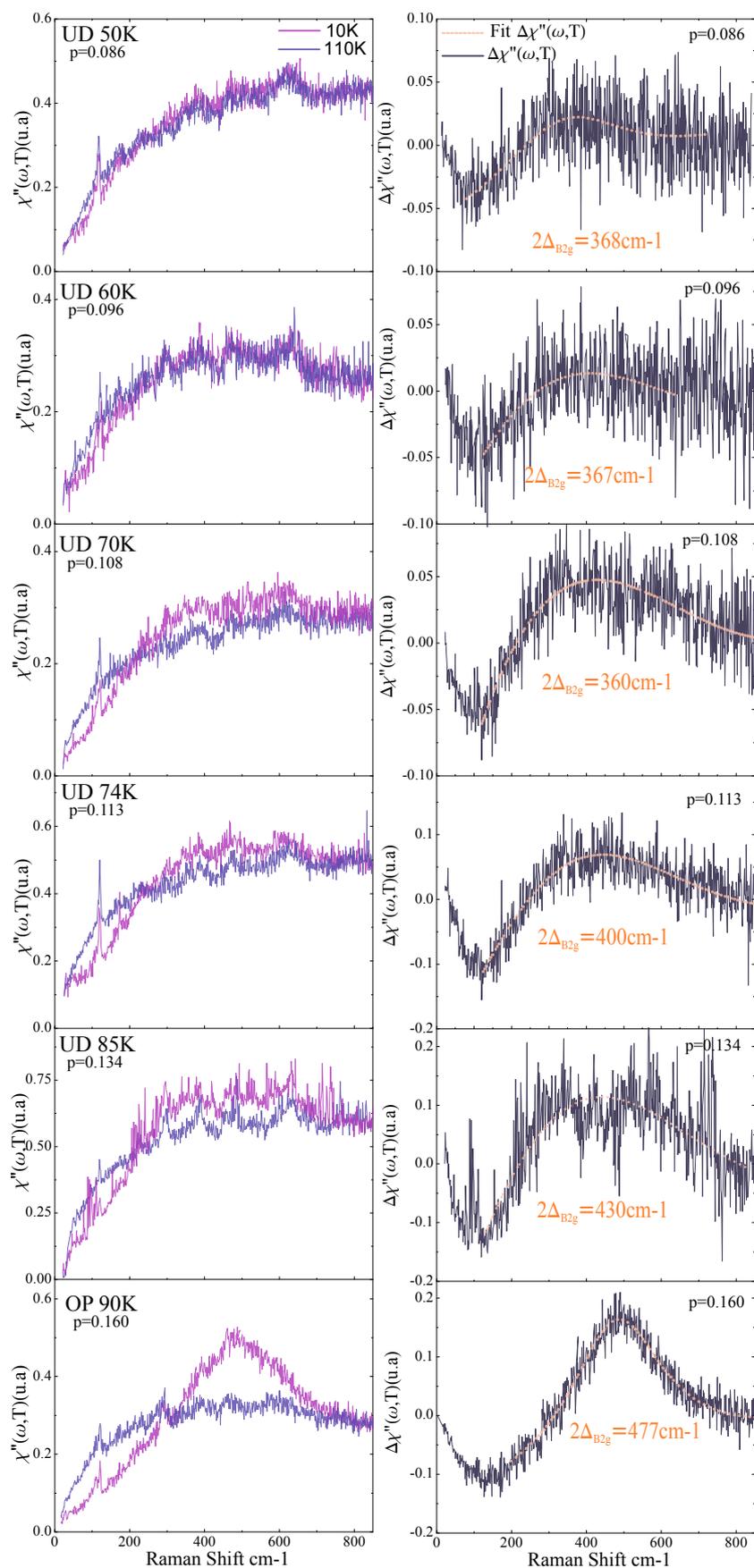


FIGURE 5.7 – Panneau de gauche : les spectres Raman dans la symétrie  $B_{2g}$  d'un échantillonnage de dopages du côté sous-dopé et optimalement dopé du composé  $Bi-2212$  dans l'état supraconducteur à  $T = 10 K$  et dans l'état normal à  $T = 110 K$ . Panneau de droite : Les soustractions entre les spectres Raman  $B_{2g}$  dans l'état supraconducteur à  $T = 10 K$  et ceux de l'état normal à  $T = 110 K$ .

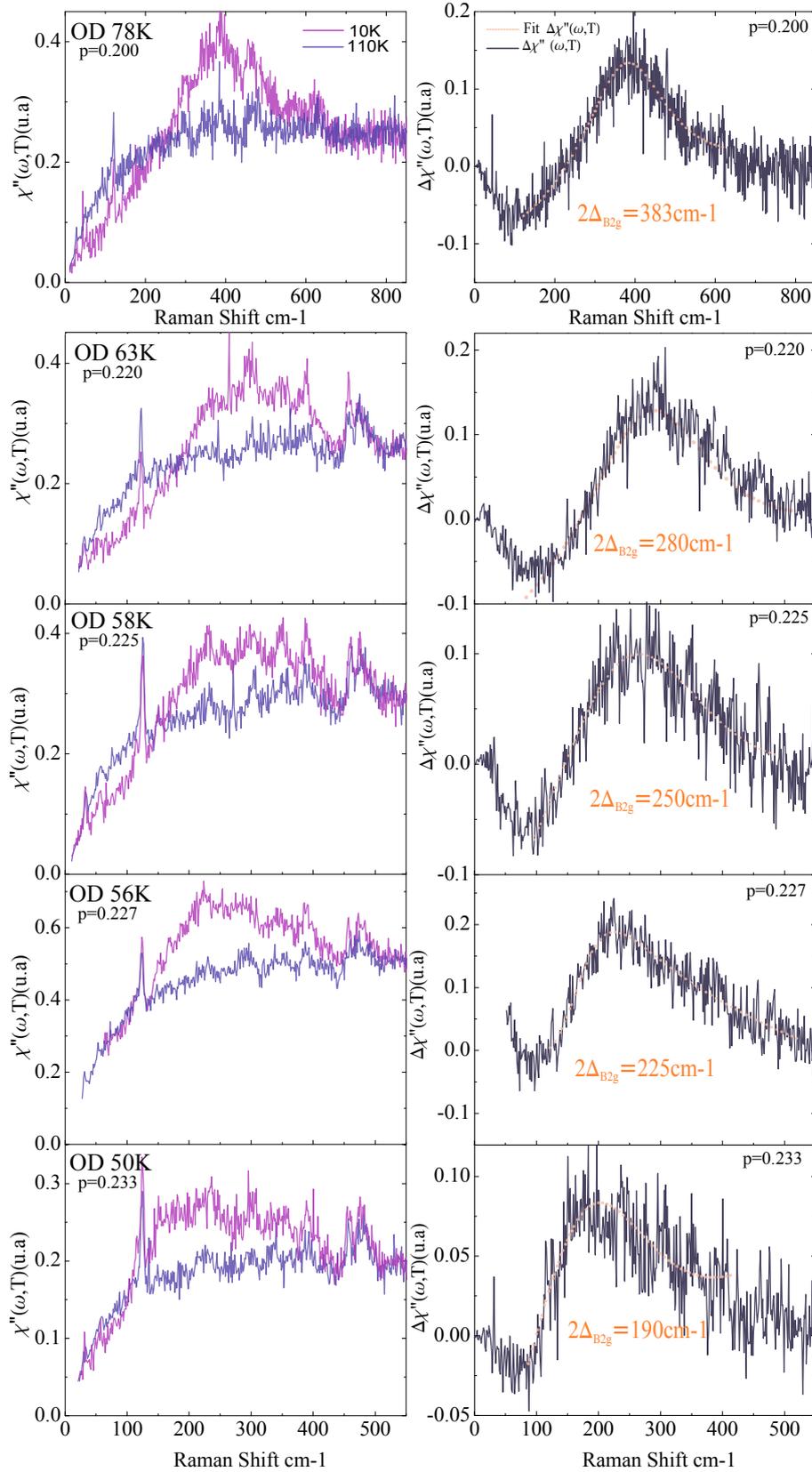


FIGURE 5.8 – Panneau de gauche : les spectres Raman dans la symétrie  $B_{2g}$  d'un échantillonnage de dopages du côté sur-dopé du composé  $Bi$ -2212 dans l'état supraconducteur à  $T = 10 K$  et dans l'état normal à  $T = 110 K$ . Panneau de droite : Les soustractions entre les spectres Raman  $B_{2g}$  dans l'état supraconducteur à  $T = 10 K$  et ceux de l'état normal à  $T = 110 K$ .

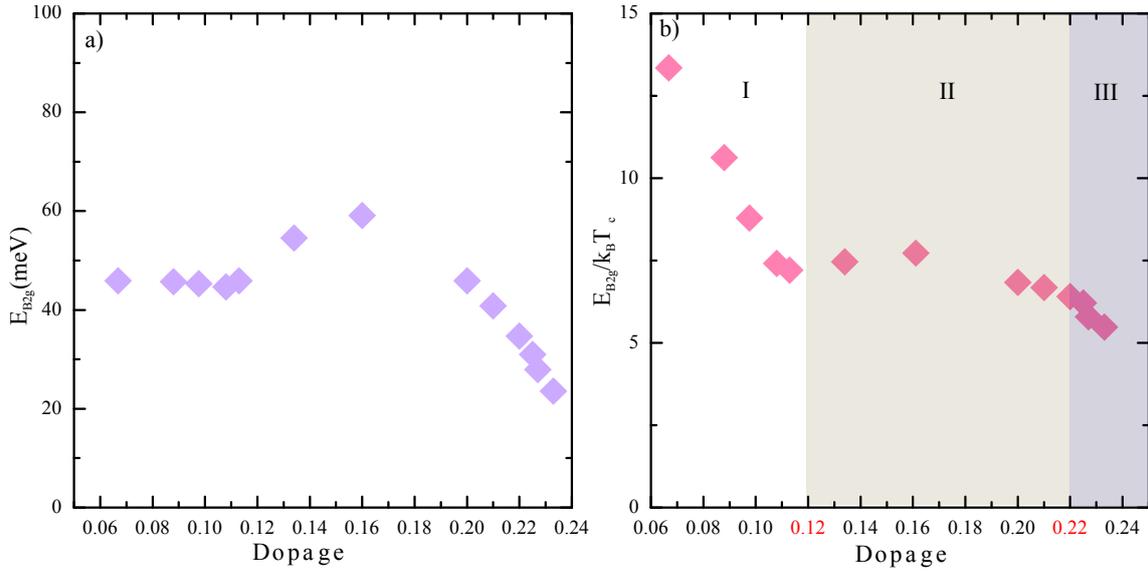


FIGURE 5.9 – (a) : L'évolution de l'énergie du pic  $B_{2g}$  en fonction du dopage, les énergies sont converties en  $meV$  tel que  $1 meV = 8.065 cm^{-1}$ . (b) : L'évolution du rapport  $E_{B_{2g}}/k_B T_c$  en fonction du dopage.

## 5.4 Le Mode supraconducteur $A_{1g}$

### 5.4.1 L'origine du mode $A_{1g}$

Contrairement aux vertex  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ , le vertex  $A_{1g}$  permet de sonder toute la zone de Brillouin. Le mode  $A_{1g}$  dans les cuprates reste à ce jour non compris et son origine non identifiée. Dans l'approximation de la masse effective et pour une surface de Fermi cylindrique, la réponse Raman  $A_{1g}$  au premier ordre est a priori nulle. Ceci est dû à l'écrantage de Coulomb qui est présent dans la géométrie  $A_{1g}$ . Cependant les expériences ont montré que l'intensité  $A_{1g}$  est la plus forte et son énergie est inférieure aux énergies  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  [232].

Plusieurs propositions théoriques ont essayé d'identifier l'origine du mode  $A_{1g}$ , *M. Cardona* a suggéré que la forte intensité du mode  $A_{1g}$  est une conséquence d'un écrantage partiel des fluctuations de la densité électronique entre les plans  $CuO_2$  [233]. Puis il a suggéré qu'une oscillation collective de la densité électronique, qui se propage selon l'axe  $c$ , peut être à l'origine du mode  $A_{1g}$  dans les cuprates à plusieurs plans  $CuO_2$  [234]. Ces deux suggestions relient l'origine du mode  $A_{1g}$  à la présence de plusieurs plans  $CuO_2$  dans la maille élémentaire. Pourtant expérimentalement aucune différence remarquablement a été observée sur l'énergie du pic ou sur son intensité entre les composés à plusieurs plans comme  $Y-123$  et  $Bi-2212$  et les composés à un seul plan comme  $Hg-1201$  [34]. Une autre suggestion proposée par *Sherman*, est que la forte intensité du pic  $A_{1g}$  est une

conséquence de l'effet d'une résonance du vertex Raman  $A_{1g}$  <sup>1</sup>[235]. Mais les mesures faites par *Y.Gallais* pendant sa thèse en utilisant différentes énergies d'excitations ne montrent ni une disparition ni un changement de position de pic  $A_{1g}$  avec l'énergie d'excitation [39]. Un résultat qui réfute la possibilité d'un effet de résonance. Tandis que les autres théories proposées ont essayé de réconcilier les mesures Raman et les mesures de la diffusion inélastique de neutrons.

### Résonance Neutron autour d'un dopage optimal

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons ont montré la présence d'une résonance magnétique correspondant à un mode collective de spin au vecteur d'onde  $Q = (\pi, \pi)$  dans le composé  $YBa_2Cu_3O_7$  [236, 237]. Son énergie est  $\omega_{INS} \approx 41meV$  pour un dopage optimal. Ce mode de spin est observé aussi dans autres systèmes comme le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  [238, 239], le composé  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  [240] et le composé  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$  [241]. L'énergie de résonance du mode collectif de spin détectée par les neutrons coïncide avec l'énergie du mode Raman  $A_{1g}$  proche du dopage optimal dans les composés *Y-123*, *Bi-2212*, et *Tl-2201* (Tableau 5.13) [169].

Énergie(meV)	<i>Y-123</i>	<i>Bi-2212</i>	<i>La-214</i>	<i>Tl-2201</i>	<i>Hg-1223</i>	<i>Hg-1201</i>
$E_{A_{1g}}$	40	43	16	44	67	40
$E_{INS}$	40	43	-	47	-	56

Tableau 5.1 – Les énergies du mode Raman  $A_{1g}$  et la résonance magnétique Neutron d'un dopage optimal de différentes familles des cuprates.

*F.Venturini et al.* ont proposé un modèle pour expliquer le mode  $A_{1g}$  et la résonance neutrons [170]. Dans ce modèle, ils ont suggéré que le mode  $A_{1g}$  était contrôlé par la présence des fluctuations de spins (double-magnons). Chaque magnon admet un spin  $S = 1$  et  $S = -1$  correspondant à une résonance neutrons détectée à  $Q_1 = (\pi, \pi)$  et  $Q_2 = (-\pi, -\pi)$  respectivement. En Raman le double-magnon est un singulet de spin  $S = 0$  détecté au centre de zone de Brillouin  $Q = 0$ . L'échec de ce modèle réside dans le fait que l'énergie du double-magnon détecté en Raman  $E_{A_{1g}}$  doit valoir 2 fois l'énergie de la résonance neutron  $E_{INS}$  :  $E_{A_{1g}} = 2E_{INS}$ . Ce qui n'est pas en accord avec les expériences qui montrent que les pics  $A_{1g}$  Raman et la résonance Neutron sont très proches en énergie (Tableau 5.13).

1. L'effet de résonance en Raman apparait lorsque l'énergie du photon incident ou diffusé coïncide avec l'énergie d'une transition interbande, tel que l'état intermédiaire est bien réel et non pas virtuel.

### Le mode $\psi$ dans la théorie $SU(2)$

Récemment *C.Pépin et al.* ont proposé une théorie pour expliquer le mode  $A_{1g}$  observé en Raman. Cette théorie est basée sur le concept des symétries émergentes<sup>2</sup>. Ce sont les symétries qui relient la phase supraconductrice avec une autre phase de spin ou de charge. Comme le groupe de rotation des spin le  $SO(5)$ <sup>3</sup> qui tourne le paramètre d'ordre antiferromagnétique à un paramètre d'ordre supraconducteur [242, 243, 244].

La théorie de Catherine Pépin suggère que la symétrie  $SU(2)$ <sup>4</sup> transforme le paramètre d'ordre  $d$ -wave supraconducteur à un paramètre d'ordre de charge appelé le paramètre d'ordre quadripolaire (Figure 5.10) [245, 246]. La matrice  $u$  de  $SU(2)$  est définie comme :

$$u = \begin{pmatrix} \Delta_- & \Delta_+ \\ \Delta_+^* & \Delta_-^* \end{pmatrix}$$

avec

$$|\Delta_+|^2 + |\Delta_-|^2 = 1$$

où  $\Delta_+$  et  $\Delta_-$  sont les paramètres d'ordre supraconducteur et particule-trou respectivement. L'appariement particule-trou brise la symétrie de rotation d'un gaz d'électrons en générant une modulation de densité de charge quadripole  $D_{xy}$  :

$$D_{xy} \propto |\Delta_-| \sin(Q_+ r - \varphi_+) \cos(Q_- r - \varphi_-)$$

où  $\varphi_+$  et  $\varphi_-$  sont les phases. Les vecteurs  $Q_+ = \frac{Q_1 + Q_2}{2}$  et  $Q_- = \frac{Q_1 - Q_2}{2}$  où  $Q_1$  et  $Q_2$  sont les vecteurs qui connectent 2 points chauds.

Le mode  $A_{1g}$  dans la théorie de la symétrie  $SU(2)$  émergente est un mode collectif appelé le mode  $\psi$  [171]. Ce dernier admet un spin  $S = 0$  et une charge  $= \pm 2$ . Le mode  $\psi$  relie le secteur de l'appariement  $d$ -wave dans l'état supraconducteur au secteur de l'ordre de charge  $d$ -wave observé dans les cuprates [247].

En présence du mode  $\psi$ , la réponse Raman est composée de trois termes :

$$\chi_{Raman}^\lambda = \chi_{\gamma^\lambda \gamma^\lambda}^0 + \chi_{coul}^\lambda + \chi_\psi^\lambda \quad (5.2)$$

où  $\chi_{\gamma^\lambda \gamma^\lambda}^0$  est la réponse nue,  $\chi_{coul}^\lambda$  est le terme de l'écrantage de Coulomb et  $\chi_\psi^\lambda$  est la réponse du mode  $\psi$ .  $\lambda$  désigne la symétrie  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ .

2. Le concept fondamental des symétries émergentes est basé sur l'idée de dégénérescence des niveaux énergétiques en physique quantique. Cette dégénérescence peut être accidentelle, mais elle peut aussi signifier que les deux niveaux d'énergies ont une symétrie commune.

3. Le groupe  $SO(5)$  est le sous groupe du groupe  $O(5)$  des transformations "rotations" orthogonales réelles à 5 dimension.

4. Le groupe  $SU(2)$  est le sous groupe de  $U(2)$  le groupe de transformations "rotations" unitaires à trois dimensions, tel que le déterminant de la matrice A du groupe  $SU(2)$  est égale à 1.

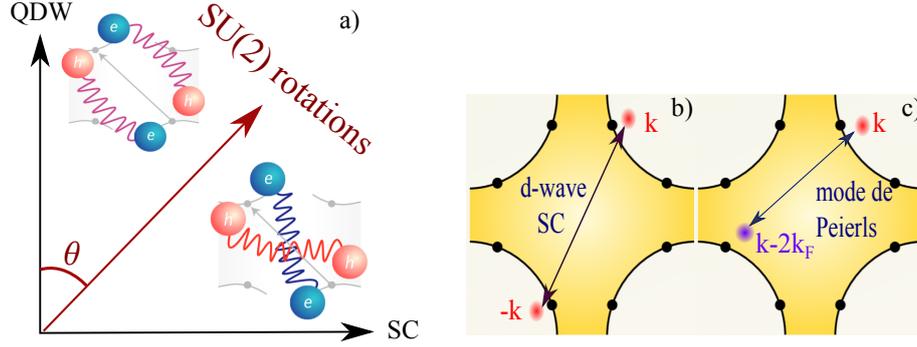


FIGURE 5.10 – Des schémas explicatifs de liaison entre l'état supraconducteur et l'ordre quadripolaire : (a) : La transformation par SU(2) rotations de l'état supraconducteur vers l'ordre de charge quadripolaire. (b) : L'appariement d'une paire de Cooper entre un électron de moment ( $k$ ) et un autre de moment ( $-k$ ). Couplage quadripolaire (mode Peierls) entre un électron de moment ( $k$ ) et un trou de moment ( $k-2k_F$ ) [245].

Dans la symétrie  $A_{1g}$ , l'interaction coulombienne à longue portée :  $U \sim 1/q^2$  joue un rôle très important dans l'écrantage total de la structure du gap supraconducteur. Dans la limite  $q \rightarrow 0$ , le terme  $\chi_{coul}^\lambda$  annule la réponse nue  $\chi_{\gamma^\lambda\gamma^\lambda}^0$ , et finalement il ne reste que la réponse du mode  $\psi$  qui contrôle la réponse Raman dans la symétrie  $A_{1g}$  :

$$\chi_{Raman}^{A_{1g}} \approx \chi_\psi^{A_{1g}} \quad (5.3)$$

En revanche dans les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ , le terme d'écrantage de Coulomb est nul et également la réponse du mode  $\psi$  pour des raisons de symétries [171].

Sur la figure 5.11 est montrée une comparaison entre les calculs théoriques de la réponse Raman du mode  $\psi$  (les courbes rouges en pontillés), les calculs théoriques de la partie imaginaire de la susceptibilité neutrons (courbes bleus) et les spectres Raman obtenus expérimentalement dans les symétries  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  (les courbes noirs). Le panneau de gauche correspond au dopage optimal  $p = 0.16$  et celui de droite correspond au sur-dopé  $p = 0.23$  [171].

À un dopage optimal, la partie imaginaire de la réponse de spin calculée montre un pic de résonance à  $\omega = 364 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.11 (a) panneau de gauche). À la même énergie, la réponse Raman  $A_{1g}$  calculée admet un maximum qui coïncide avec le maximum du continuum électronique du spectre Raman  $A_{1g}$  expérimental (Figure 5.11 (b) panneau de gauche). On notera que le pic de quasi-particules (calculé et expérimental) se trouve à une position en énergie plus élevée à  $2\Delta_{SC} = 510 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.11 (c) panneau de gauche). Cette énergie est à la même énergie que le pic  $A_{1g}$  calculé sans le mode  $\psi$  (la courbe verte en pontillée de la figure 5.11 (b) panneau de gauche) :

$$\chi_{Raman}^{A_{1g}} = \chi_{\gamma^{A_{1g}}\gamma^{A_{1g}}}^0 + \chi_{coul}^{A_{1g}}$$

Dans le régime sur-dopé  $p = 0.23$ , les réponses de spin (Neutron) et de charges (Raman) montrent des résonances à des énergies différentes  $187 \text{ cm}^{-1}$  et  $205 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.11 (a) et (b) panneau de droite). Les réponses Raman  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  (calculées et expérimentales) se retrouvent à la même énergie à  $205 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.11 (b) et (c) panneau de droite).

Dans le régime optimal, la présence de la supraconductivité  $d$ -wave et onde de densité de charge  $d$ -wave favorise la présence du mode  $\psi$ . La signature de ce mode est forte dans la réponse Raman  $A_{1g}$ , de telle façon qu'elle cache le pic des paires brisées à  $2\Delta_{SC}$ . La présence du mode  $\psi$  explique la coïncidence en énergie du pic de résonance neutrons avec le mode Raman  $A_{1g}$ . En revanche dans le régime sur-dopé, la modulation de densité de charge disparaît, et donc le mode  $\psi$  aussi. Le pic des paires brisées domine alors le spectre  $A_{1g}$  ce qui explique que l'énergie  $E_{A_{1g}}$  est égale à l'énergie  $E_{B_{1g}}$ .

Cette théorie suggère que le mode  $A_{1g}$  est un état lié du pic des paires brisées  $B_{1g}$ . L'interprétation est la suivante : en dessous de  $p = 0.22$  le mode  $A_{1g}$  est le mode  $\psi$  qui se trouve à une énergie en dessous de l'énergie du gap d'appariement  $2\Delta$ . Tandis qu'au-dessus de  $p = 0.22$ , le mode  $\psi$  disparaît et il ne reste que le pic des paires brisées [171].

#### 5.4.2 La méthode d'extraction du spectre de symétrie $A_{1g}$ pur

Afin d'obtenir le spectre de symétrie  $A_{1g}$  à partir des polarisations rectilignes, nous avons suivi les procédures utilisées par *Mathieu Le Tacon* [34].

- Premièrement, on a mesuré la réponse Raman dans la symétrie " $A_{1g} + B_{1g}$ " notée  $\chi''_{(A_{1g}+B_{1g})}$  (Figure 5.12 (a) et (g)). Cette symétrie est obtenue à partir d'une polarisation de la lumière incidente notée  $\epsilon_i$  parallèle à la liaison  $CuO$ , et une polarisation de la lumière diffusée notée  $\epsilon_s$  parallèle aussi à la liaison  $CuO$ .

$$\chi''_{(A_{1g}+B_{1g})} \Leftrightarrow \begin{cases} \epsilon_i & \parallel & CuO \\ \epsilon_s & \parallel & CuO \end{cases}$$

- Deuxièmement, on a mesuré la réponse Raman dans la symétrie " $B_{2g} + A_{2g}$ " (Figure 5.12 (b) et (h)) :

$$\chi''_{B_{2g}} \Leftrightarrow \begin{cases} \epsilon_i & \parallel & CuO \\ \epsilon_s & \perp & CuO \end{cases}$$

La détection Raman étant sensible à l'orientation de la polarisation de la lumière à l'entrée du spectromètre. Nous avons ajouté sur le chemin optique juste à l'entrée du spectromètre une lame à retard demi-onde. Ceci nous permet de garder la même orientation de la polarisation faites au-dessus . Cette précaution nous permet une comparaison d'intensité entre les deux mesures en tenant compte toute fois d'une baisse d'intensité de 20% due à l'ajout de la lame. La reponse  $B_{2g}$  devra être corrigée

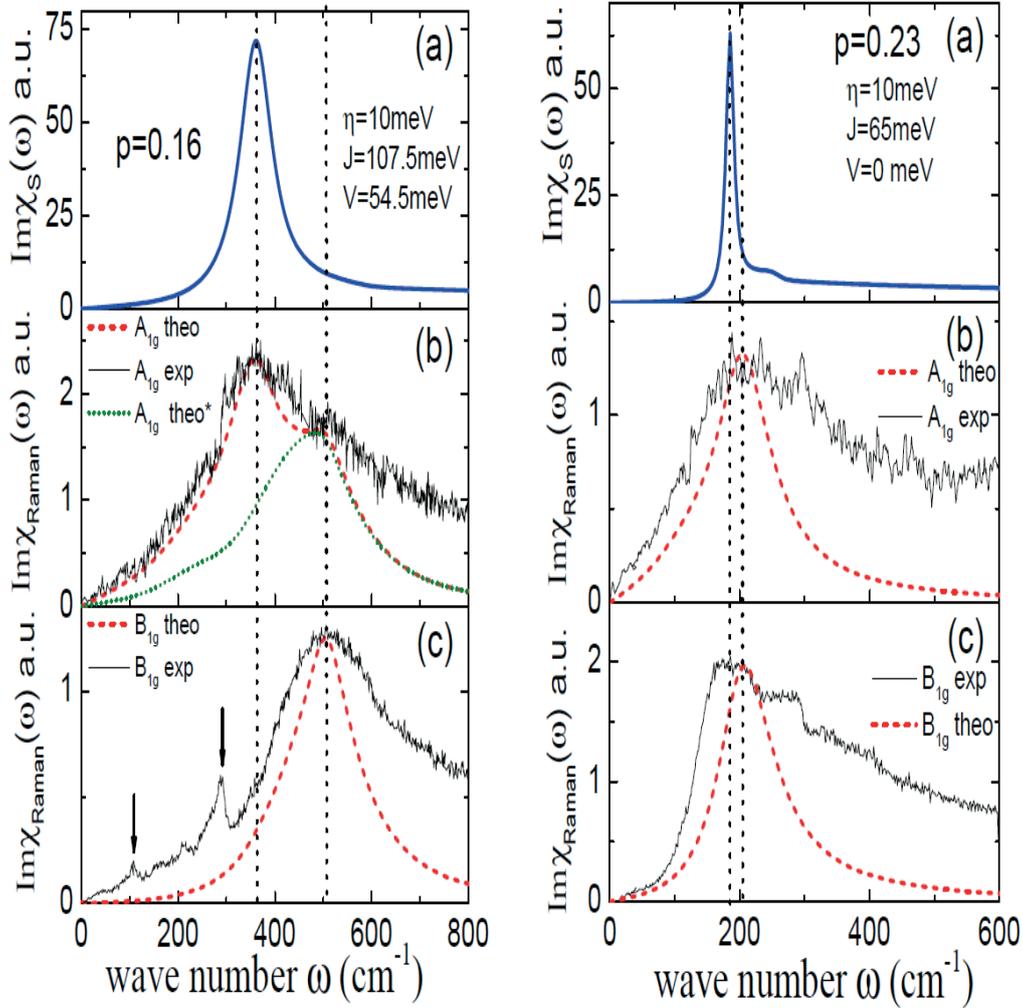


FIGURE 5.11 – (a) : La partie imaginaire de la susceptibilité de spin  $Im\chi_s(\omega)$  calculée (courbe bleu). (b) : La courbe noire correspond au spectre Raman  $A_{1g}$ . La courbe rouge en pointillé correspond à la réponse Raman  $A_{1g}$  calculée dans le cadre de la théorie  $SU(2)$ . La courbe verte en pointillé correspond à la réponse Raman  $A_{1g}$  calculée sans le mode  $\psi$ . (c) : La courbe noire correspond à un spectre Raman de la symétrie  $B_{1g}$ . La courbe rouge en pointillé correspond à la réponse Raman de la symétrie  $B_{1g}$  calculée. Panneau de gauche correspond à un dopage optimal. Panneau de droite correspond à un sur-dopé  $p$  égale à 0.23. Les flèches correspondent aux positions des phonons actifs [171].

du facteur  $\alpha = 1.2$  par apport à la mesure  $A_{1g} + B_{1g}$ .

Dans cette analyse on fait l'hypothèse que la contribution de la composante  $A_{2g}$  est négligeable. Ceci a été montré expérimentalement [233, 248].

Les intensités  $\chi''_{(A_{1g}+B_{1g})}$  et  $\alpha\chi''_{B_{2g}}$  sont alors comparables. On défini la fonction  $f_1$  comme la somme des deux intensités (Figure 5.12 (c) et (i)) tel que :

$$f_1 = \chi''_{(A_{1g}+B_{1g})} + \alpha\chi''_{B_{2g}} \quad (5.4)$$

- En second lieu , on a mesuré la réponse Raman dans la symétrie " $A_{1g} + B_{2g}$ " notée  $\chi''_{(A_{1g}+B_{2g})}$ , cette fois les polarisations  $\epsilon_i$  et  $\epsilon_s$  sont parallèles à la diagonale de la liaison  $CuO$  qui fait un angle de  $45^\circ$ . Dans notre expérience on a tourné l'échantillon de  $45^\circ$  à l'aide d'un porte échantillon tournant. La réponse Raman dans la symétrie  $\chi''_{(A_{1g}+B_{2g})}$  (Figure 5.12 (d) et (j)) est obtenue dans la configuration suivante :

$$\chi''_{(A_{1g}+B_{2g})} \leftrightarrow \begin{cases} \epsilon_i & \parallel & 45^\circ / CuO \\ \epsilon_s & \parallel & 45^\circ / CuO \end{cases}$$

- puis, on a mesuré la réponse Raman dans la symétrie " $B_{1g} + A_{2g}$ " (Figure 5.12 (e) et (k)), en réalisant la configuration suivante sans oublier de mettre la lame à retard demi-onde :

$$\chi''_{B_{1g}} \leftrightarrow \begin{cases} \epsilon_i & \parallel & 45^\circ / CuO \\ \epsilon_s & \perp & 45^\circ / CuO \end{cases}$$

On défini la fonction  $f_2$  comme la somme des deux réponses  $\chi''_{(A_{1g}+B_{2g})}$  et  $\alpha\chi''_{B_{1g}}$  (Figure 5.12 (f) et (l)) tel que :

$$f_2 = \chi''_{(A_{1g}+B_{2g})} + \alpha\chi''_{B_{1g}} \quad (5.5)$$

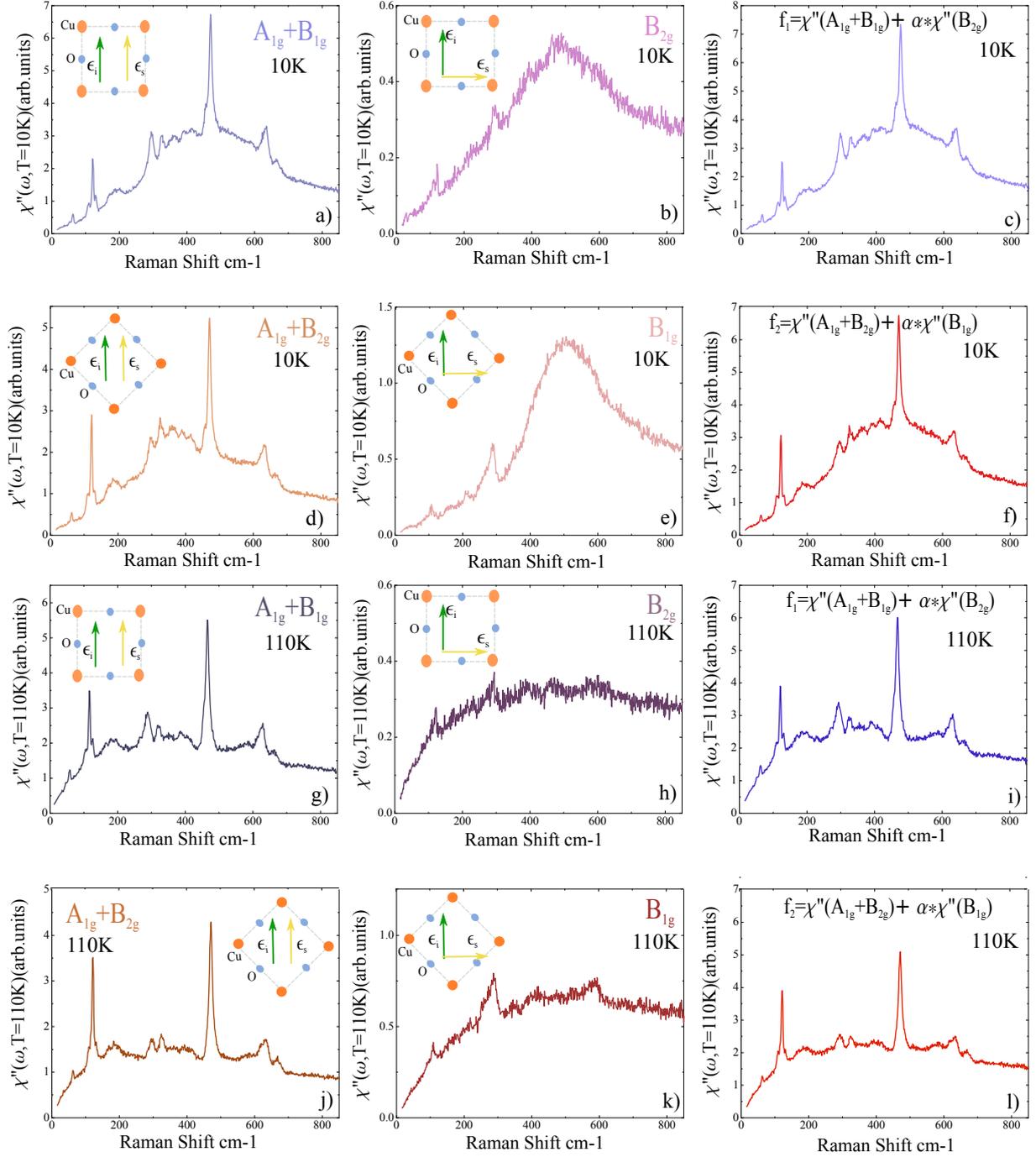
Une fois les deux fonctions  $f_1$  et  $f_2$  obtenues, on compare leur intensité. Expérimentalement, la seule différence entre les deux fonctions  $f_1$  et  $f_2$ , vient de la rotation de l'échantillon de  $45^\circ$ . Ceci peut causer une variation d'intensité du signal :

$$f_1 = Nf_2 \quad (5.6)$$

où  $N$  est le facteur de renormalisation entre les deux fonctions. Il est égale à 1 dans le cas idéal où il n'y a aucune variation du signal due à la rotation d'échantillon.

Dans la figure 5.13 (a) et (b) on a comparé les deux fonctions  $f_1$  et  $f_2$  pour déterminer le facteur de renormalisation  $N$ . Une fois ce facteur déterminé, on peut extraire la composante  $A_{1g}$  pur. La normalisation nous donne :

$$\begin{aligned} f_1 &= Nf_2 \\ \Leftrightarrow \chi''_{(A_{1g}+B_{1g})} + \alpha\chi''_{B_{2g}} &= N\chi''_{(A_{1g}+B_{2g})} + N\alpha\chi''_{B_{1g}} \\ \Leftrightarrow \chi''_{(A_{1g}+B_{1g})} - N\alpha\chi''_{B_{1g}} &= N\chi''_{(A_{1g}+B_{2g})} - \alpha\chi''_{B_{2g}} \end{aligned}$$


 FIGURE 5.12 – Construction des fonctions  $f_1$  et  $f_2$  dans l'état supraconducteur à 10 K et dans l'état normal à 110 K d'un composé optimalement dopé.

Nous pouvons extraire la composante  $\chi''_{A_{1g}}$  de deux manières différentes notées  $A'_{1g}$  et  $A''_{1g}$  :

$$\begin{cases} \chi''_{(A'_{1g})} &= \chi''_{(A_{1g}+B_{1g})} - N\alpha\chi''_{B_{1g}} \\ \chi''_{(A''_{1g})} &= N\chi''_{(A_{1g}+B_{2g})} - \alpha\chi''_{B_{2g}} \end{cases} \quad (5.7)$$

Ce qui est rassurant est que les spectres  $A'_{1g}$  et  $A''_{1g}$  ont la même forme, même intensité et même énergie (Figure 5.13 (c,d,e,f))

### 5.4.3 Évolution de $E_{A_{1g}}$ en fonction du dopage

Pour suivre l'évolution de l'énergie du mode  $A_{1g}$  en fonction du dopage, on a appliqué la méthode précédente pour extraire la composante  $A_{1g}$  sur une échantillonnage de dopages compris entre  $p = 0.07$  et  $p = 0.23$  du composé *Bi*-2212.

La figure 5.14 présente les spectres Raman  $A_{1g}$  relevés par les deux méthodes  $A'_{1g}$  et  $A''_{1g}$  de l'équation 5.7, et leur soustraction entre l'état supraconducteur à  $T = 10 K$  et l'état normal à  $T = 110 K$ .

On remarque que l'intensité du pic  $A_{1g}$  augmente avec le dopage entre  $p = 0.113$  jusqu'à  $p = 0.22$ , puis elle diminue. Cependant, le mode  $A_{1g}$  n'est plus observé en dessous de  $p = 0.113$ . Pour suivre la dépendance en dopage de l'énergie  $E_{A_{1g}}$  on a tracé les énergies extraites par soustractions  $E_{A'_{1g}}$  et  $E_{A''_{1g}}$  sur la figure 5.15 (a). L'énergie du pic  $A_{1g}$  augmente vers les hautes énergies lorsque le dopage diminue. L'énergie du pic  $A_{1g}$  atteint son maximum à 52 meV pour un dopage  $p = 0.13$ , puis elle commence à diminuer. Au dopage  $p = 0.115$ , elle est à 46 meV . D'autre part, la forme de pic  $A_{1g}$  semble changer avec le dopage. Elle devient plus asymétrique lorsque le dopage diminue. Afin de suivre ce changement de la forme, on a appliqué un ajustement sur les soustractions  $\Delta\chi''_{A'_{1g},A''_{1g}}$  par une fonction  $F_{fit}$  asymétrique, telle que :

$$F_{fit} = \frac{A}{q^2\gamma} \frac{[(\omega - \omega_0/\gamma + q)]^2}{1 + [(\omega - \omega_0)/\gamma]^2} \quad (5.8)$$

où  $A$  est un facteur de renormalisation.  $q$  est le coefficient d'asymétrie. Lorsque  $q \rightarrow \infty$ , la forme de la fonction  $F_{fit}$  est une Lorentzienne.  $\gamma$  est la largeur à mi-hauteur.  $\omega_0$  est définie de telle façon que le maximum du pic  $A_{1g}$  est à  $\omega_m = \omega_0 + \frac{\gamma}{q}$ .

Sur la figure 5.15 (b) on a reporté le rapport  $\frac{\gamma}{q}$  en fonction du dopage. On a choisi ce rapport pour évaluer l'asymétrie des pics  $A'_{1g}$  et  $A''_{1g}$ . Pour les deux pics, le rapport montre une augmentation lorsque le dopage diminue. Ceci signifie que le pic  $A_{1g}$  devient de plus en plus asymétrique du côté sous-dopé. Ce comportement a été observé aussi sur les composés *Hg*-2201 et *Y*-123 [249]. On suspecte que cette asymétrie est une conséquence

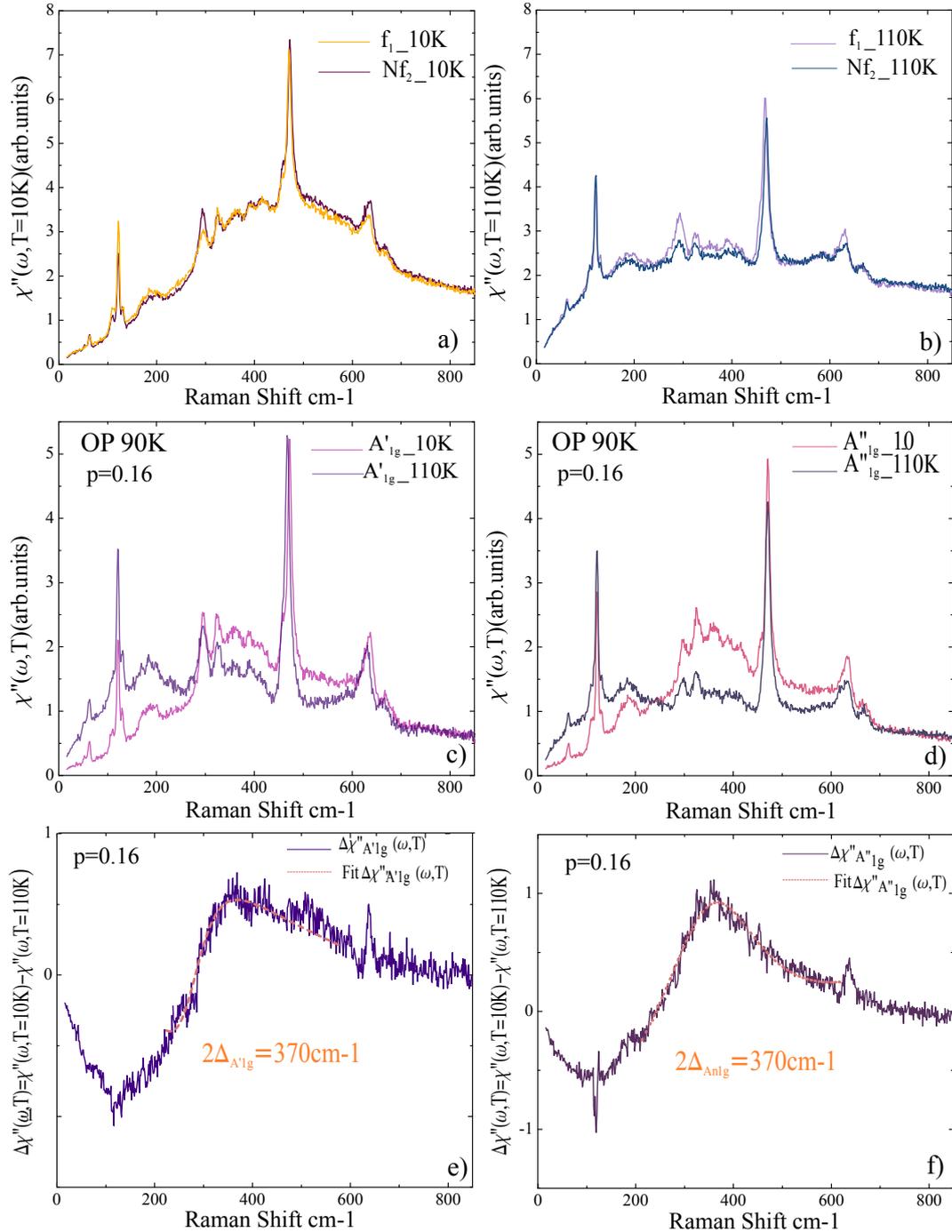


FIGURE 5.13 – (a) et (b) : Les comparaisons entre les deux fonctions  $f_1$  et  $N * f_2$  à  $T = 10\text{K}$  et  $T = 110\text{K}$  respectivement. (c) et (d) : Les spectres Raman  $A'_{1g}$  et  $A''_{1g}$  obtenus à partir des deux manières décrites précédemment d'un composé optimalement dopé OP 90K. (e) et (f) : Les soustractions des spectres Raman  $A'_{1g}$  et  $A''_{1g}$  entre l'état supraconducteur à  $T = 10\text{K}$  et l'état normal à  $T = 110\text{K}$ .

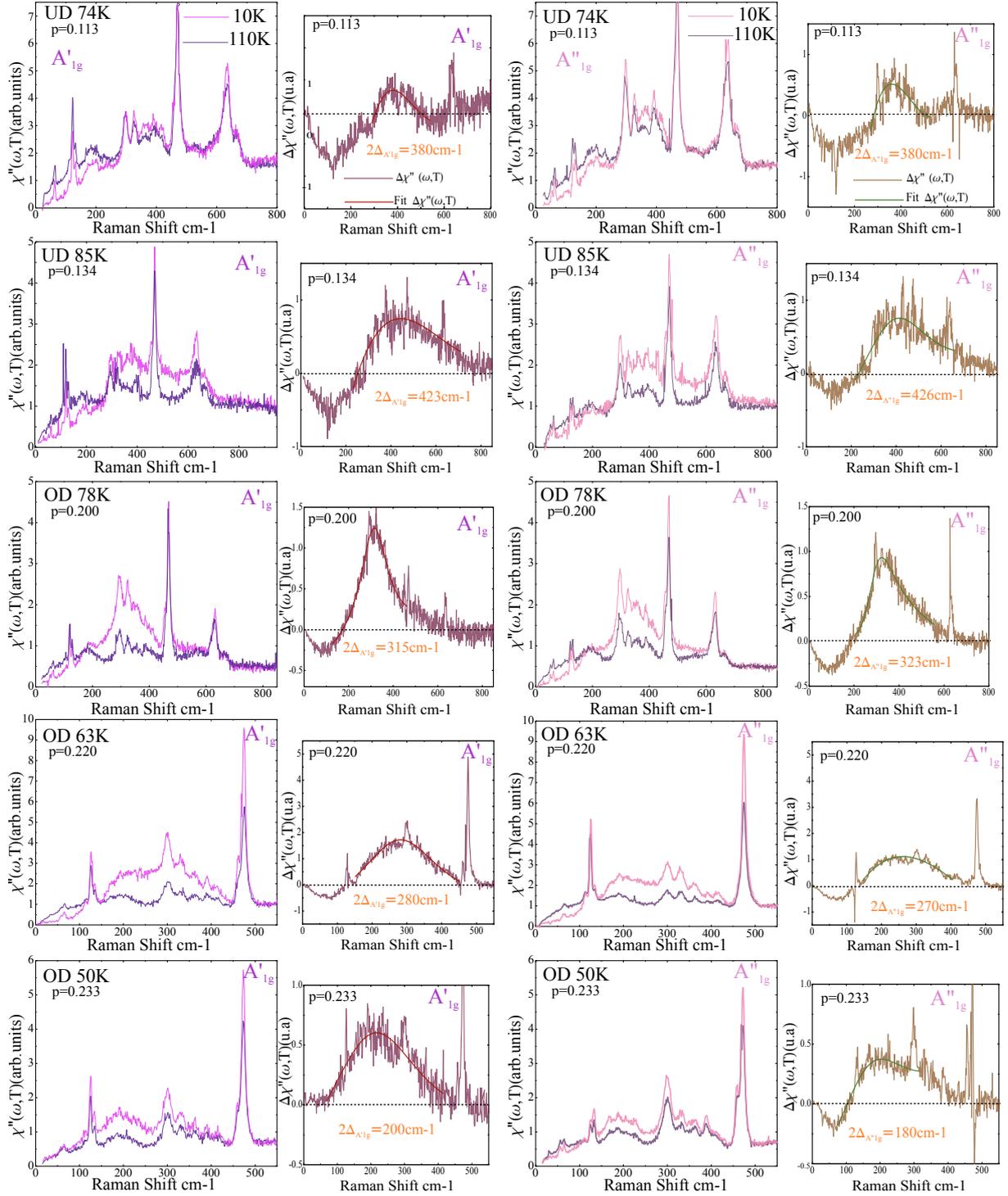


FIGURE 5.14 – Colonne 1 : Les spectres Raman  $A'_{1g}$  dans l'état supraconducteur à  $T = 10\text{K}$  et dans l'état normal à  $T = 110\text{K}$ . Colonne 2 : Les soustractions entre les spectres Raman  $A'_{1g}$  dans l'état supraconducteur à  $T = 10\text{K}$  et dans l'état normal à  $T = 110\text{K}$ . Colonne 3 : Les spectres Raman  $A''_{1g}$  dans l'état supraconducteur à  $T = 10\text{K}$  et dans l'état normal à  $T = 110\text{K}$ . Colonne 4 : Les soustractions entre les spectres Raman  $A''_{1g}$  dans l'état supraconducteur à  $T = 10\text{K}$  et dans l'état normal à  $T = 110\text{K}$ .

de la contribution de pic de brisure de paires de *Cooper* à  $2\Delta$ . Si on suppose que le spectre  $A_{1g}$  du côté sous-dopé contient deux contributions, une du pic  $A_{1g}$  (le mode  $\psi$ ) à une énergie  $E_{A_{1g}}$ , et une deuxième du pic de brisure de paires de *Cooper* à  $2\Delta$  (Figure 5.11 (b) panneau de gauche), tout comme le modèle de *C.Pépin* le suggère, lorsque le dopage diminue, les positions énergétiques des deux pics s'éloignent entre elles. Cet éloignement engendre une forme asymétrique du spectre  $A_{1g}$ . Cependant, du côté sur-dopé, le mode  $A_{1g}$  (le mode  $\psi$ ) s'affaiblit, par conséquent le spectre  $A_{1g}$  est dominé principalement par la contribution du pic de brisure de paires de *Cooper* à  $2\Delta$  (Figure 5.11 (b) panneau de droite).

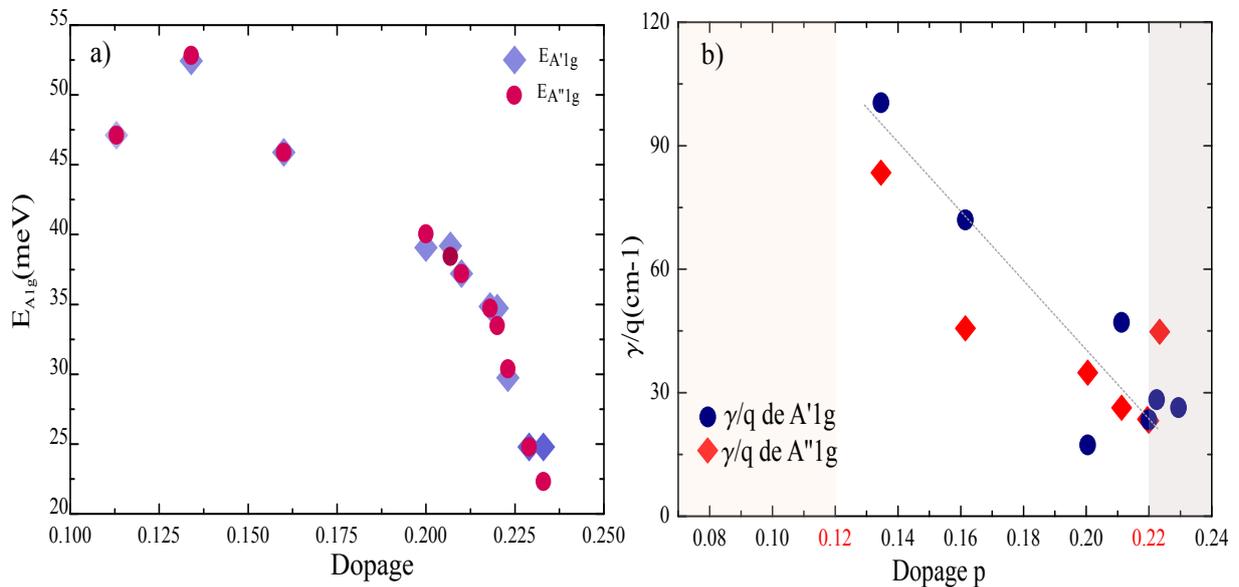


FIGURE 5.15 – L'évolution de l'énergie  $E_{A'_{1g}}$  (diamants bleus) et  $E_{A''_{1g}}$  (cercles rouges) en fonction du dopage. (b) : L'évolution du rapport d'asymétrie  $\frac{\gamma}{q}$  en fonction du dopage.

## 5.5 Trois échelles d'énergie dans la phase supraconductrice

Après avoir étudié chaque symétrie en détail, maintenant on veut suivre l'évolution des trois symétries en fonction du dopage. Sur la figure 5.16 on a reporté l'évolution en énergie du pic  $A_{1g}$  (les diamants oranges et les cercles jaunes),  $B_{1g}$  (les triangles violets) et  $B_{2g}$  (les triangles roses) en fonction du dopage sur la figure 5.16.

On observe trois régimes :

- Du côté très sur-dopé, au-dessus de 0.22, les trois énergies  $E_{A_{1g}}$ ,  $E_{B_{1g}}$  et  $E_{B_{2g}}$  se rejoignent en formant une seule échelle d'énergie. Ce comportement a été reporté

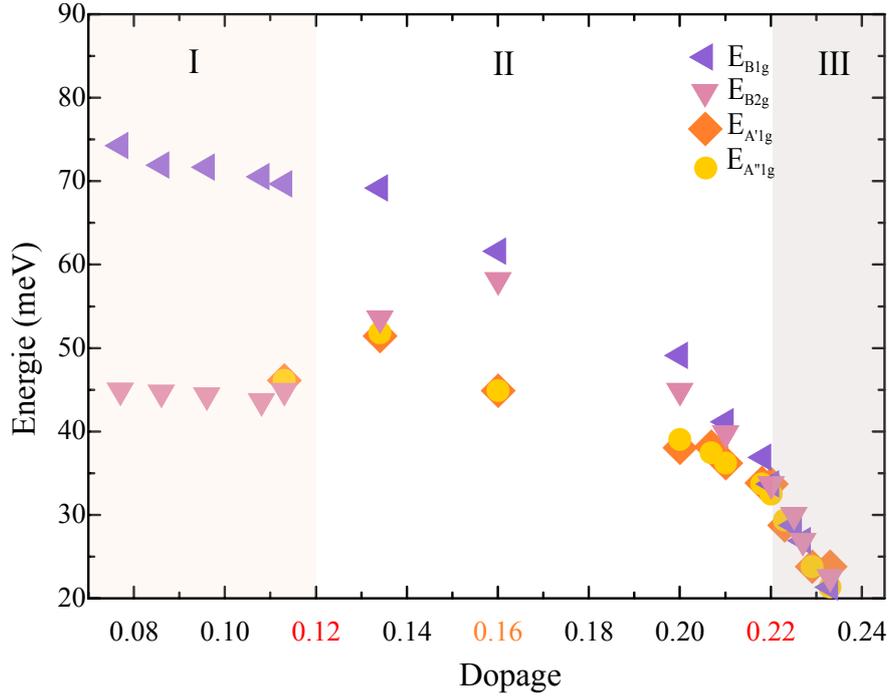


FIGURE 5.16 – L'évolution en énergie (meV) des trois échelles énergies  $E_{A_{1g}}$  on a représenté les deux composantes  $E_{A'_{1g}}$  (diamants oranges) et  $E_{A''_{1g}}$  (cercles jaunes),  $E_{B_{1g}}$  (triangles violets) et  $E_{B_{2g}}$  (triangles rose) en fonction du dopage dans la phase supraconductrice du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ .

aussi sur d'autres composés comme *Tl*-2201 et *Y*-123 sur-dopé [250, 251]. Ceci a été interprété comme un changement de symétrie du gap supraconducteur d'un *d-wave* en un état mixte de *d-wave* et *s-wave*. Mais cette interprétation est exclue par les mesures de la conductivité thermique et d'ARPES faites sur le composé *Tl*-2201, qui confirment la persistance d'un gap *d-wave* avec la présence de nœuds [86, 80]. De plus, nos spectres Raman  $B_{2g}$  et  $A_{1g}$  montrent une dépendance linéaire en  $\omega$  à basses fréquences, ceci signifie la présence de nœuds dans le gap supraconducteur. Cependant les mesures ARPES sur le *Tl*-2201 sur-dopé de  $T_c = 30$  K montrent un renversement du poids spectral et l'anisotropie du taux de diffusion  $\Gamma$  de quasi-particules entre les régions nodales et anti-nodales [80]. Ce renversement est observé aussi dans le composé *LSCO* à un dopage  $x = 0.22$  [252]. Dans le cas du composé *Bi*2212, à un dopage  $p = 0.22$ , la surface de Fermi subit un changement de topologie, elle se transforme d'une surface de type trous à une surface de type électrons [218, 215]. Le changement de topologie de la surface de Fermi engendre un renforcement du poids spectral aux anti-nœuds. On suppose qu'un renforcement du poids spectral peut modifier les positions du pic  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ .<sup>5</sup> Du côté sur-dopé la position du pic  $A_{1g}$  est contrôlée principalement par la position du pic de brisure de paires

5. Pour vérifier cette supposition une étude théorique est vivement sollicitée dans le futur.

de *Cooper*, ceci explique la coïncidence d'énergies  $E_{B_{1g}}$  et  $E_{A_{1g}}$  observée par nos mesures Raman.

- Autour du dopage  $p = 0.12$ , on observe une réduction drastique des intensités des pics  $B_{1g}$  et  $A_{1g}$  (Figures 5.2 et 5.14), de cette façon le pic  $A_{1g}$  n'est plus observable sur nos spectres Raman. La réduction d'intensité du pic  $A_{1g}$  est peut être associée à la réduction d'intensité du pic  $B_{1g}$ , puisque le pic  $A_{1g}$  est considéré comme un état lié du pic  $B_{1g}$  [170, 171]. La chute d'intensité du pic de brisure de paires des *Cooper*  $B_{1g}$  est interprétée comme la perte du poids spectral des quasi-particules aux anti-nœuds. Les mesures d'ARPES et d'oscillations quantiques [116, 118] ont montré que la surface de Fermi dans le régime sous-dopé est partielle, les quasi-particules sont présentes seulement dans des régions restreintes de la zone de Brillouin qui correspondent aux régions nodales. Tandis que les quasi-particules dans les régions anti-nodales sont absentes. La disparition du poids spectral des quasi-particules aux anti-nœuds commence dans l'état normal en dessous de  $T^*$ , ceci prouve que les quasi-particules anti-nodales sont impliquées dans le pseudogap. En effet la perte de poids spectral aux anti-nœuds est accentuée par l'émergence d'un ordre de charge. À  $p = 0.12$  le rapport d'énergie  $E_{B_{1g}}/E_{B_{2g}}$  vaut 1.3. En dessous de 0.12 il devient de l'ordre de 1.6. On observe aussi que les deux énergies  $E_{B_{1g}}$  et  $E_{B_{2g}}$  saturent à  $73 \text{ meV}$  et  $45 \text{ meV}$ . La saturation de  $E_{B_{1g}}$  et  $E_{B_{2g}}$  peut être une conséquence de la compétition entre la supraconductivité et l'ordre de charge. Cette compétition se manifeste par une diminution de la température critique  $T_c$  autour du dopage 0.12 [253].
- Entre  $0.12 < p < 0.22$ , les trois échelles d'énergies se déplacent vers les hautes énergies lorsque le dopage diminue.  $E_{B_{1g}}$  et  $E_{B_{2g}}$  croient ensemble d'une façon monotone, mais on remarque une légère différence entre les deux, tel que le rapport est de l'ordre de 1.05.  $E_{A_{1g}}$  croit aussi mais avec des énergies remarquablement plus faibles que les deux autres, avec un rapport entre  $E_{B_{1g}}$  et  $E_{A_{1g}}$  d'environ 3. À  $p = 0.16$ , l'énergie  $E_{B_{2g}}$  atteint son maximum avec une énergie de  $59 \text{ meV}$ , puis elle commence de décroître en énergie lorsque le dopage diminue, tandis que  $E_{B_{1g}}$  continue sa croissance vers les hautes énergies.

En résumé, l'étude de l'état supraconducteur du composé *Bi-2212* par la diffusion Raman nous a permis de déterminer trois échelles d'énergies distinctes  $E_{A_{1g}}$ ,  $E_{B_{1g}}$  et  $E_{B_{2g}}$ . Chaque énergie correspond à un pic sur le spectre Raman de symétrie  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ .

$B_{1g}$  et  $B_{2g}$  désignent deux contributions du gap supraconducteur  $2\Delta$ . En revanche, le pic

$A_{1g}$  est probablement un mode collectif lié au pic d'appariement  $2\Delta$ , il se développe à une énergie en dessous de ce dernier.

L'évolution de chaque échelle d'énergie en fonction du dopage montre des comportements différents.

- Au-dessus de  $p = 0.22$ , les trois échelles  $E_{A_{1g}}$ ,  $E_{B_{1g}}$  et  $E_{B_{2g}}$  se confondent. On suppose qu'un renforcement du poids spectral des quasi-particules aux anti-nœuds modifie les positions des pics des spectres Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ . Dans le cas du composé *Bi2212*, le renforcement du poids spectral des quasi-particules aux anti-nœuds est une conséquence d'un changement de topologie de la surface de Fermi à  $p = 0.22$ . Elle se transforme d'une surface de type trous à une surface de type électrons. Dans le cadre de la théorie de *C.Pépin*, la coïncidence du pic  $A_{1g}$  avec le pic de brisure de paires de *Cooper*  $B_{1g}$  est la conséquence de la disparition du mode collectif  $\psi$ . Ce dernier est le mode collectif qui relie le paramètre d'ordre supraconducteur au paramètre d'ordre de charge.
- En dessous de  $p = 0.22$ , l'énergie  $E_{A_{1g}}$  s'éloigne de deux autres énergies  $E_{B_{1g}}$  et  $E_{B_{2g}}$  qui continuent leur croissance avec une légère différence entre les deux. À  $p = 0.16$ , l'énergie  $E_{B_{2g}}$  atteint son maximum, puis elle commence sa décroissance lorsque le dopage diminue. Cependant, les énergies  $E_{B_{1g}}$  et  $E_{A_{1g}}$  continuent leur croissance vers les hautes énergies.
- Proche de  $p = 0.12$ , une forte réduction d'intensité des pics  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  est observée. Ceci est due à la perte du poids spectral des quasi-particules aux anti-nœuds. La perte du poids spectral des quasi-particules est attribuée à l'émergence d'ordres électroniques en compétition avec la supraconductivité comme le pseudogap et l'ordre de charge. En dessous de  $p = 0.12$ , le pic  $A_{1g}$  n'est plus observable, et les deux énergies  $E_{B_{1g}}$  et  $E_{B_{2g}}$  montrent une saturation avec un rapport entre les deux de l'ordre 1.6.

On suppose que la saturation des deux énergies est une conséquence de la compétition entre la supraconductivité et l'ordre de charge.

La présence de trois échelles d'énergies dans la phase supraconductrice semble être une propriété générale des cuprates dopés en trous, puisque elles ont été détecté dans différentes familles de cuprates comme : *Hg-1201*, *Y-123* et *Tl-1201*.

# Chapitre 6

## Les modes de vibrations de composé



### Sommaire

---

6.1	La structure cristalline de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . . . . .	<b>192</b>
6.1.1	Modulation structurale de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . . . . .	192
6.2	Le Tenseur Raman et les règles de sélections dans le composé $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . . . . .	<b>195</b>
6.2.1	Les règles de sélection Raman du groupe ponctuel $D_{2h}^{20}$ . . . . .	196
6.2.2	Les règles de sélection du groupe ponctuel $D_{4h}^{17}$ . . . . .	197
6.3	Les modes de vibrations actifs en Raman . . . . .	<b>198</b>
6.4	Les Phonons actifs dans la symétrie $B_{1g}$ . . . . .	<b>200</b>
6.4.1	Effet de la température sur les phonons : . . . . .	200
6.4.2	L'évolution des phonons $B_{1g}$ en fonction du dopage . . . . .	202
6.5	L'évolution des phonons $A_{1g} + B_{1g}$ en fonction du dopage . . . . .	<b>212</b>
6.5.1	Les phonons actifs dans la géométrie $A_{1g} + B_{1g}$ . . . . .	212
6.6	L'évolution des phonons $B_{2g}$ en fonction du dopage . . . . .	<b>223</b>
6.7	L'évolution des phonons $A_{1g} + B_{2g}$ en fonction du dopage . . . . .	<b>225</b>
6.8	Conclusion . . . . .	<b>230</b>

---

La famille des cuprates à base de bismuth est parmi les familles des cuprates les plus étudiées depuis sa découverte par Maeda et al. en 1988 [17]. Plus spécifiquement le composé à deux plans  $CuO_2$ , le  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  noté *Bi-2212*, grâce à la possibilité de contrôler son dopage et atteindre les deux côtés du dôme supraconducteur (le sous-dopé et le sur-dopé). Afin de déterminer la structure cristalline complexe de *Bi-2212* et son évolution avec le dopage, plusieurs groupes expérimentaux et théoriques ont consacré leur efforts à l'étudier. Dans le but d'apporter une contribution à la compréhension de l'évolution de la structure cristalline de *Bi-2212* en fonction du dopage, nous avons étudié les modes de vibrations par diffusion Raman.

## 6.1 La structure cristalline de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

Les mesures de rayons-X sur un mono-cristal de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  [254, 255, 256] montrent que ce composé contient :

- Deux couches de perovskites de  $CuO_3$ , tel que les oxygènes occupent les sommets de la pyramide à une base carrée (Figure 6.1).
- Deux plans  $BiO$ .
- Les atomes de strontium  $Sr$  se trouvent entre les plans  $BiO$  et les perovskites de  $CuO_3$ .
- Les atomes de calcium  $Ca$  séparent les deux couches perovskites de  $CuO_3$ .

La structure cristalline de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  est orthorhombique avec des paramètres de mailles :  $a = 5.407\text{\AA}$ ,  $b = 5.412\text{\AA}$  et  $c = 30.771\text{\AA}$  [256].

Le groupe ponctuel de la structure orthorhombique de *Bi-2212* est  $D_{2h}^{20}$ . Cependant, comme la distorsion orthorhombique est très petite on peut choisir une approximation quasi-tétraгонаle qui est décrite par le groupe ponctuel  $D_{4h}^{17}$  [257].

### 6.1.1 Modulation structurale de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

Les mesures de diffraction de rayons-X [258, 256, 259] et de neutrons [260] sur le composé *Bi-2212* ont montré la présence d'une modulation structurale incommensurable, d'une période  $p = 4.76$  selon l'axe cristallographique  $b$ . La nouvelle structure connue comme la super-structure admet des nouveaux paramètres de maille, tel que :  $a = 5.407\text{\AA}$ ,  $b = 27.060\text{\AA}$  et  $c = 30.771\text{\AA}$  [256].

Un affinement mené par d'autres mesures de rayons-X et diffractions de neutrons a montré que la modulation structurale est plutôt bidimensionnelle dans le plan  $(bc)$  avec un vecteur  $\vec{q} = 0.21b^* + 0.14c^*$  de l'espace réciproque (Figure 6.2) [261, 260]. Les modulations incommensurables sont des phénomènes courants dans les structures d'hétéro-couches.

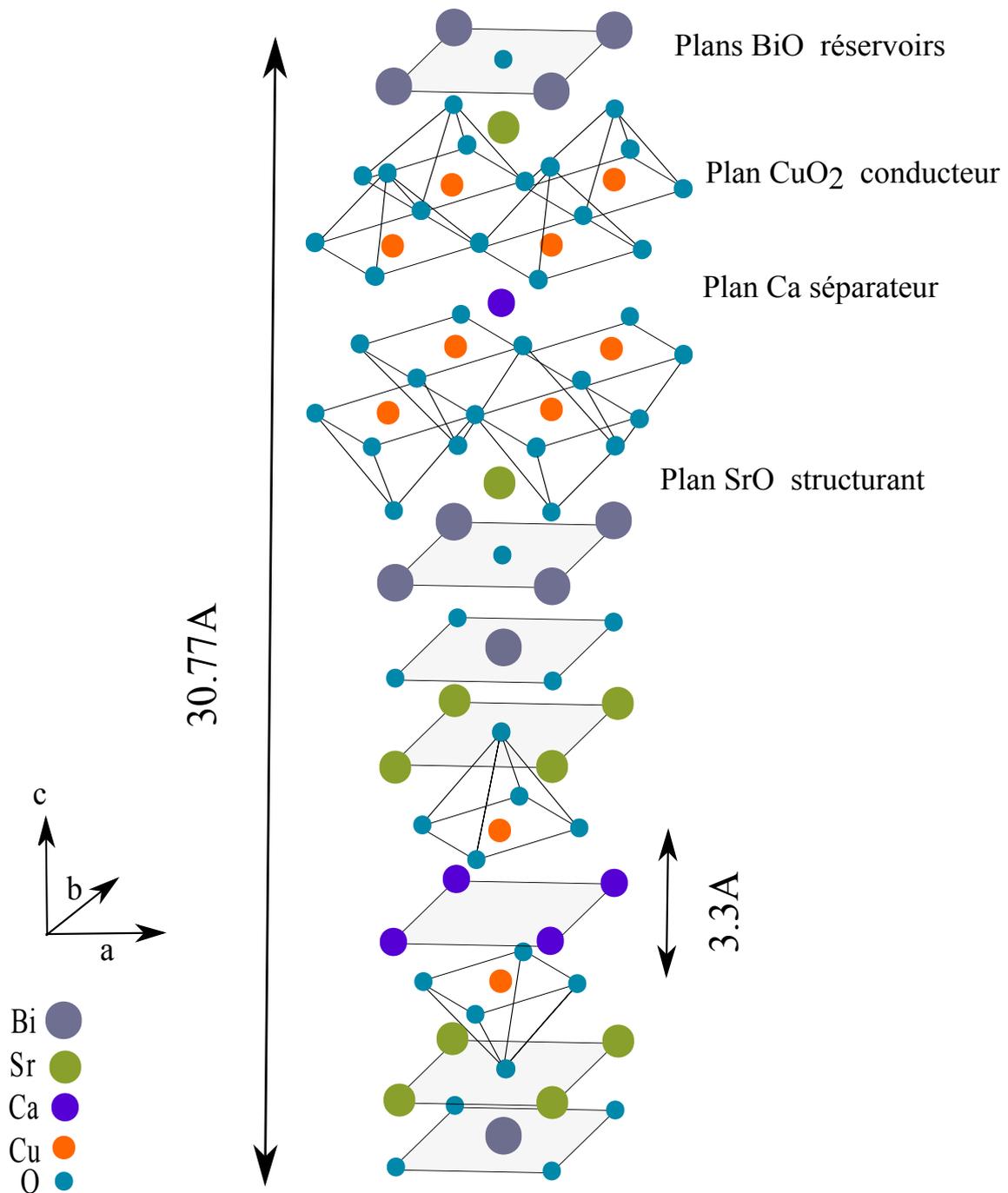


FIGURE 6.1 – La structure cristalline orthorhombique de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  [254].

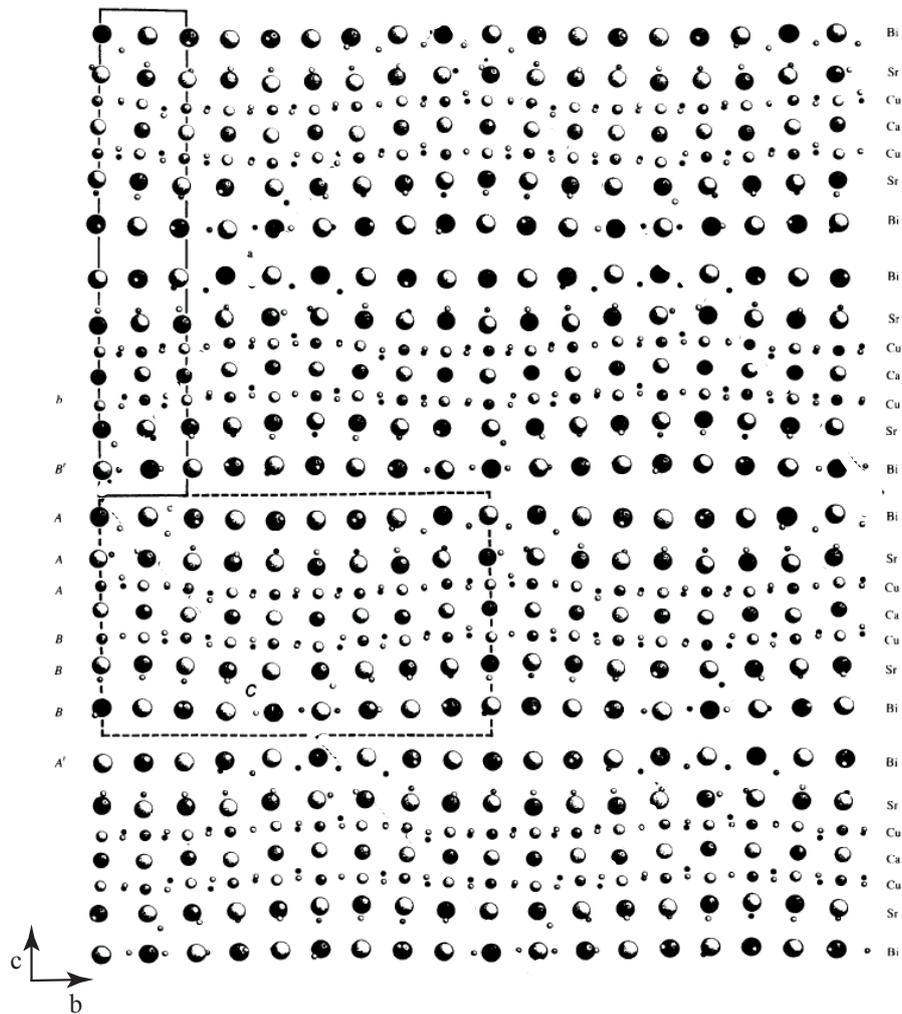


FIGURE 6.2 – La structure de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  dans une projection  $[010]$ . Les lignes solides décrivent la structure orthorhombique. Les lignes en pointillés indiquent la modulation des plans le long de  $BiO$  selon l'axe  $b$  [261].

L'exemple le plus connu sont les composés intercalés du graphite. En général ce genre de modulations structurales est induite par une différence de largeur entre les différents plans de la structure cristalline. Dans la structure cristalline du composé  $Bi$ -2212, il y a deux types de couches : les couches  $BiO$  et les couches perovskites  $CuO$ . Dans le plan  $CuO_2$  la distance  $O - Cu - O$  est de l'ordre de  $3.8 \text{ \AA}$ . Tandis que les blocs  $BiO$  ont une structure  $NaCl$ , avec une largeur d'environ  $5.4 \text{ \AA}$  de la liaison  $O - Bi - O$ . Ces derniers sont obligés de se déformer pour s'ajuster par rapport au paramètre de maille élémentaire imposé par les plans  $CuO_2$  (Figure 6.3). Cette déformation engendre deux types d'arrangements des atomes de  $Bi$  dans les plans  $BiO$  [261]. Un arrangement type  $NaCl$  qui correspond à des régions où chaque atome de  $Bi$  est entouré de quatre atomes d'oxygènes ; et un arrangement type zigzag qui correspond aux régions où chaque atome de  $Bi$  est entouré

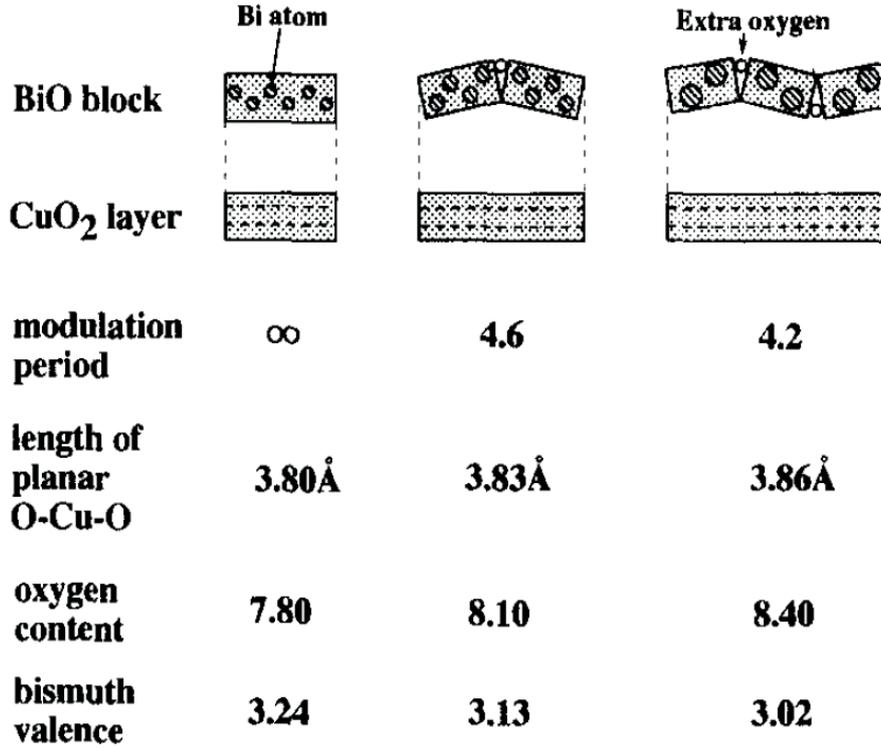


FIGURE 6.3 – La différence de largeur entre les blocs de  $BiO$  et les plans de  $CuO_2$  de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  et l'évolution de la modulation structurale avec le dopage [262].

de trois atomes d'oxygènes. La modulation structurale augmente sous l'effet du dopage, lorsque les atomes d'oxygènes s'insèrent dans les plans  $BiO$ , ceci accentue la différence de largeur entre les plans  $BiO$  et  $CuO_2$  (Figure 6.3). Kambe *et al.* ont montré que la période de la modulation diminue lorsque le dopage augmente [262].

## 6.2 Le Tenseur Raman et les règles de sélections dans le composé $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

Comme on l'a vu dans le Chapitre 2, le vertex Raman est contracté par les deux polarisations de la lumière incidente et diffusé :

$$\gamma_k(\epsilon_S, \epsilon_I) = \epsilon_S \tilde{\gamma}_k \epsilon_I^* \quad (6.1)$$

où  $\tilde{\gamma}_k$  est le tenseur Raman.  $\gamma_k$  peut être décomposé sur la base des représentations irréductibles du groupe ponctuel du cristal. La structure cristalline du composé  $Bi$ -2212 est orthorhombique, ce qui donne la possibilité d'avoir trois groupes ponctuels.  $D_{2h}$  de groupe d'espace  $mmm$ ,  $D_2$  et  $C_{2v}$  de groupe d'espace 222 et  $mm2$  respectivement. Le groupe  $D_{2h}$  est centrosymétrique,  $D_2$  groupe propre ou chiral, et  $C_{2v}$  est impropre. Comme le pro-

blème de l'identification du groupe ponctuel du composé  $Bi$ -2212 n'est pas définitivement résolu par les mesures adéquates comme les rayons-X ou neutrons. Dans cette étude on a choisi plutôt le groupe ponctuel qui contient un centre d'inversion c'est à dire le groupe  $D_{2h}$ . Ce choix est basé sur les études des phonons du composé  $Bi$ -2212 par infra-rouge qui ont montré que les phonons actifs en infrarouge sont inactifs en Raman [263, 264]. Ce que ne peut s'expliquer que par la présence d'un centre d'inversion dans le système<sup>1</sup>.

### 6.2.1 Les règles de sélection Raman du groupe ponctuel $D_{2h}^{20}$

Dans le groupe ponctuel  $D_{2h}^{20}$ , le tenseur Raman est décomposable sur une base de quatre représentations irréductibles [144] :

$$\tilde{\gamma}_k = \tilde{\gamma}_k^{A_g} + \tilde{\gamma}_k^{B_{1g}} + \tilde{\gamma}_k^{B_{2g}} + \tilde{\gamma}_k^{B_{3g}} \quad (6.2)$$

Tel que :

$$\tilde{\gamma}_k^{A_g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_k^{B_{1g}} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_k^{B_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_k^{B_{3g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

Par exemple, dans la configuration x(y,y)x (Figure 6.4)<sup>2</sup> le vertex Raman  $A_g$  est :

$$\gamma_k^{A_g}(\epsilon_S, \epsilon_I) = \epsilon_S \tilde{\gamma}_k^{A_g} \epsilon_I^* = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = b$$

Le Tableau 6.1 résume les règles de sélection calculées du groupe ponctuel  $D_{2h}^{20}$ .

---

1. Parmi les différences entre l'infrarouge et la diffusion Raman, les excitations actives en Raman sont dues au changement de la polarisabilité dans le système. En revanche, dans l'infrarouge les excitations sont générées par un changement de moment dipolaire dans le système. Ce dernier est nul si le système admet un centre de symétrie.

2. Cette notation est la notation de Porto. Elle est utilisée dans les notations des règles de sélections Raman, elle contient quatre lettres A(BC)D.

A correspond à la direction de propagation de la lumière incidente  $\vec{k}_I$ .

B correspond à la polarisation de la lumière diffusé  $\epsilon_S$ .

C correspond à la polarisation de la lumière incidente  $\epsilon_I$ .

D correspond à la direction de propagation de la lumière diffusé  $\vec{k}_S$ .

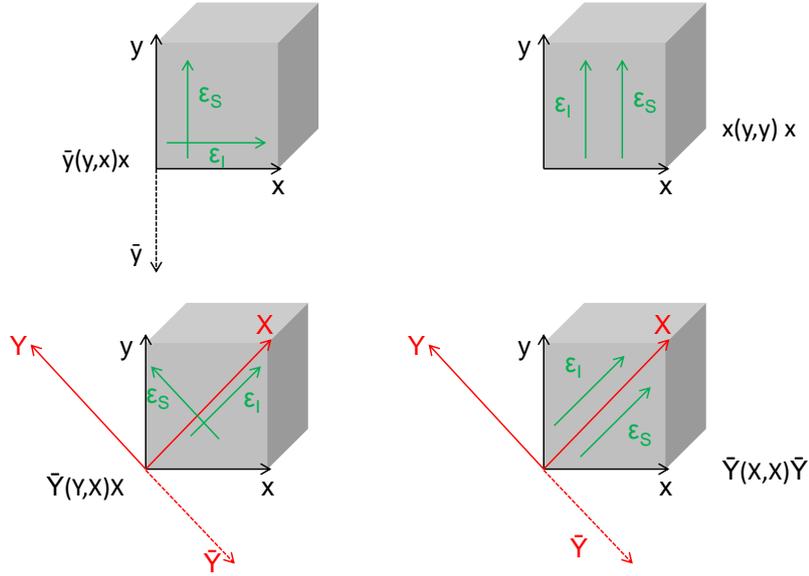


FIGURE 6.4 – Les quatre configurations rectilignes dans la notation de Porto.

Configuration (notation de Porto)	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$
$\bar{y}(y,x)x$	0	e	0	0
$\bar{Y}(Y,X)X$	b-a	e-d	0	0
$x(y,y)x$	b	0	0	0
$\bar{Y}(X,X)\bar{Y}$	a+b	e+d	0	0

 Tableau 6.1 – Les règles de sélection du groupe ponctuel  $D_{2h}^{20}$  pour quelques configurations.

## 6.2.2 Les règles de sélection du groupe ponctuel $D_{4h}^{17}$

Dans le cas du composé  $Bi$ -2212, la distorsion orthorhombique est très faible, c'est la raison pour laquelle on considère plutôt l'approximation quasi-tétragonale. Cette approximation consiste à considérer la structure cristalline tétragonale pour le composé  $Bi$ -2212, tandis que les effets de distorsion orthorhombique comme la modulation structurale sont secondaires. Dans le cas de la diffusion Raman, on s'attend à avoir des modes de vibrations supplémentaires dues à la distorsion orthorhombique. Pour une structure tétragonale le groupe ponctuel est  $D_{4h}^{17}$  et le groupe d'espace est  $I4/mmm$ . Pour ce groupe ponctuel,

le tenseur Raman se décompose sur une base de six représentations irréductibles [144] :

$$\tilde{\gamma}_k = \tilde{\gamma}_k^{A_{1g}} + \tilde{\gamma}_k^{A_{2g}} + \tilde{\gamma}_k^{B_{1g}} + \tilde{\gamma}_k^{B_{2g}} + \tilde{\gamma}_k^{E_g(1)} + \tilde{\gamma}_k^{E_g(2)} \quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_k^{A_{1g}} &= \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} & \tilde{\gamma}_k^{A_{2g}} &= \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \tilde{\gamma}_k^{E_g(1)} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \tilde{\gamma}_k^{B_{1g}} &= \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \tilde{\gamma}_k^{B_{2g}} &= \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \tilde{\gamma}_k^{E_g(2)} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & g & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

le vertex Raman  $A_{1g}$  est :

$$\gamma_k^{A_{1g}}(\epsilon_S, \epsilon_I) = \epsilon_S \tilde{\gamma}_k^{A_{1g}} \epsilon_I^* = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = a$$

De même, on a calculé les autres vertex. Les règles de sélection du vertex Raman du groupe ponctuel  $D_{4h}^{17}$  pour quelques configurations sont présentées dans le tableau 6.2.

Configuration (notation de Porto)	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$E_g(1)$	$E_g(2)$
$\bar{y}(y,x)x$	0	-c	0	e	0	0
$\bar{Y}(Y, X)X$	0	-2 c	-2 d	0	0	0
$x(y,y)x$	a	0	-d	0	0	0
$\bar{Y}(X, X)\bar{Y}$	2 a	0	0	2 e	0	0

Tableau 6.2 – Les règles de sélection pour le groupe ponctuel  $D_{4h}^{17}$  pour quelques polarisations rectilignes.

Dans la suite de cette thèse, pour étudier les modes de vibrations du composé  $Bi$ -2212, on a adopté l'approximation quasi-tétraгонаle avec le groupe ponctuel  $D_{4h}^{17}$ . On considère la distorsion orthorhombique et la modulation structurale comme des effets du désordre structural.

### 6.3 Les modes de vibrations actifs en Raman

Dans le cadre d'une maille élémentaire tétraгонаle centrée du groupe ponctuel  $D_{4h}^{17}$ , les calculs théoriques de *Prade et al.* ont prédit 14 modes de vibrations actifs en Raman pour le composé  $Bi$ -2212 [265]. Ces modes actifs sont :  $6A_{1g} + 1B_{1g} + 7E_g$ , tel qu'il existe

six modes  $A_{1g}$  et un mode  $B_{1g}$  et sept modes  $E_g$ . Les modes  $A_{1g}$  correspondent aux modes de vibrations symétriques selon l'axe c des atomes :  $Bi$ ,  $Sr$ ,  $Cu$ ,  $O_{Cu}$ ,  $O_{Sr}$  et  $O_{Bi}$  à 88, 165, 183, 390, 497 et 521  $cm^{-1}$  respectivement (Figure 6.5).

Le mode  $B_{1g}$  correspond au mode de vibration des  $O_{Cu}$  en opposition de phase. L'énergie de ce dernier mode est à 349  $cm^{-1}$ . Les modes  $E_g$  sont les modes de vibrations dans le plan ab.

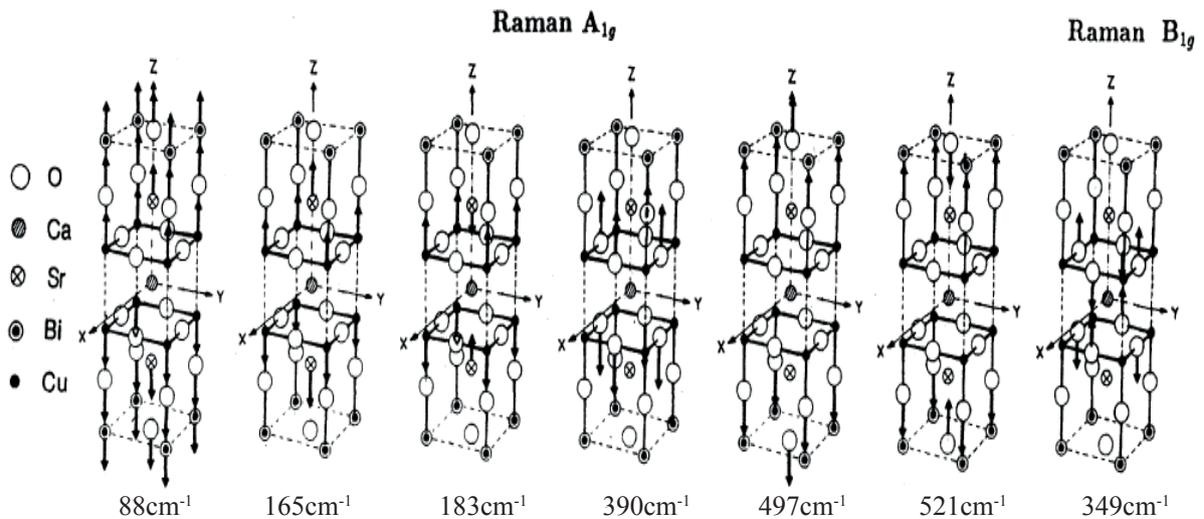


FIGURE 6.5 – Les modes de vibrations prédits théoriquement du composé  $Bi$ -2212 dans le cadre d'une structure tétragonale centrée de groupe ponctuel  $D_{4h}^{17}$  [265].

Pourtant, les expériences Raman ont montré la présence d'un nombre supérieur de phonons actifs en Raman par rapport à ce qui était prédit par *Prade et al.* (Tableau 6.3)

Les travaux de *Sugai et al.* [266] ont montré la présence de 18 modes actifs dans la symétrie  $A_{1g} + B_{1g}$ . 12 modes correspondent aux modes  $A_{1g}$  et 6 modes aux modes  $B_{1g}$  pour le composé  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$  (Tableau 6.3). Remarquons que dans leur analyse ils ont adopté la structure orthorhombique avec le groupe ponctuel  $D_{2h}^{20}$ .

Les travaux de *Liu et al.* [263] sur le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  montrent la présence de 17 modes actifs dans la symétrie  $A_{1g} + B_{1g}$ , dont 15 modes propres de  $A_{1g}$  et 2 modes propres de  $B_{1g}$ . Ils ont considéré que 6 modes  $A_{1g}$  et un mode  $B_{1g}$  sont les modes propres de la structure tétragonale pure. Ils ont aussi identifié 6 modes  $A_{1g}^*$  et un mode  $B_{1g}^*$  qui sont des modes induits par la distorsion orthorhombique. Ainsi 2 modes  $A_{1g}^{**}$  sont induits par la modulation structurale et un mode  $A_{1g}^{***}$  induit par un excès d'oxygène ou un repliement d'un mode optique (Tableau 6.3). Dans leur analyse des modes de vibrations, ils ont considéré une structure orthorhombique avec un groupe ponctuel  $D_{2h}^{20}$ . De plus, ils

ont pris en considération la modulation structurale.

*Kakihana et al.* [267] ont trouvé au total 17 modes actifs en Raman dans la symétrie  $A_{1g} + B_{1g}$  (Tableau 6.3). 5 modes de  $A_{1g}$  et un mode  $B_{1g}$  sont des modes propres de la structure tétragonale pure. Les 11 modes  $A_{1g}$  sont attribués au désordre structural, qui fait référence à : distorsion orthorhombique, la modulation structurale incommensurable selon l'axe b, le déplacement des atomes et le désordre induit par la substitution (cations ou oxygènes). Dans leur analyse, ils ont choisi la structure tétragonale avec un groupe ponctuel  $D_{4h}^{17}$ .

Contrairement aux études précédentes des modes de vibrations du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ , nous avons choisi d'étudier les modes de vibrations et leur évolution avec le dopage en oxygène selon quatre symétries :  $A_{1g} + B_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g} + B_{2g}$  et  $B_{2g}$ . Ceci nous permettra d'identifier la symétrie de chaque mode, et d'en déduire leur assignation. Notre étude, cependant n'est pas achevée, car il faudrait faire un calcul théorique et une étude comparative avec nos résultats. Cependant, dans ce chapitre, je présente principalement toutes les observations expérimentales avec quelques suggestions d'attributions.

La majorité des spectres Raman présentés dans ce chapitre, ont été obtenus avec la longueur d'onde  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . On a étudié le composé  $Bi2212$  avec  $\lambda = 488 \text{ nm}$  et  $\lambda = 647.1 \text{ nm}$ .

## 6.4 Les Phonons actifs dans la symétrie $B_{1g}$

En réalité cette géométrie est composée de deux symétries  $B_{1g} + A_{2g}$ , mais aucune contribution de la symétrie  $A_{2g}$  n'est observée sur les modes de vibrations du composé  $Bi-2212$ .

Les spectres Raman  $B_{1g}$  du composé  $Bi-2212$  montrent la présence de trois phonons actifs (Figure 6.6). À  $108 \text{ cm}^{-1}$ ,  $289 \text{ cm}^{-1}$  et à  $601 \text{ cm}^{-1}$  pour un dopage  $p = 0.086$ .

### 6.4.1 Effet de la température sur les phonons :

En comparant le comportement des phonons actifs dans la géométrie  $B_{1g}$  du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  à deux températures différentes  $T = 10 \text{ K}$  et  $T = 110 \text{ K}$  (Figure 6.6). L'effet de la température se manifeste principalement sur la largeur à mi-hauteur du phonon  $\Gamma$ . À  $T = 10 \text{ K}$ , les deux phonons à  $108$  et  $289 \text{ cm}^{-1}$  sont étroits avec une largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  égale à  $16$  et  $19 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Tandis qu'à  $T = 110 \text{ K}$ , leur largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  sont  $19$  et  $26 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Ce comportement est normal vu que la largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  est inversement proportionnel à la durée de vie  $\tau$  des phonons qui est plus élevée à basse température. Les énergies de trois phonons ne sont

Tableau 6.3 – Les Modes de vibrations actifs en Raman (fréquences et assignations) de  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$  observés par Sugai et al. [266],  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  observé par Liu et al. [263] et  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$  observé par Kakihana et al. [267]

Sugai et al. [266]			Liu et al. [263]			Kakihana et al. [267]		
Energie ( $cm^{-1}$ )	Symétrie	Assigné	Energie ( $cm^{-1}$ )	Symétrie	Assigné	Energie ( $cm^{-1}$ )	Symétrie	Assigné
-	-	-	28	$A_{1g}^{**a}$	mode d'amplitude	24-27	$A_{1g}$	mode acoustique <sup>b</sup>
53	$A_{1g}$	Bi	47	$A_{1g}^{*c}$	2 <sup>ème</sup> ordre de mode d'amplitude	48	$A_{1g}$	Bi <sup>d</sup>
63	$A_{1g}$	Bi	62	$A_{1g}^{*e}$	Bi selon a	59-60	$A_{1g}$	Bi
-	-	-	109	$A_{1g}^{*f}$	Cu selon a	105	$A_{1g}$	Bi/Sr <sup>f</sup>
121	$A_{1g}$	Sr	119	$A_{1g}$	Bi selon a	117	$A_{1g}$	Sr
132	$A_{1g}$	Sr	129	$A_{1g}$	Cu selon c	129	$A_{1g}$	Bi/Sr <sup>f</sup>
141	$A_{1g}$	Cu selon c	-	-	-	145-146	$A_{1g}$	Cu
187	$A_{1g}$	Cu ab plane	180	$A_{1g}^{*g}$	Sr selon a	175-173	$A_{1g}$	Cu <sup>f</sup>
-	-	-	180	$A_{1g}$	Sr selon c	195	$A_{1g}$	Bi/Sr <sup>f</sup>
293-304	$A_{1g}$	O apical selon a	295	$A_{1g}^{*h}$	$O_{Bi}$ selon a	294	$A_{1g}$	$O_{Bi}O_{Sr}^f$
327-377	$A_{1g}$	mode de rotation de O de $CuO_2$	-	-	-	323-325	$A_{1g}$	$O_{Bi}O_{Sr}^f$
-	-	-	355	$A_{1g}^{*i}$	$O_{Cu}$ selon a	353	$A_{1g}$	$O_{Bi}O_{Sr}^f$
-	-	-	Non observé	$A_{1g}$	$O_{Cu}$ selon c(en phase)	-	-	-
394-448	$A_{1g}$	O $CuO_2$ selon c	400	$A_{1g}^{*j}$	$O_{Sr}$ selon a	395	$A_{1g}$	$O_{Bi}O_{Sr}^f$
-	-	-	-	-	-	409	$A_{1g}$	$O_{Cu}$
469-474	$A_{1g}$	O apical selon c	465	$A_{1g}$	$O_{Bi}$ selon a	463	$A_{1g}$	$O_{Bi}$
632	$A_{1g}$	O de $Bi_2O_2$	630	$A_{1g}$	$O_{Bi}$ selon a	627-629	$A_{1g}$	$O_{Sr}$
663	$A_{1g}$	O de $Bi_2O_2$	660	$A_{1g}^{***}$	$O_{extra}$ ou repliement de $O_{Bi}$ selon c	656-657	$A_{1g}$	$O_{Sr}^f$
108	$B_{1g}$	Sr	106	$B_{1g}^*$	Bi selon b	-	-	-
241	$B_{1g}$	Cu selon b	-	-	-	-	-	-
289-326	$B_{1g}$	O de $CuO_2$	285	$B_{1g}$	$O_{Cu}$ selon c(en opposition de phase)	287	$B_{1g}$	$O_{Cu}$
339-365	$B_{1g}$	O apical selon b	-	-	-	-	-	-
426-459	$B_{1g}$	mode de rotation de O de $CuO_2$	-	-	-	-	-	-
593	$B_{1g}$	O de $Bi_2O_2$	-	-	-	-	-	-

a. \*\*: Les modes Raman induits par la modulation superstructurale

b. ou un mode induit par la modulation superstructurale.

c. \*\*\*: Les modes Raman induits par un des Oxygènes supplémentaires ou un repliement des modes optiques

d. induit par la distorsion orthorhombique ou un mode induit par la modulation superstructurale.

e. \*: Les modes Raman induites par la distorsion orthorhombique

f. mode induit par le désordre.

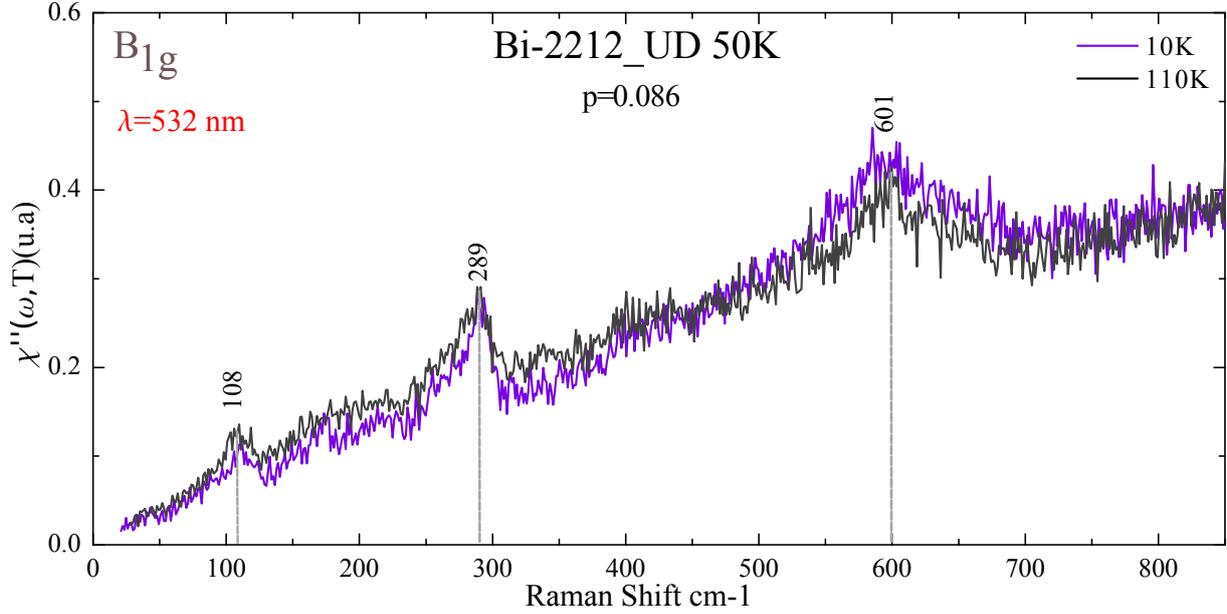


FIGURE 6.6 – Les spectres Raman  $B_{1g}$  d'un sous-dopé  $Bi$ -2212 de  $T_c = 50 K$  à  $T = 10 K$  et à  $T = 110 K$ , les trois pics étroits correspondent aux trois phonons actifs dans cette géométrie.

pas sensibles à la température. Le phonon actif à  $600 \text{ cm}^{-1}$  est exclu de cette comparaison entre les deux températures  $T = 10 K$  et  $T = 110 K$ , car au dopage  $P = 0.086$ , le phonon à  $600 \text{ cm}^{-1}$  coïncide avec le pic des des quasi-particules à  $T = 10 K$ .

#### 6.4.2 L'évolution des phonons $B_{1g}$ en fonction du dopage

Dans le but de déterminer l'effet du dopage en oxygène sur la structure cristalline du composé  $Bi$ -2212, on a suivi l'évolution des phonons actifs en  $B_{1g}$  en fonction du dopage (Figure 6.7).

Sur la figure 6.7, on a présenté les spectres Raman  $B_{1g}$  du composé  $Bi$ -2212 pour quelques dopages entre  $p = 0.07$  et  $p = 0.21$ .

À première vue, on remarque un changement de comportement des trois phonons sous l'effet du dopage. Principalement le phonon à haute énergie ( $600 \text{ cm}^{-1}$ ) se rétrécit lorsque le dopage augmente et il diminue en intensité au dopage de  $p = 0.21$ . Ainsi les deux autres phonons à basses énergies montrent un déplacement d'énergie en fonction du dopage. Pour mieux suivre ces comportements, je vais étudier chaque mode de vibration en détail.

##### Le phonon à $108 \text{ cm}^{-1}$

On a étudié l'évolution du mode à  $108 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du dopage entre  $p = 0.07$  et  $p = 0.23$ . Sur la figure 6.8 (a) on a relevé son énergie en fonction du dopage. L'énergie du phonon montre un déplacement vers les hautes énergies. Il se situe à  $105 \text{ cm}^{-1}$  pour

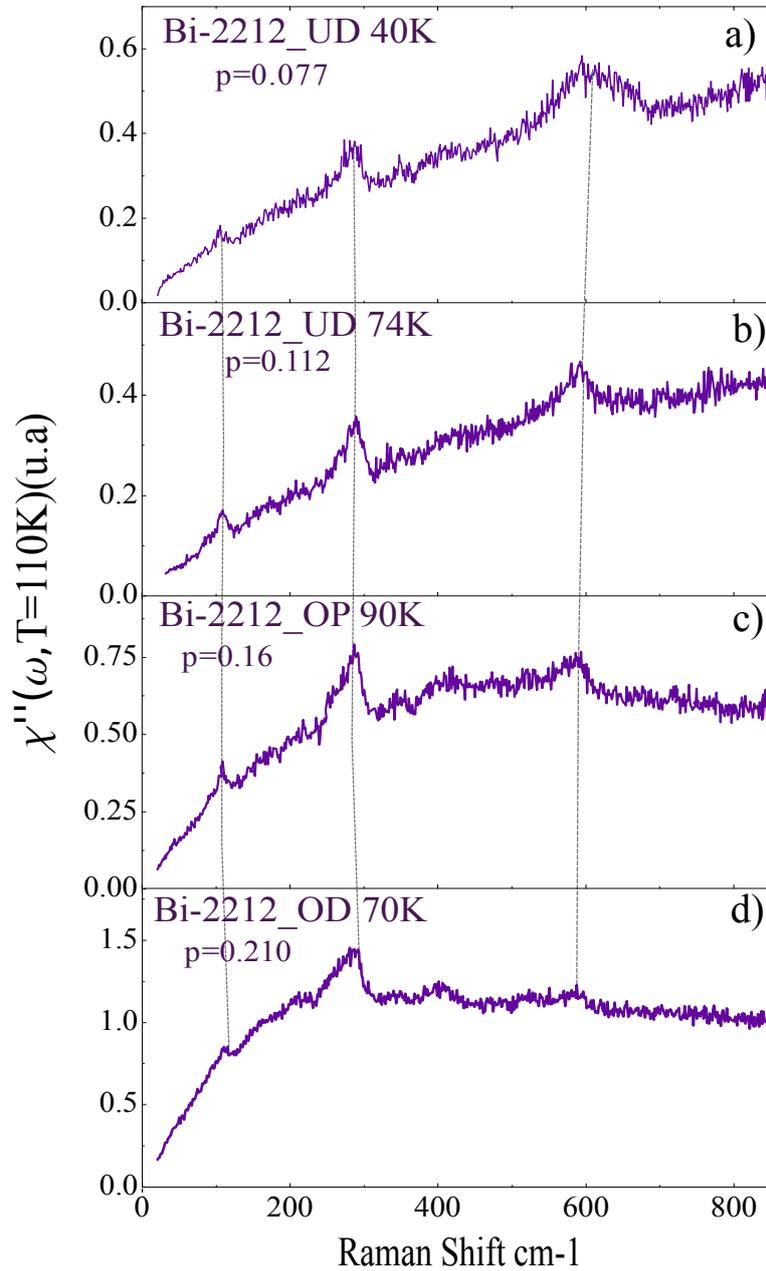


FIGURE 6.7 – L'évolution des spectres Raman  $B_{1g}$  du composé  $Bi-2212$  à  $T = 110 K$  avec le dopage. Les spectres (a-d), leur plage spectrale est étendue entre 20 et  $850 cm^{-1}$ .

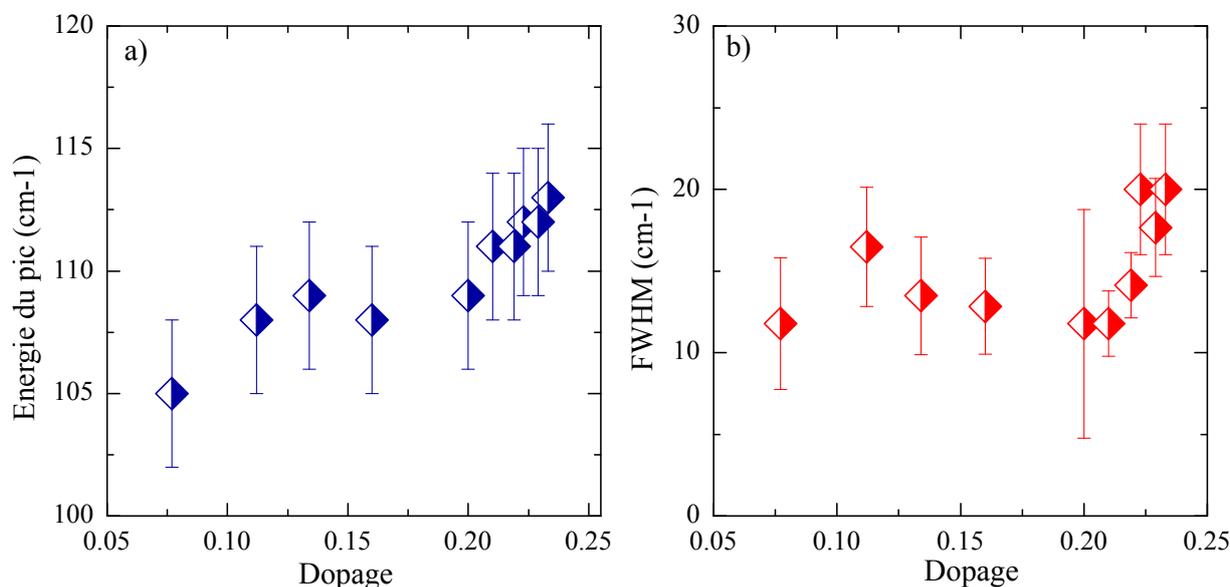


FIGURE 6.8 – (a) : L'évolution de l'énergie du phonon autour de  $108\text{ cm}^{-1}$  en fonction du dopage. (b) : L'évolution de la largeur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) en fonction du dopage. Mesure à  $T=110\text{ K}$ .

un dopage  $p = 0.07$ , et à  $113\text{ cm}^{-1}$  pour  $p = 0.23$ .

L'évolution de sa largeur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) en fonction du dopage (Figure 6.8 (b)) montre un élargissement d'environ  $8\text{ cm}^{-1}$  entre les dopages  $p = 0.07$  et  $p = 0.23$ .

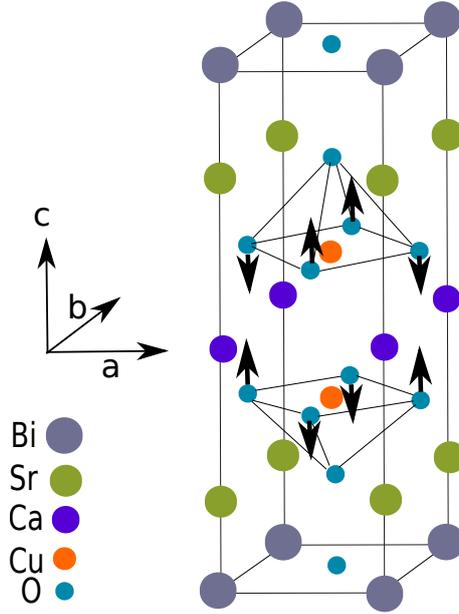
Ce mode de vibration a été attribué à la vibration des atomes de bismuth ( $Bi$ ), dans le plan  $BiO$  [263]. Selon *Liu et al.* ce mode est généré par la distorsion orthorhombique. *Sugai et al.* [266] ont attribué ce phonon au mode de vibrations des atomes de strontium ( $Sr$ ).

Le fait que les deux paramètres : énergie et largeur à mi-hauteur évoluent avec le dopage favorise l'assignation de *Liu et al.* En effet, les oxygènes ajoutés s'introduisent dans les plans  $BiO$  et contraignent au désordre les atomes de  $Bi$ . Donc plus il y a d'atomes d'oxygènes dans les plans  $BiO$ , plus les atomes de  $Bi$  sont soumis à des contraintes. Ceci peut expliquer le déplacement énergétique vers les hautes énergies de ces derniers ainsi que leur élargissement.

### Le phonon à $289\text{ cm}^{-1}$

Ce phonon correspond au mode de vibration des oxygènes du plan  $CuO_2$  en opposition de phase (Figure 6.9) [267, 263, 266].

Pour mieux suivre l'évolution de ce phonon en fonction du dopage, on a coupé nos spectres Raman entre  $200$  et  $350\text{ cm}^{-1}$  (Figure 6.10). Le phonon à  $289\text{ cm}^{-1}$  a une forme


 FIGURE 6.9 – Le mode de vibration à  $289\text{ cm}^{-1}$  [267, 263, 266].

asymétrique. En général l'asymétrie d'un pic est la signature d'interaction entre un état discret (phonon) et un large continuum électronique (électrons). Cette interaction déforme le pic de phonon en un pic de résonance associé à une anti-résonance. Ce type de forme de phonon est connu comme le type "Fano" du nom du physicien italien qui a expliqué la forme asymétrique des pics d'un spectre d'hélium obtenu par la diffusion inélastique des électrons [268].

Pour un phonon de forme Fano la réponse Raman est :

$$\chi''(\omega) \propto \frac{1}{\frac{\Gamma}{2}q^2} \frac{[q + \alpha(\omega)]^2}{1 + \alpha(\omega)^2} \quad (6.4)$$

avec

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega - \omega_c}{\frac{\Gamma}{2}}$$

où  $q$  est le facteur d'asymétrie, dans la limite  $q \rightarrow \infty$ , le phonon retrouve une forme symétrique Lorentzienne.

On a appliqué un ajustement de type "Fano" sur ce phonon pour différents dopages. Ceci nous a permis de relever l'énergie du phonon pour chaque dopage (Figure 6.11 (a)). À un dopage  $p = 0.077$ , l'énergie du phonon est  $286\text{ cm}^{-1}$ , et elle atteint une énergie de  $292\text{ cm}^{-1}$  autour de  $p = 0.12$ . À partir de  $p = 0.16$ , l'énergie du phonon diminue lorsque le dopage augmente. Elle atteint la valeur  $286\text{ cm}^{-1}$  au dopage  $p = 0.233$ .

La figure 6.10 montre un changement remarquable de la forme du phonon sous l'effet du dopage. À l'aide de l'ajustement "Fano", on a déterminé le facteur d'asymétrie  $q$  du

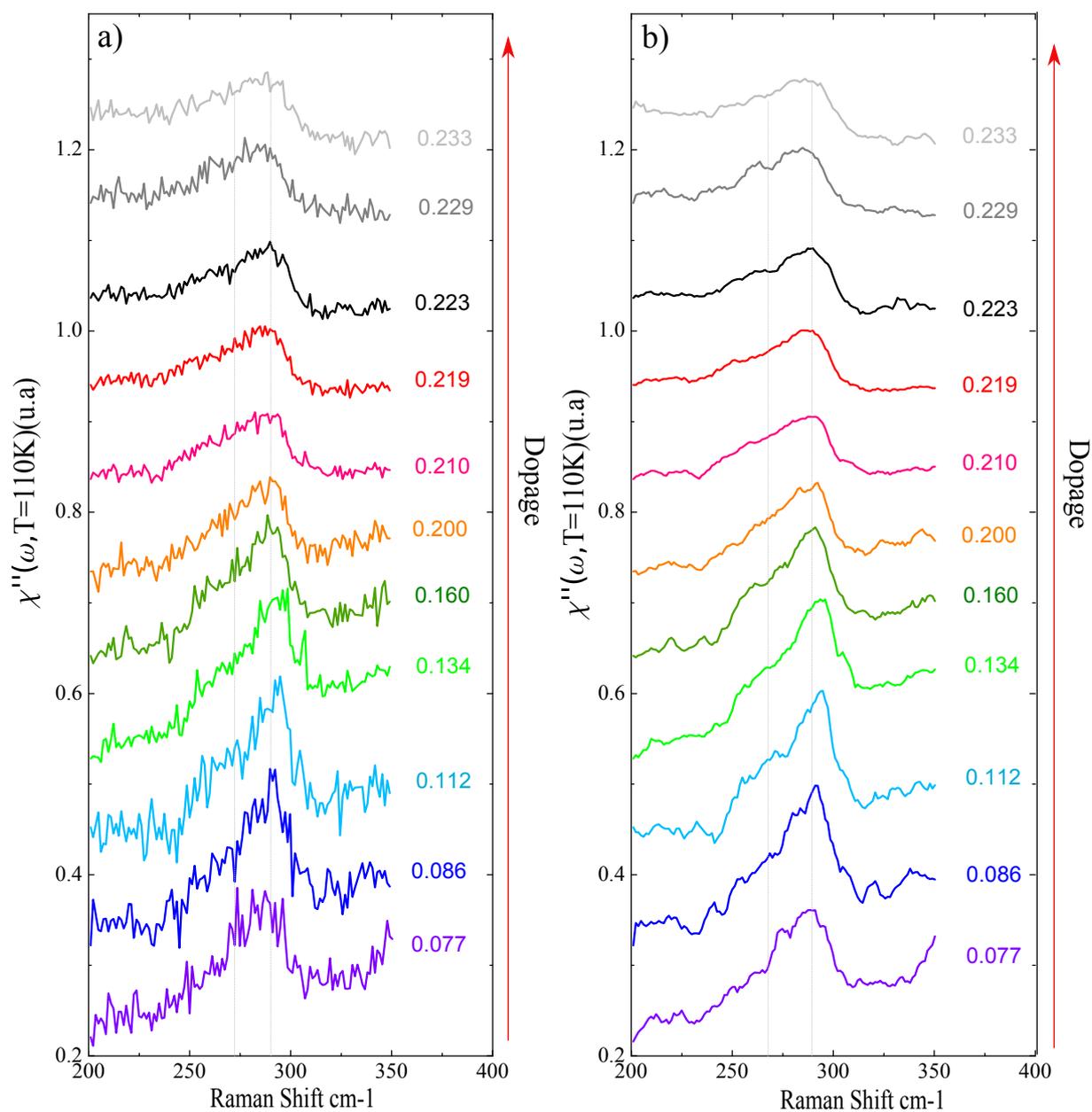


FIGURE 6.10 – (a) : Les spectres Raman  $B_{1g}$  à  $T = 110 K$  d'une plage spectrale entre 200 et 350  $cm^{-1}$  pour des différents dopages. (b) : Les spectres Raman de la figure (a) lissés avec la méthode "moyenne adjacente" avec un nombre de points de fenêtre qui égale à 4.

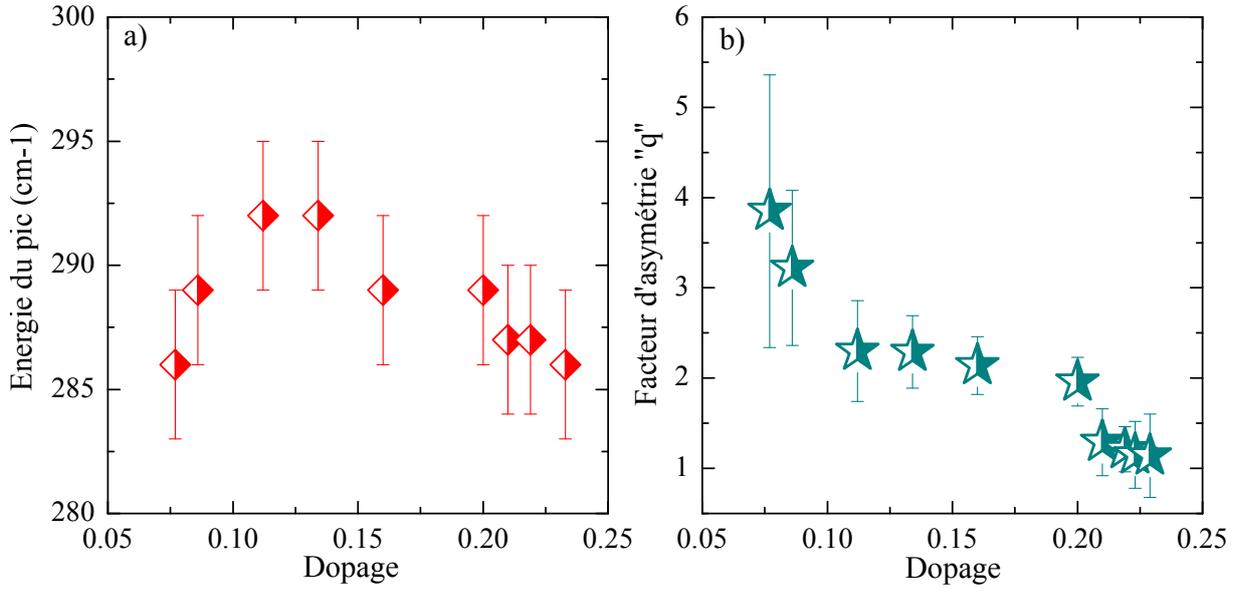


FIGURE 6.11 – (a) : L'évolution en dopage de l'énergie du phonon à  $289\text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'un ajustement type "Fano". (b) : L'évolution en dopage du facteur d'asymétrie "q". Mesure à  $T=110$  K.

phonon . L'évolution de ce dernier en fonction du dopage est présenté dans la figure 6.11 (b). Effectivement, le facteur d'asymétrie  $q$  montre une diminution remarquable lorsque le dopage augmente. Ceci signifie que l'interaction électron-phonon devient plus en plus forte avec le dopage.

Pour mieux voir la forme de ce phonon on a essayé de réduire le bruit sans affecter sa véritable forme. Pour cela on a lissé nos spectres présentés dans la figure 6.10 (a) avec la méthode "moyenne adjacente", on a pris un nombre de points dans une fenêtre égale à 4 (Figures 6.10 (b)). Sur la figure 6.10 (b), on remarque que le phonon à  $289\text{ cm}^{-1}$  est composé d'une convolution de deux phonons adjacents. Pour vérifier cette observation, on a essayé d'ajuster ce phonon par quelques fonctions d'ajustements : Fano, gaussienne, lorentzienne et une convolution de deux ajustements de type gaussien pour deux pics adjacents (Figure 6.12). L'ajustement fait sur le phonon de dopage  $p = 0.077$  (premier panneau de la figure 6.12) montre que le type "Fano" et la convolution sont les plus adaptés pour la forme de ce phonon. Tandis que aux dopages  $p = 0.12$  et  $p = 0.229$  seulement l'ajustement par la convolution qui est adapté (second et dernier panneaux de la figure 6.12). Grâce à ces ajustements on peut supposer que le phonon à  $289\text{ cm}^{-1}$  est constitué de deux pics : le premier à une énergie autour de  $265\text{ cm}^{-1}$  et le deuxième autour de  $289\text{ cm}^{-1}$ . L'évolution en énergie de chaque pic en fonction du dopage est présentée dans les figures 6.13 (a) et (b) respectivement. L'énergie du pic à  $265\text{ cm}^{-1}$  augmente entre les dopages  $p = 0.077$  et  $p = 0.12$  d'environ  $5\text{ cm}^{-1}$ . Elle diminue entre  $p = 0.12$  et  $p = 0.21$ , puis elle augmente avec le dopage (Figure 6.13 (a)) . Le deuxième pic à

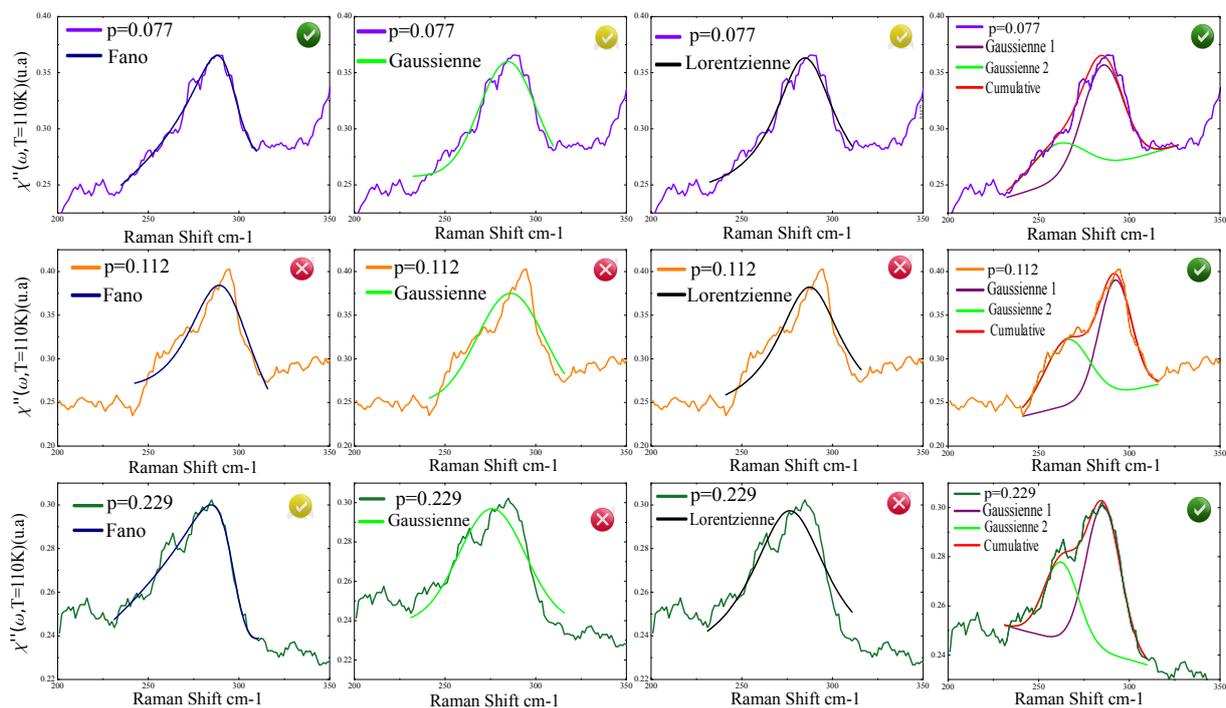


FIGURE 6.12 – Premier panneau : les ajustements : Fano, gaussienne, lorentzienne et convolution de deux gaussiennes sur le spectre d'un dopage  $p = 0.077$ . Second panneau pour  $p = 0.112$ . Dernier panneau pour  $p = 0.229$ . Mesure à  $T=110$  K.

$289\text{ cm}^{-1}$  montre une augmentation en énergie entre les dopages  $p = 0.077$  et  $p = 0.12$ . Au-dessus de  $p = 0.16$ , le pic montre une saturation en énergie en fonction du dopage (Figure 6.13 (b)).

### Le phonon à $600\text{ cm}^{-1}$

Maintenant on s'intéresse au phonon à  $600\text{ cm}^{-1}$ . Sur la figure 6.14 on a présenté les spectres Raman  $B_{1g}$  à  $T = 110\text{ K}$ , d'une plage spectrale réduite entre  $400$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  pour mieux visualiser le mode à  $600\text{ cm}^{-1}$ . Sur la figure 6.14 (b) on a présenté les spectres Raman de la figure 6.14 (a) lissés.

À première vue, on constate que l'effet du dopage est remarquable sur l'évolution du mode de vibration à  $600\text{ cm}^{-1}$ . À faibles dopages, le phonon est intense et large, et au fur et à mesure que le dopage augmente son intensité diminue et sa largeur se rétrécit. À  $p = 0.21$ , le spectre Raman montre une petite signature restante de ce mode de vibration (Figure 6.14 (a)). Au-dessus de  $p = 0.21$ , le mode à  $600\text{ cm}^{-1}$  diminue fortement en intensité. L'évolution de la largeur à mi-hauteur ( $FMHW$ ) du phonon à  $600\text{ cm}^{-1}$  en fonction du dopage est rapportée dans la figure 6.15 (a). Cette évolution montre clairement une diminution de la largeur du phonon lorsque le dopage augmente. Tandis que l'évolution de son énergie en fonction du dopage ne montre pas de variation remarquable, sauf pour

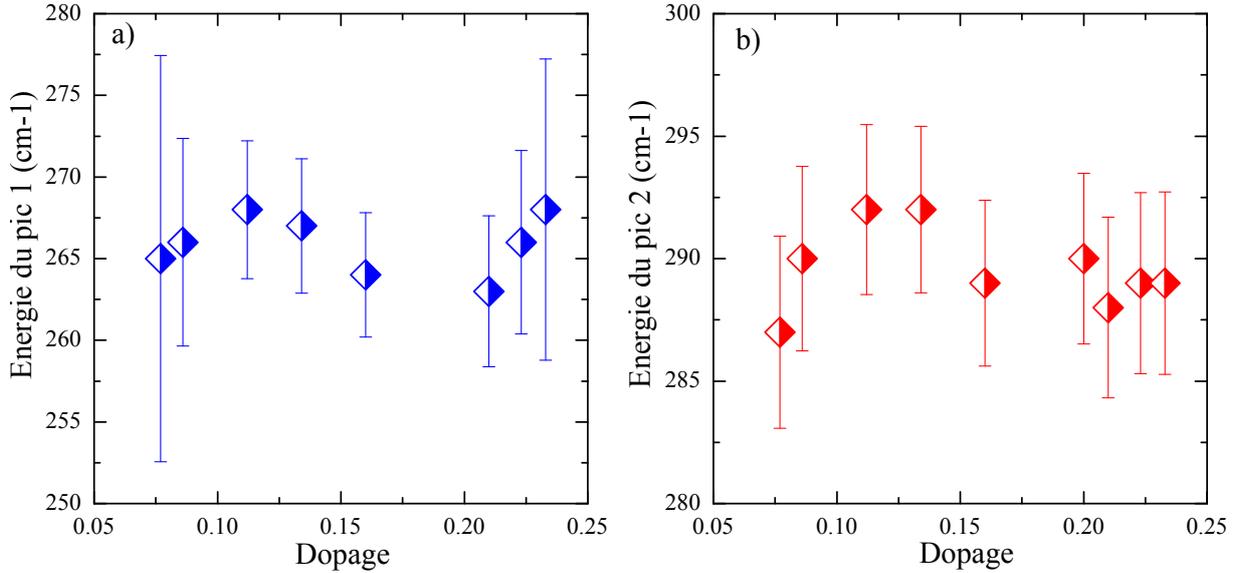


FIGURE 6.13 – (a) : L'évolution de l'énergie de pic autour de  $265 cm^{-1}$  en fonction du dopage. (b) : L'évolution de l'énergie de pic autour de  $289 cm^{-1}$  en fonction du dopage. Mesure à  $T=110 K$ .

le dopage  $p = 0.21$ , son énergie est plus basse par rapport aux autres dopages (Figure 6.15 (b)). La forte dépendance de largeur à mi-hauteur ( $FMHW$ ) au dopage peut indiquer que ce mode de vibration est lié aux atomes d'oxygène. Le plus probable est que cela soit les atomes d'oxygène dans le plan  $BiO$ .

### La dépendance en fonction de la longueur d'onde du Laser

On a étudié les phonons actifs dans la géométrie  $B_{1g}$  avec trois longueurs d'ondes différentes :  $\lambda = 488 nm$ ,  $\lambda = 532 nm$  et  $\lambda = 647.1 nm$ .

Pour  $\lambda = 488 nm$ , on a observé la présence de trois modes actifs à des fréquences : 103, 280 et  $601 cm^{-1}$ . Avec des largeurs à mi-hauteur  $\Gamma$  : 27, 44 et  $62 cm^{-1}$  respectivement (Figure 6.16).

Pour  $\lambda = 532 nm$ , on a observé les mêmes modes de vibrations à des énergies : 101, 278 et  $583 cm^{-1}$ . Avec des largeurs à mi-hauteur  $\Gamma$  : 17, 39 et  $44 cm^{-1}$  respectivement. Les deux premiers modes à basses énergies, présentent des intensités plus élevées pour  $\lambda = 488 nm$ . En revanche, le dernier mode actif à haute énergie est plus faible en intensité pour cette longueur d'onde.

Pour une longueur d'onde  $\lambda = 647.1 nm$ , il y a un seul phonon actif à  $110 cm^{-1}$ . Comparant à la longueur d'onde  $\lambda = 532 nm$  qui admet deux phonons actifs à 107 et  $287 cm^{-1}$ , le mode à  $287 cm^{-1}$  est complètement non actif avec la longueur d'onde  $\lambda = 647.1 nm$ . Ainsi dans l'état supraconducteur, pour mieux identifier la position du pic de paires brisées, on a utilisé cette longueur d'onde (647.1 nm) pour faire disparaître le phonon à

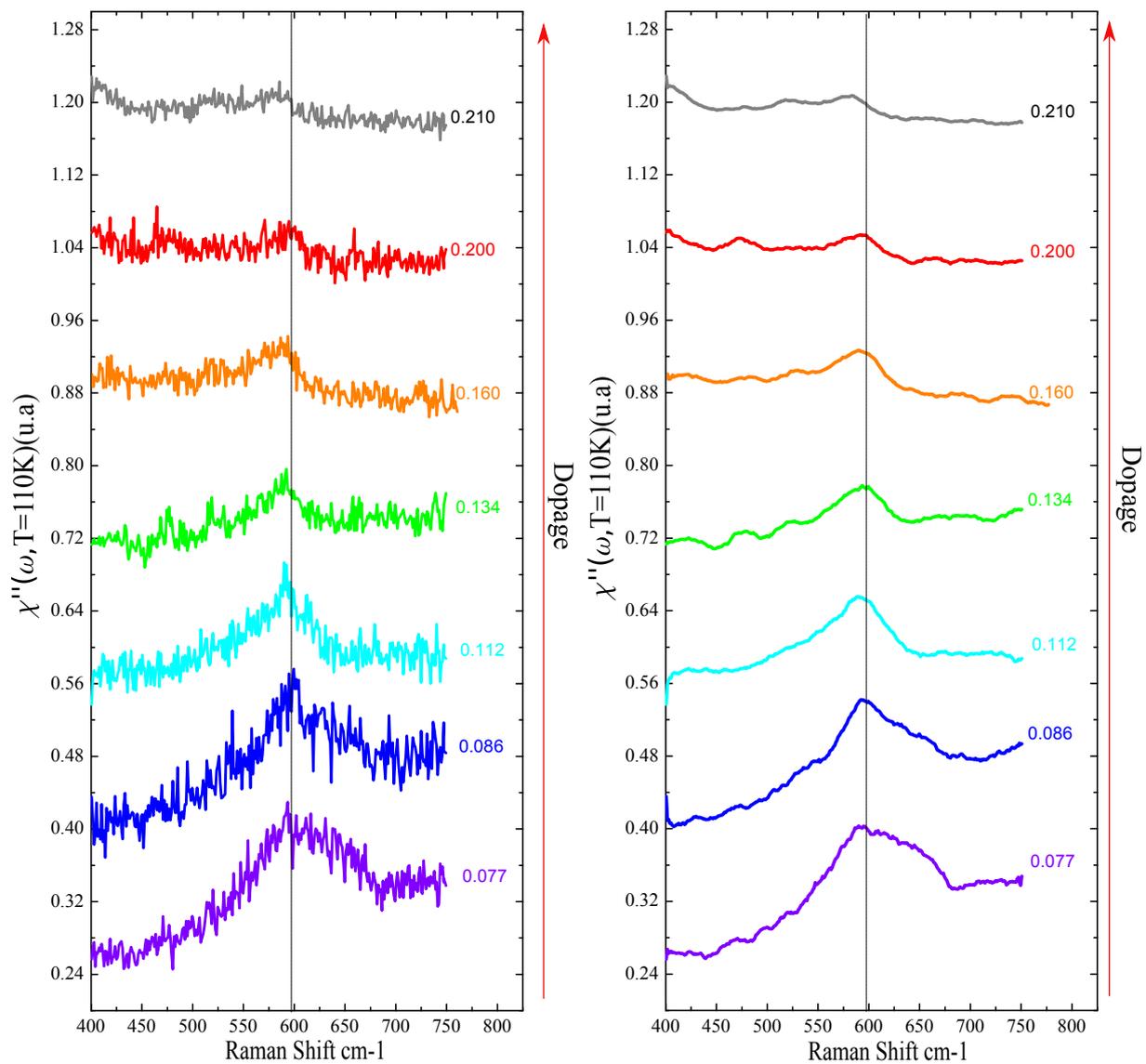


FIGURE 6.14 – (a) : Les spectres Raman  $B_{1g}$  à  $T = 110K$  d'une plage spectrale entre 400 et 750  $cm^{-1}$  pour des différents dopages. (b) : Les spectres Raman de la figure (a) lissés avec la méthode "moyenne adjacente" avec un nombre de points de fenêtre égale à 4.

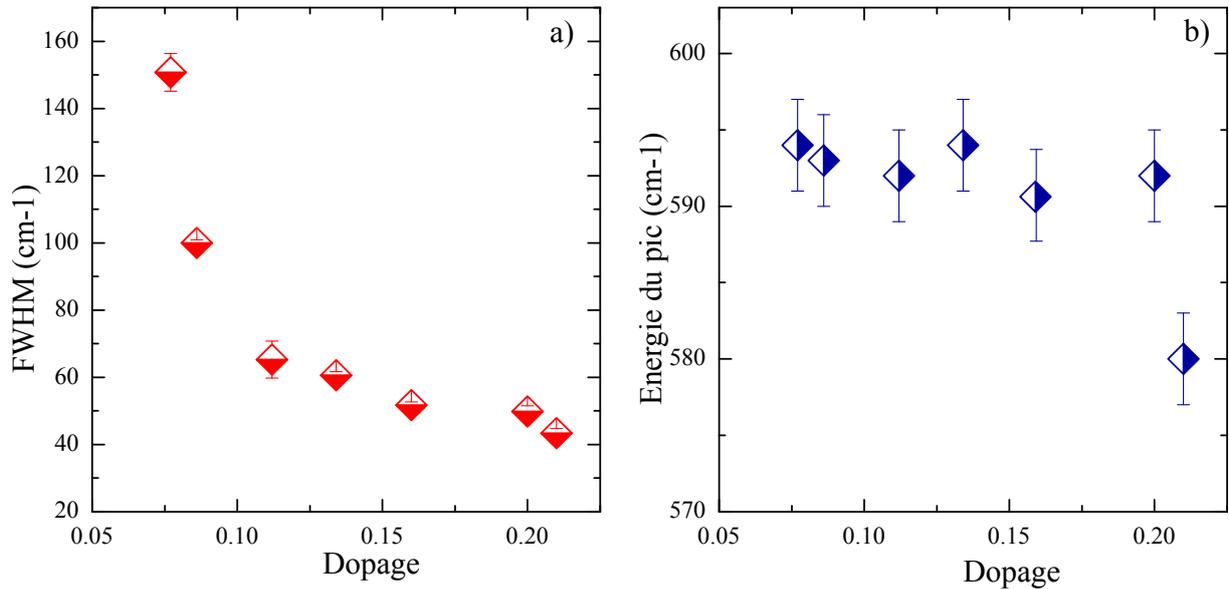


FIGURE 6.15 – (a) : L'évolution de largeur à mi-hauteur du phonon à  $600\text{ cm}^{-1}$  en fonction du dopage. (b) : L'évolution de l'énergie de pic avec le dopage. Mesure à  $T=110\text{ K}$ .

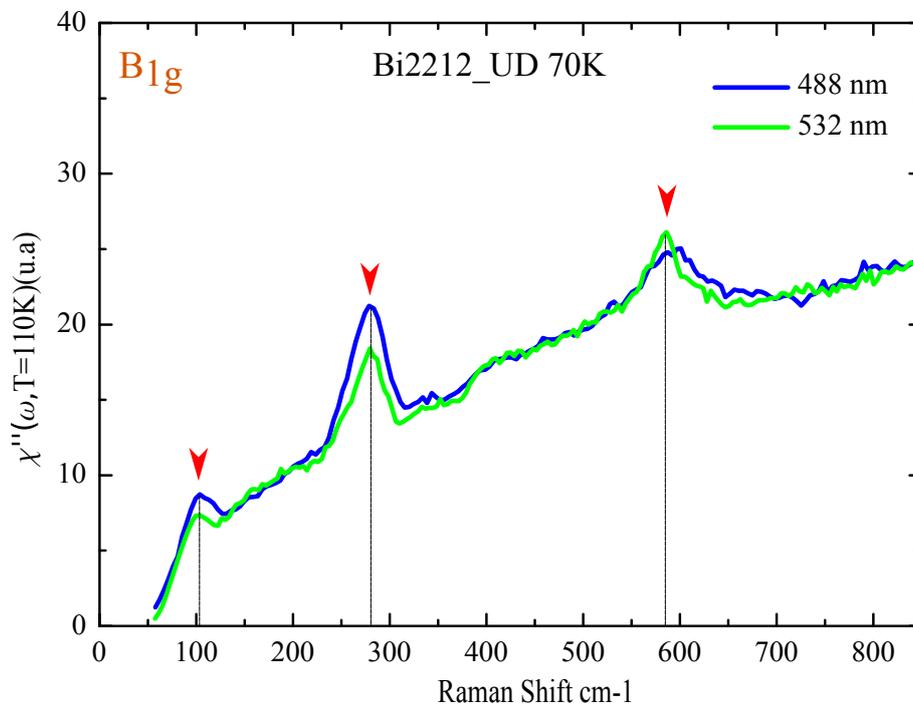


FIGURE 6.16 – Les spectres Raman dans la géométrie  $B_{1g} + A_{2g}$  à  $110\text{ K}$  d'un  $Bi$ -2212 sous-dopé de  $T_c = 70\text{ K}$ . Le spectre bleu correspond à un spectre fait avec une longueur d'onde  $\lambda = 488\text{ nm}$ . Le spectre vert correspond à un spectre avec la longueur d'onde  $\lambda = 532\text{ nm}$ . Les flèches montrent les positions des phonons actifs.

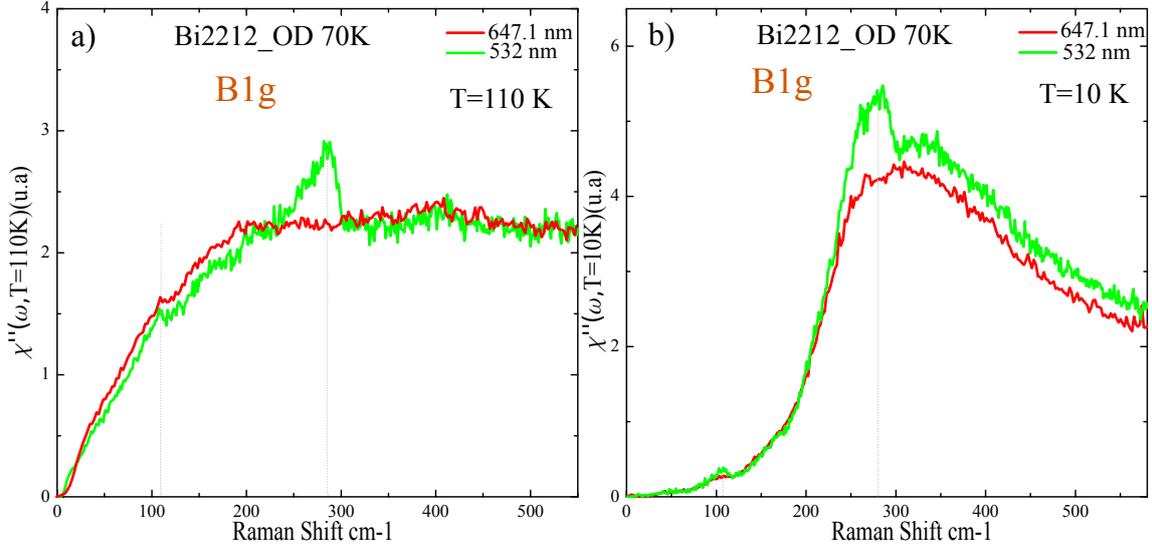


FIGURE 6.17 – Les spectres Raman  $B_{1g}$  d'un  $Bi$ -2212 sur-dopé de  $T_c = 64 K$  à  $110 K$  (a) et  $10 K$  (b). Le spectre rouge est obtenu avec la longueur d'onde  $\lambda = 647.1 nm$  et le vert avec la longueur d'onde  $\lambda = 532 nm$ .

$287 cm^{-1}$ . Ce dernier coïncide avec le pic des quasi-particules pour un dopage  $p = 0.219$ . (Figure 6.17).

## 6.5 L'évolution des phonons $A_{1g} + B_{1g}$ en fonction du dopage

### 6.5.1 Les phonons actifs dans la géométrie $A_{1g} + B_{1g}$

Dans la géométrie  $A_{1g} + B_{1g}$ , on a trouvé au total 16 phonons actifs pour le composé  $Bi$ -2212. Il existe 3 phonons actifs spécifiques de la symétrie  $B_{1g}$  :  $108, 289$  et  $600 cm^{-1}$ , et 13 phonons actifs propres à la géométrie  $A_{1g}$  (Figure 6.18).

On a suivi l'évolution des phonons actifs dans la géométrie  $A_{1g} + B_{1g}$  en fonction du dopage dans un intervalle de dopage compris entre  $p = 0.086$  et  $p = 0.233$ .

La figure 6.19 présente une sélection des spectres Raman  $A_{1g} + B_{1g}$  à  $T = 110 K$ . À première vue, on remarque que certains modes de vibration sont plus sensibles à la variation du dopage que d'autres. Principalement, le triplet à haute énergie  $600, 631$  et  $664 cm^{-1}$  qui montrent une évolution remarquable avec le dopage. Le doublet à  $452$  et  $465 cm^{-1}$  et le triplet  $105, 118$  et  $126 cm^{-1}$ . Les autres phonons ne montrent pas d'évolution significative en fonction du dopage.

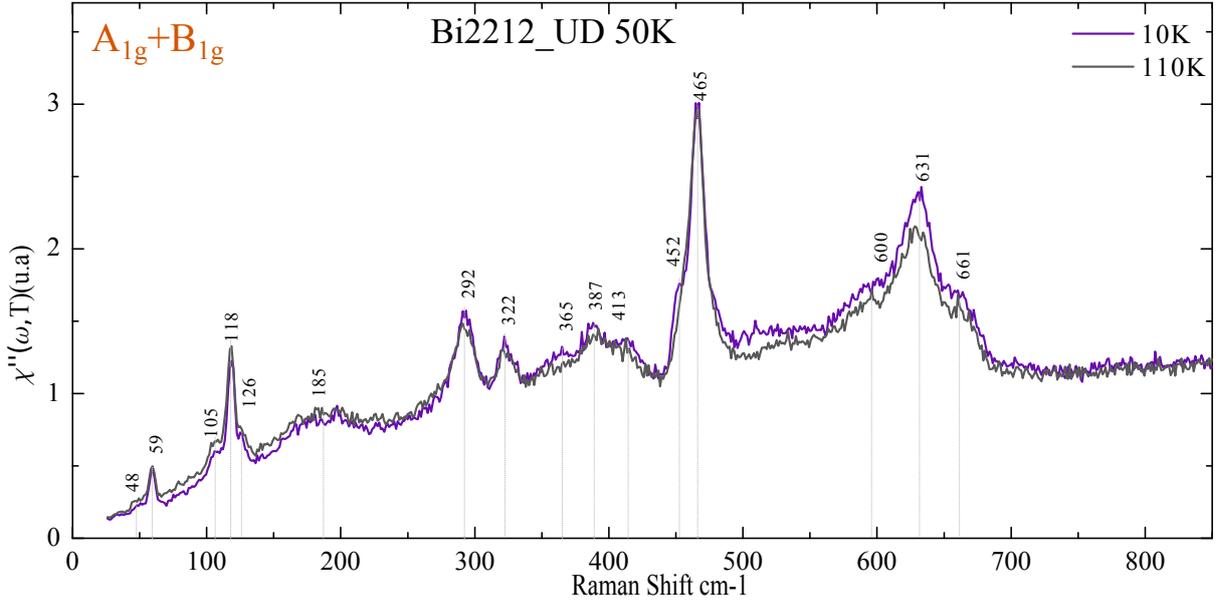


FIGURE 6.18 – Les spectres Raman dans la symétrie  $A_{1g} + B_{1g}$  d'un  $Bi$ -2212 sous-dopé de  $T_c = 50K$ , à  $T = 10 K$  (le spectre violet) et  $T = 110 K$  (le spectre noir).

### Triplet 600, 630 et 660 $cm^{-1}$

Sur la figure 6.20 (a) on a reporté les spectres Raman  $A_{1g} + B_{1g}$  dans une plage spectrale réduite entre  $550$  et  $750 cm^{-1}$ . Ceci nous permet de suivre de près l'évolution du triplet  $600, 631$  et  $661 cm^{-1}$  avec le dopage. À des dopages faibles entre  $p = 0.086$  et  $p = 0.134$ , on observe trois phonons adjacents, un au milieu (le plus intense) et deux de chaque côté (moins intenses). Lorsque le dopage augmente, le triplet perd son intensité, spécialement les deux phonons de chaque côté. À partir du dopage  $p = 0.20$ , le phonon de plus basse énergie de ce triplet disparaît (Figure 6.20 (a)). Pour relever les positions de chaque phonon ainsi que leur largeur à mi-hauteur ( $FMHW$ ) on a fait des ajustements type convolution de trois Gaussiennes (Figure 6.20 (b)). Sur la figure 6.21 (a), on a présenté l'évolution de la position en énergie du phonon de plus basse énergie. À bas dopage, l'énergie de ce phonon est à  $594 cm^{-1}$ . À plus haut dopage, son énergie décroît et atteint  $610 cm^{-1}$  pour un dopage  $p = 0.20$ .

L'énergie du phonon du milieu ne montre pas une variation remarquable, elle est d'environ  $630 cm^{-1}$ . Sauf pour le dopage  $p = 0.134$ , elle est à  $634 cm^{-1}$  (Figure 6.21 (c)).

L'énergie du troisième phonon montre une croissance de  $664$  à  $670 cm^{-1}$  entre les dopages  $p = 0.086$  et  $p = 0.134$ . Au-dessus de  $p = 0.134$ , l'énergie décroît et atteint la valeur de  $664 cm^{-1}$  pour un dopage  $p = 0.21$  (Figure 6.21 (e)).

L'évolution de la largeur à mi-hauteur de ce dernier phonon en fonction du dopage ne montre pas de variation considérable (Figure 6.21 (f)). En revanche, le phonon à basse

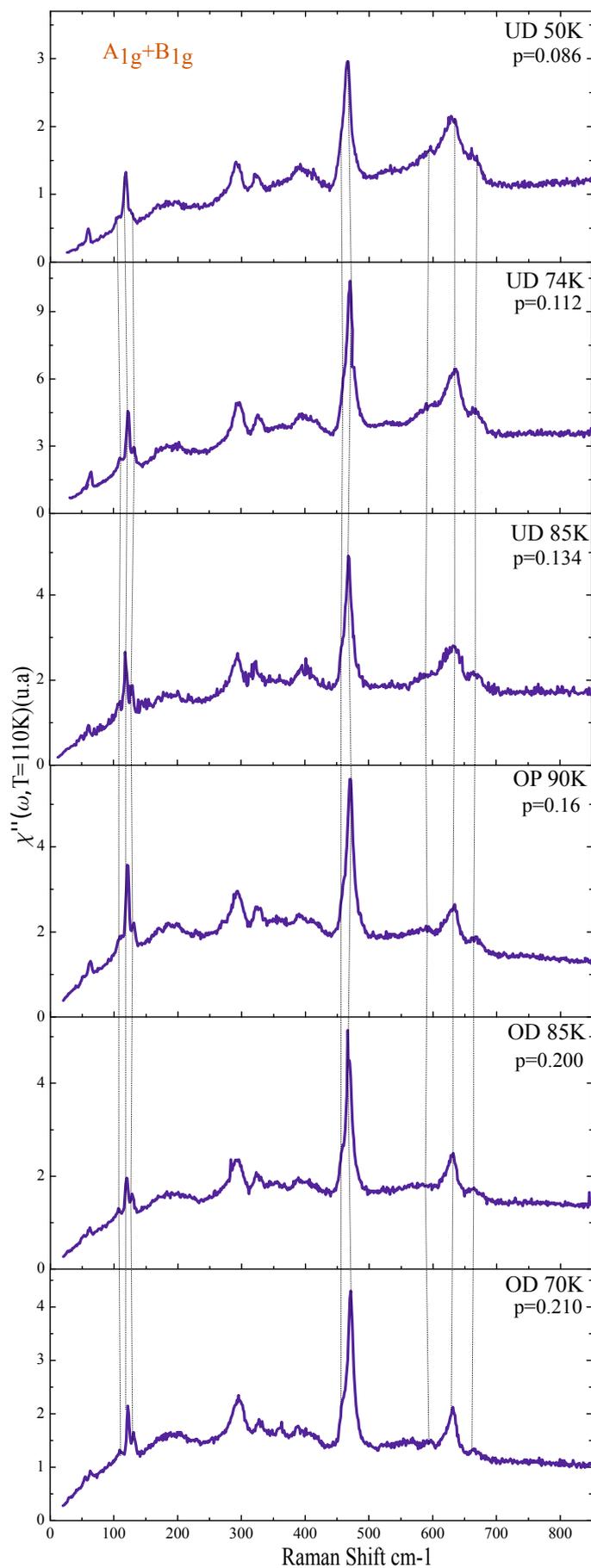


FIGURE 6.19 – Les spectres Raman dans la géométrie  $A_{1g} + B_{1g}$  à  $T = 110\text{ K}$  pour différents dopage.

énergie s'élargit sous l'effet du dopage. Sa largeur à mi-hauteur croît de 30 jusqu'à 50  $cm^{-1}$ . Au-dessus de  $p = 0.20$  ce phonon disparaît (Figure 6.21 (b)).

Le phonon du milieu devient de plus en plus étroit sous l'effet de dopage. Sa largeur à mi-hauteur décroît de 32 jusqu'à 17  $cm^{-1}$  entre  $p = 0.086$  et  $p = 0.210$  (Figure 6.21 (d)). Le phonon à 600  $cm^{-1}$  c'est un mode propre de la géométrie  $B_{1g}$ . Comme on l'a vu dans la section 6.14, ce phonon est sensible au dopage. Il est présent et fort pour des dopages faibles. Il s'atténue pour des dopages  $p > 0.21$ . Ce mode de vibration est attribué au mode de vibrations des atomes d'oxygène dans les plans  $BiO$  [266]. Le comportement de ce phonon avec le dopage confirme cette assignation.

Les deux phonons à 630 et 660  $cm^{-1}$  sont des modes propres de la symétrie  $A_{1g}$ . Le phonon à 630  $cm^{-1}$  est attribué aux vibrations des atomes d'oxygène dans les plans  $SrO$  [267], ou de vibrations des atomes d'oxygènes dans les plans  $BiO$  [263]. Ceci est lié au fait que le système est dopé seulement par des oxygènes qui s'introduisent dans les plans  $BiO$ . Je pense que seulement les modes de vibrations liés à ces plans évoluent avec le dopage. En effet la largeur à mi-hauteur du phonon à 630  $cm^{-1}$  a évolué avec le dopage. Je suppose que ce phonon est le mode de vibration des atomes d'oxygène dans les plans  $BiO$ .

Le phonon à 660  $cm^{-1}$  ne montre pas de changement remarquable ni en position ni en largeur à mi-hauteur en fonction du dopage. Il est possible que ce mode soit lié aux oxygènes des plans  $SrO$  [267].

### Le doublet à 456 et 466 $cm^{-1}$

Pour suivre l'évolution en dopage du doublet à 456 et 466  $cm^{-1}$ , on a présenté les spectres Raman  $A_{1g} + B_{1g}$  avec une plage réduite entre 430 et 530  $cm^{-1}$  pour différents dopages sur la figure 6.22 (a). Ce doublet est composé de deux phonons adjacents. Le premier a une énergie plus basse d'environ 456  $cm^{-1}$ , son intensité est plus faible que l'autre phonon. Le second a une énergie d'environ 466  $cm^{-1}$ , son intensité est la plus forte de toute la série des phonons actifs du composé  $Bi-2212$ . À l'aide d'un ajustement Lorentzien on a relevé la position énergétique et la largeur à mi-hauteur de chaque phonon pour chaque dopage (Figure 6.22 (b)).

Le premier phonon situé à basse énergie, montre un petit déplacement vers les hautes énergies lorsque le dopage augmente. Ce déplacement est d'environ 4  $cm^{-1}$  (Figure 6.23 (a)). Tandis que, le second phonon montre un déplacement continu vers les hautes fréquences d'environ 6  $cm^{-1}$  lorsque le dopage augmente (Figure 6.23 (c)). En ce qui concerne la largeur à mi-hauteur aucun des deux phonons montre une variation de la largeur avec le dopage (Figure 6.23 (b,c)). Le phonon à 466  $cm^{-1}$  est un mode propre de la symétrie  $A_{1g}$ , il est assigné au mode de vibration des atomes d'oxygène dans les plans  $BiO$

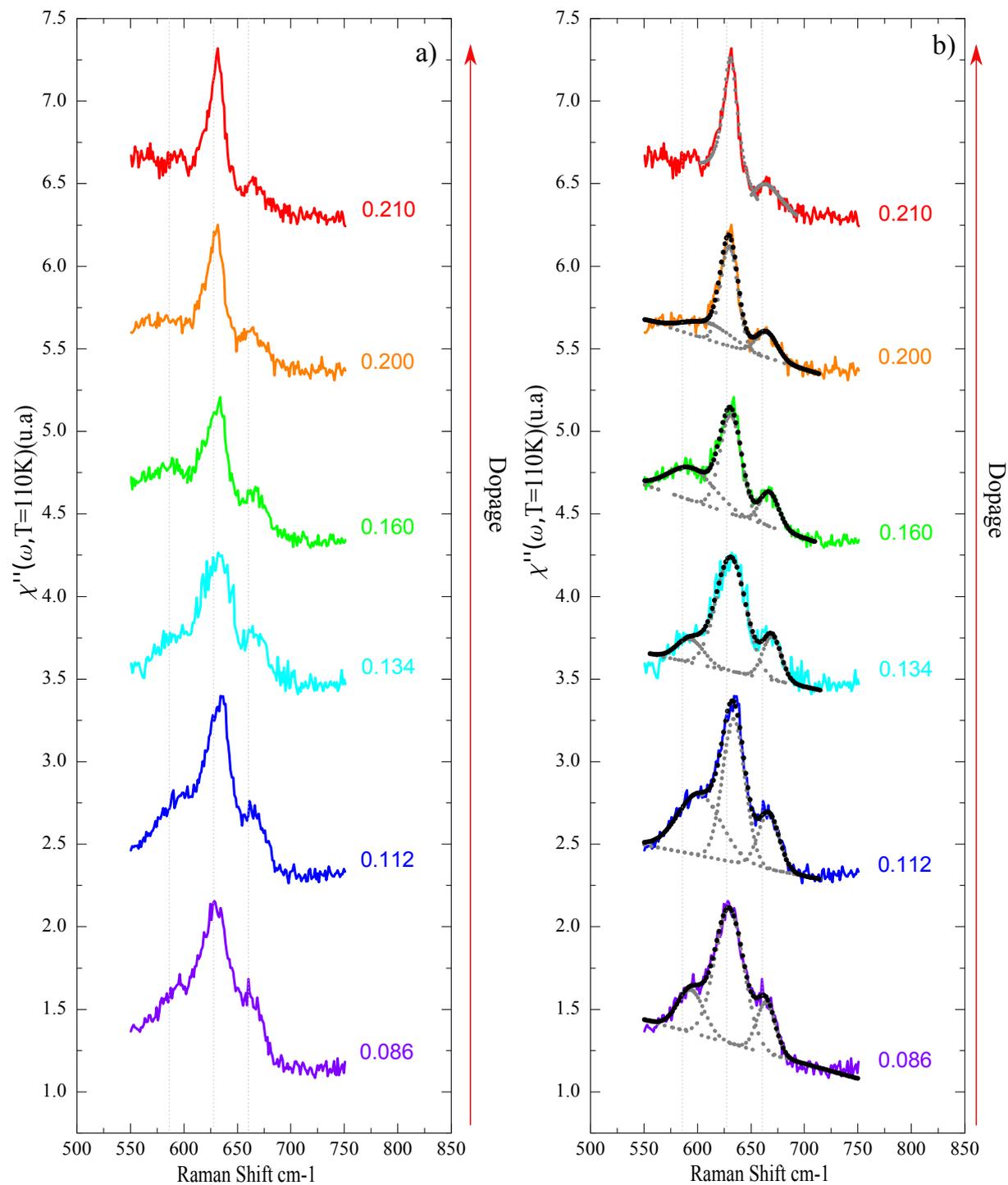


FIGURE 6.20 – (a) : L'évolution du triplet 600,630 et 660  $\text{cm}^{-1}$  avec le dopage. (b) : l'évolution du triplet avec le dopage présenté avec leur ajustements. Mesure à  $T=110\text{K}$ .

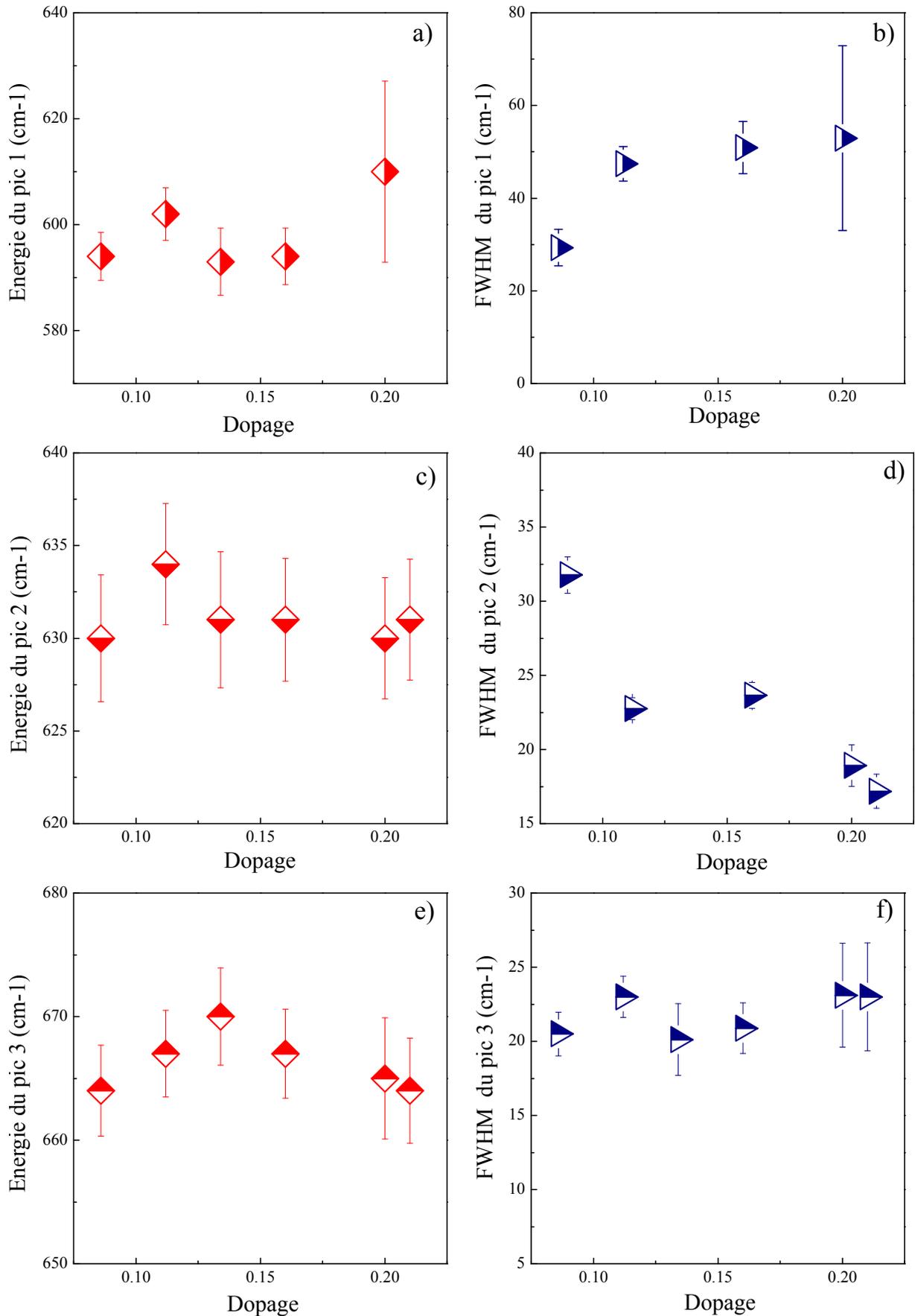


FIGURE 6.21 – (a,c,e) : L'évolution de l'énergie de triplet 600, 630 et  $660\text{ cm}^{-1}$  en fonction du dopage. (b,d,f) : L'évolution de la largeur à mi-hauteur (*FMHW*) de triplet 600, 630 et  $660\text{ cm}^{-1}$  en fonction du dopage. Mesure à  $T=110\text{ K}$ .

[266, 263, 267]. Tandis que le phonon à  $456\text{ cm}^{-1}$  est un nouveau mode observé et il est aussi un mode propre de la symétrie  $A_{1g}$ .

### Le triplet 108, 120 et $130\text{ cm}^{-1}$

Le triplet est composé de trois phonons adjacents. Le plus bas en énergie est un mode propre de la symétrie  $B_{1g}$  (Section 6.4). Le second est le plus intense, il se trouve à une énergie d'environ  $120\text{ cm}^{-1}$ . Le troisième phonon se trouve à une énergie d'environ  $130\text{ cm}^{-1}$ . Sur la figure 6.24, on a reporté les spectres Raman  $A_{1g} + B_{1g}$  d'une plage spectrale réduite  $90$  et  $150\text{ cm}^{-1}$  pour différents dopages. Ce qui est remarquable est que le triplet se décale vers les hautes énergies lorsque le dopage augmente (Figure 6.24 (a)). Les spectres ont été ajustés par une fonction de convolution de trois Lorentzienne (Figure 6.24 (b)). Ceci nous a permis de relever les positions des phonons et leur largeur à mi-hauteur pour chaque dopage (Figure 6.25). L'évolution en fonction du dopage de l'énergie de chaque phonon montre un déplacement vers les hautes fréquences lorsque le dopage augmente. Son décalage est plus accentué pour des dopages au-dessus de  $p = 0.20$  (Figure 6.25(a,c,e)). Le décalage d'énergie est d'environ  $6$ ,  $7$  et  $7\text{ cm}^{-1}$  entre  $p = 0.086$  et  $p = 0.233$  pour le premier, second et troisième phonon respectivement. Cependant, l'évolution de la largeur à mi-hauteur du second et du troisième phonon en fonction du dopage ne montre pas de variation (Figure 6.25(d,f)). Tandis que le premier phonon montre une forte croissance pour  $p > 0.20$  (Figure 6.25(b)). Les trois phonons évoluent de la même façon en énergie, avec un déplacement vers les hautes énergies d'environ  $7\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi dans la section 6.4, on a attribué le phonon à  $108\text{ cm}^{-1}$  au mode de vibration des atomes de  $Bi$ . Il est possible que les phonons à  $120$  et  $130\text{ cm}^{-1}$  soient aussi des modes de vibrations des atomes de  $Bi$  [263, 267].

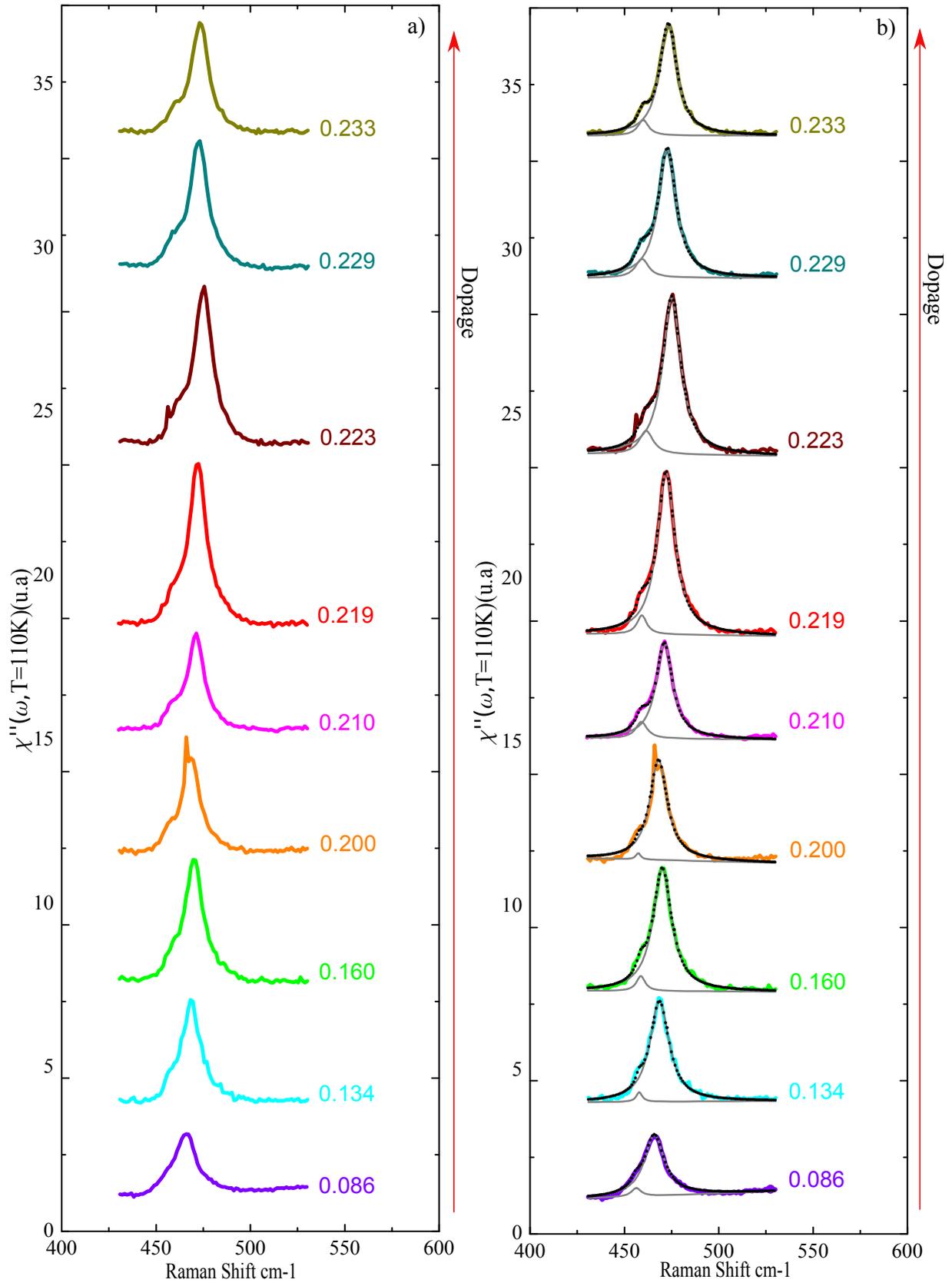


FIGURE 6.22 – (a) : Les spectres Raman  $A_{1g} + B_{1g}$  d'une plage spectrale réduite entre 430 et 530  $\text{cm}^{-1}$  pour différents dopages. (b) : les spectres Raman de la figure (a) avec leur ajustements type Lorentzien. Mesure à  $T=110\text{K}$ .

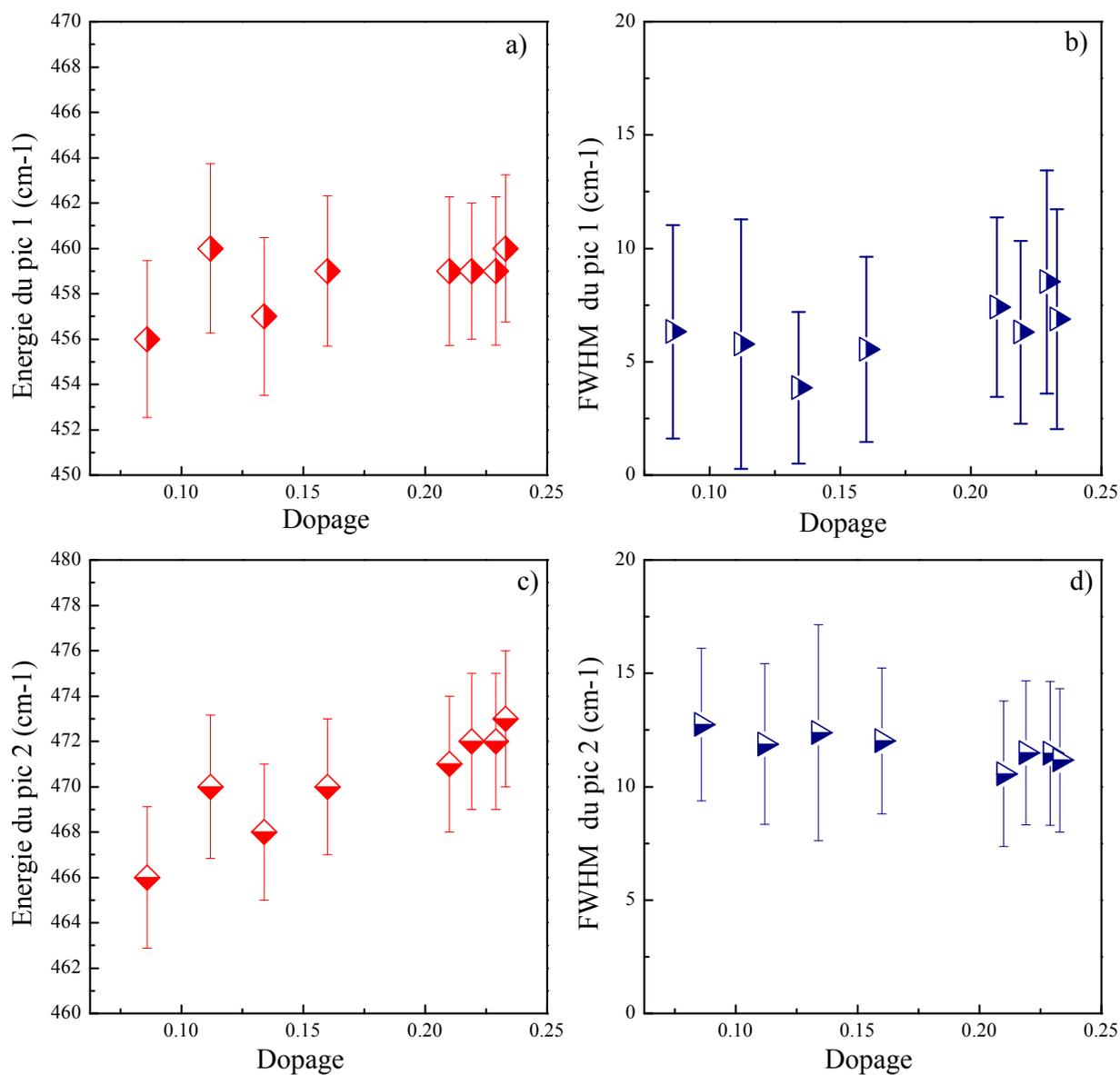


FIGURE 6.23 – (a,c) : L'évolution d' énergie du phonon à  $456\text{ cm}^{-1}$  et celui à  $566\text{ cm}^{-1}$  en fonction du dopage respectivement. (b,d) : L'évolution de la largeur à mi-hauteur des phonons à  $456$  et  $466\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Mesure à  $T=110\text{ K}$ .

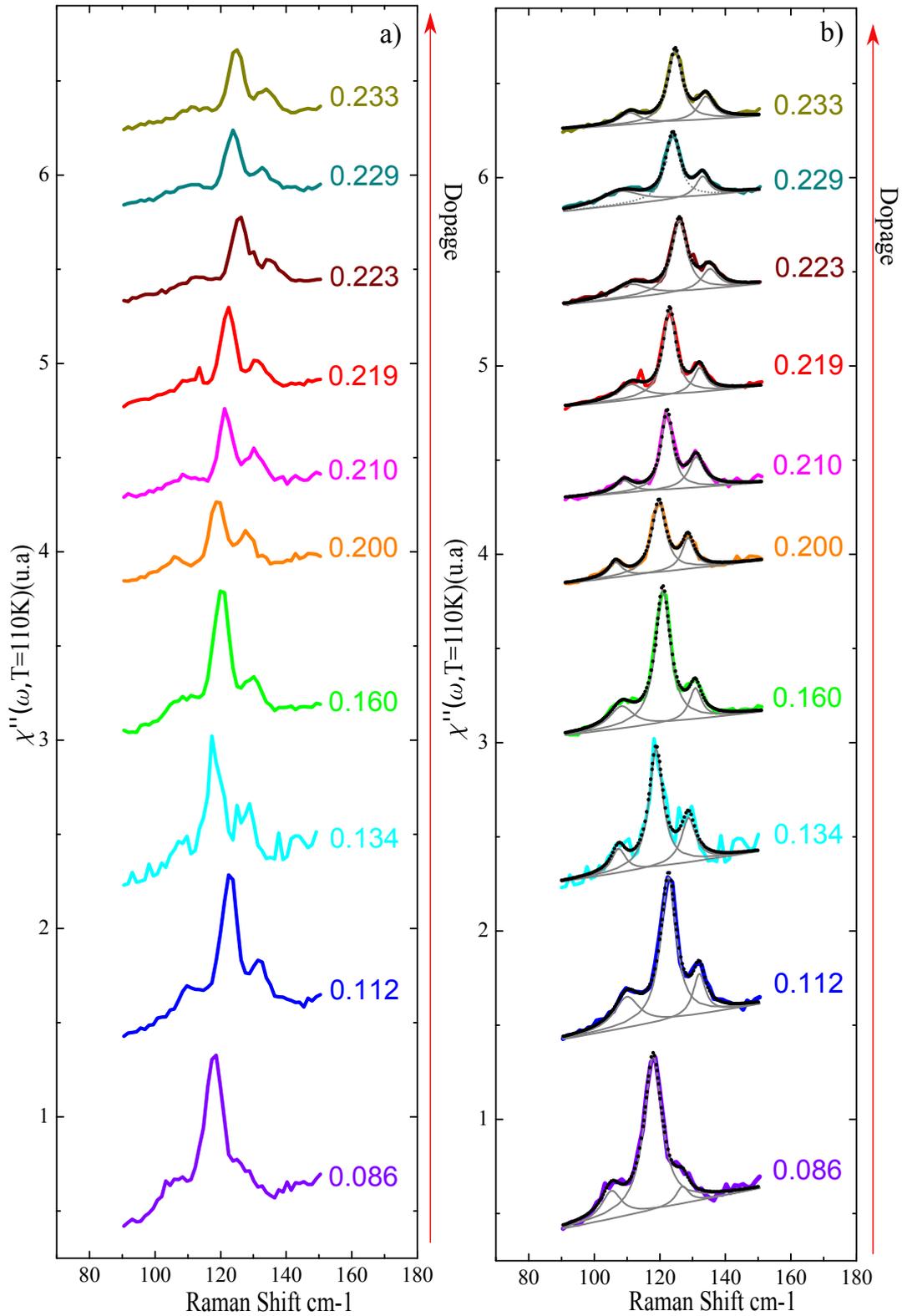


FIGURE 6.24 – (a) : Les spectres Raman  $A_{1g} + B_{1g}$  d'une largeur spectral réduite entre 90 et 150  $\text{cm}^{-1}$ . (b) : Les mêmes spectres Raman de la figure (a) présentés avec leur ajustements pour différents dopages. Mesure à  $T=110\text{K}$ .

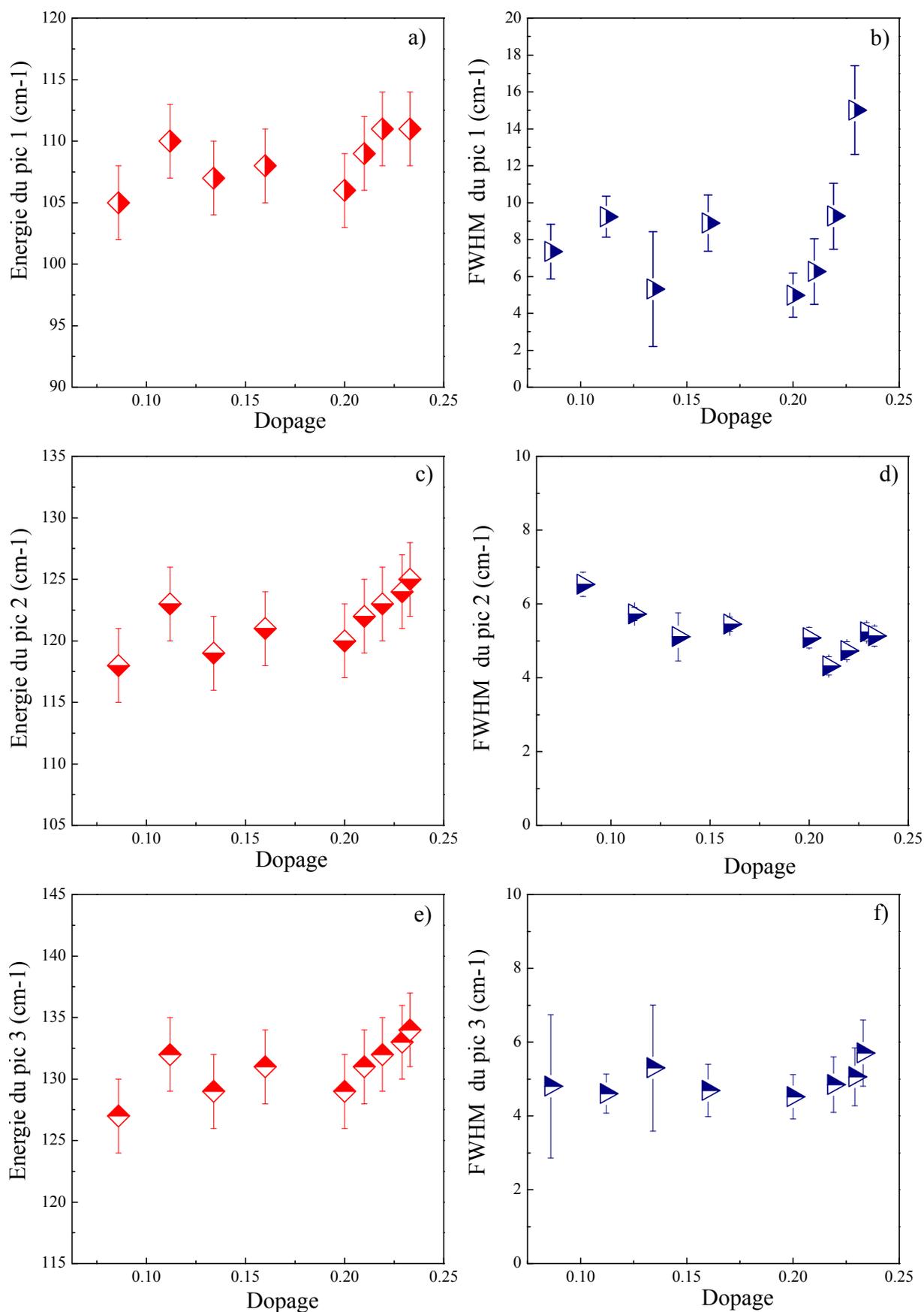


FIGURE 6.25 – (a,c, e) : L'évolution de l'énergie de triplet fonction du dopage. Les figures (b,d,f) : L'évolution de la largeur à mi-hauteur de triplet en fonction du dopage. Mesure à  $T=110$  K.

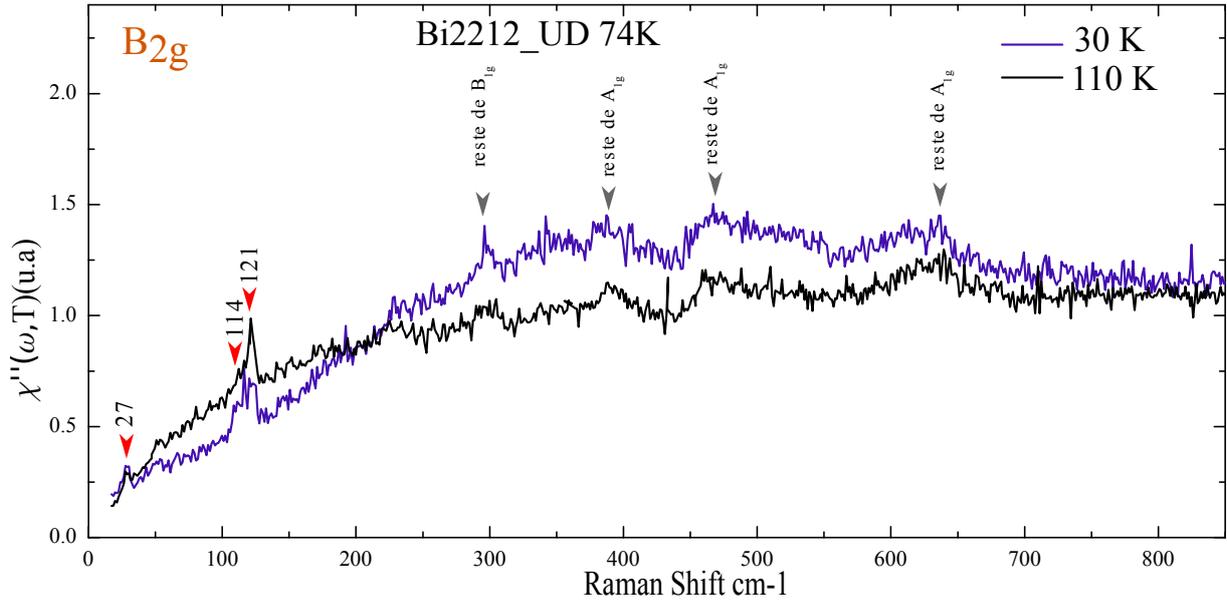


FIGURE 6.26 – Les spectres Raman  $B_{2g}$  à  $T = 30 K$  et à  $T = 110 K$ . Les flèches rouges indiquent les positions des phonons actifs dans cette symétrie. Les flèches grises indiquent les positions des résidus des phonons d'autres symétries.

## 6.6 L'évolution des phonons $B_{2g}$ en fonction du dopage

Les calculs théoriques pour une structure tétragonale idéale ne prédisent pas un mode actif dans la symétrie  $B_{2g}$  [265]. Cependant, nos spectres Raman  $B_{2g}$ , montrent la présence de trois phonons : à 27, 114 et à 121  $cm^{-1}$  (Figure 6.26). Les autres pics sont les résidus de phonons actifs dans d'autres symétries. Ces résidus sont plus marqués dans la symétrie  $B_{2g}$  puisque l'intensité du continuum est le plus faible.

On a suivi l'évolution en énergie des trois phonons de symétrie  $B_{2g} + A_{2g}$  en fonction du dopage (Figures 6.27 (a,b,c)). Les trois phonons se comportent de la même façon en fonction du dopage. Leur énergie se décale d'environ 7  $cm^{-1}$  entre les dopages  $p = 0.086$  et  $p = 0.233$  pour chaque phonon.

Le mode à 28  $cm^{-1}$  est un mode qui ne se détecte que dans la symétrie  $B_{2g}$ . Ce mode est attribué au mode d'amplitude [263] ou un mode acoustique [267]. Mais les deux assignations prétendent que c'est un mode propre de la symétrie  $A_{1g}$ .

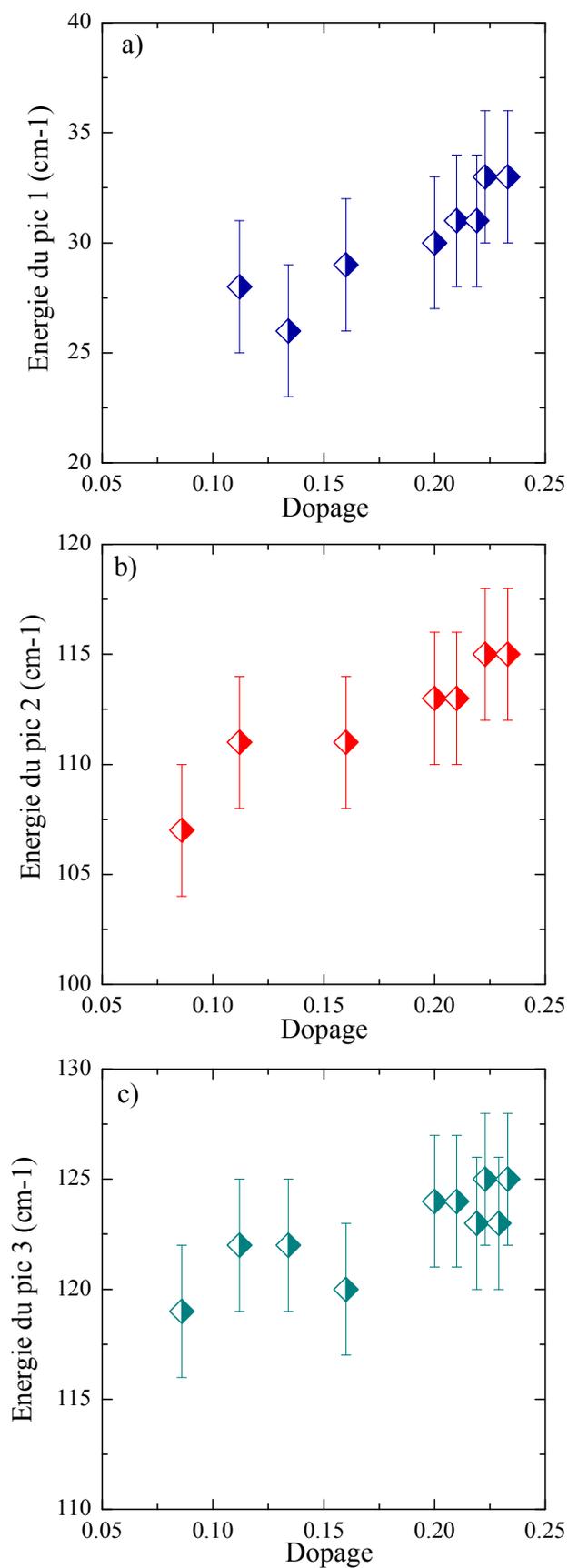


FIGURE 6.27 – (a,b,c) : L'évolution d'énergie des phonons à 28, 114 et 121  $cm^{-1}$  de la symétrie  $B_{2g}$  en fonction du dopage. Mesure à  $T=110$  K.

## 6.7 L'évolution des phonons $A_{1g} + B_{2g}$ en fonction du dopage

Dans la symétrie  $A_{1g} + B_{2g}$ , on a trouvé au total 13 phonons actifs en Raman (Figure 6.28). 12 modes propres de la symétrie  $A_{1g}$  et un mode propre de la symétrie  $B_{2g}$  à  $29 \text{ cm}^{-1}$ .

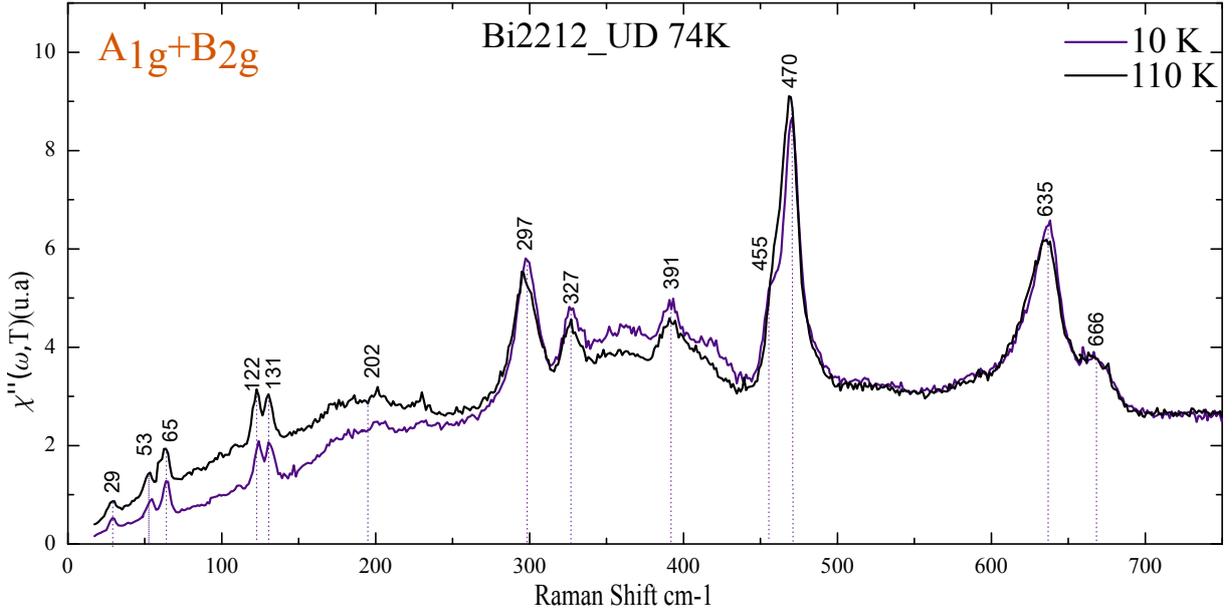


FIGURE 6.28 – Les phonons actifs en Raman dans la symétrie  $A_{1g} + B_{2g}$  à  $T = 10 \text{ K}$  et  $T = 110 \text{ K}$ .

On a étudié l'évolution des phonons dans la symétrie  $A_{1g} + B_{2g}$  en fonction du dopage (Figure 6.29). Ce qui est remarquable dans cette évolution c'est que l'on a observé deux types distincts de spectres Raman  $A_{1g} + B_{2g}$ . Les spectres rouges de la figure 6.29 présentent une forme qu'on a noté "type 1", et les spectres bleus de la même figure présentent une autre forme notée "type 2". La comparaison entre les deux formes des spectres Raman  $A_{1g} + B_{2g}$  est présentée sur la figure 6.30. Comme on peut le constater, la différence entre les deux types se traduit par la disparation ou l'apparition de modes de vibrations. L'ensemble des différences entre les deux types de spectres sont résumés dans le tableau 6.4

Ce qui est remarquable est que la différence de forme entre les deux types de spectres Raman  $A_{1g} + B_{2g}$  ne dépend pas du dopage. L'apparition de l'un ou l'autre des deux types occasionnellement, et elle est plus fréquente pour les dopages très élevées. Maintenant la question que l'on peut se poser est : quelle est l'origine des deux types de spectre  $A_{1g} + B_{2g}$  ?

Notre technique est sensible aux premiers feuilletts de l'échantillon, pour cette raison

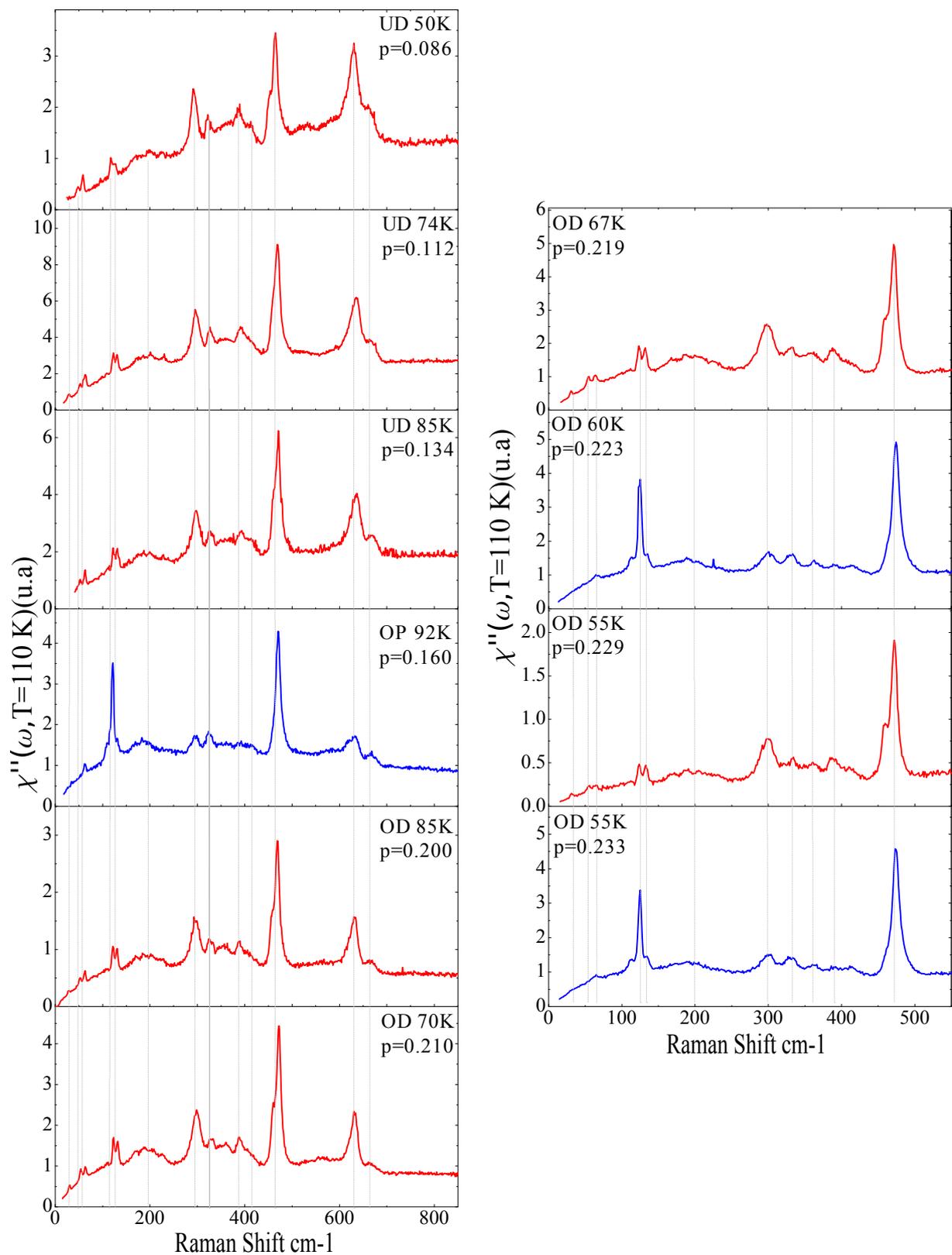


FIGURE 6.29 – Les spectres Raman  $A_{1g} + B_{2g}$  de composé  $Bi$ -2212 pour différents dopages. Mesure à  $T=110$  K.

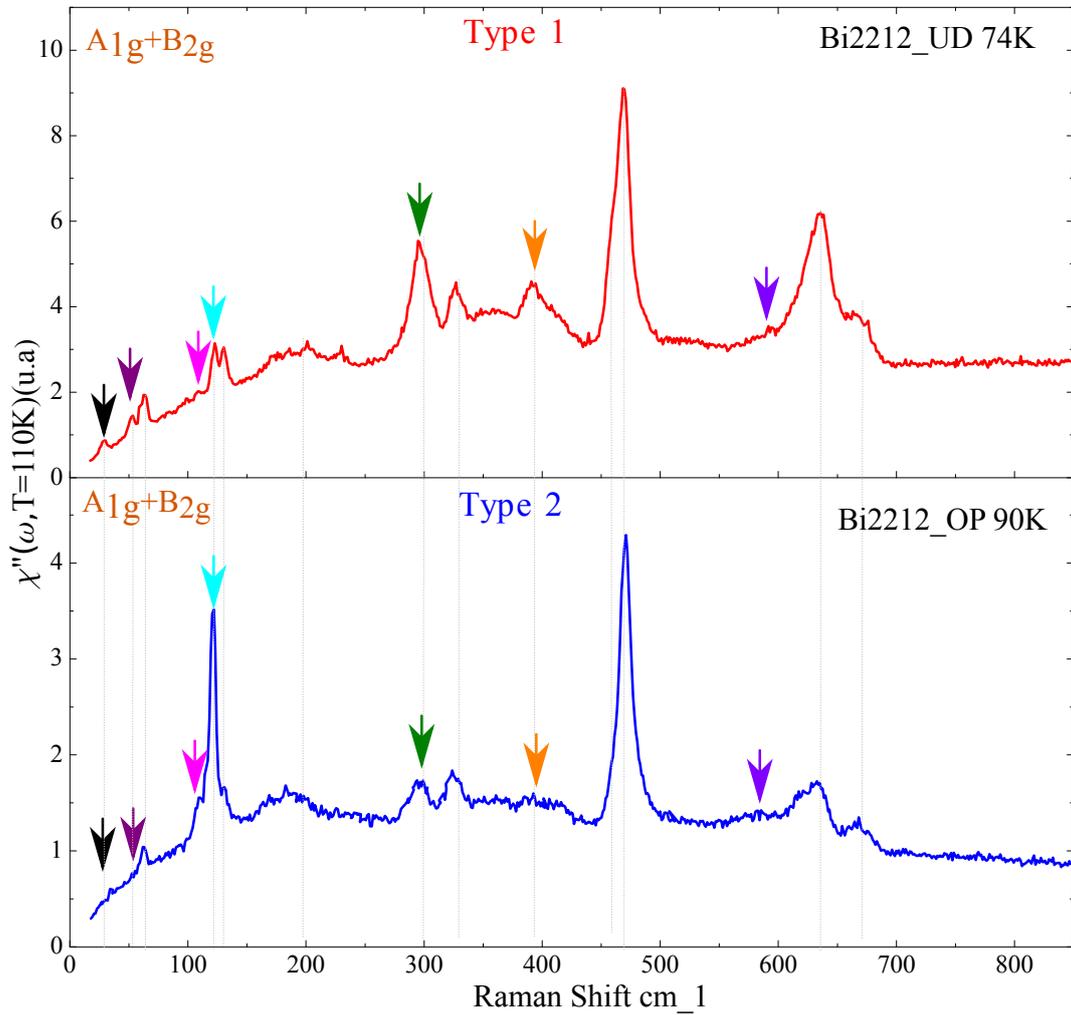


FIGURE 6.30 – Comparaison entre les spectres de type-1 (le spectre rouge) et les spectres type-2 (les spectres bleus) de la symétrie  $A_{1g} + B_{2g}$ . Les flèches indiquent les différences. Mesure à  $T=110$  K.

Type1	Type2
Phonon à $28\text{ cm}^{-1}$	L'absence de phonon à $28\text{ cm}^{-1}$
Doublet à $53$ et $62\text{ cm}^{-1}$	Un seul phonon à $62\text{ cm}^{-1}$
Doublet à $122$ et $131\text{ cm}^{-1}$	Triplet à $109$ , $121$ et $131\text{ cm}^{-1}$
Le phonon à $295\text{ cm}^{-1}$ est intense	Le phonon à $295\text{ cm}^{-1}$ est faible en intensité
Phonon à $392\text{ cm}^{-1}$	L'absence de phonon à $392\text{ cm}^{-1}$
Doublet à $635$ et $666\text{ cm}^{-1}$	Triplet à $584$ , $632$ et $667\text{ cm}^{-1}$

Tableau 6.4 – Les différences entre les spectres de "type 1" et les spectres de "type 2".

avant chaque mesure sur un composé  $Bi$ -2212, on clive le mono-cristal à l'aide d'un ruban adhésif, en arrachant quelques plans. Le clivage se produit entre deux plans  $BiO$ , qui sont liés grâce aux interactions de van-der-Waals. Ces interactions deviennent plus faibles à force d'insertion des oxygènes dans les plans  $BiO$  et les feuillets s'écartent.

Comme on l'a mentionné précédemment, le changement de type des spectres  $A_{1g} + B_{2g}$  se produit occasionnellement. Ceci peut être lié au clivage des échantillons. Pour valider notre hypothèse, on a étudié le composé optimalement dopé  $p = 0.16$  dans la symétrie  $A_{1g} + B_{2g}$  avec des conditions expérimentales identiques sur deux surfaces différentes (Figure 6.31). La différence entre les deux surfaces correspond à deux clivage différents. Un premier temps on a clivé la surface du monocristal  $Bi$ -2212 avec du ruban adhésif ceci est noté "clivage 1", puis on l'a mesuré par Raman (spectre bleu de figure 6.31). Dans un deuxième temps, on a repris le même mono-cristal et on a re-clivé sa surface de la même façon avec un ruban adhésif, puis on l'a mesuré par Raman (spectre rouge de figure 6.31). La comparaison entre les deux spectres obtenus confirme que l'origine de la différence de forme des spectres  $A_{1g} + B_{2g}$  est associé au clivage.

Le clivage dans le composé  $Bi$ -2212 se produit au niveau des plans  $BiO$ . Les mesures de rayons-X de *Gladyshevskii et al.* [261] montrent la présence de deux types d'arrangements des atomes  $Bi$  et  $O$  dans les plans  $BiO$ . Le premier est un arrangement type  $NaCl$ , il correspond à des régions où chaque atome de  $Bi$  est entouré de quatre atomes d'oxygène (Figure 6.32(a)), et un arrangement type zigzag, qui correspond aux régions où chaque atome de  $Bi$  est entouré de trois atomes d'oxygène (Figure 6.32 (b)). La présence de deux structures différentes dans les plans  $BiO$  engendrera des modes de vibrations différents. Il est possible que la différence de forme de spectres  $A_{1g} + B_{2g}$  observée par nos mesures soit liée à la présence de deux arrangements distincts dans les plans  $BiO$ . Remarquons que les différences observées entre les deux formes de spectre concernent principalement les modes de vibrations des atomes de  $Bi$  et les oxygènes liés aux  $Bi$ . Pour valider et savoir quelle forme de spectre correspond à quel arrangement, une étude théorique sera développée dans le futur.

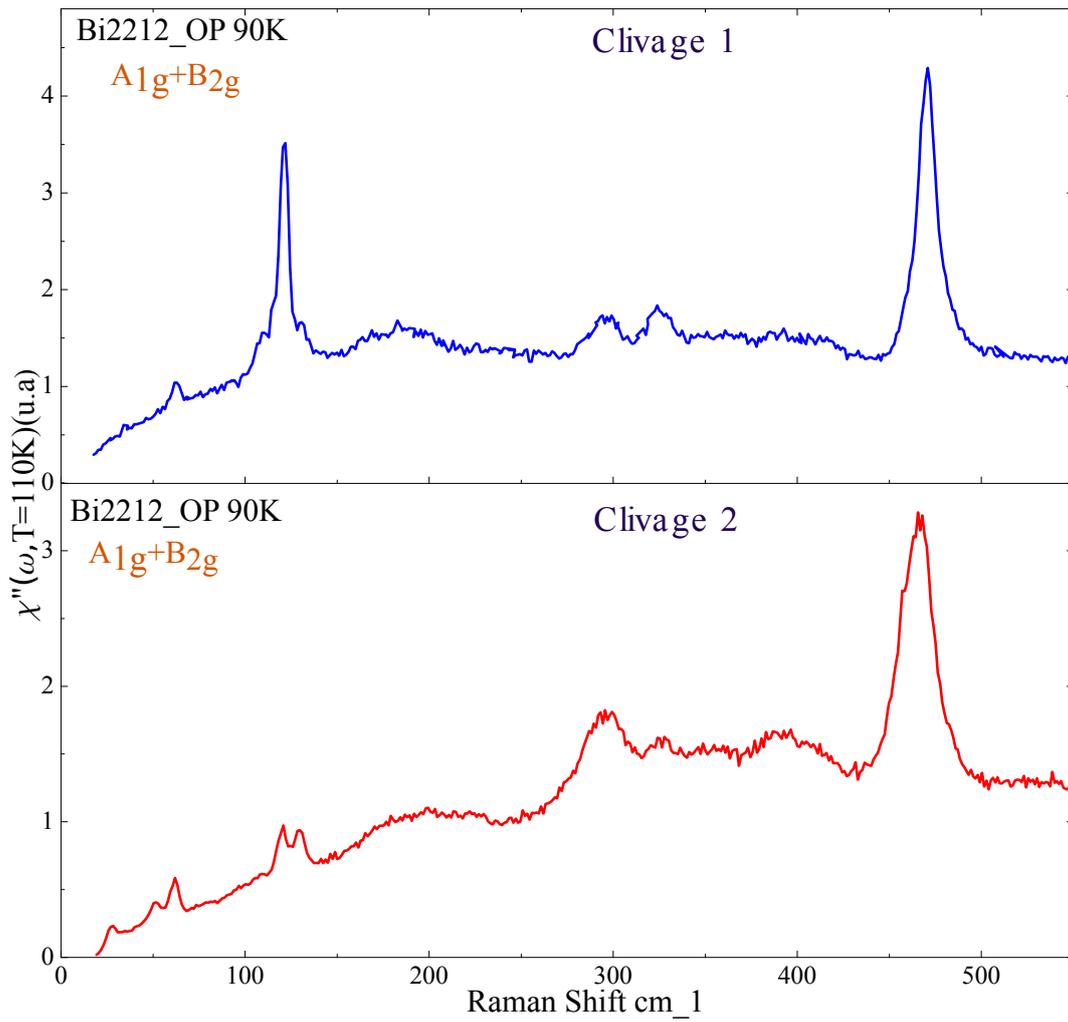


FIGURE 6.31 – Les spectres Raman dans la symétrie  $A_{1g} + B_{2g}$  d'un optimal dopé *Bi*-2212. Le spectre bleu fait après un clivage 1 et le spectre rouge fait après un clivage 2. Les deux spectres sont faite dans les même conditions expérimentales. Mesure à  $T=110$  K.

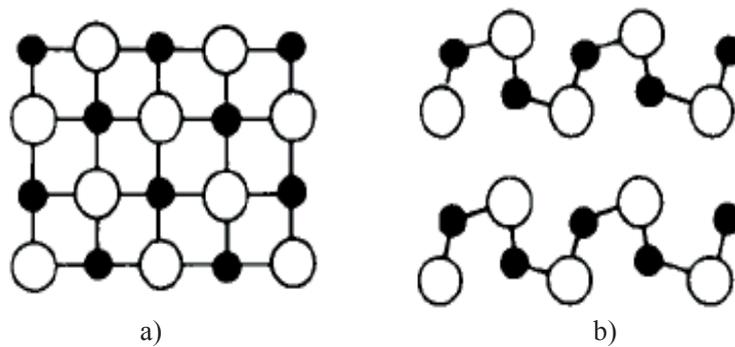


FIGURE 6.32 – (a) : Un arrangement type *NaCl*. (b) : Un arrangement type zigzag. les cercles vides représentent les atomes de *Bi*. Les cercles noirs représentent les atomes *O* [261].

## 6.8 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté nos observations expérimentales sur les modes de vibrations du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . On a étudié ces modes de vibrations selon quatre géométries  $B_{1g}$ ,  $A_{1g} + B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{1g} + B_{2g}$  et leur évolution en fonction du dopage en oxygène. Ceci nous a permis d'observer des modifications des positions en énergie, des changements de la largeur à mi-hauteur et des disparitions de phonons avec le dopage. L'ensemble des modes de vibration observé par nos mesures dans chaque symétrie, ainsi que leur comportement sont reportés dans le tableau 6.5.

Pour la première fois, on a observé des modes de vibration dans la géométrie  $B_{2g}$ .

On a mis en évidence l'observation de deux formes différentes du spectre Raman  $A_{1g} + B_{2g}$ . Ces deux types sont liés probablement au réarrangement des atomes de  $Bi$  et  $O$  dans les plans  $BiO$ , qui est induit par la modulation structurale.

Une étude théorique de ces modes de vibration sera développée pour expliquer l'ensemble de nos observations expérimentales.

Tableau 6.5 – L'ensemble des modes de vibrations de composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  observés par nos mesures.

Les Phonons de Bi2212		
Symétrie	Energie $cm^{-1}$	
$B_{1g}$	108	Le comportement avec le dopage Décalage de $7\text{ cm}^{-1}$ vers les hautes fréquences -1- Décalage de $6\text{ cm}^{-1}$ vers les hautes fréquences. -2- Augmentation de l'interaction électron-phon qui est traduit par une diminution de facteur d'asymétrie lorsque le dopage augmente. -3- Les ajustements sur la forme du phonon montrent la possibilité qu'il soit une convolution de deux phonons Réduction d'insensé et disparition à un dopage de $p = 0.21$
	289	
	600	
$A_{1g}$	48	observé
	59	observé
	120	Décalage de $7\text{ cm}^{-1}$ vers les hautes fréquences
	130	Décalage de $7\text{ cm}^{-1}$ vers les hautes fréquences
	185	observé
	292	observé
	322	observé
	365	observé
	387	Nouveau mode observé
	413	observé
	452	Nouveau mode observé
	465	Décalage de $6\text{ cm}^{-1}$ vers les hautes fréquences
$B_{2g}$	631	Diminution de la largeur à mi-hauteur lorsque le dopage augmente
	661	Pas de changement avec le dopage
	28	Décalage de $7\text{ cm}^{-1}$ vers les hautes fréquences
	122	Décalage de $7\text{ cm}^{-1}$ vers les hautes fréquences
	126	Décalage de $7\text{ cm}^{-1}$ vers les hautes fréquences



# Conclusion générale et perspectives

Durant mon travail de recherche j'ai étudié le composé supraconducteur à haute température critique  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . Grâce à notre méthode d'investigation, la diffusion Raman électronique, nous avons pu explorer deux états du diagramme de phases, l'état pseudogap au-dessus de la température critique  $T_c$  et l'état supraconducteur en dessous de  $T_c$ .

La particularité de mon travail de thèse se manifeste dans l'étude finie en dopage du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  dans un intervalle compris entre  $p = 0.07$  et  $p = 0.23$ . Le dopage a été contrôlé par insertion des atomes d'oxygène uniquement (on parle d'un dopage doux), ceci permet de préserver la même structure contrairement au dopage cationique. En premier lieu, on a mené une étude précise de l'évolution du pseudogap dans l'état normal du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  en fonction du dopage. Ceci nous a permis de suivre l'évolution du pseudogap dans l'état normal et de déterminer sa fermeture à un dopage  $p_c$  égale à 0.22.

En second lieu, la comparaison entre les intensités des spectres Raman  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$  (associés respectivement aux quasi-particules dans les régions anti-nodales et nodales de la première zone de Brillouin) en fonction de leur évolution en dopage dans les états supraconducteur et normal, nous a permis de détecter un changement drastique de la densité d'états électroniques aux anti-nœuds. Ceci est la conséquence d'un changement de topologie de la surface de Fermi. Dans le cas du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ , il existe deux bandes électroniques liées au plan  $CuO_2$  : l'une liante et l'autre anti-liante. Cette dernière est de type trous centrée en  $(\pi,\pi)$  au dopage optimal  $p = 0.16$ , elle se transforme en type électrons centrée en  $(0,0)$  au dopage  $p = 0.22$ . Cette transformation est connue sous le nom de la transition de Lifshitz.

La coïncidence de la fermeture du pseudogap et de la transition de Lifshitz dans le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  au dopage égale à 0.22 peut être un indicateur d'un lien possible entre la physique du pseudogap et la topologie de la surface de Fermi. On a proposé un scénario qui relie la disparition du pseudogap et la transition de Lifshitz. Le pseudogap est persistant aux anti-nœuds là où le taux de diffusion des quasi-particules est fort. Ces régions sont nommées les points chauds (*hot spots*). Sans entrer dans l'origine

microscopique des points chauds, à un dopage optimal, la surface de Fermi est de type trous centrée en  $(\pi, \pi)$ , elle intercepte les points chauds. Ceci permet au pseudogap de se manifester. Cependant, à  $p = 0.22$ , la transition de Lifshitz déplace les quasi-particules de la bande anti-liante loin des points chauds. Ceci peut expliquer la fermeture du pseudogap dans l'état normal observée par diffusion Raman dans le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . La comparaison de nos résultats avec les résultats obtenus sur les composés  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ,  $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$  et  $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$  suggère un comportement commun au moins pour ces quatre familles, c'est à dire que le pseudogap disparaît à la transition de Lifshitz. Remarquons que la famille des cuprates à base de thallium ne présente pas de signature du pseudogap, car ces composés sont essentiellement sur-dopés.

L'exploration de la phase supraconductrice par diffusion Raman électronique du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  nous a permis de déterminer trois échelles d'énergie distinctes  $E_{B_{1g}}$ ,  $E_{B_{2g}}$  et  $E_{A_{1g}}$ . Chaque énergie est associée à une région spécifique de la zone de Brillouin.  $E_{B_{1g}}$  est liée à la dynamique des quasi-particules aux anti-nœuds,  $E_{B_{2g}}$  est associée à la dynamique des quasi-particules dans les régions nodales, et  $E_{A_{1g}}$  correspond aux excitations sur l'ensemble de la zone de Brillouin.

L'évolution en dopage des trois échelles d'énergie montrent trois comportements distincts. Au-dessus du dopage  $p = 0.22$ , les trois énergies  $E_{B_{1g}}$ ,  $E_{B_{2g}}$  et  $E_{A_{1g}}$  se confondent. Ceci est une conséquence d'un renforcement du poids spectral de quasi-particules aux anti-nœuds généré par un changement de topologie de la surface de Fermi. Entre 0.22 et 0.12, chaque échelle d'énergie évolue indépendamment avec le dopage.  $E_{B_{1g}}$  est l'échelle de plus haute énergie, elle croît vers les hautes énergies lorsque le dopage diminue.  $E_{B_{2g}}$  a le même comportement que l'énergie  $E_{B_{1g}}$ , à  $p = 0.16$ ,  $E_{B_{2g}}$  atteint son maximum.  $E_{A_{1g}}$  est l'échelle de plus basse énergie. Elle croît aussi vers les hautes énergies lorsque le dopage diminue. En dessous de  $p = 0.12$ , le pic  $A_{1g}$  disparaît totalement des spectres Raman. L'intensité du pic  $B_{1g}$  se réduit avec le dopage. Ceci est peut être une conséquence de la perte du poids spectral des quasi-particules aux anti-nœuds due à l'émergence des ordres électroniques compétitifs comme le pseudogap et l'ordre de charge. Les énergies  $E_{B_{1g}}$  et  $E_{B_{2g}}$  montrent une saturation en dessous de  $p = 0.12$ . Ceci peut être une manifestation de la compétition entre la supraconductivité et l'ordre de charge.

Finalement, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la structure cristalline du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  en fonction du dopage. Grâce à la spectroscopie Raman nous avons étudié les modes de vibration de  $Bi2212$  dans quatre symétries  $B_{1g}$ ,  $A_{1g} + B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{1g} + B_{2g}$  en fonction du dopage. Ceci nous a permis de répertorier les modes de vibration selon leur symétrie. Pour la première fois, on a observé des modes de vibration propres à la symétrie  $B_{2g}$ . Ce résultat aura un impact important sur la détermination du

groupe ponctuel du composé  $Bi_2212$  par les calculs théoriques. Nous avons observé deux nouveaux modes de vibration propres à la symétrie  $A_{1g}$ . L'évolution en fonction du dopage de certains modes de vibrations nous a permis de les identifier. Nous avons remarqué que les modes de vibrations des atomes de bismuth  $Bi$  et les atomes d'oxygène dans les plans  $BiO$  sont les modes de vibrations les plus sensibles à l'effet du dopage. Nous avons observé deux types de spectres Raman  $A_{1g} + B_{2g}$ , leur origine est associée au clivage. Nous avons interprété l'origine physique de l'observation de deux types de spectres à la présence des deux arrangements possibles des atomes bismuth dans les plans  $BiO$ .

Durant ces trois années de recherche sur le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ , nous nous sommes focalisés sur l'exploration du diagramme de phase du côté sur-dopé. Ceci nous a permis d'observer des comportements inattendus dans l'état normal comme la fermeture du pseudogap à  $p = 0.22$  et la transition de Lifshitz. Afin de confirmer nos résultats, une étude en fonction du dopage du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  par d'autres sondes comme l'ARPES( collaboration avec Sergey Borisenko de Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden) et le transport (Thèse de Anaëlle legros) sont à envisager. La possibilité de contrôler le dopage du composé  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$  de régime sous dopé jusqu'au régime sur-dopé par insertion d'atomes d'oxygène fait de ce composé un bon candidat pour une étude fine en dopage de l'évolution du pseudogap ainsi que l'évolution de la surface de Fermi.

Notre étude du pseudogap par diffusion Raman a été menée dans un intervalle d'énergie compris entre 0 et  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Le pseudogap se manifeste sur le spectre  $B_{1g}$  par une perte du poids spectral à basses énergies. On peut se demander si l'on peut trouver une récupération du poids spectral à plus haute énergie. C'est la question à laquelle nous tenterons de répondre à l'avenir.



# Bibliographie

- [1] F. London and H. London, “The Electromagnetic Equations of the Supraconductor,” *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 149, no. 866, pp. 71–88, 1935.
- [2] J.R.Schrieffer, *Theory of Superconductivity*. 1999.
- [3] P. Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*. W.A.Benjamin, INC, 1966.
- [4] AAA.Abrikosov *Soviet Physics.JETP*, vol. 5, p. 1174, 1957.
- [5] L. Y. Vinnikov, J. Karpinski, S. M. Kazakov, J. Jun, J. Andereg, S. L. Bud’ko, and P. C. Canfield, “Vortex structure in MgB<sub>2</sub> single crystals observed by the Bitter decoration technique,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 092512, Mar 2003.
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Microscopic Theory of Superconductivity,” *Phys. Rev.*, vol. 106, pp. 162–164, Apr 1957.
- [7] B. T. Matthias, “Superconductivity in the Cobalt-Silicon System,” *Phys. Rev.*, vol. 87, pp. 380–380, Jul 1952.
- [8] G. F. Hardy and J. K. Hulm, “Superconducting Silicides and Germanides,” *Phys. Rev.*, vol. 89, pp. 884–884, Feb 1953.
- [9] J. K. Hulm and R. D. Blaugher, “Superconducting Solid Solution Alloys of the Transition Elements,” *Phys. Rev.*, vol. 123, pp. 1569–1580, Sep 1961.
- [10] 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.*, vol. 43, pp. 1892–1896, Dec 1979.
- [11] M. R. e. K. B. D. Jerome, A. Mazaud, “Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>,” *J.Physique.Lett*, vol. 41, no. 4, pp. 95–98, 1980.
- [12] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, “Electronic structure of BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, pp. 4227–4241, Oct 1983.

- 
- [13] L. F. Mattheiss, E. M. Gyorgy, and D. W. Johnson, "Superconductivity above 20 K in the Ba-K-Bi-O system," *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 3745–3746, Mar 1988.
- [14] J. H. Charles P. Poole, *Superconductivity*. 1995.
- [15] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible High T<sub>c</sub> Superconductivity in the BaLaCuO System," *Z. Phys. B-Condensed Matter* 64, 189-193, 1986.
- [16] 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.*, vol. 58, pp. 908–910, Mar 1987.
- [17] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, "A New High- T<sub>c</sub> Oxide Superconductor without a Rare Earth Element," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, no. 2A, p. L209, 1988.
- [18] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, "Superconductivity in the rare-earth-free TlBaCuO system above liquid-nitrogen temperature," *Nature*, vol. 332, pp. 55–58, Mar. 1988.
- [19] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, "Bulk superconductivity at 120 K in the TlCa/BaCuO system," *Nature*, vol. 332, pp. 138–139, Mar. 1988.
- [20] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, and M. Marezio, "Superconductivity at 94 K in  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ ," *Nature*, vol. 362, pp. 226–228, Mar. 1993.
- [21] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, "Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system," *Nature*, vol. 363, pp. 56–58, May 1993.
- [22] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Egger, and H. K. Mao, "Superconductivity up to 164 K in  $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$  ( $m = 1, 2, \text{ and } 3$ ) under quasihydrostatic pressures," *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 4260–4263, Aug 1994.
- [23] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride," *Nature*, vol. 410, pp. 63–64, Mar. 2001.
- [24] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, "Iron-Based Layered Superconductor  $La[O_{1-x}F_x]FeAs$  ( $x = 0.05-0.12$ ) with T<sub>c</sub> = 26 K," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 11, pp. 3296–3297, 2008. PMID : 18293989.
- [25] R. Zhi-An, L. Wei, Y. Jie, Y. Wei, S. Xiao-Li, Zheng-Cai, C. Guang-Can, D. Xiao-Li, S. Li-Ling, Z. Fang, and Z. Zhong-Xian, "Superconductivity at 55 K in Iron-Based

- F-Doped Layered Quaternary Compound  $Sm[O_{1-x}F_x]FeAs$ ,” *Chinese Physics Letters*, vol. 25, no. 6, p. 2215, 2008.
- [26] A. Drozdov, M. Erements, and I. Troyan, “Conventional superconductivity at 190 K at high pressures,” *ArXiv e-prints*, Dec. 2014.
- [27] A. Drozdov, M. Erements, I. Troyan, V. Ksenofontov, and S. Shylin, “Conventional superconductivity at 203 K at high pressures,” *ArXiv e-prints*, June 2015.
- [28] S. Zhu, D. P. Norton, J. E. Chamberlain, F. Shahedipour, and H. W. White, “Evidence of apical oxygen in artificially superconducting  $SrCuO_2$ - $BaCuO_2$  thin films : A Raman characterization,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 97–100, Jul 1996.
- [29] J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, M. Giroud, and D. M. Hwang, “Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase  $Bi_4(Sr, Ca)_6Cu_4O_{16+x}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 9382–9389, Jun 1988.
- [30] J. Bobroff *Ann.Phys-Paris*, vol. 30, p. 1, 2005.
- [31] “A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers, author = Tokura, Y. and Takagi, H. and Uchida, S.,” *Nature*, vol. 337, pp. 345–347, Jan. 1989.
- [32] L. F. Mattheiss, “Electronic band properties and superconductivity in  $La_{2-y}X_yCuO_4$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 1028–1030, Mar 1987.
- [33] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, “Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, pp. 473–541, Apr 2003.
- [34] M. L. Tacon, “*Un gap peut en cacher un autre*” *Une exploration de la phase supraconductrice des ccuprate par sonde Raman électronique*. PhD thesis, 2006.
- [35] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima, “Optical spectra of  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  : Effect of carrier doping on the electronic structure of the  $CuO_2$  plane,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 7942–7954, Apr 1991.
- [36] N. Plakida, *High Temperature Cuprate Superconductors experiment, Theory and Applications*. Springer.
- [37] V. J. Emery, “Theory of high- $T_c$  superconductivity in oxides,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 2794–2797, Jun 1987.
- [38] C. Varma, S. Schmitt-Rink, and E. Abrahams, “Charge transfer excitations and superconductivity in ionic metals,” *Solid State Communications*, vol. 62, no. 10, pp. 681 – 685, 1987.

- [39] Y. Gallais, *Diffusion Raman Electronique Dans les Cuprates Supraconducteurs*. PhD thesis, Université Pierre et Marrie Curie, Paris 6, 2003.
- [40] F. C. Zhang and T. M. Rice, “Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 3759–3761, Mar 1988.
- [41] N. B. Brookes, G. Ghiringhelli, O. Tjernberg, L. H. Tjeng, T. Mizokawa, T. W. Li, and A. A. Menovsky, “Detection of zhang-rice singlets using spin-polarized photoemission,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 237003, Nov 2001.
- [42] K. L. Hur and T. M. Rice, “Superconductivity close to the Mott state : From condensed-matter systems to superfluidity in optical lattices ,” *Annals of Physics*, vol. 324, no. 7, pp. 1452 – 1515, 2009. July 2009 Special Issue.
- [43] P. W. Anderson, “New Approach to the Theory of Superexchange Interactions,” *Phys. Rev.*, vol. 115, pp. 2–13, Jul 1959.
- [44] D. C. Johnston, J. P. Stokes, D. P. Goshorn, and J. T. Lewandowski, “Influence of oxygen defects on the physical properties of  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 36, pp. 4007–4010, Sep 1987.
- [45] Y. J. Uemura, W. J. Kossler, X. H. Yu, J. R. Kempton, H. E. Schone, D. Opie, C. E. Stronach, D. C. Johnston, M. S. Alvarez, and D. P. Goshorn, “Antiferromagnetism of  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$  studied by muon-spin rotation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, pp. 1045–1048, Aug 1987.
- [46] D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton, D. C. Johnston, J. M. Newsam, C. R. Safinya, and H. E. King, “Antiferromagnetism in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 2802–2805, Jun 1987.
- [47] S. Sugai, M. Sato, T. Kobayashi, J. Akimitsu, T. Ito, H. Takagi, S. Uchida, S. Hosoia, T. Kajitani, and T. Fukuda, “High-energy spin excitations in the insulating phases of high- $T_c$  superconducting cuprates and  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 1045–1047, Jul 1990.
- [48] S. M. Hayden, G. Aeppli, R. Osborn, A. D. Taylor, T. G. Perring, S.-W. Cheong, and Z. Fisk, “High-energy spin waves in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, pp. 3622–3625, Dec 1991.
- [49] R. Coldea, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring, C. D. Frost, T. E. Mason, S.-W. Cheong, and Z. Fisk, “Spin Waves and Electronic Interactions in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 5377–5380, Jun 2001.
- [50] J. Schrieffer, *Handbook of High Temperature Superconductivity Theory and Experiment*. Springer, 2007.

- [51] B. Keimer, N. Belk, R. J. Birgeneau, A. Cassanho, C. Y. Chen, M. Greven, M. A. Kastner, A. Aharony, Y. Endoh, R. W. Erwin, and G. Shirane, "Magnetic excitations in pure, lightly doped, and weakly metallic  $La_2CuO_4$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 14034–14053, Dec 1992.
- [52] C. Niedermayer, C. Bernhard, T. Blasius, A. Golnik, A. Moodenbaugh, and J. I. Budnick, "Common Phase Diagram for Antiferromagnetism in  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  and  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$  as Seen by Muon Spin Rotation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 3843–3846, Apr 1998.
- [53] B. Keimer, A. Aharony, A. Auerbach, R. J. Birgeneau, A. Cassanho, Y. Endoh, R. W. Erwin, M. A. Kastner, and G. Shirane, "Néel transition and sublattice magnetization of pure and doped  $La_2CuO_4$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 7430–7435, Apr 1992.
- [54] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane, and Y. Endoh, "Magnetic, transport, and optical properties of monolayer copper oxides," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 70, pp. 897–928, Jul 1998.
- [55] F. C. Chou, N. R. Belk, M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, and A. Aharony, "Spin-Glass Behavior in  $La_{1.96}Sr_{0.04}CuO_4$ ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 2204–2207, Sep 1995.
- [56] Y. Ando, A. N. Lavrov, S. Komiya, K. Segawa, and X. F. Sun, "Mobility of the Doped Holes and the Antiferromagnetic Correlations in Underdoped High- $T_c$  Cuprates," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 017001, Jun 2001.
- [57] M. Presland, J. Tallon, R. Buckley, R. Liu, and N. Flower, "General trends in oxygen stoichiometry effects on  $T_c$  in Bi and Tl superconductors," *Physica C : Superconductivity*, vol. 176, no. 1-3, pp. 95 – 105, 1991.
- [58] R. Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, "Evaluation of  $CuO_2$  plane hole doping in  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  single crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 180505, May 2006.
- [59] C. E. Gough, M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell, and S. Sutton, "Flux quantization in a high- $T_c$  superconductor," *Nature*, vol. 326, pp. 855–855, Apr. 1987.
- [60] D. Esteve, J. M. Martinis, C. Urbina, M. H. Devoret, G. Collin, P. Monod, M. Ribault, and A. Revcolevschi, "Observation of the a.c. Josephson Effect Inside Copper-Oxide-Based Superconductors," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 3, no. 11, p. 1237, 1987.

- [61] S. Spielman, K. Fesler, C. B. Eom, T. H. Geballe, M. M. Fejer, and A. Kapitulnik, "Test for nonreciprocal circular birefringence in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin films as evidence for broken time-reversal symmetry," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 123–126, Jul 1990.
- [62] S. E. Barrett, D. J. Durand, C. H. Pennington, C. P. Slichter, T. A. Friedmann, J. P. Rice, and D. M. Ginsberg, " $^{63}\text{Cu}$  Knight shifts in the superconducting state of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $T_c=90$  K)," *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 6283–6296, Apr 1990.
- [63] P. Monthoux, D. Pines, and G. G. Lonzarich, "Superconductivity without phonons," *Nature*, vol. 450, pp. 1177–1183, Dec. 2007.
- [64] Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, D. M. King, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. Marshall, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, T. Loeser, and C. H. Park, "Anomalously large gap anisotropy in the  $a - b$  plane of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, pp. 1553–1556, Mar 1993.
- [65] H. Ding, M. R. Norman, J. C. Campuzano, M. Randeria, A. F. Bellman, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki, "Angle-resolved photoemission spectroscopy study of the superconducting gap anisotropy in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. R9678–R9681, Oct 1996.
- [66] T. P. Devereaux, D. Einzel, B. Stadlober, R. Hackl, D. H. Leach, and J. J. Neumeier, "Electronic Raman scattering in high- $T_c$  superconductors : A probe of  $d_{x^2-y^2}$  pairing," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, pp. 396–399, Jan 1994.
- [67] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, R. Liang, and K. Zhang, "Precision measurements of the temperature dependence of  $\lambda$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  : Strong evidence for nodes in the gap function," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, pp. 3999–4002, Jun 1993.
- [68] L. Taillefer, B. Lussier, R. Gagnon, K. Behnia, and H. Aubin, "Universal Heat Conduction in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 483–486, Jul 1997.
- [69] K. A. Moler, D. J. Baar, J. S. Urbach, R. Liang, W. N. Hardy, and A. Kapitulnik, "Magnetic Field Dependence of the Density of States of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  as Determined from the Specific Heat," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, pp. 2744–2747, Nov 1994.
- [70] D. Scalapino, "The case for  $dx^2-y^2$  pairing in the cuprate superconductors," *Physics Reports*, vol. 250, no. 6, pp. 329 – 365, 1995.
- [71] O. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, and C. Renner, "Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, pp. 353–419, Mar 2007.
- [72] 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.*, vol. 71, pp. 2134–2137, Sep 1993.
- [73] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, C. C. Chi, L. S. Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J. Z. Sun, and M. B. Ketchen, “Pairing Symmetry and Flux Quantization in a Tricrystal Superconducting Ring of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, pp. 593–596, Jul 1994.
- [74] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley, “Pairing symmetry in cuprate superconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 72, pp. 969–1016, Oct 2000.
- [75] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, M. Rupp, J. Z. Sun, A. Gupta, M. B. Ketchen, C. A. Wang, Z. F. Ren, J. H. Wang, and M. Bhushan, “Pairing Symmetry in Single-Layer Tetragonal  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  Superconductors,” *Science*, vol. 271, no. 5247, pp. 329–332, 1996.
- [76] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, Z. F. Ren, J. H. Wang, H. Raffy, and Z. Z. Li, “Pure  $d_{x^2-y^2}$  order-parameter symmetry in the tetragonal superconductor  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ ,” *Nature*, vol. 387, pp. 481–483, May 1997.
- [77] J. R. Kirtley, C. C. Tsuei, H. Raffy, Z. Z. Li, A. Gupta, J. Z. Sun, and S. Megtert, “Half-integer flux quantum effect in tricrystal  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 36, no. 9, p. 707, 1996.
- [78] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley, “Phase-Sensitive Evidence for  $d$ -Wave Pairing Symmetry in Electron-Doped Cuprate Superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 182–185, Jul 2000.
- [79] N. E. Hussey, “Phenomenology of the normal state in-plane transport properties of high-  $T_c$  cuprates,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, no. 12, p. 123201, 2008.
- [80] 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  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 077001, Aug 2005.
- [81] 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*, vol. 425, pp. 814–817, Oct. 2003.
- [82] D. J. Singh and W. E. Pickett, “Electronic characteristics of  $Tl_2Ba_2CuO_6$ ,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 203, no. 1, pp. 193 – 202, 1992.

- [83] B. Vignolle, A. Carrington, R. A. Cooper, M. M. J. French, A. P. Mackenzie, C. Jaudet, D. Vignolles, C. Proust, and N. E. Hussey, “Quantum oscillations in an overdoped high-Tc superconductor,” *Nature*, vol. 455, pp. 952–955, Oct. 2008.
- [84] T. Manako, Y. Kubo, and Y. Shimakawa, “Transport and structural study of  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  single crystals prepared by the KCl flux method,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 11019–11024, Nov 1992.
- [85] S. Nakamae, K. Behnia, N. Mangkorntong, M. Nohara, H. Takagi, S. J. C. Yates, and N. E. Hussey, “Electronic ground state of heavily overdoped nonsuperconducting  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 100502, Sep 2003.
- [86] 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.*, vol. 89, p. 147003, Sep 2002.
- [87] J. Loram, K. Mirza, J. Cooper, and J. Tallon, “Superconducting and normal state energy gaps in  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_7$  from the electronic specific heat,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 282-287, Part 3, pp. 1405 – 1406, 1997. Proceedings of the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductors V.
- [88] Y. Kitaoka, K. Fujiwara, K. Ishida, K. Asayama, Y. Shimakawa, T. Manako, and Y. Kubo, “Spin dynamics in heavily-doped high-Tc superconductors  $Tl_2Ba_2CuO_{6+y}$  with a single  $CuO_2$  layer studied by  $^{63}Cu$  and  $^{205}Tl$ ,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 179, no. 1-3, pp. 107 – 118, 1991.
- [89] F. F. Balakirev, J. B. Betts, A. Migliori, S. Ono, Y. Ando, and G. S. Boebinger, “Signature of optimal doping in Hall-effect measurements on a high-temperature superconductor,” *Nature*, vol. 424, pp. 912–915, Aug. 2003.
- [90] H. Y. Hwang, B. Batlogg, H. Takagi, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, “Scaling of the temperature dependent Hall effect in  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, pp. 2636–2639, Apr 1994.
- [91] B. Wuyts, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, “Resistivity and Hall effect of metallic oxygen-deficient  $YBa_2Cu_3O_x$  films in the normal state,” *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. 9418–9432, Apr 1996.
- [92] R. Bel, K. Behnia, C. Proust, P. van der Linden, D. Maude, and S. I. Vedenev, “Test of the Wiedemann-Franz Law in an Optimally Doped Cuprate,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 177003, Apr 2004.

- [93] A. El Azrak, R. Nahoum, N. Bontemps, M. Guilloux-Viry, C. Thivet, A. Perin, S. Labdi, Z. Z. Li, and H. Raffy, “Infrared properties of  $YBa_2Cu_3O_7$  and  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 9846–9856, Apr 1994.
- [94] C. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki, and Fischer., “Pseudogap Precursor of the Superconducting Gap in Under- and Overdoped  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 149–152, Jan 1998.
- [95] A. Sacuto, Y. Gallais, M. Cazayous, M.-A. Méasson, G. Gu, and D. Colson, “New insights into the phase diagram of the copper oxide superconductors from electronic Raman scattering,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, p. 022502, Feb. 2013.
- [96] S. I. Mirzaei, D. Stricker, J. N. Hancock, C. Berthod, A. Georges, E. van Heumen, M. K. Chan, X. Zhao, Y. Li, M. Greven, N. Barisic, N., and D. van der Marel, “Spectroscopic evidence for fermi liquid-like energy and temperature dependence of the relaxation rate in the pseudogap phase of the cuprates,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 110, no. 15, pp. 5774–5778, 2013.
- [97] J. Orenstein and A. J. Millis, “Advances in the Physics of High-Temperature Superconductivity,” *Science*, vol. 288, no. 5465, pp. 468–474, 2000.
- [98] 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,” *Nature*, vol. 375, pp. 561–563, June 1995.
- [99] P. Abbamonte, A. Rusydi, S. Smadici, G. D. Gu, G. A. Sawatzky, and D. L. Feng, “Spatially modulated Mottness in  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ,” *Nat Phys*, vol. 1, pp. 155–158, Dec. 2005.
- [100] J. M. Tranquada, “Stripes and superconductivity in cuprates,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 407, no. 11, pp. 1771 – 1774, 2012. Proceedings of the International Workshop on Electronic Crystals (ECRYS-2011).
- [101] T. Wu, H. Mayaffre, S. Kramer, M. Horvatic, C. Berthier, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, and M.-H. Julien, “Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor  $YBa_2Cu_3O_y$ ,” *Nature*, vol. 477, pp. 191–194, Sept. 2011.
- [102] D. E. Moncton, J. D. Axe, and F. J. DiSalvo, “Neutron scattering study of the charge-density wave transitions in  $2H - TaSe_2$  and  $2H - NbSe_2$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 16, pp. 801–819, Jul 1977.
- [103] 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*, vol. 450, pp. 533–536, Nov. 2007.
- [104] D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, B. Vignolle, M. Sutherland, B. J. Ramshaw, J. Levallois, R. Daou, F. Laliberté, O. Cyr-Choinière, J. Chang, Y. J. Jo, L. Balicas, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, C. Proust, and L. Taillefer, “Lifshitz critical point in the cuprate superconductor  $YBa_2Cu_3O_y$  from high-field Hall effect measurements,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 054506, Feb 2011.
- [105] F. Laliberté, J. Chang, N. Doiron-Leyraud, E. Hassinger, R. Daou, M. Rondeau, B. Ramshaw, R. Liang, D. Bonn, W. Hardy, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, I. Sheikin, L. Malone, C. Proust, K. Behnia, and L. Taillefer, “Fermi-surface reconstruction by stripe order in cuprate superconductors,” *Nat Commun*, vol. 2, p. 432, Aug. 2011.
- [106] G. Ghiringhelli, M. Le Tacon, M. Minola, S. Blanco-Canosa, C. Mazzoli, N. B. Brookes, G. M. De Luca, A. Frano, D. G. Hawthorn, F. He, T. Loew, M. M. Sala, D. C. Peets, M. Salluzzo, E. Schierle, R. Sutarto, G. A. Sawatzky, E. Weschke, B. Keimer, and L. Braicovich, “Long-Range Incommensurate Charge Fluctuations in  $(Y, Nd)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ ,” *Science*, vol. 337, no. 6096, pp. 821–825, 2012.
- [107] J. Chang, E. Blackburn, A. T. Holmes, N. B. Christensen, J. Larsen, J. Mesot, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, A. Watenphul, M. v. Zimmermann, E. M. Forgan, and S. M. Hayden, “Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in  $YBa_2Cu_3O_{6.67}$ ,” *Nat Phys*, vol. 8, pp. 871–876, Dec. 2012.
- [108] D. LeBoeuf, S. Kramer, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, and C. Proust, “Thermodynamic phase diagram of static charge order in underdoped  $YBa_2Cu_3O_y$ ,” *Nat Phys*, vol. 9, pp. 79–83, Feb. 2013.
- [109] S. Blanco-Canosa, A. Frano, E. Schierle, J. Porras, T. Loew, M. Minola, M. Bluschke, E. Weschke, B. Keimer, and M. Le Tacon, “Resonant x-ray scattering study of charge-density wave correlations in  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 054513, Aug 2014.
- [110] 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  $YBa_2Cu_3O_y$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 054514, Aug 2014.
- [111] E. H. da Silva Neto, P. Aynajian, A. Frano, R. Comin, E. Schierle, E. Weschke, A. Gyenis, J. Wen, J. Schneeloch, Z. Xu, S. Ono, G. Gu, M. Le Tacon, and A. Yaz-

- dani, “Ubiquitous Interplay Between Charge Ordering and High-Temperature Superconductivity in Cuprates,” *Science*, vol. 343, no. 6169, pp. 393–396, 2014.
- [112] R. Comin, A. Frano, M. M. Yee, Y. Yoshida, H. Eisaki, E. Schierle, E. Weschke, R. Sutarto, F. He, A. Soumyanarayanan, Y. He, M. Le Tacon, I. S. Elfimov, J. E. Hoffman, G. A. Sawatzky, B. Keimer, and A. Damascelli, “Charge Order Driven by Fermi-Arc Instability in  $Bi_2Sr_{2-x}LaxCuO_6$ ,” *Science*, vol. 343, no. 6169, pp. 390–392, 2014.
- [113] W. Tabis, Y. Li, M. L. Tacon, L. Braicovich, A. Kreyssig, M. Minola, G. Dellea, E. Weschke, M. J. Veit, M. Ramazanoglu, A. I. Goldman, T. Schmitt, G. Ghiringhelli, N. Barišić, M. K. Chan, C. J. Dorow, G. Yu, X. Zhao, B. Keimer, and M. Greven, “Charge order and its connection with Fermi-liquid charge transport in a pristine high-Tc cuprate,” *Nat Commun*, vol. 5, pp. –, Dec. 2014.
- [114] J. M. Luttinger, “Fermi Surface and Some Simple Equilibrium Properties of a System of Interacting Fermions,” *Phys. Rev.*, vol. 119, pp. 1153–1163, Aug 1960.
- [115] M. A. Hossain, J. D. F. Mottershead, D. Fournier, A. Bostwick, J. L. McChesney, E. Rotenberg, R. Liang, W. N. Hardy, G. A. Sawatzky, I. S. Elfimov, D. A. Bonn, and A. Damascelli, “In situ doping control of the surface of high-temperature superconductors,” *Nat Phys*, vol. 4, pp. 527–531, July 2008.
- [116] 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-Tc superconductors,” *Nature*, vol. 392, pp. 157–160, Mar. 1998.
- [117] K. M. Shen, F. Ronning, D. H. Lu, F. Baumberger, N. J. C. Ingle, W. S. Lee, W. Meevasana, Y. Kohsaka, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi, and Z.-X. Shen, “Nodal Quasiparticles and Antinodal Charge Ordering in  $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$ ,” *Science*, vol. 307, no. 5711, pp. 901–904, 2005.
- [118] 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,”
- [119] S. E. Sebastian, N. Harrison, E. Palm, T. P. Murphy, C. H. Mielke, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and G. G. Lonzarich, “A multi-component Fermi surface in the vortex state of an underdoped high-Tc superconductor,” *Nature*, vol. 454, pp. 200–203, July 2008.
- [120] C. Kittel, *Physique de l'état solide*. Dunod Université, 1983.

- [121] L. Taillefer, “Fermi surface reconstruction in high-  $T_c$  superconductors,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, no. 16, p. 164212, 2009.
- [122] D. L. Boeuf, *Reconstruction de la surface de Fermi dans l'état normal d'un supraconducteur à haute  $T_c$  : une étude du transport électrique en champ magnétique intense*. PhD thesis, Faculté des sciences, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 2010.
- [123] E. A. Yelland, J. Singleton, C. H. Mielke, N. Harrison, F. F. Balakirev, B. Dabrowski, and J. R. Cooper, “Quantum Oscillations in the Underdoped Cuprate  $YBa_2Cu_4O_8$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 047003, Feb 2008.
- [124] S. E. Sebastian, N. Harrison, and G. G. Lonzarich, “Towards resolution of the Fermi surface in underdoped high-  $T_c$  superconductors,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, no. 10, p. 102501, 2012.
- [125] N. Doiron-Leyraud, S. Badoux, S. René de Cotret, S. Lepault, D. LeBoeuf, F. Laliberté, E. Hassinger, B. J. Ramshaw, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, J.-H. Park, D. Vignolles, B. Vignolle, L. Taillefer, and C. Proust, “Evidence for a small hole pocket in the Fermi surface of underdoped  $YBa_2Cu_3O_y$ ,” *Nat Commun*, vol. 6, Jan. 2015.
- [126] A. Allais, D. Chowdhury, and S. Sachdev, “Connecting high-field quantum oscillations to zero-field electron spectral functions in the underdoped cuprates,” *Nat Commun*, vol. 5, Dec. 2014.
- [127] A. J. Millis and M. R. Norman, “Antiphase stripe order as the origin of electron pockets observed in 1/8-hole-doped cuprates,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 220503, Dec 2007.
- [128] N. Harrison and S. E. Sebastian, “Protected Nodal Electron Pocket from Multiple- $\mathbf{Q}$  Ordering in Underdoped High Temperature Superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 226402, May 2011.
- [129] S. E. Sebastian and C. Proust, “Quantum Oscillations in Hole-Doped Cuprates,” *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 6, no. 1, pp. 411–430, 2015.
- [130] A. V. Maharaj, P. Hosur, and S. Raghu, “Crisscrossed stripe order from interlayer tunneling in hole-doped cuprates,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 125108, Sep 2014.
- [131] G. Grissonnanche, F. Laliberte, S. Dufour-Beausejour, A. Riopel, S. Badoux, M. Caouette-Mansour, M. Matusiak, A. Juneau-Fecteau, P. Bourgeois-Hope, O. Cyr-Choiniere, J. Baglo, B. Ramshaw, R. Liang, D. Bonn, W. Hardy, S. Kramer,

- D. LeBoeuf, D. Graf, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, “Onset field for Fermi-surface reconstruction in the cuprate superconductor YBCO,” *ArXiv e-prints*, Aug. 2015.
- [132] T. Tanamoto, H. Kohno, and H. Fukuyama, “Magnetic Properties of Extended t-J Model. I. Static Properties,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 62, no. 2, pp. 717–730, 1993.
- [133] S. M. e. T. H. Hiroshi Kamimura, Hideki Ushio, *Theory of Copper Oxide Superconductors*. Springer, 2005.
- [134] P. Anderson, “Resonating valence bonds : A new kind of insulator ? ,” *Materials Research Bulletin*, vol. 8, no. 2, pp. 153 – 160, 1973.
- [135] B. Fauqué, Y. Sidis, V. Hinkov, S. Pailhès, C. T. Lin, X. Chaud, and P. Bourges, “Magnetic Order in the Pseudogap Phase of High- $T_C$  Superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 197001, May 2006.
- [136] C. M. Varma, “Non-Fermi-liquid states and pairing instability of a general model of copper oxide metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 14554–14580, Jun 1997.
- [137] C. M. Varma, “Pseudogap Phase and the Quantum-Critical Point in Copper-Oxide Metals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, pp. 3538–3541, Oct 1999.
- [138] C. M. Varma, “Theory of the pseudogap state of the cuprates,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 155113, Apr 2006.
- [139] A. Kaminski, S. Rosenkranz, H. M. Fretwell, J. C. Campuzano, Z. Li, H. Raffy, W. G. Cullen, H. You, C. G. Olson, C. M. Varma, and H. Hochst, “Spontaneous breaking of time-reversal symmetry in the pseudogap state of a high- $T_C$  superconductor,” *Nature*, vol. 416, pp. 610–613, Apr. 2002.
- [140] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A New type of Secondary Radiation,” *Nature*, vol. 121, March 1928.
- [141] F. C V Raman, “A new radiation,” *Indian J. Phys.*, vol. 2, pp. 387–398, 1928.
- [142] C. Tannoudji, *Mecanique Quantique*.
- [143] A. G. et Thierry Giamarchi, “Introduction au Probleme a N Corps et a la Physique des Fermions (et Bosons) Fortement Correes,” juin 2007.
- [144] W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*. Dover, 2004.
- [145] L.D.Landau and E.M.Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press, 1960.

- [146] H. B. Callen and T. A. Welton, “Irreversibility and Generalized Noise,” *Phys. Rev.*, vol. 83, pp. 34–40, Jul 1951.
- [147] M. Chiao, R. W. Hill, C. Lupien, L. Taillefer, P. Lambert, R. Gagnon, and P. Fournier, “Low-energy quasiparticles in cuprate superconductors : A quantitative analysis,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 3554–3558, Aug 2000.
- [148] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, 1964.
- [149] P. B. Allen, “Fermi-surface harmonics : A general method for nonspherical problems. Application to Boltzmann and Eliashberg equations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 1416–1427, Feb 1976.
- [150] M. V. Klein and S. B. Dierker, “Theory of Raman scattering in superconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, pp. 4976–4991, May 1984.
- [151] H. Monien and A. Zawadowski, “Theory of Raman scattering with final-state interaction in high- $T_c$  BCS superconductors : Collective modes,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 8798–8810, May 1990.
- [152] T. P. Devereaux, “Theory for the effects of impurities on the Raman spectra of superconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 12965–12975, Jun 1992.
- [153] A. A. Kordyuk, M. S. Borisenko, S. V. Ansd Golden, S. Legner, K. A. Nenkov, M. Knupfer, J. Fink, H. Berger, L. Forró, and R. Follath, “Doping dependence of the Fermi surface in  $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 014502, Jun 2002.
- [154] A. G. et Thierry Giamarchi, *Introduction au Problème à N Corps et à la Physique des Fermions (et Bosons) Fortement Corréls*. 2007.
- [155] G.D.Mahan, *Many Particule Physics*. 2000.
- [156] D.Pines, *Elementary excitations in Solids*. Addison-Wesley, 1963.
- [157] A. Sacuto, “Etude des excitations électroniques dans les cuprates par diffusion inélastique de la lumière,” 2000.
- [158] J. Lindhard and A. Winther, “Stopping power of electron gas and equipartition rule,” *Matematisk-fysiske Meddelelser udgivet af Det Kongelige Danske Videnskaberne Selskab*, vol. 34, no. 4, 1964.
- [159] P. M. Platzman, “Incoherent scattering of light from anisotropic degenerate plasmas,” *Phys. Rev.*, vol. 139, pp. A379–A387, Jul 1965.
- [160] P. Drude, “Zur elektronentheorie der metalle,” *Annalen der Physik*, vol. 306, no. 3, pp. 566–613, 1900.

- [161] A. Zawadowski and M. Cardona, “Theory of Raman scattering on normal metals with impurities,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 10732–10734, Dec 1990.
- [162] C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, and A. E. Ruckenstein, “Phenomenology of the normal state of Cu-O high-temperature superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, pp. 1996–1999, Oct 1989.
- [163] C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, and A. E. Ruckenstein, “Erratum : Phenomenology of the normal state of Cu-O high-temperature superconductors [Phys. Rev. Lett. 63, 1996 (1989)],” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, pp. 497–497, Jan 1990.
- [164] E. Abrahams and C. M. Varma, “What angle-resolved photoemission experiments tell about the microscopic theory for high-temperature superconductors,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 97, no. 11, pp. 5714–5716, 2000.
- [165] L. F. A.A. Abrikosov, “Raman Scattering of Light in Superconductors,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 13, p. 179, July 1961.
- [166] T. P. Devereaux, “Theory of Electronic Raman Scattering in Disordered Unconventional Superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, pp. 4313–4316, May 1995.
- [167] M. L. Tacon, “*Un gap peut en cacher un autre*” *Une exploration de la phase supraconductrice des cuprates par sonde Raman électronique*. PhD thesis, 2006.
- [168] T. P. Devereaux and D. Einzel, “Electronic Raman scattering in superconductors as a probe of anisotropic electron pairing,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, pp. 16336–16357, Jun 1995.
- [169] Y. Gallais, A. Sacuto, P. Bourges, Y. Sidis, A. Forget, and D. Colson, “Evidence for Two Distinct Energy Scales in the Raman Spectra of  $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_{6.95}$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 177401, Apr 2002.
- [170] F. Venturini, U. Michelucci, T. P. Devereaux, and A. P. Kampf, “Collective spin fluctuation mode and Raman scattering in superconducting cuprates,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 15204–15207, Dec 2000.
- [171] X. Montiel, T. Kloss, C. Pépin, S. Benhabib, Y. Gallais, and A. Sacuto, “Raman scattering and SU(2) collective resonance in cuprate superconductors,” *ArXiv e-prints*, Apr. 2015.
- [172] S. Blanc, *Influence de l’anisotropie de la dynamique des quasiparticules sur l’état normal et supraconducteur des cuprates*. PhD thesis, Université Paris Diderot-Paris 7, 2011.

- [173] C. A. Muller, “Étude du gap supraconducteur dans  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$  par diffusion Raman électronique,” Master’s thesis, 1997.
- [174] M. F. Crommie and A. Zettl, “Thermal-conductivity anisotropy of single-crystal  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 408–412, Jan 1991.
- [175] N. Munnikes, B. Muschler, F. Venturini, L. Tassini, W. Prestel, S. Ono, Y. Ando, D. C. Peets, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, A. Damascelli, H. Eisaki, M. Greven, A. Erb, and R. Hackl, “Pair breaking versus symmetry breaking : Origin of the Raman modes in superconducting cuprates,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 144523, Oct 2011.
- [176] N. F. Mott, “Metal-Insulator Transition,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 40, pp. 677–683, Oct 1968.
- [177] D. van der Marel, “Superconductivity : Beware of the pseudogap,” *Nat Phys*, vol. 7, pp. 10–11, Jan. 2011.
- [178] T. Imai, H. Yasuoka, T. Shimizu, Y. Ueda, K. Yoshimura, and K. Kosuge, “Cu spin dynamics in high  $T_c$  and relaxed oxides investigated by nuclear spin-lattice relaxation. ,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 162-164, Part 1, pp. 169 – 170, 1989.
- [179] 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  $YBa_2Cu_3O_{6.7}$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, pp. 1193–1196, Mar 1989.
- [180] H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels, “ $^{89}Y$  NMR evidence for a fermi-liquid behavior in  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, pp. 1700–1703, Oct 1989.
- [181] G. S. Boebinger, Y. Ando, A. Passner, T. Kimura, M. Okuya, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Tamasaku, N. Ichikawa, and S. Uchida, “Insulator-to-Metal Crossover in the Normal State of  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  Near Optimum Doping,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 5417–5420, Dec 1996.
- [182] S. Ono and Y. Ando, “Evolution of the resistivity anisotropy in  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$  single crystals for a wide range of hole doping,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 104512, Mar 2003.
- [183] M. Giura, R. Fastampa, S. Sarti, and E. Silva, “Normal-state  $c$  -axis transport in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  : Interlayer tunneling and thermally activated dissipation,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 134505, Oct 2003.

- [184] N. E. Hussey, H. Takagi, Y. Iye, S. Tajima, A. I. Rykov, and K. Yoshida, “Charge confinement on the  $CuO_2$  planes in slightly overdoped  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  and the role of metallic chains,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. R6475–R6478, Mar 2000.
- [185] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, “Anisotropic Resistivities of Precisely Oxygen Controlled Single-Crystal  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  : Systematic Study on “Spin Gap” Effect,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 2113–2116, Sep 1997.
- [186] H. Raffy, V. Toma, C. Murrills, and Z. Z. Li, “c-axis resistivity of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  thin films at various oxygen doping : Phase diagram and scaling law,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 460-462, Part 2, pp. 851–853, Sept. 2007.
- [187] J. Loram, J. Luo, J. Cooper, W. Liang, and J. Tallon, “Evidence on the pseudogap and condensate from the electronic specific heat,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 62, pp. 59 – 64, 2001.
- [188] J. Tallon and J. Loram, “The doping dependence of  $T^*$  what is the real high- $T_c$  phase diagram ?,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 349, no. 1-2, pp. 53 – 68, 2001.
- [189] M. Hashimoto, I. M. Vishik, R.-H. He, T. P. Devereaux, and Z.-X. Shen, “Energy gaps in high-transition-temperature cuprate superconductors,” *Nat Phys*, vol. 10, pp. 483–495, July 2014.
- [190] P. B. Allen, “Electron-phonon effects in the infrared properties of metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 3, pp. 305–320, Jan 1971.
- [191] X. G. Qiu, ed., *High-Temperature Superconductors*. Woodhead Publishing, 2011.
- [192] C. Homes, T. Timusk, D. Bonn, R. Liang, and W. Hardy, “Optical properties along the c-axis of  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , for  $x = 0.50 - 0.95$  evolution of the pseudogap ,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 254, no. 3-4, pp. 265 – 280, 1995.
- [193] A. Dubroka, L. Yu, D. Munzar, K. Kim, M. Rossle, V. Malik, C. Lin, B. Keimer, T. Wolf, and C. Bernhard, “Pseudogap and precursor superconductivity in underdoped cuprate high temperature superconductors : A far-infrared ellipsometry study,” *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 188, no. 1, pp. 73–88, 2010.
- [194] K. B. Lyons, P. A. Fleury, J. P. Remeika, A. S. Cooper, and T. J. Negran, “Dynamics of spin fluctuations in lanthanum cuprate,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 2353–2356, Feb 1988.
- [195] S. Sugai, S.-i. Shamoto, and M. Sato, “Two-magnon Raman scattering in  $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 6436–6439, Oct 1988.

- [196] Y. Sidis, B. Fauqu , V. Aji, and P. Bourges, “Search for the existence of circulating currents in high- superconductors using the polarized neutron scattering technique ,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 397, no. 12, pp. 1 – 6, 2007. Proceedings of the Sixth International Workshop on Polarised Neutrons in Condensed Matter Investigations.
- [197] H. A. Mook, Y. Sidis, B. Fauqu , V. Bal dent, and P. Bourges, “Observation of magnetic order in a superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  single crystal using polarized neutron scattering,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 020506, Jul 2008.
- [198] V. Bal dent, D. Haug, Y. Sidis, V. Hinkov, C. T. Lin, and P. Bourges, “Evidence for competing magnetic instabilities in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 104504, Mar 2011.
- [199] Y. Li, V. Baledent, N. Barisic, Y. Cho, B. Fauque, Y. Sidis, G. Yu, X. Zhao, P. Bourges, and M. Greven, “Unusual magnetic order in the pseudogap region of the superconductor  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ,” *Nature*, vol. 455, pp. 372–375, Sept. 2008.
- [200] Y. Li, V. Bal dent, N. Bari i , Y. C. Cho, Y. Sidis, G. Yu, X. Zhao, P. Bourges, and M. Greven, “Magnetic order in the pseudogap phase of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  studied by spin-polarized neutron diffraction,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 224508, Dec 2011.
- [201] S. De Almeida-Didry, Y. Sidis, V. Bal dent, F. Giovannelli, I. Monot-Laffez, and P. Bourges, “Evidence for intra-unit-cell magnetic order in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 020504, Jul 2012.
- [202] L. Mangin-Thro, Y. Sidis, P. Bourges, S. De Almeida-Didry, F. Giovannelli, and I. Laffez-Monot, “Characterization of the intra-unit-cell magnetic order in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 094523, Mar 2014.
- [203] R. Nemschek, M. Opel, C. Hoffmann, P. F. M ller, R. Hackl, H. Berger, L. Forr , A. Erb, and E. Walker, “Pseudogap and Superconducting Gap in the Electronic Raman Spectra of Underdoped Cuprates,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 4837–4840, Jun 1997.
- [204] M. Opel, R. Nemschek, C. Hoffmann, R. Philipp, P. F. M ller, R. Hackl, I. T tt , A. Erb, B. Revaz, E. Walker, H. Berger, and L. Forr , “Carrier relaxation, pseudogap, and superconducting gap in high- $T_c$  cuprates : A Raman scattering study,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 9752–9774, Apr 2000.
- [205] Y. Gallais, A. Sacuto, T. P. Devereaux, and D. Colson, “Interplay between the pseudogap and superconductivity in underdoped  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 012506, Jan 2005.

- [206] S. Sakai, S. Blanc, M. Civelli, Y. Gallais, M. Cazayous, M.-A. Méasson, J. S. Wen, Z. J. Xu, G. D. Gu, G. Sangiovanni, Y. Motome, K. Held, A. Sacuto, A. Georges, and M. Imada, “Raman-Scattering Measurements and Theory of the Energy-Momentum Spectrum for Underdoped  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  Superconductors : Evidence of an  $s$ -Wave Structure for the Pseudogap,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, p. 107001, Sep 2013.
- [207] H.-B. Yang, J. D. Rameau, P. D. Johnson, T. Valla, A. Tsvelik, and G. D. Gu, “Emergence of preformed Cooper pairs from the doped Mott insulating state in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ,” *Nature*, vol. 456, pp. 77–80, Nov. 2008.
- [208] A. Pushp, C. V. Parker, A. N. Pasupathy, K. K. Gomes, S. Ono, J. Wen, Z. Xu, G. Gu, and A. Yazdani, “Extending Universal Nodal Excitations Optimizes Superconductivity in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ ,” *Science*, vol. 324, no. 5935, pp. 1689–1693, 2009.
- [209] I. M. Vishik, M. Hashimoto, R.-H. He, W.-S. Lee, F. Schmitt, D. Lu, R. G. Moore, C. Zhang, W. Meevasana, T. Sasagawa, S. Uchida, K. Fujita, S. Ishida, M. Ishikado, Y. Yoshida, H. Eisaki, Z. Hussain, T. P. Devereaux, and Z.-X. Shen, “Phase competition in trisected superconducting dome,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, no. 45, pp. 18332–18337, 2012.
- [210] L. Ozyuzer, J. F. Zasadzinski, K. E. Gray, C. Kendziora, and N. Miyakawa, “Absence of pseudogap in heavily overdoped  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$  from tunneling spectroscopy of break junctions,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 58, no. 4, p. 589, 2002.
- [211] M. O. N. M. R. M. Dipasupil and M. Ido, “Energy Gap Evolution in the Tunneling Spectra of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 71, October 2001.
- [212] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, “Pseudogap in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  Studied by Measuring Anisotropic Susceptibilities and Out-of-Plane Transport,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 5848–5851, Jun 2000.
- [213] F. Venturini, M. Opel, T. P. Devereaux, J. K. Freericks, I. Tüttő, B. Revaz, E. Walker, H. Berger, L. Forró, and R. Hackl, “Observation of an Unconventional Metal-Insulator Transition in Overdoped  $CuO_2$  Compounds,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 107003, Aug 2002.
- [214] S. Blanc, Y. Gallais, A. Sacuto, M. Cazayous, M. A. Méasson, G. D. Gu, J. S. Wen, and Z. J. Xu, “Quantitative Raman measurement of the evolution of the

- Cooper-pair density with doping in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  superconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 140502, Oct 2009.
- [215] S. Benhabib, A. Sacuto, M. Civelli, I. Paul, M. Cazayous, Y. Gallais, M.-A. Méasson, D. Zhong, R. J. Schneeloch, D. Gu, G. D. Colson, and A. Forget, “Collapse of the Normal-State Pseudogap at a Lifshitz Transition in the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  Cuprate Superconductor,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, p. 147001, Apr 2015.
- [216] D. L. Feng, N. P. Armitage, D. H. Lu, A. Damascelli, J. P. Hu, P. Bogdanov, A. Lanzara, F. Ronning, K. M. Shen, H. Eisaki, C. Kim, Z.-X. Shen, J.-i. Shimoyama, and K. Kishio, “Bilayer Splitting in the Electronic Structure of Heavily Overdoped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 5550–5553, Jun 2001.
- [217] P. V. Bogdanov, A. Lanzara, X. J. Zhou, S. A. Kellar, D. L. Feng, E. D. Lu, H. Eisaki, J.-I. Shimoyama, K. Kishio, Z. Hussain, and Z. X. Shen, “Photoemission study of Pb doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  : A Fermi surface picture,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 180505, Oct 2001.
- [218] A. Kaminski, S. Rosenkranz, H. M. Fretwell, M. R. Norman, M. Randeria, J. C. Campuzano, J.-M. Park, Z. Z. Li, and H. Raffy, “Change of Fermi-surface topology in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  with doping,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 174511, May 2006.
- [219] A. Ino, C. Kim, M. Nakamura, T. Yoshida, T. Mizokawa, A. Fujimori, Z.-X. Shen, T. Kakeshita, H. Eisaki, and S. Uchida, “Doping-dependent evolution of the electronic structure of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  in the superconducting and metallic phases,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 094504, Feb 2002.
- [220] C. Matt, C. Fatuzzo, Y. Sassa, M. Mansson, S. Fatale, V. Bitetta, X. Shi, S. Pailhes, M. Berntsen, T. Kurosawa, M. Oda, N. Momono, O. Lipscombe, S. Hayden, J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J. Goodenough, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, L. Patthey, A. Bendounan, E. Razzoli, M. Shi, N. Plumb, M. Radovic, M. Grioni, J. Mesot, O. Tjernberg, and J. Chang, “Electron scattering, charge order, and pseudogap physics in  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  : An angle resolved photoemission spectroscopy study,” *ArXiv e-prints*, Sept. 2015.
- [221] A. Piriou, N. Jenkins, C. Berthod, I. Maggio-Aprile, and O. Fischer, “First direct observation of the Van Hove singularity in the tunnelling spectra of cuprates,” *Nat Commun*, vol. 2, pp. 221–, Mar. 2011.
- [222] T. Kondo, T. Takeuchi, U. Mizutani, T. Yokoya, S. Tsuda, and S. Shin, “Contribution of electronic structure to thermoelectric power in  $(\text{Bi, Pb})_2(\text{Sr, La})_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 024533, Jul 2005.

- [223] K. Kudo, N. Okumura, Y. Miyoshi, T. Nishizaki, T. Sasaki, and N. Kobayashi, “Narrow Carrier Concentration Range of Superconductivity and Critical Point of Pseudogap Formation Temperature in Pb-Substituted  $Bi_2Sr_2CuO_{6+i}$ ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 78, no. 8, p. 084722, 2009.
- [224] K. Tanaka, W. S. Lee, D. H. Lu, A. Fujimori, T. Fujii, Risdiana, I. Terasaki, D. J. Scalapino, T. P. Devereaux, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, “Distinct Fermi-Momentum-Dependent Energy Gaps in Deeply Underdoped  $Bi_2212$ ,” *Science*, vol. 314, no. 5807, pp. 1910–1913, 2006.
- [225] M. Le Tacon, A. Sacuto, A. Georges, G. Kotliar, Y. Gallais, D. Colson, and A. Forget, “Two energy scales and two distinct quasiparticle dynamics in the superconducting state of underdoped cuprates,” *Nat Phys*, vol. 2, pp. 537–543, Aug. 2006.
- [226] T. Kondo, R. Khasanov, T. Takeuchi, J. Schmalian, and A. Kaminski, “Competition between the pseudogap and superconductivity in the high- $T_c$  copper oxides,” *Nature*, vol. 457, pp. 296–300, Jan. 2009.
- [227] A. Sacuto, S. Benhabib, Y. Gallais, S. Blanc, M. Cazayous, M.-A. Méasson, J. S. Wen, Z. J. Xu, and G. D. Gu, “Pseudogap in Cuprates by Electronic Raman Scattering,” *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 449, no. 1, p. 012011, 2013.
- [228] A. Chubukov, D. Morr, and G. Blumberg, “Electronic Raman scattering in superconducting cuprates,” *Solid State Communications*, vol. 112, no. 4, pp. 183 – 188, 1999.
- [229] J. C. Campuzano, H. Ding, M. R. Norman, H. M. Fretwell, M. Randeria, A. Kaminski, J. Mesot, T. Takeuchi, T. Sato, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, P. Guptasarma, D. G. Hinks, Z. Konstantinovic, Z. Z. Li, and H. Raffy, “Electronic Spectra and Their Relation to the  $(\pi, \pi)$  Collective Mode in High-  $T_c$  Superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, pp. 3709–3712, Nov 1999.
- [230] N. Miyakawa, J. F. Zasadzinski, L. Ozyuzer, P. Guptasarma, D. G. Hinks, C. Kendziora, and K. E. Gray, “Predominantly Superconducting Origin of Large Energy Gaps in Underdoped  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  from Tunneling Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, pp. 1018–1021, Aug 1999.
- [231] S. Benhabib, Y. Gallais, M. Cazayous, M.-A. Méasson, R. D. Zhong, J. Schneeloch, A. Forget, G. D. Gu, D. Colson, and A. Sacuto, “Three energy scales in the superconducting state of hole-doped cuprates detected by electronic Raman scattering,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 134502, Oct 2015.
- [232] T. P. Devereaux and R. Hackl, “Inelastic light scattering from correlated electrons,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, pp. 175–233, Jan 2007.

- [233] T. Strohm and M. Cardona, “Electronic Raman scattering in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  and other superconducting cuprates,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 12725–12735, May 1997.
- [234] D. Munzar and M. Cardona, “Raman-Active  $c$ -Axis Plasma Modes in Multilayer High- $T_c$  Cuprate Superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 077001, Feb 2003.
- [235] E. Y. Sherman, C. Ambrosch-Draxl, and O. V. Misochko, “Resonant electronic Raman scattering in high- $T_c$  superconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 140510, Mar 2002.
- [236] J. Rossat-Mignod, L. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burlet, J. Bossy, J. Henry, and G. Lapertot, “Neutron scattering study of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  system,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 185189, Part 1, pp. 86 – 92, 1991.
- [237] H. F. Fong, B. Keimer, P. W. Anderson, D. Reznik, F. Doğan, and I. A. Aksay, “Phonon and Magnetic Neutron Scattering at 41 meV in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 316–319, Jul 1995.
- [238] H. F. Fong, P. Bourges, Y. Sidis, L. P. Regnault, A. Ivanov, G. D. Gu, N. Koshizuka, and B. Keimer, “Neutron scattering from magnetic excitations in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,” *Nature*, vol. 398, pp. 588–591, Apr. 1999.
- [239] H. He, Y. Sidis, P. Bourges, G. D. Gu, A. Ivanov, N. Koshizuka, B. Liang, C. T. Lin, L. P. Regnault, E. Schoenherr, and B. Keimer, “Resonant Spin Excitation in an Overdoped High Temperature Superconductor,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 1610–1613, Feb 2001.
- [240] H. He, P. Bourges, Y. Sidis, C. Ulrich, L. P. Regnault, S. Pailhas, N. S. Berzigrarova, N. N. Kolesnikov, and B. Keimer, “Magnetic Resonant Mode in the Single-Layer High-Temperature Superconductor  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ ,” *Science*, vol. 295, no. 5557, pp. 1045–1047, 2002.
- [241] G. Yu, Y. Li, E. M. Motoyama, X. Zhao, N. Barisic, Y. Cho, P. Bourges, K. Hradil, R. A. Mole, and M. Greven, “Magnetic resonance in the model high-temperature superconductor  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ,” *ArXiv e-prints*, Oct. 2008.
- [242] S.-C. Zhang, “A Unified Theory Based on  $\text{SO}(5)$  Symmetry of Superconductivity and Antiferromagnetism,” *Science*, vol. 275, no. 5303, pp. 1089–1096, 1997.
- [243] R. Eder, W. Hanke, and S.-C. Zhang, “Numerical evidence for  $\text{SO}(5)$  symmetry and superspin multiplets in the two-dimensional  $t - J$  model,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 13781–13789, Jun 1998.

- [244] E. Demler, W. Hanke, and S.-C. Zhang, “ $SO(5)$  theory of antiferromagnetism and superconductivity,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76, pp. 909–974, Nov 2004.
- [245] K. B. Efetov, H. Meier, and C. Pepin, “Pseudogap state near a quantum critical point,” *Nat Phys*, vol. 9, pp. 442–446, July 2013.
- [246] C. Pépin, V. S. de Carvalho, T. Kloss, and X. Montiel, “Pseudogap, charge order, and pairing density wave at the hot spots in cuprate superconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 195207, Nov 2014.
- [247] M. Hamidian, S. Edkins, C. Kim, J. Séamus Davis, A. Mackenzie, H. Eisaki, S. Uchida, M. Lawler, E. Kim, S. Sachdev, and K. Fujita, “Atomic-scale Electronic Structure of the Cuprate d-Symmetry Form Factor Density Wave State,” *ArXiv e-prints*, July 2015.
- [248] F. Venturini. PhD thesis, 2003.
- [249] M. Le Tacon, A. Sacuto, and D. Colson, “Two distinct electronic contributions in the fully symmetric Raman response of high- $T_c$  cuprates,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 100504, Mar 2005.
- [250] K. Nishikawa, T. Masui, S. Tajima, H. Eisaki, H. Kito, and A. Iyo, “Superconducting gap of overdoped  $Tl_2Ba_2CuO_{6+i}$  observed by Raman scattering,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 12, pp. 3074 – 3077, 2008.
- [251] T. Masui, T. Hiramachi, K. Nagasao, and S. Tajima, “Electronic crossover in the overdoped high-temperature (Y, Ca)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> superconductor by Raman scattering,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 014511, Jan 2009.
- [252] X. J. Zhou, T. Yoshida, D.-H. Lee, W. L. Yang, V. Brouet, F. Zhou, W. X. Ti, J. W. Xiong, Z. X. Zhao, T. Sasagawa, T. Kakeshita, H. Eisaki, S. Uchida, A. Fujimori, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, “Dichotomy between Nodal and Antinodal Quasiparticles in Underdoped (La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>)CuO<sub>4</sub> Superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 187001, May 2004.
- [253] O. Cyr-Choinière, D. LeBoeuf, S. Badoux, S. Dufour-Beauséjour, D. Bonn, W. Hardy, R. Liang, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, “Suppression of charge order by pressure in the cuprate superconductor  $YBa_2Cu_3O_y$  : Restoring the full superconducting dome,” *ArXiv e-prints*, Mar. 2015.
- [254] S. A. Sunshine, T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. M. Fleming, S. H. Glarum, S. Nakahara, R. Farrow, J. J. Krajewski, S. M. Zahurak, J. V. Waszczak, J. H. Marshall, P. Marsh, L. W. Rupp, and W. F. Peck, “Structure and physical properties of single crystals of the

- 84-K superconductor  $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 893–896, Jul 1988.
- [255] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Sleight, “A New High-Temperature Superconductor :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ,” *Science*, vol. 239, no. 4843, pp. 1015–1017, 1988.
- [256] A. A. Levin, Y. I. Smolin, and Y. F. Shepelev, “Causes of modulation and hole conductivity of the high-T<sub>c</sub> superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  according to X-ray single-crystal data,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 6, no. 19, p. 3539, 1994.
- [257] V. P. S. Robert Evarestov, *Site Symmetry in Crystals : Theory and Applications*.
- [258] P. C. M. A. S. A. W. S. Yan Gao, Peter Lee, “The Incommensurate Modulation of the 2212 Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor,” *Science*, vol. 241, p. 954, August 1988.
- [259] X. B. Kan and S. C. Moss, “Four-Dimensional Crystallographic Analysis of the Incommensurate Modulation in a  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  Single Crystal,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 48, pp. 122–134, 1992.
- [260] P. Miles, S. Kennedy, G. McIntyre, G. Gu, G. Russell, and N. Koshizuka, “Refinement of the incommensurate structure of high quality Bi-2212 single crystals from a neutron diffraction study ,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 294, no. 34, pp. 275 – 288, 1998.
- [261] R. E. Gladyshevskii and R. Flükiger, “Modulated structure of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , a high-T<sub>c</sub> superconductor with monoclinic symmetry,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 52, pp. 38–53, Feb 1996.
- [262] S. Kambe, K. Okuyama, S. Oshima, and T. Shimada, “Origin of modulated structure for high-T<sub>c</sub> Bi2212 superconductor ,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 250, pp. 50 – 54, 1995.
- [263] R. Liu, M. V. Klein, P. D. Han, and D. A. Payne, “Raman scattering from  $A_g$  and  $B_{1g}$  phonons in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  (  $n = 1, 2$ ),” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 7392–7396, Apr 1992.
- [264] K. Kamarás, S. L. Herr, C. D. Porter, D. B. Tanner, S. Etemad, and J.-M. Tarascon, “Temperature dependence of the phonon structure in the high-temperature superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  studied by infrared reflectance spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 11381–11383, May 1991.

- [265] J. Prade, A. D. Kulkarni, F. W. d. Wette, U. Schröder, and W. Kress, “Calculation of Raman- and infrared-active modes of  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_8$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 2771–2774, Feb 1989.
- [266] S. Sugai and M. Sato, “Phonon Raman Spectroscopy in  $Bi_2Sr_2Ca_{(1-x)}Y_xCu_2O_8$ ,” *Japanese Journal of applied Physics*, vol. 28, pp. L1361–L1364, August 1989.
- [267] M. Kakihana, M. Osada, M. Käll, L. Börjesson, H. Mazaki, H. Yasuoka, M. Yashima, and M. Yoshimura, “Raman-active phonons in  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+d}$  ( $x=0-1$ ) : Effects of hole filling and internal pressure induced by Y doping for Ca, and implications for phonon assignments,” *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. 11796–11806, May 1996.
- [268] U. Fano, “Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts,” *Phys. Rev.*, vol. 124, pp. 1866–1878, Dec 1961.