

ÉCOLE DOCTORALE SST

Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés

THÈSE présentée par :

Sonia De Almeida-Didry

soutenue le : **16 décembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université François Rabelais**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Synthèse de la phase sous-dopée du système
supraconducteur à haute température critique
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et étude par diffusion des neutrons**

THÈSE dirigée par :

Mme MONOT-LAFFEZ Isabelle
M. SIDIS Yvan

Professeur, LEMA Université de Tours
Directeur de recherche, LLB CEA Saclay

RAPPORTEURS :

M. PAUTRAT Alain
Mme GAUDART Loreynne

Chargé de recherche, CRISMAT Caen
Professeur, ICMMO/LPCES Université Paris XI

JURY :

Mme LERIDON Brigitte
M. RUYTER Antoine
M. GIOVANNELLI Fabien

Chargé de recherche, LPEM ESPCI Paris
Maître de conférences, LEMA Université de Tours
Maître de conférences, LEMA Université de Tours

Table des matières

Table des matières	3
INTRODUCTION GENERALE.....	9
1 Les cuprates.....	15
1.1 Structure et dopage.....	15
1.1.1 Structure cristalline	15
1.1.2 Dopage des composés SHTc	16
1.2 Diagramme de phases.....	17
1.2.1 Dopage nul : Isolant de Mott antiferromagnétique	20
1.2.2 Effet du dopage en trous.....	22
1.2.3 Etat supraconducteur	25
1.2.4 Phase normale	30
1.3 Fluctuations AF dans l'état supraconducteur	34
1.3.1 Excitation originale : le pic de résonance magnétique.....	35
1.3.2 Plusieurs pics de résonance magnétique dans les systèmes multicouches.....	36
1.3.3 Evolution du pic de résonance magnétique en fonction du dopage.....	38
1.3.4 Dispersion en forme de « X » des excitations magnétiques résonnantes.....	39
1.3.5 Couplage spin-fermion.....	39
1.4 Interprétation des fluctuations AF : approche localisée ou itinérante ?.....	41
1.4.1 Approche itinérante : le modèle de l'exciton de spin.....	41
1.4.2 Approche localisée	43
1.5 Fluctuations AF : de l'état supraconducteur à l'état normal.....	43
1.5.1 Dualité itinérant/localisé	45
1.6 Au delà des liquides de Fermi.....	46
1.6.1 Les cristaux liquides électroniques	46
1.6.2 Exemple de cristaux liquides électroniques : les stripes	47
1.6.3 Phase stripe statique dans certains SHTc	47
1.6.4 Phase stripe dynamique dans les SHTc.....	48
1.6.5 Stripes : fluctuations quasi-undimensionnelles	49
1.7 Ordre caché dans la phase de pseudogap : les phases de courants circulants.....	51
1.7.1 La phase d'onde de densité de charges (DDW).....	51

1.7.2	Les phases de courant circulant (CC).....	52
1.7.3	Recherche de la phase DDW par diffusion des neutrons.....	53
1.7.4	Observation d'un ordre AF à $Q=0$ par diffusion des neutrons.....	53
1.8	Problématique de la thèse.....	54
2	Aspects expérimentaux	59
2.1	Neutrons : une bonne sonde de la matière.....	59
2.2	Interactions neutron-matière	60
2.2.1	Section efficace de la diffusion de neutrons.....	60
2.2.2	Interaction nucléaire	61
2.2.3	Interaction magnétique.....	62
2.2.4	Spécificité de l'interaction magnétique : le processus spin-flip.....	64
2.3	Réalisation pratique d'une expérience de diffusion de neutrons.....	67
2.3.1	Le spectromètre trois-axes	67
2.3.2	Les principaux éléments constituant un spectromètre trois-axes	68
2.3.3	Les neutrons polarisés sur un spectromètre trois axes	71
2.3.4	Les mesures dans la pratique.....	77
3	Croissance cristalline par fusion de zone du système Bi-2212	83
3.1	Diagramme de phases du système $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$	84
3.2	Structure cristalline du composé Bi-2212	85
3.3	Croissance cristalline par la méthode TFZ.....	86
3.3.1	Principe du four à images.....	86
3.3.2	Spécificité d'un matériau à fusion non congruente.....	90
3.3.3	Préparation des barreaux d'alimentation.....	92
3.4	Optimisation des conditions de croissance du composé Bi-2212	99
3.4.1	Influence de la vitesse de translation.....	99
3.4.2	Influence de la vitesse de rotation	104
3.4.3	Monocristaux de Bi-2212.....	105
3.5	Conclusion.....	108
4	Sous-dopage du système Bi-2212	111
4.1	Comment varier le dopage en trous dans le composé Bi-2212 ?	111
4.2	Croissance de monocristaux substitués Bi-2212 (Y)	112
4.2.1	Objectif.....	112
4.2.2	Synthèses.....	113

4.2.3	Croissance avec solvant	117
4.2.4	Conclusion.....	119
4.3	Croissance sous atmosphère pauvre en oxygène.....	121
4.4	Post-traitements sur des monocristaux de Bi-2212	123
4.4.1	Recuit sous flux pauvre en oxygène.....	124
4.4.2	Recuit en ampoule scellée sous vide	127
4.5	Préparation des échantillons pour les mesures de diffusion des neutrons.....	130
4.5.1	Synthèse et post-traitement	130
4.5.2	Caractérisations	131
4.5.3	Estimation du volume effectif des échantillons	135
4.6	Conclusion.....	136
5	Etude des fluctuations de spin dans le composé Bi-2212 par diffusion inélastique des neutrons	139
5.1	Résultats de DIN sur le système Bi-2212.....	139
5.2	Mesure des excitations magnétiques dans le composé Bi-2212	140
5.2.1	Dispositif expérimental	141
5.2.2	Extraction du signal magnétique.....	142
5.3	Etude des excitations magnétiques autour du vecteur d'onde antiferromagnétique par diffusion des neutrons	143
5.3.1	Diffusion inélastique des neutrons non polarisés (2T).....	143
5.3.2	Neutrons polarisés (IN20)	144
5.3.3	Comparaison des mesures de neutrons polarisés (IN20) et des mesures de neutrons non polarisés (2T).....	147
5.3.4	Etude du pic de résonance à $L=15.41$	148
5.3.5	Excitations antiferromagnétiques (AF) : coupes à énergie constante	151
5.3.6	Excitations AF : dépendance en température.....	153
5.3.7	Excitations AF : mesures à basse énergie	154
5.4	Résumé et discussion des résultats.....	156
5.4.1	Pic de résonance magnétique	158
5.4.2	Fluctuations de basse énergie dans l'état normal	163
5.5	Conclusion.....	168
6	Etude de la phase de pseudo-gap du composé Bi-2212	173
6.1	Ordre magnétique caché dans la phase de pseudo-gap	173

6.2	Signature neutronique associée à la phase de courant CC - θ_{II}	174
6.2.1	Pourquoi utiliser la diffraction des neutrons ?	174
6.2.2	Signature neutronique des boucles de courant : image de diffraction.....	175
6.2.3	Utilisation des neutrons polarisés.....	177
6.3	Evidences expérimentales d'un ordre AF à $Q=0$ dans les composés YBCO et Hg-1201.....	177
6.3.1	Mise en évidence d'un ordre AF à $Q=0$ dans la phase de pseudogap.....	178
6.3.2	Un ordre magnétique 3D à longue portée	179
6.3.3	Nature de l'ordre magnétique.....	179
6.3.4	Moments de spin ou de type orbital ?	181
6.4	Excitations magnétiques non conventionnelles dans la phase de pseudogap du composé Hg-1201.....	182
6.5	Etude de l'ordre AF à $Q=0$ dans le composé Bi2212 : conditions expérimentales	183
6.5.1	Détermination du signal magnétique.....	183
6.5.2	Mesure du signal sur quel pic de Bragg ?	186
6.5.3	Echantillons étudiés.....	187
6.5.4	Dépendance en température du rapport de Flipping	188
6.6	Etude de l'ordre AF à $Q=0$ dans le composé Bi2212 : résultats	189
6.6.1	Cas de la polarisation Hx pour $Q=(1,0,1)$	189
6.6.2	Analyse de polarisation sur la raie (1,0,1).....	190
6.6.3	Analyse de polarisation sur la raie (1,0,3).....	192
6.6.4	Analyse de polarisation sur les raies (1,0,1) et (1,0,5).....	193
6.6.5	Bilan des analyses de polarisation.....	195
6.6.6	Etude sur les positions de Bragg interdites (1,0,L) avec $L=2n$	195
6.6.7	Dépendance en L du signal magnétique.....	199
6.7	Etude des excitations magnétiques à $Q=0$ dans le composé Bi-2212	201
6.7.1	Conditions expérimentales	202
6.7.2	Coupe en énergie	202
6.7.3	Dépendance en L du signal à 33 meV.....	203
6.7.4	Dépendance en température à 33 meV.....	203
6.7.5	Dépendance en (H,H) du signal à 33 meV.....	204
6.8	Bilan des mesures de diffusion élastiques et inélastiques sur le composé Bi-2212 sous dopé et discussion.....	207

6.8.1	Comparaison avec les mesures de diffusion de neutrons dans les composés YBCO et Hg-1201.....	207
6.8.2	Mesures de résistivité.....	210
6.8.3	Photoémission résolue en angle (ARPES) et dichroïsme.....	211
6.9	Conclusion.....	212
	CONCLUSION GENERALE.....	215
	Bibliographie.....	221

INTRODUCTION GENERALE

En 1901, K. Onnes fut le premier à liquéfier de l'hélium. Ceci lui permit de découvrir en 1911 que le mercure perdait toute résistance électrique en dessous de 4,15 K. Par la suite, de nombreux autres matériaux se révélèrent supraconducteurs à très basse température (moins de 20 K). A cette époque, la connaissance du phénomène se limitait principalement à deux constatations expérimentales : l'absence totale de résistivité électrique d'une part et l'expulsion des lignes de champ magnétique par le matériau d'autre part (effet Meissner). Ce n'est qu'en 1957 que J. Bardeen, L. Cooper et J. R. Schieffer présentèrent la première théorie dite « BCS » qui permit de déterminer le mécanisme de la supraconductivité (Prix Nobel en 1973). C'est au travers des vibrations du réseau cristallin (les phonons), que les électrons qui naturellement se repoussent se retrouvent couplés sous la forme de paires dites de « Cooper ». Ces paires sont donc des objets de spin entier, soit des bosons, et les électrons peuvent donc avoir un comportement collectif. Cette théorie présumait une température critique ne pouvant excéder les 24K environ. En 1986, Bednorz et Müller découvrirent les supraconducteurs à haute température critique (SHTc) avec des températures de transition supérieure à 40K. Ces supraconducteurs sont des oxydes de cuivre nommés « cuprates » qui se caractérisent par un empilement de plans CuO_2 conducteurs et de blocs réservoirs qui assurent le transfert d'électrons dans la structure, ce qui permet ainsi de modifier la concentration en trous dans les plans CuO_2 . La recherche dans le domaine connut alors un bouleversement conceptuel et une activité sans pareille. Le travail conjoint des chimistes et des physiciens permit de découvrir des matériaux aux températures critiques de plus en plus élevées (jusqu'à 165K sous pression).

Aujourd'hui, bien que les cuprates soient étudiés depuis une vingtaine d'années, le mécanisme de formation des paires de Cooper n'a toujours pas été élucidé. Néanmoins, au-delà de l'origine de la supraconductivité, c'est la compréhension de l'ensemble du diagramme de phases qui est un défi posé aux physiciens. En effet, les propriétés électroniques des SHTc varient fortement en fonction du taux de porteurs. A dopage nul, ces composés sont des isolants de Mott ordonnés antiferromagnétiquement. En augmentant le dopage, ils évoluent vers un état supraconducteur. Dans la région sous-dopée du diagramme, il existe une phase de pseudogap qui présente de fortes déviations par rapport au comportement attendu pour un métal standard.

Dans le but d'apporter des éléments de compréhension des mécanismes mis jeu dans l'état supraconducteur et particulièrement dans la phase de pseudogap, nous avons étudié durant cette thèse le spectre des excitations magnétiques dans le composé sous-dopé :

Introduction générale

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) par diffusion inélastique (DIN) des neutrons qui est l'une des techniques la mieux adaptée pour l'étude des corrélations magnétiques. L'étude par DIN dans les cuprates a essentiellement porté sur le composé biplan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ et le composé monoplan $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Les mesures de DIN nécessitant de travailler avec des échantillons de volume important (de l'ordre d'une centaine de mm^3) ont pendant longtemps été inaccessibles au composé Bi-2212. Depuis, les efforts sur la croissance de ce système ont permis l'étude par DIN dans les régimes optimalement dopé et surdopé. Le régime sous-dopé du système Bi-2212 n'a toutefois jamais été étudié.

La phase de pseudogap est peut-être la clef, du moins l'une des clefs, de la compréhension du diagramme de phases. Deux visions théoriques s'affrontent pour décrire cette phase. D'une part, elle peut être vue comme une phase précurseur de la phase supraconductrice où les paires préformées acquièrent une cohérence de phase à la température supraconductrice. A l'opposé, la phase de pseudogap peut être caractérisée par un ordre caché en compétition avec la supraconductivité. Dans cette seconde approche, certains modèles suggèrent l'existence de boucles de courant dans la maille élémentaire CuO_2 . Ce type d'ordre a déjà été observé dans la phase de pseudogap des composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{HgBa}_2\text{Cu}_1\text{O}_{4+\delta}$ grâce à des mesures de diffusion de neutrons polarisés. Cependant aucune mesure n'a encore été réalisée dans le système Bi-2212.

Cette thèse s'est donc centrée sur deux études : l'étude des fluctuations antiferromagnétiques (AF) et l'existence d'un ordre caché dans la phase de pseudogap dans le composé sous-dopé Bi-2212. Dans le premier chapitre, une présentation des SHTc et la problématique associée au diagramme de phases est établie. Le chapitre 2 décrit la technique de diffusion inélastique des neutrons. Les chapitres 3 et 4 sont consacrés à la croissance cristalline du composé Bi-2212 et aux différentes voies explorées pour sous-doper le système, respectivement. Enfin, dans les chapitres 5 et 6 sont présentés les résultats obtenus par DIN sur un échantillon de Bi-2212 sous-dopé : les résultats de l'étude des corrélations AF dans le chapitre 5 et les résultats de l'étude de la nature de la phase de pseudogap dans le chapitre 6. En conclusion, un bilan des résultats obtenus et un tableau des perspectives sont présentés.

CHAPITRE 1

Les Cuprates

1 Les cuprates

1.1 Structure et dopage

1.1.1 Structure cristalline

Le composé $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$, noté LBCO, est le premier supraconducteur à haute température critique (SHTc) découvert en 1986 qui présente une température critique (T_c) à 30K [1]. Depuis cette découverte, la quête de supraconducteur avec des températures critiques de plus en plus élevées a motivé les chimistes. Le nombre de composés appartenant à la famille des cuprates est devenu conséquent et actuellement le record de T_c est détenu par le composé au mercure $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$: $T_c = 134\text{K}$. Par ailleurs, des températures critiques de l'ordre de 160K peuvent être atteintes sous pression [2] [3] [4] [5]. Les SHTc sont classés en fonction de leur composition cationique. Les cinq familles de cuprates les plus étudiées sont les composés au lanthane $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ (noté LSCO), à l'yttrium $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (noté YBCO), au bismuth $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ avec $n=1,2$ ou 3 (notés Bi-2201, Bi-2212 et Bi-2223), et au mercure $\text{HgBa}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{4+2n+\delta}$ avec $n=0$ ou 2 (notés Hg-1201 et Hg-1223). Leur structure cristalline, qui est présentée **Fig. 1.1**, comporte un ou plusieurs blocs de type pérovskite.

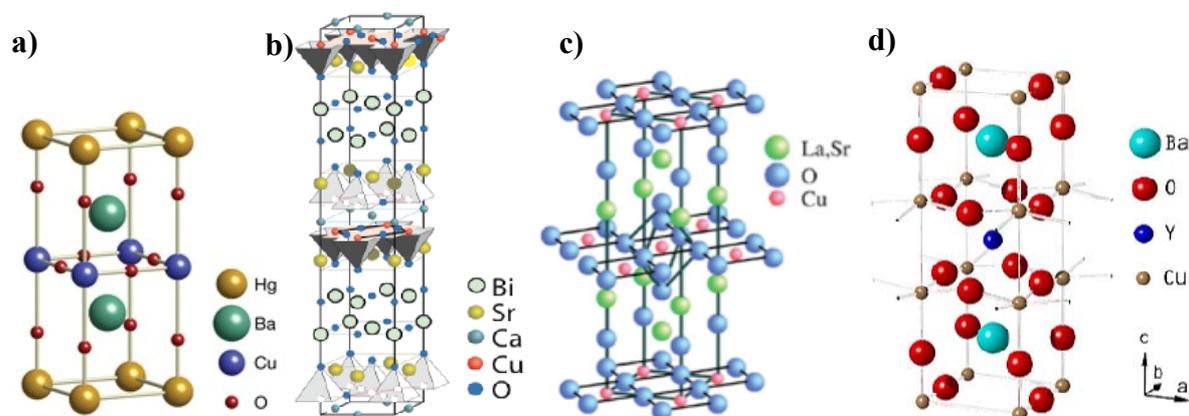


Fig. 1.1 : Structure chimique de : a) Hg-1201 [6], b) Bi-2212, c) LSCO [7] et d) YBCO [8].

1. Les cuprates

Ces blocs sont constitués d'un atome de cuivre au centre d'un octaèdre CuO_6 aux sommets duquel se trouvent des atomes d'oxygènes [9] [10]. Ces octaèdres peuvent être séparés en deux pyramides par un cation tel que dans les composés Bi-2212 et YBCO. Les blocs forment ainsi un réseau carré partageant leurs sommets et donnant lieu à une symétrie tétragonale. Les composés Bi-2212 et YBCO présentent une légère distorsion orthorhombique.

Le point commun essentiel de tous ces composés est la présence de plans d'oxydes de cuivre, CuO_2 . Les plans CuO_2 sont séparés par d'autres couches atomiques constitués de cations tels que Y, Ba, La, Sr, Bi, Sr, Ca jouant le rôle de réservoirs de charges. Selon le nombre n de plans CuO_2 par maille élémentaire, les composés sont divisés en trois classes :

- $n=1$: monoplan : Hg-1201, Bi-2201, LSCO,...où les plans CuO_2 sont tous équidistants.
- $n=2$: biplan : YBCO, Bi-2212.
- $n=3$: triplan : Bi-2223.

Pour une même famille de composés, plus le nombre de plans augmente plus la température de transition augmente [11]. Dans le cas du système $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$, la T_c augmente de 31 à 92, puis 110K respectivement pour $n=1,2$ et 3.

1.1.2 Dopage des composés SHTc

Le dopage des cuprates est défini comme la modification du nombre de porteurs de charges dans les plans d'oxydes de cuivre. Parmi les SHTc, il existe des composés dopés en trous tels que LSCO, YBCO, Bi-2212, ainsi que des composés dopés en électrons tels que $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ et $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [12]. Dans tous les cas, le dopage correspond à un transfert de charges des blocs réservoirs vers les plans CuO_2 . Nous nous focaliserons par la suite uniquement sur les cuprates dopés en trous où le taux de porteurs peut être modifié de deux manières :

- En substituant un cation par un autre de valence différente. Par exemple, pour le composé LSCO, on substitue un cation trivalent La^{3+} par un cation Sr^{2+} de valence inférieure.
- En modifiant le taux d'oxygène dans le composé au niveau des réservoirs de charges. Par exemple pour le composé YBCO, l'oxygène est ajouté au niveau des chaînes CuO. Celles-ci sont vides pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ et pleines pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Pour le composé Bi-2212, l'oxygène est inséré ou retiré des plans BiO.

En réalité, comme nous le verrons dans le chapitre 4, la détermination précise du dopage des plans CuO_2 est délicate et ne peut pas être déduite par la simple formule chimique d'un système donné.

1.2 Diagramme de phases

Selon le taux de porteurs de charges (trous), nous pouvons décrire un diagramme de phases générique des cuprates, présenté **Fig. 1.2**

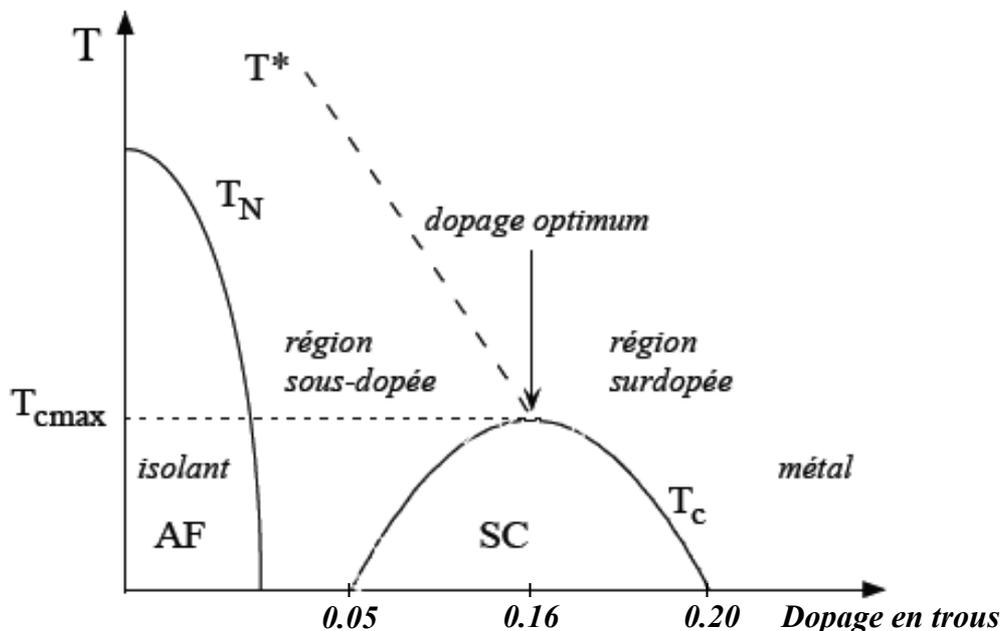


Fig. 1.2 : Diagramme de phases des cuprates dopés en trous.

1. Les cuprates

Lorsque le dopage en trous (p) est nul ou faible, et la température est $T < T_N$ (température de Néel), les SHTc sont des isolants de Mott avec un ordre antiferromagnétique (AF) à longue distance (le réseau de spins est localisés sur les ions Cu^{2+}). Lorsque l'on augmente le nombre de trous dans les plans CuO_2 , les trous peuvent alors se déplacer et détruire l'ordre à longue portée. Si le taux de porteurs est suffisant ($p \sim 0.05$), le système change d'état fondamental et passe d'un état isolant à supraconducteur à basse température.

La température supraconductrice, T_c , décrit un dôme dont le maximum se situe à un dopage en trous $p_{\text{max}} = 0.16$ par cuivre. Ce maximum est appelé dopage optimal et sépare le régime sous-dopé du régime surdopé. Dans l'état normal, au dessus de T_c , les propriétés ne sont pas celles d'un métal conventionnel. Rappelons que pour les métaux conventionnels, les propriétés sont parfaitement décrites par la théorie de Landau des liquides de Fermi. Il est établi par exemple que la résistivité, noté ρ , doit varier quadratiquement avec la température : $\rho \propto T^2$. Proche du dopage optimal, les SHTc se comportent comme des métaux étranges, c'est-à-dire que leurs propriétés deviennent notablement différentes de celles prédites par la théorie des liquides de Fermi. Par exemple, la résistivité présente une dépendance linéaire en fonction de la température : $\rho \propto T$. A un dopage plus élevé ($p > 0.2$), les composés retrouvent progressivement un comportement de type liquide de Fermi.

En réduisant le dopage à partir du dopage optimal ($p = 0.16$), nous entrons dans le régime sous dopé. Les propriétés thermodynamiques, de transport et magnétiques présentent des changements anormaux en dessous d'une température T^* [13]. Par exemple, la résistivité cesse d'être linéaire en température. Ce changement des propriétés électroniques et magnétiques est attribué à une perte de densité d'états au niveau de Fermi due à l'ouverture d'un gap partiel sur certaines portions de la surface de Fermi. La phase qui se développe en dessous de T^* est appelée « phase de pseudogap » [13]. La nature de cette phase mystérieuse reste cependant à élucider. En effet, comme nous le verrons, pour certains elle correspond à une vraie transition de phase avec un ordre à longue portée sous-jacent et pour d'autres à un changement de régime progressif à partir du « métal étrange ».

En réduisant d'avantage le dopage en trous, nous nous approchons de la transition isolant-métal (noté MIC). Dans cette partie très fortement sous dopée du diagramme de phases, nous pouvons observer dans certains composés, comme LSCO, un régime intermédiaire de type verre de spins (de l'anglais « spin glass », noté SG). Cette partie du

diagramme de phases pourrait être propice au développement de structures électroniques et magnétiques hétérogènes, telles que les phases de « rubans de charge » ou « stripes ». Dans ce type de phase, les trous se ségrègent pour former des lignes de charges (régions riches en trous de dopage) qui séparent des régions antiferromagnétiques (régions pauvres en trous de dopage) [14] [15] [16]. L'existence ou l'absence de ce régime intermédiaire pourrait également être influencé par d'autres paramètres que le seul dopage en trous tels que le désordre introduit par substitution cationique (LSCO) ou la modification des réservoirs de charges par changement de la stœchiométrie en oxygène. La **Fig. 1.3** présente un diagramme de phases tridimensionnel incorporant les effets éventuels du désordre [17].

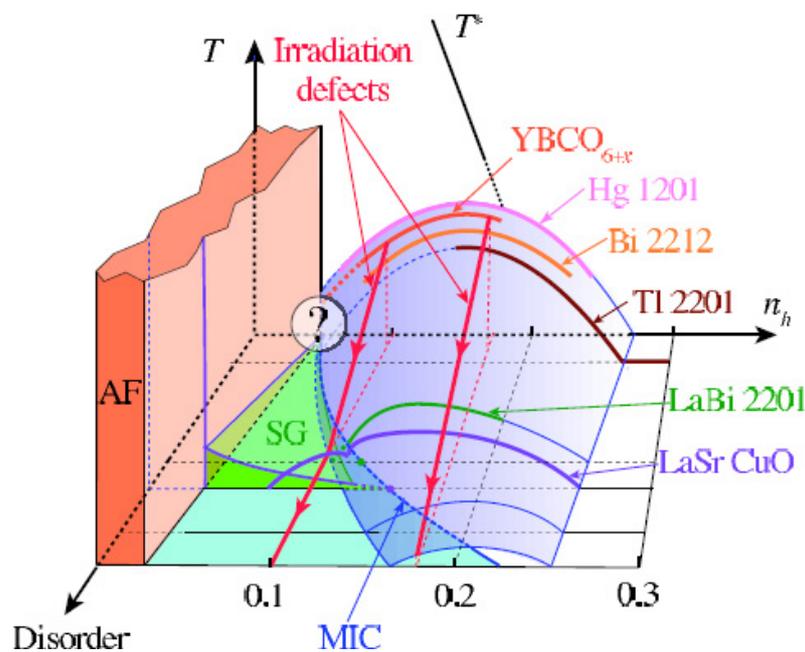


Fig. 1.3 : Diagramme de phases 3D des cuprates dopés en trous incluant les effets du désordre intrinsèque des matériaux ou induit artificiellement (défauts par irradiation par exemple) [17].

Après cette brève description du diagramme de phases, nous développerons plus précisément dans ce paragraphe chacune des régions du diagramme.

1. Les cuprates

1.2.1 Dopage nul : Isolant de Mott antiferromagnétique

La **Fig. 1.4** présente les niveaux d'énergie électronique des ions Cu^{2+} et O^{2-} selon l'environnement cristallin :

- La configuration électronique des ions Cu^{2+} est $3d^9$. Dans le cas d'une symétrie quadratique ou orthorhombique du réseau cristallin, la levée de dégénérescence se traduit par l'apparition de cinq orbitales (par ordre d'énergie croissante) : d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$. Les 9 électrons de l'ion Cu^{2+} ne remplissent pas totalement la couche d qui peut accepter jusqu'à 10 électrons. L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ possède donc un électron célibataire de spin $1/2$ (un trou par site de cuivre).
- La configuration des ions O^{2-} est $2p^6$. De la même façon, le champ cristallin lève la dégénérescence en trois niveaux : σ , $\pi_{//}$ et π_{\perp} . Toutes les couches atomiques des ions O^{2-} sont remplies.

Les lobes des trois orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} pointent en dehors des directions Cu-O, tandis que les lobes des deux orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ pointent vers les orbitales p des oxygènes voisins. Le recouvrement des orbitales $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre et $2p_{\sigma}$ de l'oxygène conduit alors à la formation d'une liaison covalente forte.

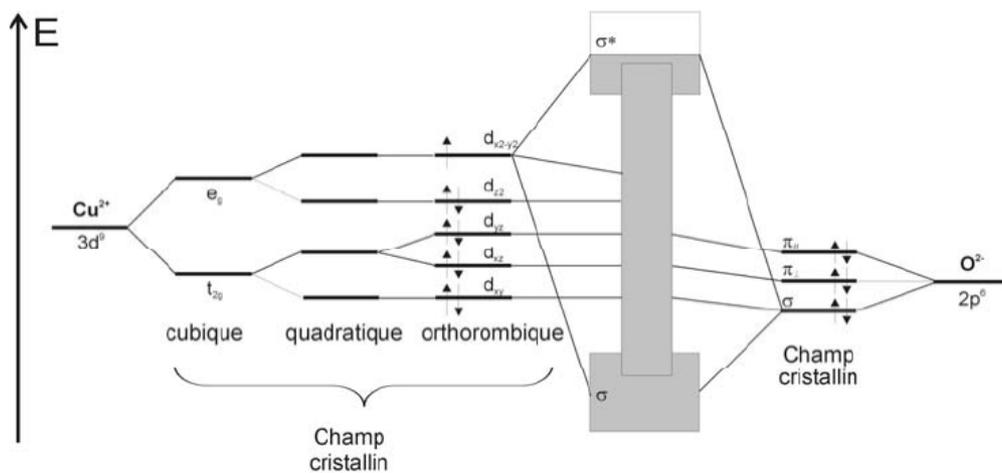


Fig. 1.4 : Les niveaux d'énergie électronique séparés sous l'influence du champ cristallin : cubique, quadratique ou orthorhombique.

A dopage nul, la structure des bandes prédit alors une bande anti-liante à moitié remplie et un comportement métallique [13]. Cependant des mesures de spectroscopie infrarouge ont démontré que ces composés présentaient un gap isolant de l'ordre de 1 à 2 eV [18]. Cette défaillance de la théorie des bandes est expliquée par la forte répulsion coulombienne entre deux électrons sur un même site de cuivre qui les force à rester les plus éloignés possible l'un de l'autre. La solution la plus favorable énergétiquement est d'avoir un électron localisé sur chaque site. Cette répulsion, notée U , sépare la bande $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre en deux bandes de Hubbard supérieure (UHB) et inférieure (LHB) comme présenté **Fig. 1.5**.

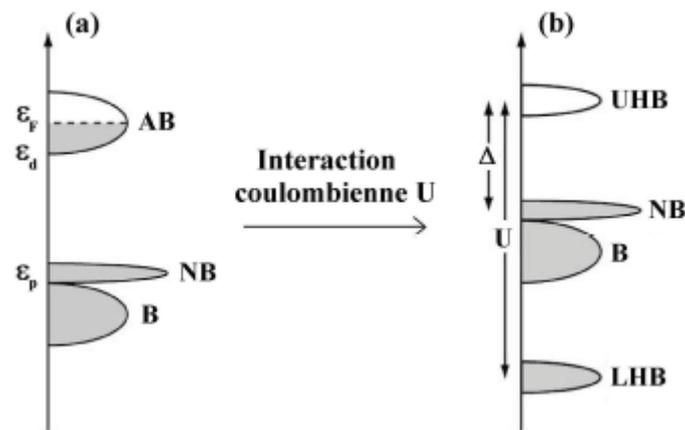


Fig. 1.5 : a) Densité d'états prédite par la théorie des bandes, b) effet de la répulsion coulombienne sur la densité d'états : formation d'une bande de Hubbard supérieure (UHB) et une bande de Hubbard inférieure (LHB). Bande liante (B) et anti-liante (NB) de type $2p_\sigma$ de l'oxygène.

Le niveau bas est occupé par l'électron célibataire et le niveau haut est vide. Les bandes liante (B) et anti-liante (NB) de type $2p_\sigma$ de l'oxygène, présentées **Fig. 1.5**, se trouvent entre UHB et LHB et sont séparées de UHB par un gap d'énergie Δ de l'ordre de 2 eV. Les trous restent donc localisés sur les sites de cuivre et les cuprates présentent un comportement isolant. Notons que Δ correspond au gap de transfert de charges, qui est notablement plus faible que le gap de Hubbard (U) entre UHB et LHB. De fait, le composé n'est pas un isolant de Mott au sens strict, mais plutôt ce que l'on appelle un isolant à transfert de charge.

D'un point de vue magnétique, l'interaction directe des moments magnétiques des cuivres est très faible en raison de la distance qui les sépare. Toutefois, due à la disposition particulière des liaisons Cu-O-Cu dans le plan pérovskite (180°), l'interaction d'échange entre deux

1. Les cuprates

atomes de cuivre voisins peut se faire de façon indirecte via les électrons des orbitales 2p de l'oxygène par un mécanisme de super-échange d'Anderson [19]. Dans cette géométrie, l'interaction est négative et conduit à un couplage anti-parallèle des spins de cuivre et ainsi à un ordre antiferromagnétique.

1.2.2 Effet du dopage en trous

Les trous sont introduits par dopage au niveau des orbitales $2p_\sigma$ des oxygènes du plan de base. Le recouvrement des orbitales $2p_\sigma$ de l'oxygène et des orbitales $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre offre la possibilité au trou de se déplacer par saut d'un site de cuivre à l'autre. La théorie capable de décrire l'isolant de transfert de charge dopé dans tout son diagramme de phases est le modèle de Hubbard à trois bandes [20]. Ce modèle décrit a priori la totalité de la structure électronique des cuprates, cependant sa complexité rend sa résolution irréalisable. Ainsi, de nombreux modèles réduisent ce modèle à trois bandes à un modèle effectif à une bande (modèle t-J).

1.2.2.1 Modèle de Hubbard à une bande

Pour simplifier la description, commençons par décrire le plan d'oxyde de cuivre comme pavé de plaquettes carrées CuO_2 . Chaque plaquette possède 4 états : $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$ lorsqu'il y a un électron par plaquette, $|\uparrow\downarrow\rangle$ et $|\downarrow\uparrow\rangle$ lorsque la plaquette est inoccupée ou doublement occupée. Le modèle de Hubbard à une seule bande sur ce réseau plan s'écrit [21]:

$$H = - \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U_{eff} \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (1.1)$$

où $c_{i,\sigma}^\dagger$ est l'opérateur de création d'un fermion sur le site i et $n_i = \sum_\sigma c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$ est l'opérateur nombre d'occupations sur le site i . Les termes $t_{i,j}$ correspondent aux termes de saut entre le site i et le site j . U_{eff} est l'interaction effective intra-site dans le modèle à une bande qui tend à interdire la double occupation d'un même site.

Suivant le rapport U_{eff}/W (avec $W=8t$ correspondant à la largeur de bande et U_{eff} à la répulsion coulombienne), cet Hamiltonien peut être traité soit dans la limite du couplage fort où $U_{\text{eff}} > W$, soit dans la limite du couplage faible où $U_{\text{eff}} < W$.

1.2.2.2 Limite du couplage faible : $U_{\text{eff}} < W$

Cette limite est considérée à dopage élevé dans l'état métallique et traite des corrélations électroniques en perturbation en utilisant l'approximation RPA (Random Phase Approximation). La susceptibilité magnétique est alors exprimée selon :

$$\chi_{RPA} = \frac{\chi_0}{1 - U_{\text{eff}} \cdot \chi_0} \quad (1.2)$$

où χ_0 est la susceptibilité magnétique sans interaction. Notons que les susceptibilités χ_0 et χ_{RPA} peuvent être totalement déterminées à partir de la relation de dispersion des quasiparticules mesurée par photoémission résolue en angle (ARPES).

Cette limite du couplage faible n'est pas adaptée à la problématique des cuprates, néanmoins elle est utile pour décrire le régime surdopé qui a un comportement liquide de Fermi, c'est-à-dire lorsque les quasiparticules sont bien définies sur toute la surface de Fermi.

1.2.2.3 Limite du couplage fort : $U_{\text{eff}} > W$

Cette limite permet d'étudier l'injection de porteurs dans un isolant de Mott à dopage nul. Cette limite correspond au cas où les états $|\uparrow \downarrow\rangle$ sont interdits et U_{eff} ne peut plus être traité en perturbation. Dans ce cas, l'Hamiltonien de Hubbard se réécrit sous la forme de l'Hamiltonien t-J selon [22]:

$$H = P \left(- \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + J \sum_i S_i S_j - \frac{1}{2} n_i n_j \right) P \quad (1.3)$$

1. Les cuprates

où P permet l'interdiction de la double occupation des sites de cuivre, J est l'intégrale de super-échange AF et égale à : $4t^2/U_{eff}$. Notons qu'à demi-remplissage (dopage nul), cet Hamiltonien correspond à l'Hamiltonien de Heisenberg qui décrit la phase AF isolante. La susceptibilité magnétique peut également s'écrire sous une forme de type RPA :

$$\tilde{\chi}_{RPA} = \frac{\tilde{\chi}_0}{1 + J_q \cdot \tilde{\chi}_0} \quad (1.4)$$

où $\tilde{\chi}_0$ est la susceptibilité magnétique sans interaction, mais déterminée à partir des quasiparticules spécifiques au modèle t-J.

1.2.2.4 Du modèle à 3 bandes au modèle t-J

Revenons au cas des cuprates qui sont a priori décrits par un modèle à 3 bandes. Zhang et Rice (ZR) ont proposé [23] qu'un trou de dopage sur le site de l'oxygène pouvait former un état singulet avec l'électron sur le site du cuivre. Ce singulet a donc trois états de spins possibles : $|\uparrow\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\downarrow\rangle$ lorsque la plaquette CuO_2 ne contient pas de trou de dopage, $|0\rangle$ lorsque le singulet ZR est formé. Le saut d'un singulet ZR d'une plaquette à une plaquette voisine peut être traité comme un processus à deux étapes via le site d'oxygène, de telle sorte que le saut effectif entre deux cuivres est : $t = t_{pd}^2/(E_p - E_d)$. Le terme de saut effectif fait ainsi intervenir l'intégral de saut entre le cuivre et l'oxygène, t_{pd} , et la différence en énergie entre le niveau électronique inférieur du cuivre et celui de l'oxygène : $E_p - E_d$ (qui joue le rôle de U_{eff}). Le modèle à trois bandes dopé en trou peut donc se ramener au modèle t-J où l'intégrale de super-échange est : $J = 4t^2/U_{eff} = 4t_{pd}^4/(E_d - E_p)^3$.

Le singulet de ZR étant dans une matrice de spins couplés AF, comme présenté **Fig. 1.6**, son déplacement s'accompagne d'un renversement de spin. Le mouvement du singulet de ZR, c'est-à-dire du trou de dopage, perturbe les corrélations AF et conduit donc à la destruction rapide de l'ordre AF. Ainsi, le mouvement des trous introduits par dopage et les corrélations AF sont intrinsèquement fortement liés les uns aux autres. Notons que le modèle de Zhang et Rice est bien établi à faible dopage en trous, tandis que sa validité à plus haut dopage n'est pas du tout avérée.

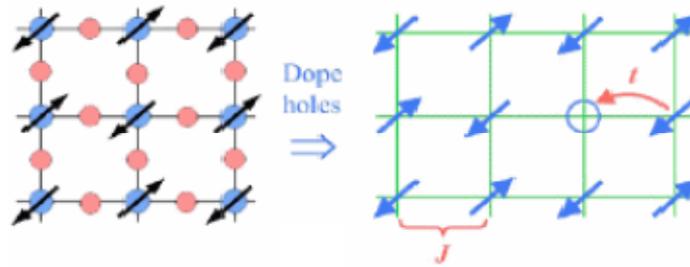


Fig. 1.6 : Dopage en trous d'un isolant de Mott [24]. A gauche, une description schématique du plan CuO_2 (Cu en bleu et O en rouge). J indique le couplage de super-échange entre les spins du cuivre. A droite, le mouvement d'un trou (singulet de ZR) d'une plaquette à une autre.

1.2.3 Etat supraconducteur

D'après le diagramme de phases générique des cuprates, en augmentant le dopage en trous, le dôme supraconducteur est atteint pour un dopage d'environ 0.16. Une relation empirique, appelée relation de Tallon [25], relie le dopage en trous et la T_c selon :

$$\frac{T_c}{T_c^{\max}} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \quad (1.5)$$

Dans le cas des SHTc, la supraconductivité est dite non conventionnelle. Cette dénomination n'est pas due uniquement aux impressionnantes valeurs de T_c qui peuvent atteindre jusqu'à 130K, mais également à la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur. Dans un premier temps, nous décrirons la théorie BCS établie pour définir la formation des paires de Cooper. Puis nous développerons, les différences observées entre un supraconducteur classique et un SHTc.

1.2.3.1 Théorie BCS

La première théorie microscopique de l'état supraconducteur a été établie par Bardeen, Cooper et Schrieffer en 1957 [26]. Dans cette théorie, appelée BCS, il a été montré que le couplage électron-phonon peut engendrer une interaction attractive entre les électrons. En

1. Les cuprates

effet, ce mécanisme consiste à considérer un électron en mouvement dans le réseau cristallin. Lors de son passage, l'électron attire les ions positifs et déforme alors le réseau, comme schématisé **Fig. 1.7**. Le milieu polarisé ainsi créé attire à son tour un second électron. Les deux électrons forment alors une paire, dite paire de Cooper.

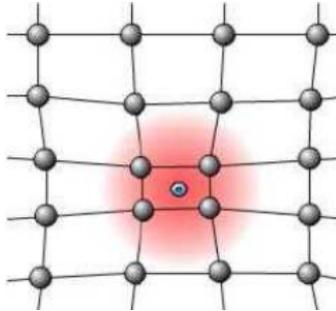


Fig. 1.7 : Représentation schématique de la déformation du réseau lors du passage d'un électron.

Depuis la découverte des SHTc, différentes mesures ont confirmé la présence de paires de Cooper dans l'état supraconducteur de ces systèmes [27]. Cependant, les longueurs de cohérence des supraconducteurs conventionnels est de plusieurs centaines d'Å, alors que celles des cuprates sont 10 à 100 fois plus petites. En effet, pour les SHTc, elles sont de l'ordre d'une dizaine d'Å dans le plan (ab) et de l'ordre de 4Å suivant l'axe c . Ce qui démontre la forte anisotropie de ces composés et également que l'énergie d'appariement est si grande qu'elle force les électrons des paires de Cooper à se rapprocher.

1.2.3.2 Symétrie du gap supraconducteur

La présence d'états liés de deux électrons, les paires de Cooper, est un des éléments déterminants de la théorie BCS, mais ne permet pas à elle seule d'expliquer l'apparition de la supraconductivité. Dans les supraconducteurs conventionnels, une paire de Cooper ne serait stable qu'à des températures très basses et serait rapidement détruite par les fluctuations thermiques. La stabilité de la supraconductivité est due à la capacité des électrons à former des paires de Cooper qui se condensent dans un même état quantique. Autrement dit, la phase supraconductrice est rendue stable grâce à la cohérence de phase entre les paires de Cooper : on parle alors d'effet coopératif. L'état supraconducteur est donc un phénomène quantique

macroscopique et le paramètre d'ordre supraconducteur implique à la fois la formation des paires de Cooper, ainsi que leur cohérence de phase.

Dans les supraconducteurs conventionnels, les paires de Cooper sont des singulets de spin et le paramètre d'ordre supraconducteur est isotrope et de symétrie s . Néanmoins, d'autres symétries sont également possibles d'après la théorie [28]. Une des conséquences de l'appariement supraconducteur est l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi dans le spectre d'excitations à une particule. Pour un supraconducteur de symétrie s , le gap associé est isotrope.

Dans les SHTc, il est à ce jour bien établi que les paires de Cooper sont toujours dans un état singulet de spin, par contre le paramètre d'ordre supraconducteur est de symétrie d : le paramètre d'ordre supraconducteur peut donc s'annuler et changer de signe. Les mesures de RMN [29] et de longueur de pénétration [30] ont permis d'établir la présence d'excitations à basse énergie dans l'état supraconducteur, suggérant la présence de nœuds dans la symétrie du gap. Ce résultat a été confirmé par des mesures d'ARPES [31] qui ont mis en évidence la présence de nœuds dans le gap supraconducteur à 45° des axes cristallographiques (a^* et b^*). De même, des mesures de conductivité thermique [32] indiquent la présence de quasiparticules non appariées dans la phase supraconductrice. Toutes ces mesures sont cependant sensibles uniquement à l'amplitude du gap et non à sa phase. Elles ne peuvent donc pas distinguer le cas d'un gap de symétrie s anisotrope d'un gap de symétrie d . Pour sonder la phase, il est nécessaire de réaliser des mesures d'interférence en utilisant des jonctions supraconductrices. Des mesures de tri-cristal, réalisées par Tsuei et al. [33], ont ainsi permis d'établir un changement de signe du gap supraconducteur. En effet, la phase du gap supraconducteur de symétrie d varie de π lors d'une rotation de 90° , tandis qu'il n'y a pas de changement de signe dans le cas d'un gap de symétrie s . Le consensus actuel est ainsi établi autour de la symétrie de gap de type $d_{x^2-y^2}$ pour les SHTc.

1.2.3.3 Evolution du gap en fonction du dopage

Comme nous l'avons déjà énoncé, l'appariement supraconducteur est associé à l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi que l'on note Δ . Dans les supraconducteurs classiques, le gap Δ

1. Les cuprates

est proportionnel à la température de transition T_c selon le rapport $2\Delta/k_B T_c$ qui varie typiquement de 3.5 (limite de couplage faible) à 4.3 (limite de couplage fort). Pour les SHTc, des mesures de microscopie par effet tunnel (STM) [34] [35] [36], d'ARPES [37] [38] ou de chaleur spécifique [39], ont déterminé le gap supraconducteur en fonction du taux de porteurs. Les résultats des mesures du gap supraconducteur par différentes techniques du composé Bi-2212 [40] sont représentés **Fig. 1.8**. Nous constatons que le maximum du gap supraconducteur ne suit pas la température critique et de fait n'a pas la même dépendance en température que pour les supraconducteurs conventionnels. En effet, le rapport $2\Delta/k_B T_c$ passe de ~ 6 dans la région surdopée (pour $p=0.23$ et $T_c=54\text{K}$) à ~ 15 dans la région sous-dopée (pour $p=0.10$ et $T_c=64\text{K}$). Ainsi, dans les composés sous-dopés, ce rapport peut être difficilement expliqué par la théorie BCS, même dans la limite du couplage fort.

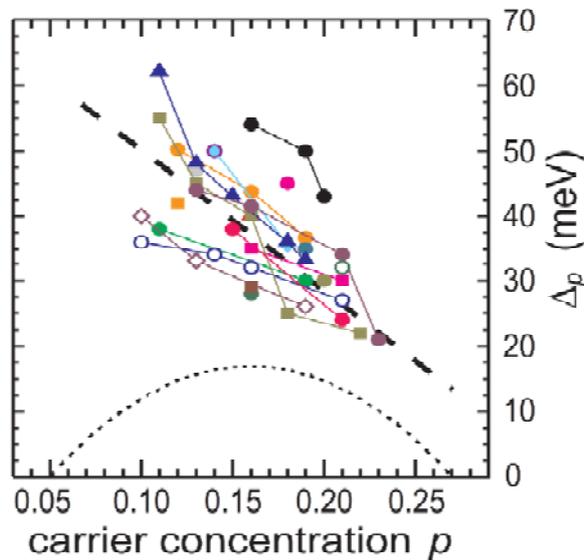


Fig. 1.8 : Mesures du gap supraconducteur par différentes techniques [40] dans le composé Bi-2212.

Il convient donc pour expliquer cette différence entre supraconducteurs conventionnels et à haute température critique de revenir sur la transition supraconductrice dans la théorie BCS. La transition supraconductrice est une transition de phase du second ordre qui obéit au théorème de Mermin-Wagner : elle ne peut être observée à température non nulle qu'à 3D. Or les cuprates SHTc sont des matériaux quasi-2D. Ce qui implique que même si le mécanisme à l'origine de l'appariement supraconducteur se trouve dans les plans CuO_2 , il est nécessaire qu'il existe une mise en cohérence des plans CuO_2 le long de l'axe c pour que la supraconductivité puisse être observée à température non nulle. De plus, les fluctuations sont

généralement fortes dans les systèmes de dimension réduite, ce qui a pour conséquence de rapidement mettre en défaut les modèles de champ moyen telle que la théorie BCS qui néglige les fluctuations. Ainsi, la présence de fortes fluctuations liées à la dimensionnalité et la nécessité d'une mise en cohérence tridimensionnelle des plans sont deux facteurs qui peuvent conduire à une réduction notable de T_c et un rapport $2\Delta/k_B T_c$ amplifié et variable avec le dopage.

1.2.3.4 Le scénario antiferromagnétique pour la supraconductivité.

Dans les supraconducteurs conventionnels, le couplage supraconducteur se fait par l'intermédiaire du couplage électron-phonon noté g_{e-p} : un électron émet un phonon virtuel qui est absorbé par un second électron. L'appariement s'effectue au travers de l'échange d'un boson qui dans ce cas est un phonon. L'équation du gap supraconductor Δ_k s'écrit [41]:

$$\Delta_k = \sum_q V_q \frac{\Delta_{k-q}}{E_{k-q}} \quad (1.6)$$

où $V_q = g_{e-p}^2$ est le potentiel d'interaction supraconducteur et $E_k = [\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2]^{1/2}$ est l'énergie des quasiparticules dans l'état supraconducteur, avec ε_k le niveau énergétique.

Cependant un appariement supraconducteur peut être obtenu en échangeant d'autres types de bosons, comme des fluctuations magnétiques par exemple [42]. Dans le modèle de Hubbard à une bande en couplage faible, on peut obtenir de la supraconductivité dans un modèle de champ moyen. Le potentiel d'interaction V_q est alors $-3/2 g_{sf}^2 \chi_{RPA}$ où le terme g_{sf} correspond au couplage spin-fermion (l'équivalent du couplage électron-phonon) et est typiquement de l'ordre de U_{eff} . Considérant le signe de V_q , l'équation du gap n'a pas de solution pour un gap isotrope (symétrie s), mais peut avoir une solution pour un gap qui change de signe (symétrie d). Si l'on se place en limite de couplage fort où le modèle de Hubbard se transforme en modèle t-J, on obtient également en champ moyen : $V_q \sim J_q$. L'interaction de super-échange se transforme alors en une interaction attractive entre électrons.

Comme nous l'avons vu, la répulsion coulombienne intra-site, U_{eff} , interdit la double occupation d'un même site par deux électrons. Par contre, elle favorise les fluctuations AF

1. Les cuprates

et/ou l'interaction de super-échange AF, qui peuvent contribuer à la formation de supraconductivité de symétrie d . Dans le cas d'un paramètre d'ordre de symétrie d l'interdiction imposée par U_{eff} est respectée.

Le paradoxe est que les électrons s'attirent parce qu'ils se repoussent : ils sont le moteur de leur propre appariement.

1.2.4 Phase normale

On se place à présent dans la partie du diagramme de phases au-dessus de la température supraconductrice. Tandis que les composés surdopés présentent des propriétés proches de celles d'un métal standard comme le vérifient les mesures ARPES et de transport, la partie sous-dopée du diagramme de phases montre l'existence d'un pseudogap au dessous d'une température T^* .

Le terme « pseudogap » signifie une diminution de la densité d'états (ou poids spectral) au niveau de Fermi. La RMN fut la première sonde expérimentale à avoir mis en évidence un comportement anormal dans les composés sous-dopés. Cette technique permet de mesurer le temps de relaxation du spin, noté T_1 , qui est inversement proportionnel à la susceptibilité dynamique $\chi''(Q_{AF}, 0)$. En effet, la dépendance en température de $1/T_1 T$, présentée **Fig. 1.9 a)**, montre pour un composé YBCO sous-dopé (*cercles*) un maximum à une température T^* supérieure à T_c , suivie d'une diminution à plus basse température [43]. Ceci correspond à l'ouverture d'un gap de spin au vecteur d'onde AF. Egalement, la RMN permet de mesurer le Knight shift, noté K_s , qui correspond au déplacement de la raie RMN des noyaux couplés aux plans CuO_2 . Le déplacement de raies est induit par le champ magnétique local généré par les spins des électrons, il est proportionnel à la susceptibilité statique à $q=0$ ou susceptibilité uniforme. Dans un métal, celle-ci est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi. Les mesures de Knight shift présentées **Fig. 1.9 b)**, montrent aussi une décroissance progressive au-dessous d'une température T^* . Plus l'échantillon est sous-dopé, plus la température à laquelle l'effet apparaît augmente.

Depuis de nombreuses techniques expérimentales ont mis en évidence la diminution du poids spectral dans la phase de pseudogap. Il se manifeste à la fois dans les expériences qui sondent les propriétés des spins et celles qui sondent les propriétés des charges.

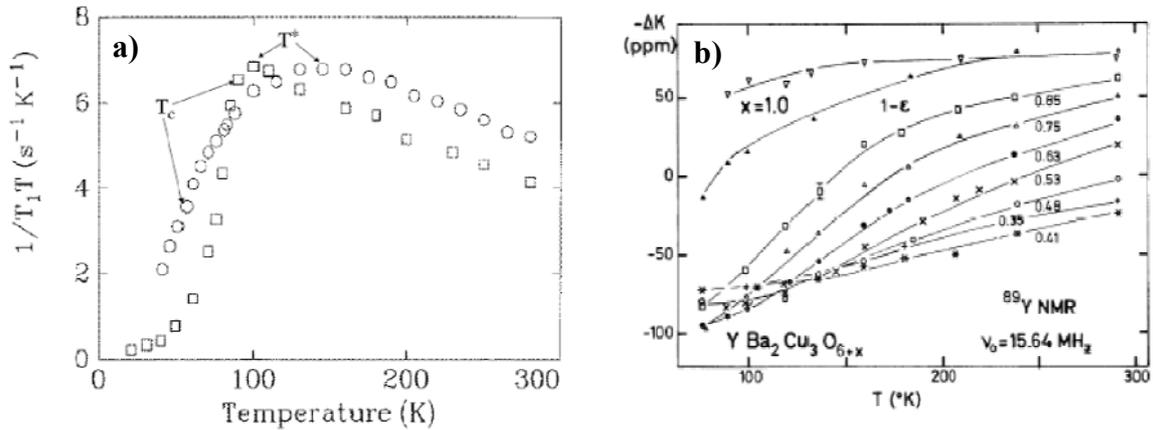


Fig. 1.9 : a) Mesures de $(T_1T)^{-1}$ des atomes de cuivre en fonction de la température dans YBCO sous-dopé (cercles) et sur-dopé (carrés). b) Mesures de Knight Shift de l'atome de ^{89}Y dans le composé YBCO avec des dopages variant de $x=0.35$ à $x=1$.

Notamment, des mesures de spectroscopie tunnel (STM) qui permettent de sonder la densité d'états au niveau de Fermi, suggèrent la persistance d'un gap au-dessus de T_c [35]. Aussi, des mesures de conductivité optique le long de l'axe c [44], qui permettent de déduire le taux de diffusion des quasiparticules en fonction de la fréquence, montrent une chute du signal à basse fréquence lorsque l'on croise T^* . Cette chute suggère l'ouverture d'un gap dans les excitations de basse énergie et la température associée est similaire à celle détectée en RMN. L'ouverture de la phase de pseudogap a aussi une signature dans les mesures de transport, en particulier dans les mesures de résistivité selon les plans CuO_2 (a,b) [45]. Sur la **Fig. 1.10** sont reportés les résultats dans le plan (a,b) pour des échantillons de Bi-2212 avec différents teneurs en oxygène. A haute température, la résistivité a un comportement linéaire de la phase métal étrange et à partir de la température T^* , une déviation de la résistivité à la linéarité est observée. Ce qui suggère l'entrée dans la phase de pseudogap. Pour les composés sous-dopés, la valeur de T^* diminue en augmentant le dopage en trous.

La spectroscopie par photoémission résolue en angle (ARPES) est une technique expérimentale qui a connu un développement remarquable stimulé en grande partie par l'étude des cuprates. Elle permet d'avoir directement accès à la structure électronique d'un composé dans l'espace des \mathbf{k} . Cette technique consiste à utiliser le rayonnement X intense

1. Les cuprates

émis par un synchrotron pour éjecter des électrons du matériau étudié. Un détecteur recueille ensuite les électrons émis et détermine leur énergie et leur impulsion.

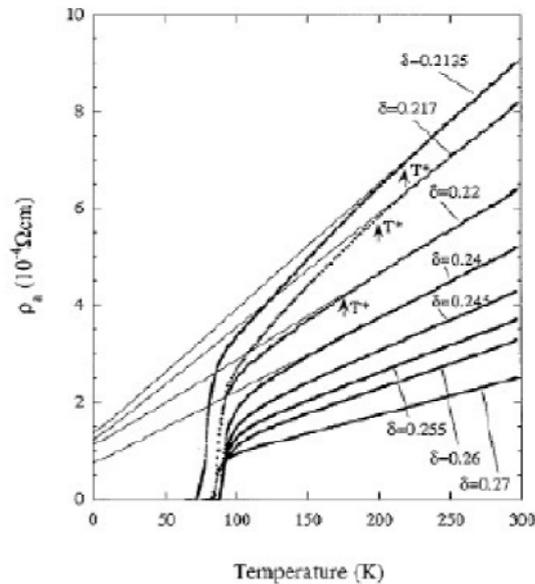


Fig. 1.10 : Dépendance en température de la résistivité de cristaux de Bi-2212 avec différentes teneurs en oxygène dans les plans (a,b). Les valeurs de T^* sont déterminées à l'écart à la linéarité [45].

L'étude des spectres de photoémission des cuprates permet de reconstituer les niveaux d'énergie du plan CuO_2 et de remonter à la dispersion des quasiparticules de l'état supraconducteur dans tout l'espace des phases, d'où la résolution en angle. En ARPES, le déplacement par rapport à l'énergie de Fermi du front au-dessus de T^* ou « leading edge » de la courbe de distribution d'énergie a suggéré l'ouverture d'un pseudogap lié à un gap de charges. Sur la **Fig. 1.11 a)**, les résultats montrent la disparition progressive de la surface de Fermi au-dessous de T^* [46]. Les mesures réalisées sur un composé de Bi-2212 sous-dopé de $T_c=85\text{K}$ [47], présentées **Fig. 1.11 b)**, mettent en évidence que la surface de Fermi devient discontinue à une température supérieure à T_c (120K). A mesure que la température baisse (95K), le pseudogap s'étend à la fois en direction du centre du carré (son amplitude augmente) et vers les directions nodales (les arcs résiduels de la surface de Fermi rétrécissent). A T_c (85K), ces arcs se réduisent à un point, correspondant aux nœuds du gap supraconducteur. Le gap est ouvert en tout autre point de l'espace des k . Dans le cas des composés sur-dopés, le gap s'ouvre en tous points de la surface de Fermi au même moment. Il

n'existe pas à ce jour de consensus pour la description de ces arcs résiduels qui persistent dans la phase de pseudogap.

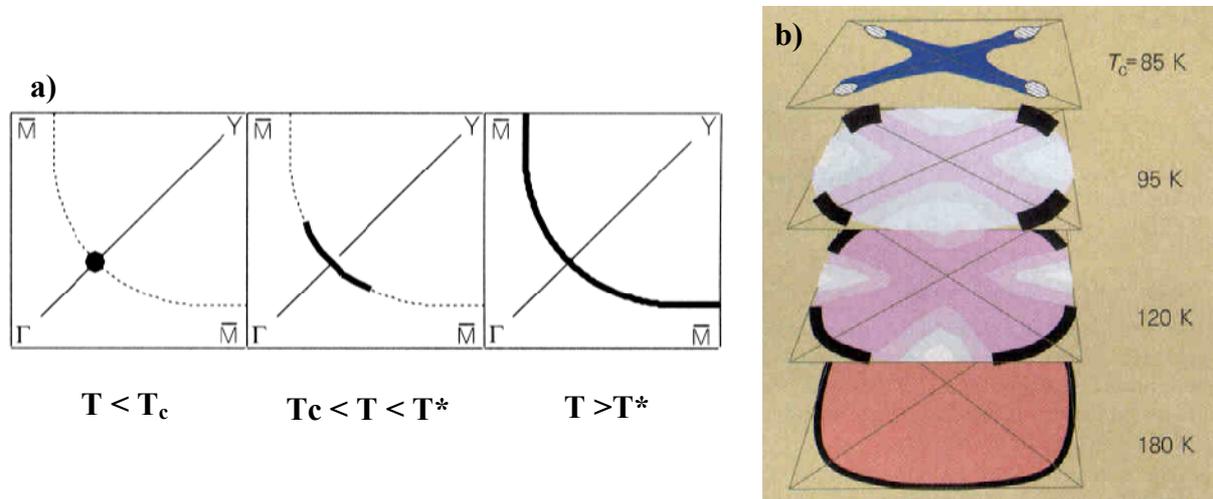


Fig. 1.11 : Evolution de la surface de Fermi avec la température à partir de mesures ARPES à 2 dimensions dans l'espace des k de Bi-2212 sous-dopé de $T_c=85K$. La surface de Fermi est représentée par le trait noir épais. Les traits noirs fins sont les directions nodales. Les zones blanches, sur la figure b), représentent les régions sans quasi-particules. L'amplitude du pseudogap est symbolisée par la profondeur de l'échancrure blanche [46] [47].

Cette présentation de la phase normale indique que contrairement aux supraconducteurs conventionnels, cette phase présente de fortes anomalies par rapport à un liquide de Fermi. En effet, la phase de pseudogap fait encore l'objet de vif débat et est soumise à différentes interprétations théoriques que l'on peut classer en 3 groupes :

- *Phase supraconductrice instable*

Dans cette approche, la phase de pseudogap est décrite comme un précurseur de l'état supraconducteur. Dans ce cas, cette phase correspond à des fluctuations de paires qui acquièrent leur cohérence de phase à T_c .

- *Phase liquide de spin*

Il est connu que l'état de Néel n'est pas la solution de l'Hamiltonien de Heisenberg avec corrélations AF. P.W. Anderson a proposé un autre état fondamental : l'état RVB (« Resonating Valence Bond ») [22]. Cet état correspond à un état liquide de spins qui est

1. *Les cuprates*

la superposition cohérente de paire de spins (appariement à longue portée de spins en singulets). L'idée est que lorsque le système est dopé, l'état RVB devient plus favorable que l'état de Néel. Le problème est traité en découplant artificiellement les degrés de liberté de charge et de spin. Pour cela, des particules fictives les holons (bosons) et les spinons (fermions) sont introduites sachant qu'un électron réel est la combinaison d'un holon et d'un spinon. La supraconductivité s'établit alors par un processus en deux étapes. Les spinons s'apparient pour former la phase liquide de spin à T^* et les holons subissent une condensation de Bose à T_B (température de Bose). La température T^* diminue avec le dopage, tandis que T_B augmente. Le dôme décrit par T_c correspond ainsi au cas où il y a en même temps appariement des spinons et condensation des holons.

- *Phase ordonnée*

La phase de pseudogap peut être décrite comme une phase ordonnée en compétition avec la supraconductivité dont le paramètre d'ordre reste encore à déterminer. Dans ce type d'approche, le diagramme de phases est caractérisé par la présence d'un point critique quantique (noté QCP de l'anglais Quantum Critical Point) qui se trouve dans le prolongement de la ligne marquant T^* . Le pseudogap marquerait alors l'apparition d'une phase ordonnée et T^* un changement de phase thermodynamique avec une brisure de symétrie. Dans cette approche, les fluctuations critiques quantiques associées aux QCP pourraient être responsables de la formation des paires de Cooper.

1.3 Fluctuations AF dans l'état supraconducteur

Bien que l'ordre AF disparaisse rapidement avec le dopage en trous, les corrélations AF dynamiques de courte portée survivent dans les états métalliques et supraconducteurs. Parmi les différents modèles pour expliquer la supraconductivité, nous nous sommes particulièrement intéressés au modèle de fluctuations de spins qui est soutenu par l'existence de fluctuations antiferromagnétiques dans l'état normal et l'état supraconducteur des cuprates.

1.3.1 Excitation originale : le pic de résonance magnétique

En utilisant la technique de diffusion inélastique des neutrons (DIN) pour mesurer le spectre des excitations magnétiques dans les cuprates, une des principales découvertes fut l'observation d'une excitation magnétique non conventionnelle dans l'état supraconducteur : le pic de résonance magnétique [48] [49] [50] [51] [52]. Cette excitation magnétique fut initialement observée par J. Rossat-Mignot et al. [48] dans le composé $\text{YBCO}_{6.92}$ ($T_c=91\text{K}$). Dans l'état supraconducteur, le pic de résonance magnétique d'un composé YBCO faiblement surdopé ($T_c=92.7\text{K}$) [52] se présente sous la forme d'un signal étroit en énergie à 41 meV (**Fig. 1.12 a**) et centré sur le vecteur d'onde $\mathbf{Q}_{AF}=(0.5,0.5,L)$ (**Fig. 1.12 b**), vecteur qui caractérise les fluctuations antiferromagnétiques dans les plans CuO_2 .

En augmentant la température, l'énergie caractéristique de cette excitation reste inchangée. Tandis que son intensité présente une dépendance en température similaire à celle d'un paramètre d'ordre, avec disparition brutale à T_c (**Fig. 1.12 c**).

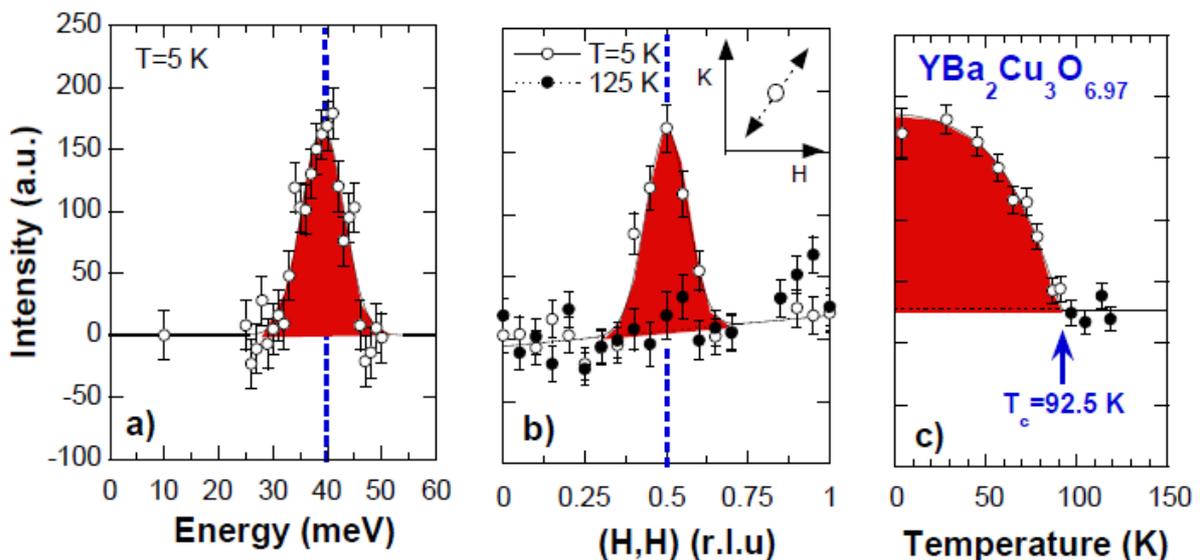


Fig. 1.12 : Mesures de diffusion inélastique des neutrons sur un composé faiblement surdopé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ ($T_c=92.7\text{K}$) [52] a) Coupe en énergie réalisée au vecteur d'onde planaire $\mathbf{Q}_{AF}=(0.5,0.5)$ à 5 K dans l'état supraconducteur. b) Coupe à énergie constante réalisée à 40 meV le long de la direction (110) autour de \mathbf{Q}_{AF} (voir l'insert en haut à droite). A 5K (cercles ouverts), une excitation magnétique de forme gaussienne apparaît au sommet d'un bruit de fond sans structure. A 125 K (ronds noirs), le signal magnétique a totalement disparu. c) Dépendance en température de l'intensité du signal magnétique à 40 meV, similaire à la dépendance en température d'un paramètre d'ordre.

1. Les cuprates

Il faut noter que ce type d'excitations magnétiques n'a jamais été observé dans les supraconducteurs conventionnels. Par la suite, ce pic de résonance magnétique a été observé dans d'autres familles d'oxyde de cuivre supraconducteurs. Pour les composés Bi-2212 ($T_c=91\text{K}$) [53] et $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_4$ ($T_c=90\text{K}$) [54] à dopage optimal, l'excitation résonnante est observée à 43 meV et à 47 meV respectivement. L'apparition d'un pic de résonance magnétique semble donc être une propriété générique de l'état supraconducteur des cuprates.

1.3.2 Plusieurs pics de résonance magnétique dans les systèmes multicouches

Dans le composé $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_4$ qui ne possède qu'un seul plan CuO_2 par maille élémentaire (système monoplan), nous observons un pic de résonance magnétique qui se trouve à une énergie légèrement plus haute que dans les composés biplans YBCO et Bi-2212. Ceci s'explique par le fait qu'il existe deux pics de résonance dans les systèmes biplans [55] [56] [57] [58]. Dans un composé faiblement sous-dopé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ ($T_c=89\text{K}$) [56], un premier pic magnétique est observé à 41 meV et un deuxième à 53 meV avec une intensité plus faible. Ces deux pics sont présentés sur les **Fig. 1.13 a) et b)**, respectivement. De même, dans un composé légèrement surdopé de Bi-2212 ($T_c=87\text{K}$), les deux résonances magnétiques sont observées respectivement à 42 et 54 meV [58]. Les deux pics de résonance se trouvent ainsi à ± 6 meV de 47 meV dans le composé YBCO et de 48 meV dans le composé Bi-2212, c'est-à-dire à équidistance de l'énergie à laquelle la résonance apparaît dans un composé monocouche. L'observation de deux pics de résonance magnétique dans les composés bicouches n'est en réalité pas inattendue. A dopage nul, lorsque les composés sont ordonnés antiferromagnétiquement, le spectre d'excitations magnétiques est caractérisé par des excitations collectives de spin : les ondes de spins. Comme il existe une faible interaction AF entre les plans CuO_2 d'un même biplan ($J_\perp \sim 10$ meV \ll $J \sim 100$ meV [59]), les ondes de spins vont se séparer en deux modes : le mode acoustique (ac) et le mode optique (op) qui correspondent respectivement aux fluctuations en opposition de phase ou en phase entre les plans CuO_2 du biplan.

Dans ce cas, la partie imaginaire de la susceptibilité de spin s'écrit alors :

$$\text{Im}\chi(\mathbf{Q}, \omega) = \sin^2(\pi z L) \text{Im}\chi_{\text{ac}}(\mathbf{Q}, \omega) + \cos^2(\pi z L) \text{Im}\chi_{\text{op}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (1.7)$$

où z correspond à la distance réduite entre les plans CuO_2 dans le biplan ($z=d/c$ avec $d=3.3 \text{ \AA}$).

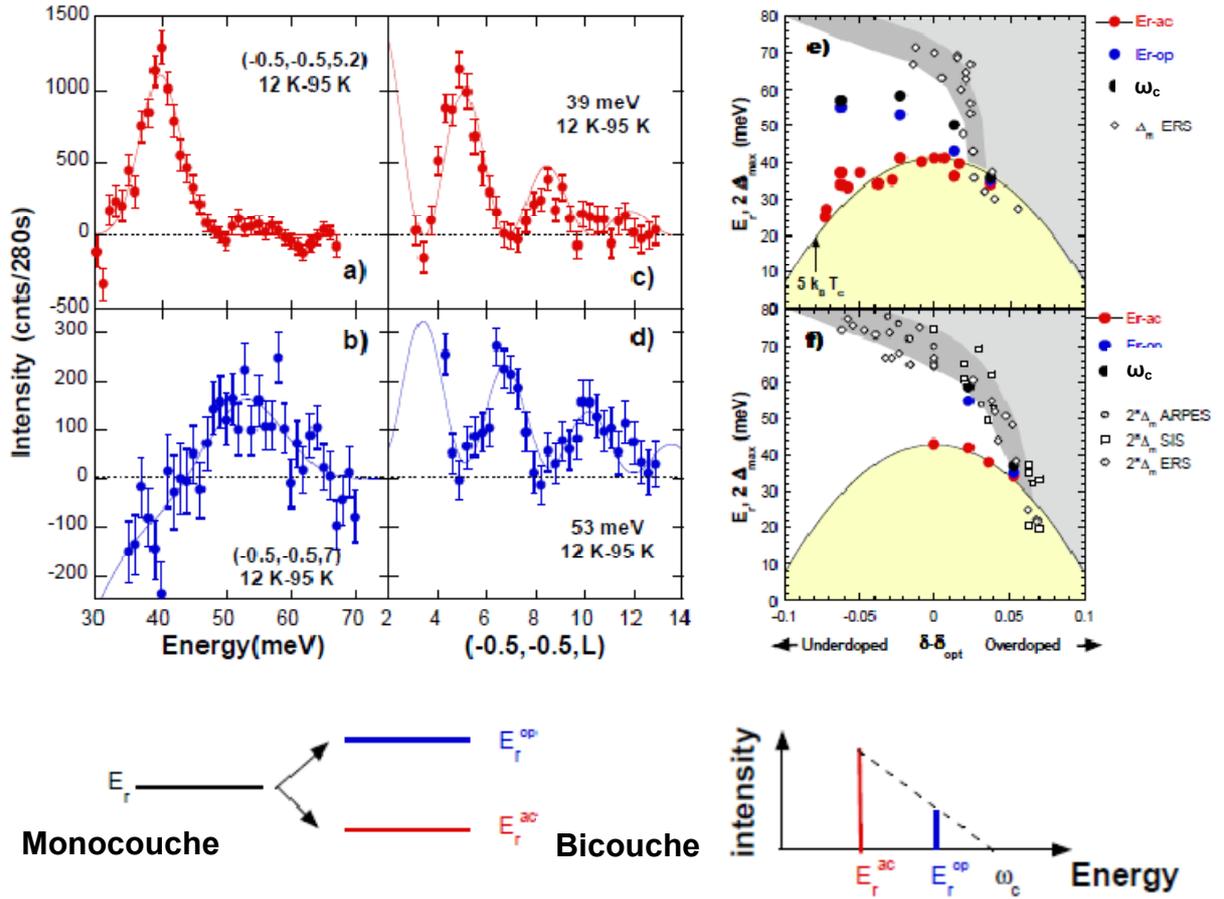


Fig. 1.13 : a) b) c) d) Mesures de diffusion inélastique des neutrons sur un composé faiblement sous-dopé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ ($T_c=89 \text{ K}$) [56]. Différences entre les coupes en énergie réalisées au vecteur d'onde AF à basse température dans l'état supraconducteur et juste au dessus de T_c . a) et c) Pic de résonance magnétique acoustique (en rouge) à 41 meV, ainsi que sa modulation en \sin^2 le long de la direction (001). b) et d) Pic de résonance magnétique optique (en bleu) centré à 53 meV et sa modulation en \cos^2 le long de la direction (001). En dessous de ces figures, un dessin schématique illustre la levée de dégénérescence des pics de résonance magnétique induite par un couplage AF entre les plans CuO_2 d'une bicouche. e) et f) Dépendances en fonction du dopage en trous des énergies caractéristiques des pics de résonance magnétique acoustique (en rouge) et optique (en bleu) [57] [58]. Les symboles ouverts correspondent aux valeurs de $2\Delta_m$ mesurées par ARPES, spectroscopie tunnel (SIS) ou spectroscopie Raman électronique (ERS). e) dans le composé YBCO [57] et f) dans le composé Bi-2212 [58]. Le taux de dopage en trous est déterminé à partir de la relation empirique énoncée dans la partie 1.2.3 (Eq.(1.5)).

1. Les cuprates

Ainsi, du fait que les modes acoustiques et optiques sont observables à des énergies différentes, ils peuvent être facilement identifiés par leur modulation le long de l'axe c (Eq. (1.7)). Dans l'état supraconducteur, le pic de résonance le plus intense qui se situe à plus basse énergie présente une modulation en \sin^2 le long de l'axe c (mode acoustique), alors que le moins intense qui est à plus haute énergie possède une modulation en \cos^2 (mode optique). Sur les **Fig. 1.13 c) et d)**, sont représentées respectivement la modulation acoustique (en rouge) et la modulation optique (en bleu) le long de l'axe c du composé YBCO.

L'observation de deux pics de résonance magnétique indique qu'il existe toujours un couplage AF entre deux plans CuO_2 d'un même biplan dans l'état supraconducteur. L'ordre de grandeur de ce couplage est de plus similaire à celui mesuré dans l'état isolant.

1.3.3 Evolution du pic de résonance magnétique en fonction du dopage

Rappelons que dans l'état supraconducteur le minimum d'énergie requis pour créer une excitation magnétique élémentaire, en brisant les paires de Cooper, au vecteur d'onde AF est de l'ordre de $2\Delta_m$, avec Δ_m le maximum du gap supraconducteur. Cette énergie peut être mesurée par ARPES, spectroscopie tunnel ou par Raman (canal B_{1G}). Intéressons nous donc à l'évolution en fonction du dopage en trous des énergies caractéristiques associés aux modes acoustiques et optiques, notés E_r^{ac} et E_r^{op} , et comparons les aux dépendances en dopage de T_c et $2\Delta_m$. L'ensemble des résultats dans les composés YBCO et Bi-2212 sont reportés respectivement sur les **Fig. 1.13 e) et f)**. Dans ces composés biplans, E_r^{ac} varie proportionnellement à T_c selon $E_r^{ac} \sim 5k_B T_c$ et décrit un dôme de la même façon que T_c en fonction du dopage. Pour le mode optique, E_r^{op} sature dans la phase sous-dopée et diminue à partir du dopage optimale pour finalement se confondre avec E_r^{ac} dans la phase surdopée. La dépendance en dopage E_r^{op} est très proche de celle de $2\Delta_m$. Dans le régime surdopé, pour un dopage en trous de $\sim 20\%$, E_r^{ac} , E_r^{op} et $2\Delta_m$ convergent vers la même valeur en énergie de l'ordre de $5k_B T_c$ [57]. En dessous de ce dopage, on observe systématiquement la même hiérarchie $E_r^{ac} < E_r^{op} < 2\Delta_m$. Ce qui implique qu'il coûte moins d'énergie au système d'exciter les pics de résonance magnétique que de générer une excitation élémentaire en brisant les paires de Cooper.

1.3.4 Dispersion en forme de « X » des excitations magnétiques résonnantes

Les pics de résonance magnétique sont observés au vecteur d'onde AF dans l'état supraconducteur, cependant l'observation d'excitations résonnantes ne se limite pas à ce seul vecteur d'onde [60] [61] [62] [63] [64] [65]. En fait, il a été montré que ce pic de résonance fait partie d'un mode d'excitation $S=1$. Ce mode collectif présente une dispersion très particulière dans l'espace des phases qui a une forme en « X » centrée sur le pic de résonance magnétique tel que présenté **Fig. 1.14** dans le cas du composé YBCO. Dans le régime très sous-dopé ($T_c < 62\text{K}$), une dispersion similaire est observée [65] [66] [67] [68] [69], mais seule la partie inférieure disparaît au dessus de T_c [69]. Récemment, l'origine des modes résonnants dispersifs a suscité un vif débat, dans la mesure où leur description théorique est importante pour mieux appréhender la nature exacte des corrélations AF qui pourraient jouer un rôle prédominant dans le mécanisme d'appariement supraconducteur [41].

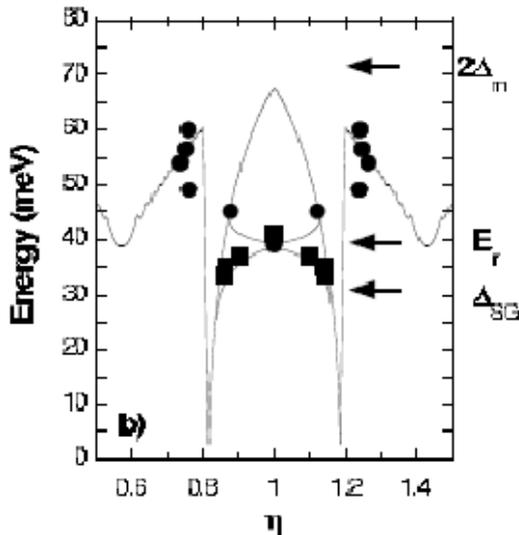


Fig. 1.14 : Dispersion des excitations résonnantes en fonction du vecteur d'onde $q = \pi(\eta; \eta)$ dans le composé sous dopé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ ($T_c=89\text{ K}$). La ligne continue indique le calcul de la bordure du continuum d'excitations magnétiques élémentaires à partir des mesures de photoémission résolue en angle.

1.3.5 Couplage spin-fermion

Comme nous l'avons déjà indiqué, dans les supraconducteurs conventionnels, l'appariement supraconducteur s'effectue par l'intermédiaire de l'échange de phonons [70]. De même dans les SHTc, les anomalies observées dans le spectre d'excitations des charges à basse énergie

1. Les cuprates

sont interprétées comme la signature d'un fort couplage des électrons avec un boson que l'on pense être responsable de la supraconductivité. Les anomalies mesurées par spectroscopie tunnel, ARPES et conductivité optique semblent en fait indiquer un fort couplage des électrons avec le pic de résonance magnétique. Les mesures ARPES réalisées au voisinage des points antinodaux ($(0, \pm\pi)$, $(0, \pm\pi)$) (représentés par des disques jaunes sur la **Fig. 1.15 a)** [38] où le gap supraconducteur est maximal, ainsi que les mesures de jonction tunnel [71], montrent des spectres constitués d'un pic de cohérence à une énergie correspondant à la valeur maximale du gap supraconducteur Δ_m suivi d'un creux à $\Delta_m + \Omega$, puis d'une large bosse en énergie.

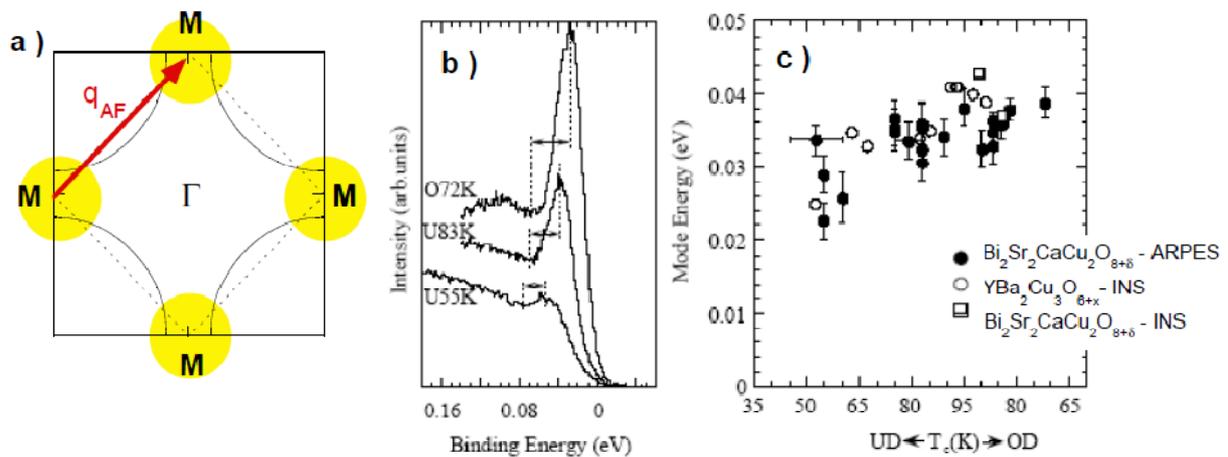


Fig. 1.15 : a) Description schématique de la surface de Fermi. Les disques jaunes correspondent aux points antinodaux. b) Spectres de charge déterminés par ARPES dans le système Bi-2212. Les mesures sont réalisées au point M pour trois échantillons avec des taux de dopage en trous différents : deux échantillons sous dopés avec une $T_c=55K$ (U55K) et $83K$ (U83K) et un échantillon surdopé avec une $T_c=72K$ (O72K). Les lignes en pointillé indiquent la séparation entre le pic et le creux [38]. c) Variation en fonction de la température critique supraconductrice (du régime sous dope (UD) au régime surdopé (OD)) de l'énergie du mode collectif Ω avec lequel interagissent les quasiparticules, déterminée par la différence en énergie entre le pic et le creux dans les mesures d'ARPES (cercles pleins), comparée à celle de l'énergie du pic de résonance magnétique dans le canal acoustique (cercles vides) [38].

Différents spectres de charge déterminés par ARPES dans le système Bi-2212 sont présentés **Fig. 1.15 b)**. Ce type de structure « pic-creux-bosse » n'existe que dans la phase supraconductrice et indique un couplage des quasiparticules avec un mode collectif d'énergie Ω . Sur la **Fig. 1.15 c)**, sont reportées les énergies Ω mesurées par ARPES (symboles pleins), ainsi que celle du pic de résonance magnétique mesurées par diffusion inélastique des

neutrons (symboles vides) en fonction de T_c . Nous notons que la dépendance de Ω correspond parfaitement à celle de l'énergie du pic de résonance magnétique (mode acoustique). Ceci révèle l'existence d'un couplage entre le spin et la charge. Ce couplage spin-fermion pourrait être l'équivalent du couplage électron-phonon responsable de l'appariement dans les supraconducteurs classiques.

1.4 Interprétation des fluctuations AF : approche localisée ou itinérante ?

Nous avons vu qu'il existait des excitations AF non conventionnelles dans l'état supraconducteur des cuprates et que ces excitations étaient de sérieux candidats pour expliquer les anomalies électroniques. Cependant, la nature des corrélations AF est à ce jour encore très débattue. Deux types d'interprétation permettent d'aborder le problème. La première approche, l'approche itinérante, part de la phase métallique du diagramme où les spins sont mobiles et se déplacent avec les quasiparticules. La seconde approche, dite approche localisée, prend comme point de départ la phase AF isolante, dans laquelle les spins sont essentiellement localisés sur les sites du cuivre.

1.4.1 Approche itinérante : le modèle de l'exciton de spin

Les porteurs de charge sont délocalisés et leurs propriétés sont décrites dans un modèle de bandes. Dans un métal sans interaction, les excitations magnétiques élémentaires sont des excitations de type électron-trou. Par exemple, comme schématisé *Fig. 1.16*, un électron dans un état $|\mathbf{k}, \uparrow\rangle$ au-dessous du niveau de Fermi peut être excité dans un état $|\mathbf{k}', \downarrow\rangle$ inoccupé (trou) au-dessus du niveau de Fermi. Cette excitation d'un état occupé vers un état inoccupé avec renversement du spin correspond à une excitation magnétique de vecteur d'onde $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ (*Fig. 1.16*).

1. Les cuprates

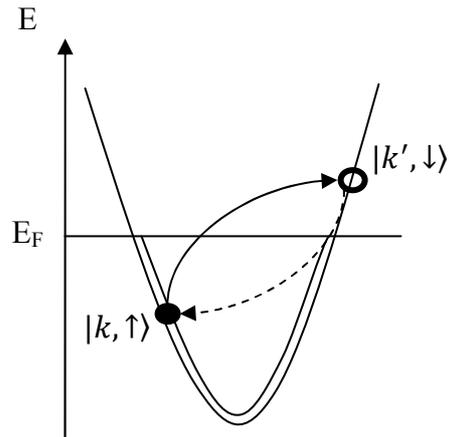


Fig. 1.16 : Excitation magnétique (électron-trou) d'un état occupé $|k, \uparrow\rangle$ (électron) vers un état inoccupé $|k', \downarrow\rangle$ (trou) avec renversement du spin.

La susceptibilité sans interaction est donnée en comptabilisant toutes les excitations possibles, ainsi le spectre des excitations magnétiques se présente sous la forme d'un continuum, dit continuum de Stoner. Cependant la présence d'interaction électronique amplifie la réponse magnétique du système, c'est-à-dire que l'action d'un électron affecte le comportement des autres électrons et réciproquement. De fait, lorsque les interactions peuvent être traitées en perturbation, la susceptibilité sans interaction est remplacée par la susceptibilité RPA, comme décrit précédemment (Eq. (1.4)).

Dans l'état supraconducteur, pour réaliser une excitation magnétique élémentaire, il faut dans un premier temps casser les paires de Cooper. Il s'ouvre alors un gap dans le continuum de Stoner. Toutefois, sous l'effet des interactions électroniques [72], les excitations élémentaires peuvent se recombinaison pour former un mode collectif en dessous de la bordure du continuum de Stoner. Il s'agit alors d'un exciton de spin, c'est-à-dire un état lié de spin $S=1$. Ce mode collectif n'est stable qu'en dessous du continuum et dès que cet exciton de spin approche du continuum, il se décompose en excitations élémentaires.

L'exciton de spin est alors une excitation collective confinée en dessous de la bordure du continuum. La dépendance en énergie et en vecteur d'onde de cette bordure est liée à la topologie de la surface de Fermi et à la symétrie du gap supraconducteur. La variation dans l'espace des phases de la bordure du continuum s'imprime de la dispersion de l'exciton de spin comme montré sur la Fig. 1.14. La forme en X de la dispersion des excitations

résonnantes est compatible avec le modèle de l'exciton de spin. Par ailleurs, l'intensité de l'exciton est proportionnelle à sa distance en énergie au continuum. Le mode est plus intense lorsqu'il s'éloigne du continuum et inversement. Cela explique pourquoi le mode acoustique est toujours plus intense que le mode optique dans les systèmes biplans (*Fig. 1.13*).

1.4.2 Approche localisée

Contrairement à l'approche itinérante, les spins ne sont plus « mobiles » mais localisés sur les sites de cuivre. Dans l'état métallique, les modes d'excitations collectifs des spins localisés pourraient présenter une forte ressemblance avec les ondes de spins de la phase AF isolante, à la différence près que ces modes collectifs deviennent sur-amortis sous l'effet des collisions avec les porteurs de charge mobiles. Lorsque le système devient supraconducteur, les collisions avec les porteurs de charge sont supprimées à basse énergie et les excitations magnétiques réapparaissent nettement en dessous d'une énergie seuil de l'ordre de l'énergie nécessaire pour casser les paires de Cooper. Contrairement au modèle itinérant, les excitations collectives préexistent dans l'état normal et ne sont que révélées dans l'état supraconducteur.

1.5 Fluctuations AF : de l'état supraconducteur à l'état normal.

Dans le régime sous-dopé, les fluctuations magnétiques sont observables dans l'état normal à la différence du régime surdopé [73] [74] [75]. Leur poids spectral augmente continûment en abaissant le dopage, c'est à dire en s'approchant de la transition métal-isolant. Comme présenté *Fig. 1.17 b*), le spectre des excitations magnétiques de l'état normal présente un maximum à une énergie E_{pg} qui peut être plus ou moins grande que celle du pic de résonance magnétique en fonction du dopage. Cette énergie E_{pg} représente l'énergie caractéristique des fluctuations magnétiques dans le régime de pseudogap. En quittant le régime de pseudo-gap ($T > T^*$), le maximum dans le spectre des excitations de basse énergie disparaît, tel que le montre la *Fig. 1.17 c*).

1. Les cuprates

En plus des fluctuations magnétiques qui se développent autour de E_r dans le régime de l'état supraconducteur (**Fig. 1.17 a**) et de E_{pg} dans le régime de pseudo-gap (**Fig. 1.17 b**), on observe à plus haute énergie ($> 50\text{meV}$) un large spectre d'excitations magnétiques pouvant s'étendre jusqu'à près de 200 meV, comme observé sur la **Fig. 1.17**.

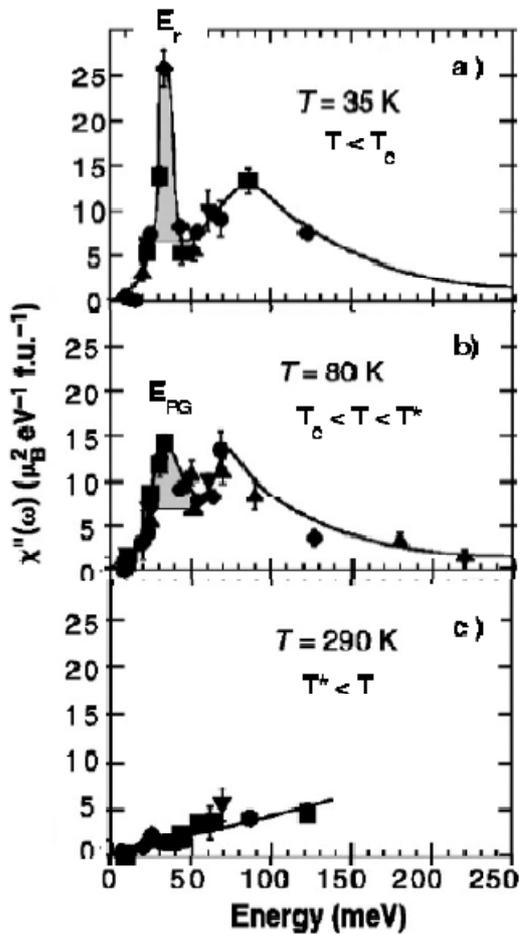


Fig. 1.17 : Spectres de la densité de fluctuations magnétiques (acoustiques) pour différentes températures. Les mesures ont été réalisées dans le composé sous dopé $\text{YBCO}_{6.6}$ ($T_c = 62.7 \text{ K}$) [74]. a) A $T = 35 \text{ K}$ ($< T_c$), b) à $T = 80 \text{ K}$ ($> T_c$) et c) à $T = 290 \text{ K}$ ($> T^*$).

Ces excitations de haute énergie se présentent sous la forme d'excitations dispersives qui présentent des similitudes avec les magnons de la phase isolante. Dans le composé LSCO, la description de la densité des fluctuations magnétiques en fonction de l'énergie semble corroborer l'idée de deux échelles d'énergies caractéristiques [76]. Le spectre de basse énergie pourrait être représentatif de fluctuations magnétiques de type itinérant, alors que le spectre de plus haute énergie serait caractéristique d'une réponse magnétique localisée. Nous pouvons alors nous interroger sur l'existence d'une dualité itinérant/localisé.

1.5.1 Dualité itinérant/localisé

Les approches en termes de spins localisés ou en termes de spins itinérants représentent deux limites d'une approche plus globale qui considère que le magnétisme dans les cuprates présente un caractère dual. En effet, les spins localisés et les spins itinérants sont étroitement liés, et il n'est pas possible de séparer la contribution des uns de celle des autres [77] [78]. Pour décrire la susceptibilité dans le modèle t-J, nous avons introduit $\tilde{\chi}_0$ la susceptibilité magnétique sans interaction. Dans un modèle dual, $\tilde{\chi}_0$ peut se décrire schématiquement comme la somme de deux termes : $\tilde{\chi}_0^l$ qui représente la réponse magnétique à caractère localisé et $\tilde{\chi}_0^i$ qui représente la réponse magnétique à caractère itinérant. A faible dopage, la première domine la seconde et inversement à fort dopage. Nous passons ainsi continûment d'une réponse magnétique de type localisé à une réponse magnétique de type itinérant au fur et à mesure que l'on s'écarte de la phase AF isolant de Mott.

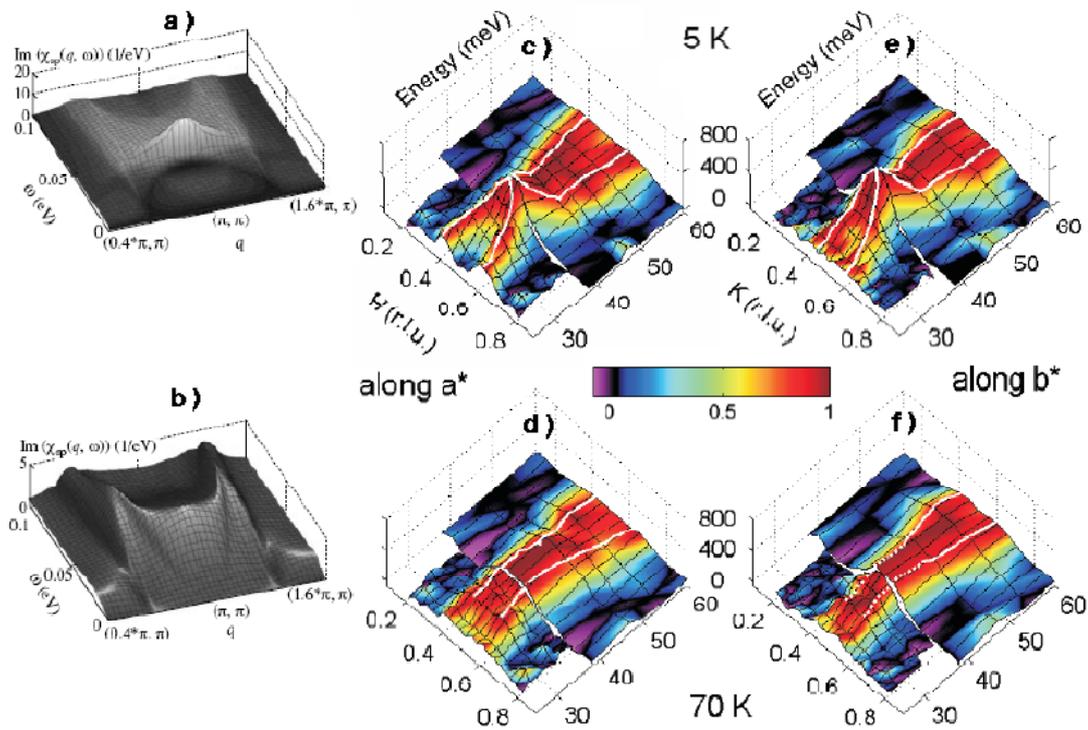


Fig. 1.18 : partie imaginaire de la susceptibilité magnétique calculée (en gris : a) et b)) et mesurée (en couleur : c-f)) dans l'état supraconducteur (a,c) et e)) et dans l'état normal (b,d) et f)). Les mesures ont été réalisées dans un composé sous dopé $\text{YBCO}_{6.6}$ ($T_c=63$ K) démaclé. La susceptibilité est mesurée suivant la direction a^* (c) et d)) et b^* (e) et f)) [68].

1. Les cuprates

Dans une approche duale, les excitations magnétiques de haute énergie sont dominées par le caractère localisé. Tandis que les excitations de basse énergie qui subissent des changements importants dans la phase de pseudogap et dans la phase supraconductrice, ont davantage un caractère itinérant. La **Fig. 1.18** compare les spectres d'excitations magnétiques calculés dans une approche duale [78] (**Fig. 1.18 a**) et **b**) et mesurés dans le composé $\text{YBCO}_{6.6}$ sous dopé [68] (**Fig. 1.18 c-f**).

La similitude entre le calcul et la mesure est assez évidente. Notons toutefois que les calculs ne prennent pas en compte l'existence de la phase de pseudo-gap, puisque l'on en ignore la nature exacte.

1.6 Au delà des liquides de Fermi.

1.6.1 Les cristaux liquides électroniques

La théorie des liquides de Fermi permet de décrire les propriétés de la plupart des métaux. Cependant, cette théorie semble mise à mal dans le cas des cuprates. Le comportement liquide de Fermi est observé lorsque l'énergie cinétique des électrons domine le comportement des particules. A l'opposé, lorsque les interactions de Coulomb dominent, les électrons se figent et forment un cristal électronique isolant. Dans les systèmes d'électrons fortement corrélés tels que les SHTc, le liquide d'électrons est dans un état intermédiaire où ni l'énergie cinétique ni l'énergie de Coulomb ne domine. On peut alors tenter une analogie avec les liquides complexes pour lesquels à haute température, il y a une phase gazeuse lorsque l'entropie domine et à basse température une phase solide lorsque les interactions dominent. En général dans les liquides complexes, il y a une phase liquide intermédiaire où ni les interactions, ni l'entropie ne dominent. Dans certains cas, il peut y avoir des phases de type cristal liquide qui peuvent s'écouler comme un liquide, mais brisent certaines symétries de rotation comme dans un solide. L'idée est ainsi apparue que dans les systèmes d'électrons fortement corrélés, il pourrait exister des phases de type cristal liquide électronique [79].

1.6.2 Exemple de cristaux liquides électroniques : les stripes

Nous avons, au cours de la partie 1.2, mentionné l'existence des stripes. Nous revenons ici sur leur origine. Lorsqu'un trou de dopage est introduit dans un état AF, nous avons vu que son saut sur un site voisin induit d'importantes fluctuations magnétiques. Pour annuler les fluctuations, il faut donc lui associer un second trou. Une autre façon de procéder est de confiner tous les trous dans une même région pour minimiser la distorsion des corrélations AF. Malheureusement la répulsion de Coulomb va tendre à déconfiner les trous. Pour résoudre ces deux effets antagonistes, on peut imaginer la formation de rubans de trous de dopage séparant des domaines AF non dopé et en antiphase : ce sont les stripes [80]. Il s'agit de structures électroniques filamenteuses qui lorsqu'elles s'ordonnent (état électronique smectique) créent une nouvelle périodicité et brisent l'invariance par translation du réseau cristallin. De plus, elles brisent l'invariance par rotation à 90° qui caractérise la structure « plan carré » des plans CuO_2 . Si la phase solide fond sous l'effet des fluctuations thermiques ou quantiques, il peut subsister une phase de stripes fluctuante où seule l'invariance par rotation est brisée (état électronique nématique).

1.6.3 Phase stripe statique dans certains SHTc

Les observations les plus remarquables de l'existence d'une phase stripe ordonnée ont été obtenues dans les composés LBCO pour une concentration en trous $p=1/8$ et $(\text{La,Nd,Sr})_2\text{CuO}_4$ [81]. Une description schématique d'une structure de type stripe est représentée **Fig. 1.19 a)**. En effet dans ces composés, des pics de sur-structures ont été observés et associés à la présence d'ondes de densité de charge (c) et de spins (s) comme reporté **Fig. 1.19 c)**. Ces pics sont observés au vecteur d'ondes $\mathbf{q}_c = (\pm 2\delta, 0), (0, \pm 2\delta)$ et $\mathbf{q}_s = (0.5 \pm \delta, 0.5), (0.5, 0.5 \pm \delta)$ où δ correspond au paramètre d'incommensurabilité et sa valeur est proche de $1/8$.

Cette phase de type stripe statique s'établit au détriment de la supraconductivité qui est réduite ou supprimée (voir diagramme de phases de la **Fig. 1.19 b)**).

1. Les cuprates

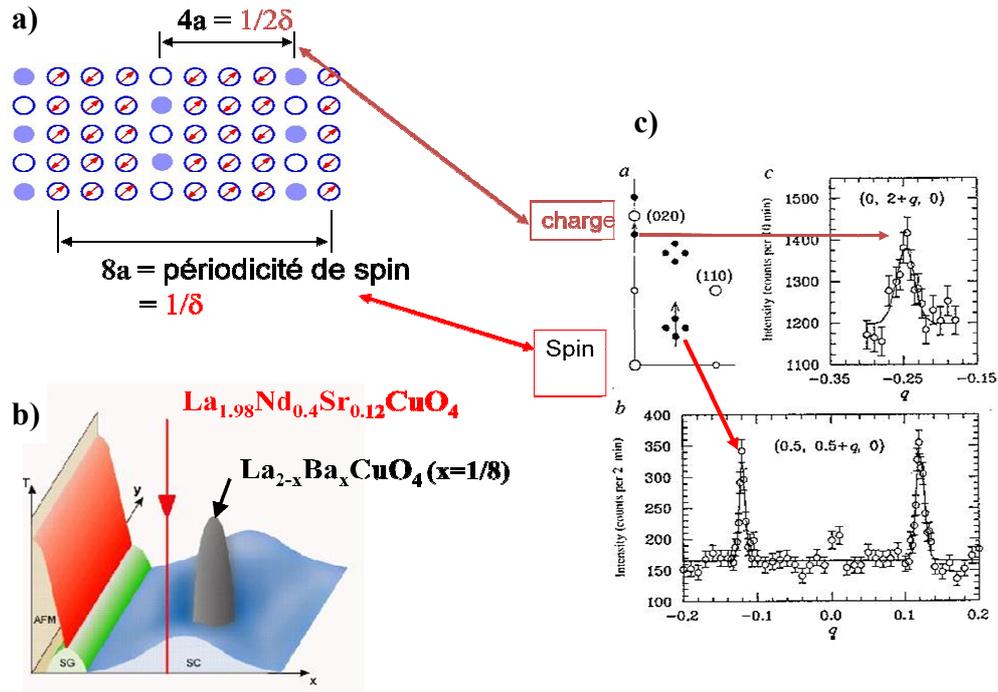


Fig. 1.19 : a) Description schématique d'une structure de type stripe. b) Diagramme de phases des composés LSCO et LBCO. c) Pics de sur-structures magnétique et nucléaire [81].

Par ailleurs, cette phase n'est observée que dans la phase structurale tétragonale basse température (LTT). Le composé $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ demeure supraconducteur dans la phase structurale orthorhombique (LTO). Dans ce composé, la phase incommensurable ne peut être observée qu'à très basse température et à courte portée. Cette phase est alors interprétée comme une phase stripe désordonnée ou vitreuse, induite accidentellement par le désordre intrinsèque des matériaux.

1.6.4 Phase stripe dynamique dans les SHTc

Dans le composé $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$, le spectre des fluctuations magnétiques est caractérisé à basse énergie par des fluctuations incommensurables aux vecteurs d'onde $\mathbf{q}_s = (0.5 \pm \delta, 0.5)$, $(0.5, 0.5 \pm \delta)$ [82] [83]. Le paramètre d'incommensurabilité δ est égal au dopage en trous. En augmentant l'énergie, ces fluctuations magnétiques convergent vers le vecteur d'onde AF (c'est-à-dire que δ tend vers 0). A plus haute énergie, on retrouve des fluctuations dispersives qui rappellent des magnons. En combinant les fluctuations de haute et basse énergies, on

obtient un spectre de dispersion en forme de X qui présente une forte ressemblance avec le spectre des ondes de spins tel que mesuré dans le composé LBCO qui possède une phase stripe. Cela suggère que le composé LSCO est peut être caractérisé par des stripes fluctuants, en considérant que des stripes statiques peuvent apparaître accidentellement lorsque les stripes fluctuants sont piégés sur le désordre présent dans les matériaux, tel que nous l'avons vu dans la section 1.6.3. De même, nous avons vu que le spectre des fluctuations magnétiques présentait également une dispersion en X dans le composé YBCO à basse température (**Fig. 1.14**). La **Fig. 1.20** montre que les spectres de fluctuations magnétiques dans les composés supraconducteurs LSCO et YBCO sous dopé présentent une forte similarité avec le spectre des fluctuations dans le composé LBCO à ordre de stripes.

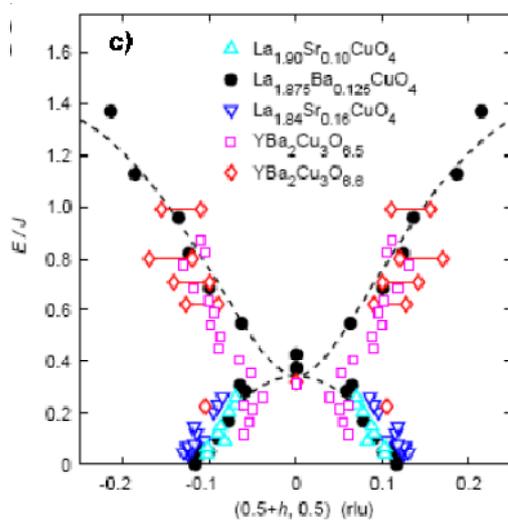


Fig. 1.20 : Dispersion des fluctuations magnétiques mesurée à basse température dans les composés supraconducteurs YBCO, LSCO et à ordre de stripes LBCO.

1.6.5 Stripes : fluctuations quasi-undimensionnelles

Les stripes, même fluctuants, sont des objets filamentaires. Ceci implique qu'ils brisent la symétrie d'ordre 4 des plans carrés CuO_2 . Autrement dit, les stripes se forment soit le long de la direction a , soit suivant la direction b : la propriété d'invariance par rotation à 90° est perdue. Si les fluctuations incommensurables observées à basse énergie sont associées à des stripes, elles doivent présenter une anisotropie significative entre les directions a^* et b^* . Dans la phase LTO du composé LSCO, la distorsion orthorhombique est le long des diagonales des plaquettes CuO_2 . Il est alors impossible de distinguer les domaines avec des stripes orientés suivant a de ceux avec des stripes orientés suivant b . A l'opposé, le composé YBCO qui présente une orthorhombicité suivant les directions a et b , due à la présence des chaînes CuO ,

1. Les cuprates

peut imposer une direction préférentielle aux stripes. Dans les composés démaclés YBCO_{6.6} ($T_c=63$ K, [68]) et YBCO_{6.45} ($T_c=35$ K, [84]), les mesures de diffusion inélastique de neutrons ont mis en évidence la présence d'une anisotropie entre les directions a^* et b^* des fluctuations magnétiques de basse énergie. La **Fig. 1.21 a)** décrit la carte des fluctuations magnétiques du composé YBCO_{6.45} suivant les deux directions.

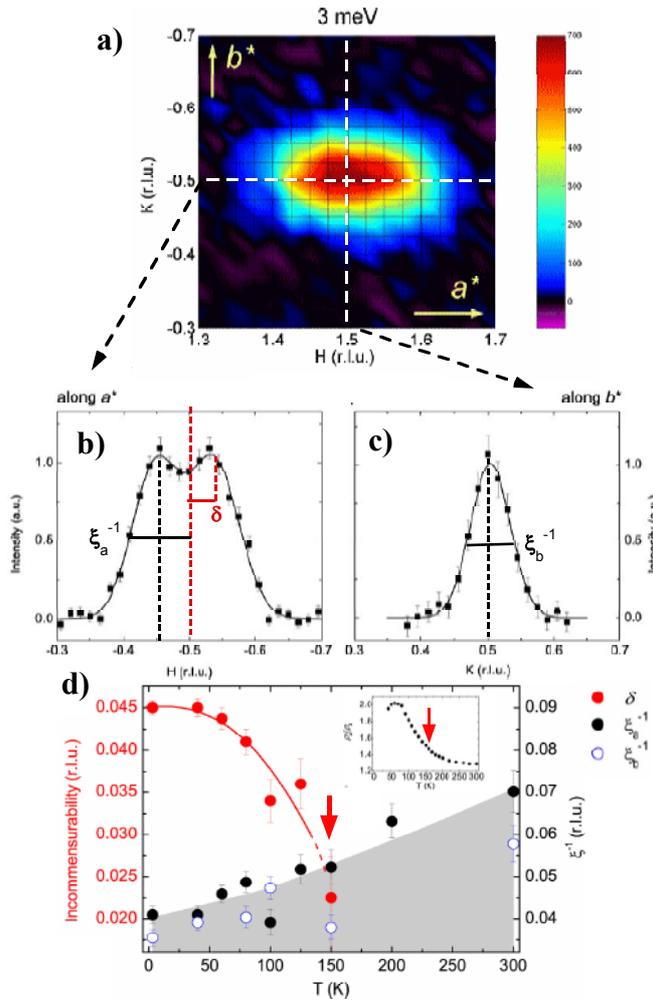


Fig. 1.21 : a) Carte représentant les fluctuations magnétiques mesurées à 3 meV et 5 K dans le composé YBCO_{6.45}. b-c) Coupes à 3 meV le long des directions a^* (b) et b^* (c). d) Dépendances en température du paramètre d'incommensurabilité δ et de la largeur du pic le long de a^* et b^* . La figure en insert représente la dépendance en température de l'anisotropie de la résistivité planaire ρ_a/ρ_b .

Dans le composé fortement sous-dopé YBCO_{6.45}, cette anisotropie s'établit spontanément à $T_{nem} \sim 150$ K, comme le montre la dépendance en température du paramètre d'incommensurabilité δ sur la **Fig. 1.21 d)**. A très basse température, les fluctuations incommensurables quasi-1D se gèlent. L'application d'un champ magnétique extérieur renforce ces corrélations magnétiques statiques qui demeurent toutefois à courte portée [85]. Dans le composé YBCO_{6.6}, la substitution d'impuretés non magnétiques de Zn réduit fortement T_c ainsi que le pic de résonance magnétique. Parallèlement, des fluctuations réapparaissent dans le gap de spin à basse température : ces fluctuations sont comme dans

YBCO_{6.45} incommensurables et quasi-1D [86]. Ces fluctuations se gèlent également à très basse température.

Le renforcement de corrélations magnétiques statiques et incommensurables sous champ magnétique est une propriété commune à YBCO et LSCO [82] [83]. De la même façon, la présence d'impuretés non magnétiques renforce les fluctuations incommensurables à basse énergie pour les deux systèmes. L'étude du composé YBCO montre par ailleurs que ces fluctuations présentent un fort caractère unidimensionnel en faveur d'une interprétation en termes de stripes fluctuants. Cette anisotropie qui apparaît dans la dynamique de spin et est également observée dans les mesures de résistivité électrique dans le composé YBCO (insert dans *Fig. 1.21 d*). L'ensemble de ces mesures suggèrent une tendance marquée en faveur d'un état électronique nématique, potentiellement associé à la présence de stripes fluctuants, proche de l'état AF isolant de Mott.

1.7 Ordre caché dans la phase de pseudogap : les phases de courants circulants.

Nous avons vu précédemment que l'on pouvait envisager de voir la phase de pseudo-gap comme une phase ordonnée à longue portée, en considérant le dôme supraconducteur se développant autour de son point critique quantique (QCP). Nous allons ici développer cette idée et considérer des phases ordonnées impliquant l'existence de boucles de courants. Nous présentons dans cette partie deux types d'ordre en particulier : les phases de flux ou phase d'onde de densité de charges de symétrie d (de l'anglais d -density wave, DDW) [87] et les phases de courant circulant (CC) proposées par C. Varma [88].

1.7.1 La phase d'onde de densité de charges (DDW)

La phase DDW repose sur un modèle à une bande. Comme énoncé précédemment, dans ce modèle, les charges sautent d'une plaquette CuO₂ à une autre. La théorie postule l'existence d'une onde de densité de charges de symétrie d pour la phase de pseudo-gap. Pour ce type

1. Les cuprates

d'onde de densité de charges, il n'y a pas de modulation de la densité de charges telle que dans le cas de la symétrie s . Elle se caractérise au contraire par l'existence de boucles de courant circulant autour d'une plaquette CuO_2 , comme schématisée **Fig. 1.22 a)**. Ces boucles de courant génèrent un moment magnétique, de type orbital, perpendiculaire au plan CuO_2 . Le courant circule dans un sens sur une plaquette CuO_2 et dans le sens opposé dans les plaquettes voisines. Nous obtenons ainsi un ordre antiferromagnétique *orbitalaire*. Tout comme l'ordre AF de spins, cette phase brise les symétries d'invariance par renversement du temps et d'invariance par translation, mais est invariante par la combinaison des deux symétries. Cette phase a le même vecteur de propagation $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{\text{AF}}$ qu'une phase AF de spins.

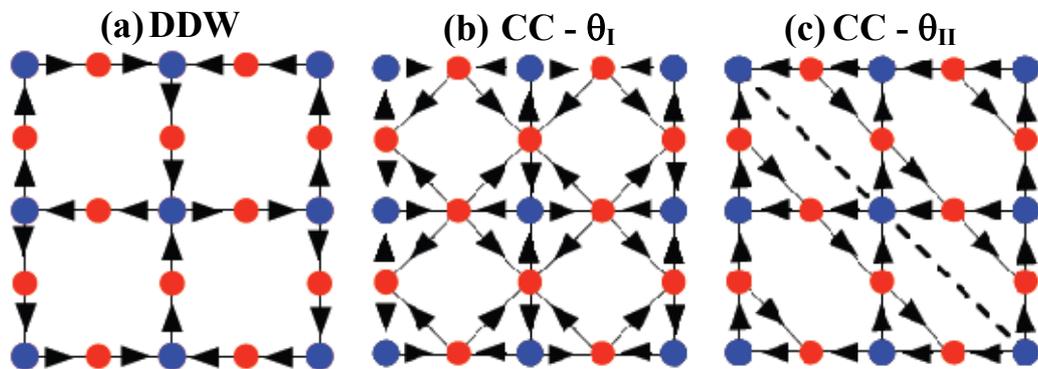


Fig. 1.22 : Types d'ordre magnétique proposés pour décrire la phase de pseudo-gap : la phase DDW (a), la phase CC - θ_I (b) et la phase CC - θ_{II} (c).

1.7.2 Les phases de courant circulant (CC)

Les phases CC sont basées sur un modèle à 3 bandes. Dans les plaquettes CuO_2 , on tient compte à présent des orbitales du cuivre $3d_{x^2-y^2}$, et de l'oxygène $2p_x$ et $2p_y$. Les courants ne circulent plus autour des plaquettes CuO_2 , mais à l'intérieur en passant d'un oxygène à un oxygène voisin, comme schématisés sur les **Fig. 1.22 b) et c)**. Pour chaque plaquette CuO_2 , il y a toujours un nombre équivalent de boucles tournant dans le sens horaire et anti-horaire. Ainsi les moments magnétiques engendrés par ces boucles s'annulent mutuellement : le moment magnétique net sur chaque plaquette est toujours nul. Le motif dessiné par les boucles de courant est identique d'une plaquette à une autre. Les phases CC brisent donc l'invariance par renversement du temps, mais préservent l'invariance par translation du réseau. Plusieurs types de phases CC ont été proposées : la phase CC - θ_I (**Fig. 1.22 b)**) avec 4

boucles de courants et la phase CC - θ_{II} (**Fig. 1.22 c**) avec seulement deux boucles de courants. Les phases CC sont caractérisées par un vecteur de propagation $\mathbf{Q}=0$. Comme le motif magnétique à l'intérieur de la maille élémentaire est antiferromagnétique, les phases CC produisent un ordre antiferromagnétique *orbitaire* à $\mathbf{Q}=0$.

Il est à remarquer que le paramètre d'ordre associé au modèle DDW brise la symétrie de translation, tandis que les phases CC ne la brisent pas.

1.7.3 Recherche de la phase DDW par diffusion des neutrons

Expérimentalement, Mook *et al.* ont présenté des mesures de neutrons polarisés qui suggèrent l'existence d'un ordre AF quasi-2D [89]. Cet ordre de faible amplitude serait caractérisé par des moments magnétiques perpendiculaires aux plans CuO_2 , ainsi que par une décroissance de l'intensité magnétique plus rapide que celle induite par le carré du facteur de forme magnétique du cuivre. Ces résultats semblent fournir une preuve expérimentale en faveur du modèle DDW. Toutefois, le moment AF déduit de ces mesures est d'environ $0.0025 \mu_B$, ce qui est non seulement très faible, mais est de l'ordre de la limite de détection expérimentale en neutrons non polarisés. Cette étude en neutrons polarisés, qui n'a porté que sur un seul échantillon et sur quelques pics de Bragg, ne permet pas à elle seule de conclure sur l'existence de ce type d'ordre. Enfin, l'étude du spectre d'excitations des charges par photoémission résolue en angle n'indique aucun doublement de maille qui devrait accompagner la brisure de l'invariance par translation dans la phase DDW. De fait, il n'existe pas de preuve vraiment concluante en faveur de l'existence de courants circulants brisant l'invariance par translation du système.

1.7.4 Observation d'un ordre AF à $\mathbf{Q}=0$ par diffusion des neutrons

Des mesures de diffusion de neutrons polarisés ont pu mettre en évidence l'existence d'un ordre AF à $\mathbf{Q}=0$ dans les composés YBCO [90] [91] et Hg-1201 [6]. Il s'agit d'un ordre 3D à longue portée qui s'établit à une température T_{mag} comparable à la température T^* déterminée

1. Les cuprates

par mesure de résistivité sur les mêmes composés. L'ordre magnétique s'atténue en augmentant le dopage et disparaît dans le régime surdopé. L'extrapolation des mesures de T_{mag} avec le dopage en trous indique que l'ordre disparaîtrait pour une concentration en trous de ~ 0.19 qui correspond au point terminal de la phase de pseudogap en accord avec les mesures thermodynamiques. L'ordre AF à $Q=0$ observé possède des éléments de symétrie compatible avec la phase CC - θ_{II} . Il s'agit là des premières preuves expérimentales de l'existence d'un ordre à longue portée dans la phase de pseudogap. Nous reviendrons plus en détail sur la description de ces mesures dans le chapitre 6.

1.8 Problématique de la thèse

Dans ce chapitre, nous avons décrit quelques approches théoriques proposées pour expliquer la supraconductivité non conventionnelle ainsi que les anomalies de la phase normale. Depuis plusieurs années, la technique de diffusion inélastique des neutrons s'est particulièrement intéressée à l'étude des fluctuations de spin AF dans les différents composés SHTc. Jusqu'à maintenant, ces études ont essentiellement porté sur les deux familles $\text{La}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, et plus récemment sur les systèmes $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Au-delà des particularités de chacun des systèmes, il est important de trouver le point commun qui les relie tous. Le composé Bi-2212 a été largement utilisé pour étudier les propriétés électroniques par les techniques de photoémission résolue en angle (ARPES), la spectroscopie tunnel (STM) ou la conductivité optique grâce à ses qualités de surface. Cependant, il existe moins de données sur les propriétés magnétiques de ce système, et en particulier dans le cas du composé Bi-2212 sous-dopé pour lequel aucune mesure de diffusion inélastique des neutrons n'avait été réalisée jusqu'à présent. Nous nous sommes donc intéressés dans cette thèse à l'étude des excitations magnétiques dans l'état supraconducteur, ainsi que dans la phase de pseudogap du système Bi-2212 sous-dopé, par diffusion inélastique des neutrons.

Néanmoins, l'élément le plus important pour réaliser des mesures neutroniques exploitables est de posséder un échantillon de grand volume ($\sim 100 \text{ mm}^3$) et bien caractérisé. La thèse a donc été partagée en deux parties : la synthèse de cristaux de Bi-2212 sous-dopés de grand volume, suivie par l'étude des propriétés physiques particulières de ce système par diffusion

des neutrons. Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser la croissance du composé Bi-2212 en utilisant la technique de fusion de zone (TSFZ) à l'aide d'un four à images. Ensuite afin de tenter d'obtenir des monocristaux de Bi-2212 à la fois de grand volume et sous-dopé de façon homogène, différentes voies ont été étudiées : la synthèse par TSFZ de Bi-2212 dopé yttrium ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$), la synthèse sous atmosphère pauvre en oxygène et la synthèse par TSFZ sous air suivie par des traitements thermiques sous faible pression partielle en oxygène. A l'issue de cette première partie sur la croissance cristalline, nous avons étudié le spectre des fluctuations AF dans le régime sous-dopé du composé Bi-2212 par diffusion inélastique des neutrons pour permettre une comparaison avec d'autres familles de cuprates. Nous nous sommes en particulier attachés à l'observation du pic de résonance magnétique dans l'état supraconducteur et à l'étude des excitations de basse énergie associée à l'ouverture d'un gap de spin dans la phase normale. Dans une dernière partie, nous avons cherché à identifier un ordre caché dans la phase de pseudogap de type boucles de courant tel que proposé par C. Varma. L'apparition d'un signal magnétique en dessous de la température T^* comme déjà observée dans les composés YBCO et Hg-1201 pourraient permettre une généralisation de l'existence d'une phase magnétique ordonnée dans la phase de pseudogap. Dans ce dernier chapitre, nous avons également étudié l'existence de nouvelles excitations magnétiques observées dans le composé monoplan Hg-1201.

CHAPITRE 2

Aspects expérimentaux

2 Aspects expérimentaux

Au cours de cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude du système supraconducteur Bi-2212 par diffusion de neutrons. Cette technique permet de mesurer les propriétés magnétiques statiques et dynamiques en volume sur un échantillon. Toutes expériences de diffusion de neutrons nécessitent donc deux éléments essentiels : un spectromètre bien adapté à la physique recherchée, ainsi qu'un échantillon de volume suffisant et de bonne qualité.

Dans ce deuxième chapitre, nous nous intéresserons à ces deux aspects. Nous développerons dans un premier temps, le principe de la diffusion de neutrons ainsi que les différentes spécificités des spectromètres utilisés lors de nos expériences. Ensuite, nous présenterons les différents paramètres à prendre en considération dans la pratique.

2.1 Neutrons : une bonne sonde de la matière

Le neutron possède des propriétés uniques et particulièrement adaptées pour les études de la matière condensée :

- *Energie du neutron dans la gamme des meV.*

Les neutrons ont des énergies qui peuvent varier de 0.1 à plus de 500 meV. Ils sont classés en fonction de leur énergie :

- 0.1 - 10 meV : neutrons froids (modérateur: H₂ liquide, à 20 K)
- 10 - 100 meV : neutrons thermiques
- 100 - 500 meV : neutrons chauds (modérateur: graphite, à 2000 K)
- >500 meV : neutrons épithermalisés

2. Aspects expérimentaux

Les excitations de basse énergie de la matière condensée, telles que les phonons et les magnons, peuvent ainsi être étudiées à l'aide des neutrons.

- Electriquement neutre :

Il ne subit pas d'interaction coulombienne permettant une bonne pénétration de la matière. La diffusion de neutrons est donc une sonde en volume (contrairement aux rayons X qui ne restent qu'en surface).

- Une particule, mais aussi une onde :

Les neutrons ont une longueur d'onde de l'ordre de 1 à 10 Å. Par exemple, les neutrons thermalisés à $T=300\text{K}$ ont une longueur d'onde moyenne de 1.8 Å, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les distances interatomiques.

- Le neutron porte un spin $1/2$:

Le spin $1/2$ permet au neutron de ressentir les champs magnétiques dans la matière et, en particulier, ceux qui sont créés par les moments magnétiques électroniques et leurs structures magnétiques.

2.2 Interactions neutron-matière

2.2.1 Section efficace de la diffusion de neutrons

Lors de son interaction avec la matière, un neutron passe d'un état initial de vecteur d'onde k_i et d'énergie $E_i = \hbar^2 k_i^2 / 2m_n$ à un état final de vecteur d'onde k_f et d'énergie $E_f = \hbar^2 k_f^2 / 2m_n$, m_n étant la masse du neutron. Il transfère au système une énergie $\hbar\omega$ selon :

$$\hbar\omega = E_i - E_f \quad (2.1)$$

et le vecteur de diffusion \mathbf{Q} est obtenu dans le même temps par :

$$\mathbf{Q} = k_i - k_f \quad (2.2)$$

La quantité mesurée dans une expérience de diffusion inélastique des neutrons est l'intensité du faisceau diffusé en fonction du vecteur de diffusion et de l'énergie. Cette intensité est proportionnelle à la section efficace différentielle qui peut s'écrire, selon les références [92] [93] [94], comme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right) \sum_{\lambda_i} p_{\lambda_i} \sum_{\sigma_i} p_{\sigma_i} \sum_{\lambda_f} |\langle k_f, \sigma_f, \lambda_f | V | k_i, \sigma_i, \lambda_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f) \quad (2.3)$$

où Ω est l'angle solide de diffusion, λ_i , σ_i et λ_f , σ_f les états initiaux et finaux du système étudié, où p_{λ_i} est la probabilité thermodynamique du système d'être dans l'état λ_i et où p_{σ_i} est la probabilité de trouver le neutron incident dans l'état de spin σ_i . V correspond au potentiel d'interaction entre la matière et le neutron. A noter que dans le cas d'un faisceau non polarisé, les termes qui dépendent de $|\sigma\rangle$ disparaissent.

Les deux principales interactions neutron-matière sont l'interaction nucléaire et l'interaction magnétique avec les moments présents.

2.2.2 Interaction nucléaire

Le neutron est une sonde très transparente pour la matière, cependant l'intensité du faisceau diminue car les neutrons sont absorbés ou diffusés par celle-ci. Il existe plusieurs processus d'absorption selon la nature des neutrons (rapides ou lents). En ce qui concerne la diffusion nucléaire, elle découle de l'interaction forte entre deux particules et est décrite par un potentiel de diffusion modélisé par un pseudo-potentiel de Fermi de la forme [92] [94]:

$$V(r) = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \right)^2 \sum_j b_N(j) \delta(r - R_j) \quad (2.4)$$

où r est la position du neutron, R_j la position et $b_N(j)$ la longueur de diffusion nucléaire d'un atome j de l'échantillon. La section efficace de diffusion nucléaire de neutrons s'écrit alors :

2. Aspects expérimentaux

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right) \sum_{j,j'} b_N(j) b_N(j') \int_{-\infty}^{+\infty} (e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_{j'}(0)}) e^{-i\omega t} dt \quad (2.5)$$

Les différents atomes d'un même élément diffusent les neutrons avec des longueurs de diffusions qui ne sont pas les mêmes d'un atome à l'autre. En diffusion nucléaire, cette différence de longueurs de diffusion provient d'une part de la présence d'isotopes qui ont chacun leur propre longueur de diffusion, et d'autre part, dans le cas d'isotopes ayant un spin nucléaire, de l'existence de deux possibilités : b_+ ou b_- comme longueur de diffusion. Du fait de la distribution statistique des longueurs de diffusion sur chaque site diffusant, la section efficace se décomposera en deux termes : un terme de diffusion nucléaire cohérente qui représente l'interaction entre paires d'atomes et un terme de diffusion incohérente qui représente l'interaction de chaque atome avec lui-même.

2.2.3 Interaction magnétique

L'interaction magnétique est due à la réaction du moment magnétique du neutron avec la distribution de champs magnétiques à l'intérieur de l'échantillon. Le potentiel d'interaction V s'écrit alors :

$$V(\mathbf{r}) = \mu_n \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

où μ_n est le moment dipolaire du neutron : $\mu_n = -\gamma\mu_N\sigma$ avec $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_n}$, σ le spin du neutron (1/2) et γ le facteur gyromagnétique du neutron, qui vaut 1,93. $\mathbf{B}(\mathbf{r})$, correspond à tous les champs présents dans le matériau. Les différents types de champs magnétiques qui peuvent être présents sont : le spin nucléaire et les moments magnétiques générés par les électrons non appariés (moments de spin et moment orbitaux conventionnels). Notons que les courants orbitaux présentés dans la partie 1.7 (les phases CC de Varma à $\mathbf{Q}=0$ et les phases DDW à $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{AF}$) sont également responsables théoriquement de moments de type orbital générés par des boucles de courants.

Pour ce qui suit, nous nous limiterons au cas de l'interaction magnétique du spin des neutrons avec les moments de spin associés aux électrons non appariés. Pour un faisceau de neutrons

incidents non polarisés, la section de diffusion magnétique résultante de l'interaction avec le spin des électrons non appariés s'exprime selon [93] [94] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} (\gamma r_0)^2 |f(\mathbf{Q})|^2 e^{-W(\mathbf{Q})} \sum_{\alpha, \beta} \left(\delta_{\alpha, \beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{|\mathbf{Q}|^2} \right) S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.7)$$

où,

- les indices α et β correspondent aux coordonnées cartésiennes x , y et z du vecteur d'onde \mathbf{Q} ,
- $f(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme magnétique. Mis au carré, il est l'enveloppe du signal magnétique. Le facteur de forme correspond à la transformée de Fourier de la probabilité de présence du spin de l'électron. Dans le cas des cuprates, nous observons que le comportement en vecteur d'onde des signaux magnétiques évolue comme le facteur de forme magnétique des orbitales $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre Cu^{2+} [95].
- $W(\mathbf{Q})$ est le facteur de Debye-Waller. Ce terme mesure les vibrations thermiques de l'atome autour de sa position d'équilibre et est donc fonction du désordre dans le système. Dans le cas de notre étude, l'effet de ce facteur sur l'intensité magnétique est négligeable par rapport à la précision sur les signaux magnétiques que nous mesurons.
- $\left(\delta_{\alpha, \beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{|\mathbf{Q}|^2} \right)$ est appelé facteur d'orientation et est lié à la nature dipolaire de l'interaction. Il indique que seules les composantes de l'aimantation perpendiculaires au vecteur de diffusion \mathbf{Q} contribuent à la section efficace de diffusion magnétique.

Dans cette expression (Eq. (2.7)), la section efficace différentielle est directement proportionnelle à la transformée de Fourier dans l'espace et le temps de la fonction de corrélation spin-spin, $S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$, aussi appelé facteur de structure magnétique, qui s'écrit [93] [94]:

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ij} e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int dt \langle S_i^\alpha(0) S_i^\beta(t) \rangle e^{-i\omega t} \quad (2.8)$$

2. Aspects expérimentaux

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, on démontre que la fonction de corrélation de spin du système est directement liée à la partie imaginaire de la susceptibilité [92] [94] (théorème de fluctuation-dissipation):

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1 + n(\omega, T)}{\pi} \frac{\chi''_{\alpha,\beta}(\mathbf{Q}, \omega)}{(g\mu_B)^2} \quad (2.9)$$

où

- $\chi''_{\alpha,\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$ est exprimé en $\mu_B^2 \cdot eV^{-1}$. La partie imaginaire de la susceptibilité magnétique généralisée est une fonction impaire de ω . Elle est reliée à la partie réelle de la susceptibilité magnétique $\chi'_{\alpha,\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$ par transformation de Kramers-Krönig.
- $1 + n(\omega, T) = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})}$ est le facteur de balance détaillé. Ce facteur permet de savoir s'il est physiquement possible au neutron de céder de l'énergie à l'échantillon en créant une excitation ou d'absorber de l'énergie en annihilant une excitation. Par exemple, à $T=0$, le système est dans son état fondamental, il n'y a pas d'excitation annihilable, le neutron ne peut que créer des excitations du type $1 + n(\omega, T)=1$ pour $\omega>0$ et 0 pour $\omega <0$. A température finie, les excitations du système sont peuplées thermiquement, le neutron peut alors créer ou annihiler des excitations. Dans la limite où $\omega < k_B T$, $1 + n(\omega, T) \sim k_B T / \omega$.

La partie imaginaire de la susceptibilité est une mesure du spectre des excitations magnétiques en énergie et en \mathbf{Q} . La diffusion des neutrons nous donne donc accès directement aux excitations propres du système diffusant.

2.2.4 Spécificité de l'interaction magnétique : le processus spin-flip

La particularité de l'interaction magnétique est de pouvoir induire un renversement du spin du neutron. D'après l'Eq.(2.6), le champ magnétique présent dans le matériau se couple au spin du neutron et donc à ses trois matrices de Pauli ($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$). z représente l'axe de

quantification pour le spin du neutron (lié à ce que nous appellerons par la suite le vecteur de polarisation du neutron \mathbf{P}). Sur un état de spin donné du neutron, $|\sigma\rangle$, l'action de l'opérateur σ_z ne produit pas de renversement du spin (effet « non spin flip », noté NSF). Au contraire, les opérateurs σ_x ou σ_y renversent le spin (effet « spin flip », noté SF).

Rappelons que le lien entre la transformée de Fourier de la distribution du champ magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{Q})$ et la transformée de Fourier de la distribution du moment $\mathbf{M}(\mathbf{Q})$ est donnée par :

$$\mathbf{B}(\mathbf{Q}, t) = \mu_0 \tilde{\mathbf{Q}} \times \mathbf{M}(\mathbf{Q}, t) \times \tilde{\mathbf{Q}} \quad (2.10)$$

D'après l'Eq.(2.10), la diffusion des neutrons n'est sensible qu'aux composantes de $\mathbf{M}(\mathbf{Q})$ perpendiculaires au vecteur de diffusion \mathbf{Q} , notées \mathbf{M}_\perp . On reporte sur la *Fig.2.1 a*), la relation géométrique entre \mathbf{M} et $\mathbf{M}_{\perp, \hat{z}}$ ainsi que le repère $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ choisi de telle sorte que la direction \mathbf{x} soit le long de la direction \mathbf{Q} , que la direction \mathbf{y} soit perpendiculaire à \mathbf{Q} et que la direction \mathbf{z} soit perpendiculaire au plan de diffusion. Le résultat dépend donc de l'orientation de la direction de la polarisation incidente des neutrons par rapport au vecteur de diffusion \mathbf{Q} . Si la direction $\hat{\mathbf{z}}$ est définie par la polarisation du neutron, notée \mathbf{P} (c'est-à-dire l'axe sur lequel le spin du neutron est projetée), les directions $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$ sont alors imposées pour former une base orthogonale. Ainsi on peut différencier les deux types de processus de diffusion énoncés ci-dessus : ceux qui conservent le spin du neutron (NSF) et ceux qui renversent le spin du neutron (SF). On reporte, sur la *Fig.2.1 b*), les différentes composantes de \mathbf{M}_\perp projetées dans la base $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$ pour une polarisation \mathbf{P} prise dans le plan de diffusion. Dans chacun des canaux, NSF et SF, on retrouve respectivement les deux types de contributions précédentes :

- dans le canal NSF : la section efficace de diffusion nucléaire et de diffusion magnétique associée aux composantes du moment perpendiculaires à \mathbf{Q} et parallèles à \mathbf{P} , notées $\mathbf{M}_{\perp, \hat{z}}$.
- dans le canal SF : la section efficace magnétique associée aux composantes du moment perpendiculaires à \mathbf{Q} et perpendiculaires à \mathbf{P} , notées respectivement $\mathbf{M}_{\perp, \hat{x}}$ et $\mathbf{M}_{\perp, \hat{y}}$.

Dans le cas où la polarisation \mathbf{P} est parallèle à \mathbf{Q} (dans ce cas, la notation adoptée par la suite sera H_x), $\mathbf{M}_{\perp, \hat{z}}$ est nulle. Ce cas de figure est représenté sur la *Fig.2.1 c*). Ainsi, tous les processus NSF sont d'origine purement nucléaire et tous les processus SF sont d'origine

2. Aspects expérimentaux

magnétique. Ainsi, les diffusions nucléaire et magnétique étant dans deux canaux distincts, il est possible de séparer la contribution nucléaire de la contribution magnétique. De plus, il est important de noter que lorsque l'on change la polarisation, on change les composantes du moment qui vont diffuser dans le canal SF (et donc NSF). Cela signifie qu'en principe, l'étude du canal SF pour trois directions de polarisation orthogonales les unes aux autres permet de remonter à l'orientation des moments dans la cellule élémentaire du matériau étudié. Les neutrons polarisés sont donc un outil de choix pour résoudre des structures magnétiques. A remarquer également que dans le cas le plus général, la polarisation des neutrons est différente avant et après l'échantillon. Dans le cas que nous avons présenté, l'approche correspond au cas particulier d'une polarimétrie dite « longitudinale », où les polarisations avant et après l'échantillon sont quasi colinéaires.

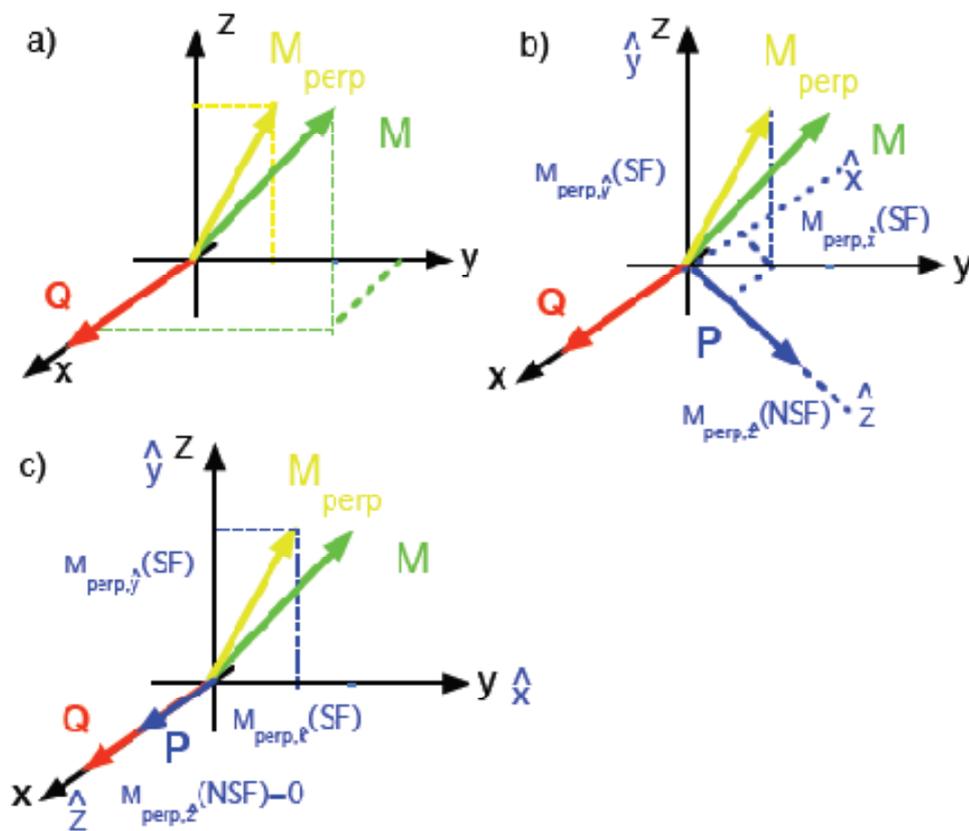


Fig.2.1 : a) Projection du moment M dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion Q . Le repère (x,y,z) est tel que les directions x et y sont respectivement parallèle et perpendiculaire à Q et appartiennent au plan de diffusion. b) Projection de M_{\perp} dans le repère $(\hat{x},\hat{y},\hat{z})$ défini par la polarisation du neutron P . c) Même configuration que b) pour la polarisation $P//Q$ (Hx).

2.3 Réalisation pratique d'une expérience de diffusion de neutrons

Les expériences de diffusion de neutrons ont été réalisées sur des sources de neutrons continues, fournies par des réacteurs nucléaires. Pour réaliser l'ensemble des caractérisations présentées lors de cette étude, nous avons utilisé les ressources de trois instituts européens : le Laboratoire Léon Brillouin-Réacteur Orphée à Saclay (P=14MW), l'Institut Laue-Langevin à Grenoble (P=54MW), et le réacteur FRM II à Munich (P=20MW). Les spectromètres utilisés sont :

- Le spectromètre trois-axes 4F1 (LLB) : neutrons froids, faisceau de neutrons polarisés.
- Les spectromètres trois-axes 2T (LLB) et PUMA (FRM-II) : neutrons thermiques, faisceau de neutrons non polarisés.
- Le spectromètre trois-axes IN20 (ILL) : neutrons thermiques, faisceau de neutrons polarisés.

2.3.1 Le spectromètre trois-axes

Le spectromètre trois-axes, dont le schéma de principe est montré **Fig.2.2 a**), tire son nom des trois axes suivants : l'axe du monochromateur (m), l'axe de l'échantillon (e) et l'axe de l'analyseur (a). Le faisceau incident de vecteur d'onde \mathbf{k}_i est rendu monochromatique par réflexion de Bragg sur un cristal monochromateur que nous détaillerons par la suite. La variation de \mathbf{k}_i est obtenue par rotation de l'ensemble du spectromètre (angle $2\theta_m$) autour de l'axe vertical passant par le monochromateur. Ensuite, l'analyse de l'intensité diffusée se fait en fonction de l'angle $2\theta_e$ mesuré autour de l'axe vertical passant par l'échantillon, ainsi on sélectionne une intensité de vecteur d'onde \mathbf{k}_f . Enfin, l'énergie des neutrons est analysée par un second monocristal et un détecteur mobile en rotation (angle $2\theta_a$) autour de l'axe vertical correspondant. L'analyse du schéma de diffusion montre que les degrés de liberté disponibles

2. Aspects expérimentaux

permettent, si l'échantillon est monocristallin, de se déplacer à volonté dans le plan choisi du réseau réciproque.

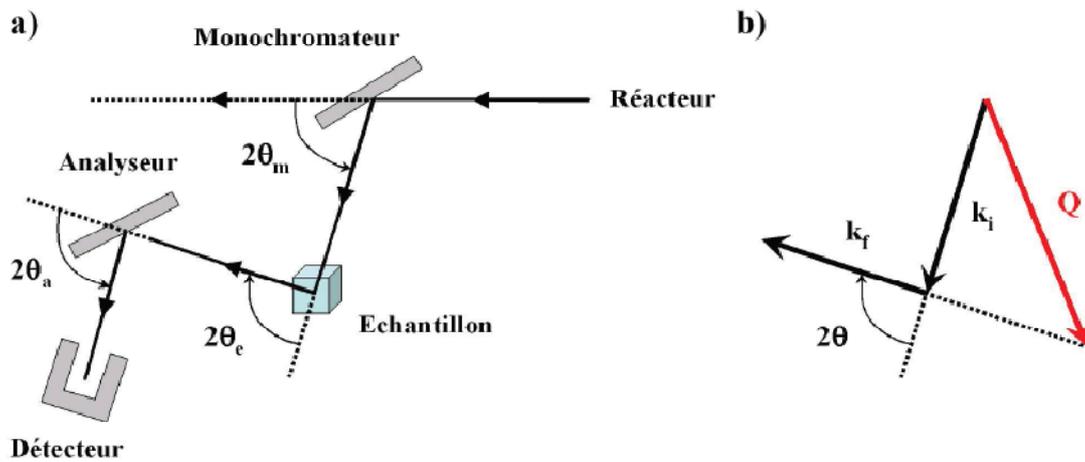


Fig.2.2 : a) Schéma représentant les éléments principaux d'un spectromètre trois-axes dans l'espace réel. b) Représentation dans l'espace réciproque du schéma a). Illustration de la loi de conservation des moments exprimée en Eq. (2.2).

Un seul point de l'espace réciproque (Q et $\hbar\omega$) est mesuré à chaque fois, étant donné qu'il y a un seul monochromateur et un seul analyseur, ce qui rend la mesure très lente. Cependant, l'avantage est de pouvoir mesurer exactement le point voulu dans l'espace réciproque, dans la mesure où il est cinématiquement accessible. Dans la **Fig.2.2 b)**, on illustre la loi de conservation des moments de l'Eq.(2.1) pour un spectromètre trois axes dont la configuration est celle de la **Fig.2.2 a)**. Notons que pour un montage opérationnel, il est indispensable de mettre en coïncidence l'orientation des axes cristallographiques de l'échantillon et le plan de diffusion imposé par (k_i, k_f) . Cette étape fondamentale est l'alignement qui fait correspondre le vecteur d'onde $k_i - k_f$ perdu par le neutron à un vecteur d'onde du réseau réciproque de l'échantillon Q contenu dans le plan de diffusion.

2.3.2 Les principaux éléments constituant un spectromètre trois-axes

Sur la **Fig.2.3** est schématisé un spectromètre trois-axes qui est constitué de différents modules dont les principaux sont le monochromateur, la table échantillon, l'analyseur et le détecteur. La table échantillon permet les mouvements de rotation dans le plan de diffusion et

est équipée de deux goniomètres permettant les déplacements en dehors du plan de diffusion. Chaque module est muni d'un système de déplacement sur coussin d'air et est piloté informatiquement à l'extérieur de l'aire expérimentale. Nous avons, dans cette partie, détaillé le monochromateur/analyseur et le détecteur.

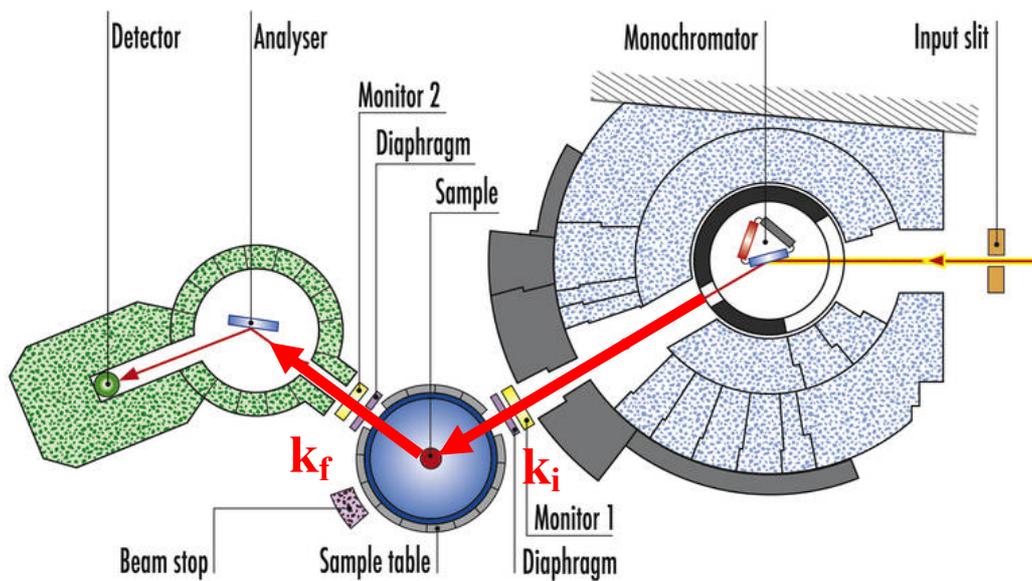


Fig.2.3 : Schéma d'un spectromètre trois-axes. La longueur d'onde du faisceau incident (k_i) est sélectionné par un monochromateur et l'analyseur sélectionne l'énergie des neutrons diffusés (k_f) par l'échantillon.

2.3.2.1 Monochromateur/Analyseur

Le principe du monochromateur/analyseur est basé sur la loi de Bragg. Ainsi, la sélection du faisceau de neutrons diffusés (k_f) se fait grâce à l'analyseur selon:

$$k_f = \frac{2\pi}{2d_a \cdot \sin \theta_a} \quad (2.11)$$

où d_a est la distance interréticulaire du cristal analyseur.

Les monocristaux utilisés comme monochromateur/analyseur sont généralement : cuivre, graphite pyrolytique, silicium, germanium. Les monocristaux sont choisis par leur dimension

2. Aspects expérimentaux

importante, leur mosaïcité contrôlée et leur réflectivité satisfaisante. Les monocristaux de graphite pyrolytique sont intéressants de part leur excellente réflectivité ce qui permet d'atteindre les plus hauts flux. Sur la **Fig.2.4** est présenté le montage constituant l'analyseur de graphite pyrolytique, PG002, disponible sur le spectromètre 2T qui présente la particularité d'être focalisant, c'est-à-dire qu'il peut-être courbé horizontalement et/ou verticalement. En effet, cette particularité permet de « concentrer » le faisceau monochromatique et augmenter ainsi le flux sur l'échantillon.



Fig.2.4 : Analyseur graphite PG002 disponible sur le spectromètre 2T (LLB). Il est constitué de 27 lames de surface 3.5 x 2.5 cm. L'ensemble du montage peut être courbé horizontalement et/ou verticalement permettant ainsi la focalisation du faisceau de neutrons.

2.3.2.2 Le détecteur

Le neutron ne créant pas d'ions sur son passage, sa détection doit toujours mettre en jeu une réaction nucléaire. La majorité des détecteurs de neutrons fonctionne sur un même principe : une chambre est remplie d'un gaz dont un constituant absorbe fortement les neutrons thermiques en réémettant une particule chargée ; un champ électrique accélère cette charge qui, par collision avec les autres atomes du gaz, va les ioniser en produisant des électrons secondaires (amplification) ; la cathode récolte ces électrons et donne une impulsion électrique que l'on détecte. Le gaz absorbant utilisé est l' ^3He .

2.3.3 Les neutrons polarisés sur un spectromètre trois axes

Après avoir décrit le principe de fonctionnement d'un spectromètre trois-axes, nous présentons maintenant les éléments nécessaires au contrôle de la polarisation des neutrons sur ce type de spectromètre. Cette innovation a été réalisée par *R.M. Moon et al* [96]. Expérimentalement, deux questions se posent : comment polariser en spin un faisceau de neutrons et comment contrôler la direction de polarisation des neutrons ?

2.3.3.1 Polarisation d'un faisceau de neutrons

Il existe trois façons de polariser en spin un faisceau de neutrons : utiliser un alliage d'Heusler, un bender ou un filtre à He^3 polarisé. Nous présenterons uniquement les deux premières techniques (c'est-à-dire celles utilisées lors de nos expériences). Le principe de base de ces deux montages est le même et consiste à faire interagir le neutron avec une structure ferromagnétique saturée par un champ magnétique \mathbf{B}_{ext} et de moment \mathbf{M} (orthogonal au vecteur de diffusion \mathbf{Q}). Ce champ magnétique impose la polarisation des neutrons incidents. Les neutrons incidents sont alors polarisés $|+\rangle$ ou $|-\rangle$. Comme \mathbf{B}_{ext} est parallèle à \mathbf{P} et à \mathbf{M} , on en déduit que $\mathbf{M}_{\perp, \hat{z}} = \mathbf{M}$ et $\mathbf{M}_{\perp, \hat{x}} = \mathbf{M}_{\perp, \hat{y}} = 0$. Les neutrons interagissent alors avec la structure ferromagnétique. Si nous appelons b_n , la longueur de diffusion nucléaire et b_m , la longueur de diffusion magnétique, la section efficace de diffusion pour un système ferromagnétique mono-domaine est proportionnelle à $|b_n \pm b_m|^2$ pour un état de spin du neutron $| \pm \rangle$. Pour polariser les neutrons, il faut donc choisir le matériau pour lequel $|b_n| = |b_m|$ et de fait les neutrons ayant seulement une seule composante de spin $|+\rangle$ ou $|-\rangle$ sont diffusés.

L'alliage de Heusler est un alliage ferromagnétique de formule Cu_2MnAl . Il est possible de l'utiliser pour sélectionner à la fois la direction de spin du neutron et son vecteur d'onde (\mathbf{k}_i). On représente, sur la *Fig.2.5 a*), un monochromateur double focalisant de Heusler produit par l'ILL. La raie de Bragg utilisée est la raie (111). Les cristaux d'Heusler peuvent être utilisés comme monochromateurs et comme analyseurs. Le couple Heusler/Heusler est actuellement celui le plus utilisé sur les spectromètres trois axes thermiques (c'est effectivement le cas sur

2. Aspects expérimentaux

IN20, IN22 et 2T), en particulier lorsque l'on réalise une étude de diffusion inélastique de neutrons polarisés. En effet, dans ce type de système, la qualité de la polarisation est en principe indépendante de la longueur d'onde.

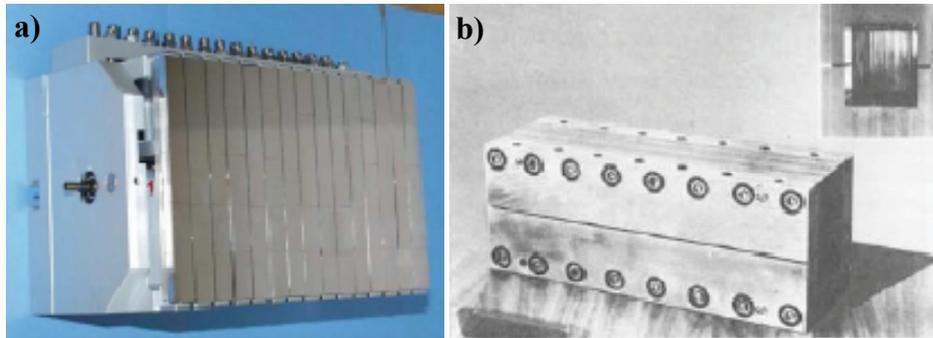


Fig.2.5 : a) Monochromateur double focalisant de Heusler constitué de 65 monocristaux produits par l'ILL. b) Bender formé de plusieurs dizaines de supermirrors de FeCo/TiGd.

Une autre façon de polariser le faisceau est d'utiliser un bender qui est représenté sur la **Fig.2.5 b)**. Contrairement au cas du Heusler où la sélection en vecteur d'onde et en spin se fait au même moment, la sélection de ces deux éléments est réalisée en deux étapes. On sélectionne tout d'abord le vecteur d'onde grâce à un monochromateur non polarisé (par exemple un monochromateur graphite pyrolytique) puis on place un bender après le monochromateur. Un bender est constitué de plusieurs dizaines de lames de TiGd sur lesquelles est évaporé un alliage de FeCo saturé par un aimant permanent. Il agit comme un « miroir magnétique » sur le faisceau de neutrons. En effet, à la surface entre le vide et un milieu d'indice n , le faisceau de neutrons est réfléchi totalement si son angle d'incidence φ est inférieur à une valeur critique φ_c . Dans le cas d'un milieu magnétique soumis à un champ extérieur, tel que le bender, le facteur $(1-n)$ comporte deux termes qui s'ajoutent si le spin est de configuration $|+\rangle$ et s'annulent s'il est $|-\rangle$. Les angles critiques deviennent alors respectivement pour ces deux configurations $\varphi_c^{(+)}$ et $\varphi_c^{(-)}$. Ainsi pour sélectionner un état de spin particulier, les deux termes doivent être voisins. De cette façon, $\varphi_c^{(-)}$ devient nul et pour toutes les incidences $0 < \varphi < \varphi_c^{(+)}$, seuls les neutrons $|+\rangle$ sont réfléchis.

2.3.3.2 Champ guide

Pour maintenir la polarisation du faisceau de neutrons, un champ guide de quelques dizaines de Gauss est appliqué à la sortie du polariseur. Le champ guide doit être le plus homogène possible. La direction du champ guide peut tourner, mais uniquement de façon adiabatique, de telle sorte qu'il ne se produise pas de phénomène de dépolarisation du faisceau de neutron.

2.3.3.3 Flipper

Lors d'une expérience de neutrons polarisés, on s'intéresse à la fois aux processus NSF et SF, il faut pour cela avoir la possibilité de renverser facilement le spin du neutron. Dans la mesure où à la sortie du cristal Heusler ou du bender, la polarisation est imposée par un champ permanent, il faut disposer d'un moyen de changer le sens de polarisation afin de mesurer facilement les processus NSF et SF. Deux systèmes existent pour réaliser une inversion de polarisation : le flipper de Mezei et le Cryoflipper.

Le flipper de Mezei, constitué de deux bobines, est le plus simple à mettre en œuvre. En effet, un neutron incident, polarisé à la verticale par un champ de guide extérieur, traverse deux bobines. Le champ magnétique horizontal, créé par une des deux bobines et qui pointe perpendiculairement à l'axe du faisceau et perpendiculairement à la polarisation verticale du neutron, est adapté de manière à ce que la polarisation du neutron tourne de π entre l'entrée et la sortie du flipper. L'autre bobine assure simplement la continuité du champ de guidage.

Le cryoflipper est constitué d'un écran de Niobium supraconducteur séparant deux zones de champs magnétiques opposés. En amont de la plaque de Nb, le champ de guidage est parallèle à la polarisation du neutron. Le neutron traverse alors la zone de champ nul créé par l'écran de Nb. En aval de la plaque, le champ de guide est inversé sans que la polarisation du neutron ne change car la variation du champ de guide est trop rapide pour que la polarisation du neutron ne change). La polarisation du neutron se trouve ainsi antiparallèle au champ de guide. L'avantage du cryoflipper est qu'il est indépendant de la longueur d'onde.

2. Aspects expérimentaux

2.3.3.4 Analyse de polarisation

Grâce au flipper, nous avons vu comment réaliser les processus NSF et SF pour une polarisation donnée. Cependant il est très intéressant de pouvoir retrouver ces processus pour différentes polarisations du neutron au niveau de l'échantillon.

Le système le plus utilisé durant cette thèse est celui des bobines de Helmutz. Il est alors possible de créer un champ magnétique dans n'importe quelle direction, grâce à un système de cinq bobines dans lesquelles les courants peuvent être ajustés (courant de l'ordre de l'ampère). Ainsi, la polarisation du faisceau incident peut grâce à ce système être, de façon adiabatique, amenée dans toutes les directions voulues. L'échantillon est placé au centre des bobines. Avec ce type de système, les polarisations des neutrons incidents et réfléchis sont les mêmes.

Le deuxième système que nous avons utilisé est le montage CRYOPAD [97] [98]. La principale différence entre les bobines de Helmutz et CRYOPAD réside dans la polarisation des neutrons au niveau de l'échantillon. Pour ce dispositif, l'échantillon se trouve dans une zone de champ quasiment nul (de l'ordre de 2 mG) isolée magnétiquement par des écrans Meissner. De cette manière, il est possible de découpler la polarisation du neutron incident et celle du neutron diffusé. Les deux avantages principaux de ce montage sont de permettre de remonter aux termes croisés de la polarisation présents dans certaines structures complexes de spin et de permettre de réaliser des mesures de neutrons polarisés sans champ.

Dans l'état supraconducteur, des lignes de champs magnétiques peuvent être piégées dans l'échantillon. Si on change \mathbf{P} la polarisation du spin de neutron, après avoir refroidi l'échantillon en dessous de la transition supraconductrice, le neutron va sentir une discontinuité du champ magnétique en rencontrant l'échantillon. Il en résulte une dépolarisation du faisceau de neutron. Cet effet est utile pour mesurer la transition supraconductrice de l'échantillon, comme nous le détaillerons dans le chapitre 4, mais dans la pratique il impose de sévères contraintes pour les mesures dans l'état supraconducteur. CRYOPAD permet donc de s'affranchir de cette difficulté puisque l'échantillon baigne dans une zone de champ nul.

2.3.3.5 Le spectromètre 4F1

Le spectromètre 4F1 du réacteur Orphée en configuration neutrons polarisés a été largement utilisé lors de nos expériences. Il est équipé, si l'on suit le cheminement des neutrons, d'un double monochromateur PG002, d'un bender, d'un flipper de Mezei, de bobines de Helmutz et enfin d'un analyseur de Heusler. Tout au long du parcours entre le bender et le cristal Heusler, un champ de guide d'environ 1 mT est imposé pour maintenir la polarisation verticale des neutrons. Grâce au flipper de Mezei, on peut mesurer les deux types de section efficaces :

- Quand le flipper est « off », celle avec une transition de spin $|+\rangle$ vers $|-\rangle$ (SF).
- Quand le flipper est « on », celle avec une transition de spin $|-\rangle$ vers $|-\rangle$ (NSF).

L'un des intérêts de ce montage est de mesurer dans le canal SF lorsque le flipper Mezei est inactif, ainsi on est insensible à des parasites électroniques susceptibles de perturber le flipper lors de comptages longs.

En principe, la séparation entre les canaux SF et NSF devrait être parfaite. Cependant, en raison des imperfections des éléments polarisants, il existe toujours une fuite de polarisation du canal SF dans le canal NSF et, respectivement du canal NSF dans le canal SF. Cette fuite de polarisation est caractérisée par le rapport de flipping, noté R , qui correspond au rapport des intensités dans les canaux NSF et SF mesurées sur une réflexion de Bragg : $R=I_{NSF}/I_{SF}$. Sur une réflexion de Bragg nucléaire et pour une polarisation \mathbf{P} quelconque, si la polarisation était parfaite alors $I_{SF}=0$ et le rapport de flipping devrait être infini. Donc plus R est grand, plus la qualité de la polarisation du montage expérimental est grande. Dans le cas du spectromètre 4F1, on travaille typiquement avec un rapport de flipping $R=50$.

Principe de l'analyse de polarisation

Nous avons vu que la totalité du signal apparaît dans le canal SF lorsque la polarisation \mathbf{P} du spin des neutrons est parallèle à \mathbf{Q} et que seule une partie du signal est présent dans ce même canal pour les autres polarisations. Nous définissons trois directions de polarisation :

2. Aspects expérimentaux

- [x] : $\mathbf{P} // \mathbf{Q}$
- [y] : $\mathbf{P} \perp \mathbf{Q}$, avec \mathbf{P} appartenant au plan de diffusion.
- [z] : $\mathbf{P} \perp \mathbf{Q}$, avec \mathbf{P} verticale, c'est-à-dire perpendiculaire au plan de diffusion.

Les indices associés aux trois directions seront donc x, y et z. La notation des trois polarisations sera respectivement H_x, H_y et H_z.

Les intensités mesurées (I) pour chacune des trois directions de polarisation dans le canal SF et NSF sont regroupées dans le **Tableau 2.1** :

SF	NSF
$I_x^{\text{SF}} = I_{M,x} + I_N/R_x + BG^{\text{SF}}$	$I_x^{\text{NSF}} = I_N + I_{M,x}/R_x + BG^{\text{NSF}} + 0$
$I_y^{\text{SF}} = I_{M,y} + I_N/R_y + BG^{\text{SF}}$	$I_y^{\text{NSF}} = I_N + I_{M,y}/R_y + BG^{\text{NSF}} + I_{M,z}$
$I_z^{\text{SF}} = I_{M,z} + I_N/R_z + BG^{\text{SF}}$	$I_z^{\text{NSF}} = I_N + I_{M,z}/R_z + BG^{\text{NSF}} + I_{M,y}$

Tableau 2.1 : Intensités mesurées pour les trois directions de polarisation (x,y et z) dans le canal SF et NSF. I_M et I_N correspondent à l'intensité magnétique et nucléaire respectivement. BG correspond à l'intensité du bruit de fond.

En l'absence de chiralité, l'intensité magnétique mesurée I_M , doit vérifier la règle de somme (selon les trois directions x, y et z):

$$I_{M,x} = I_{M,y} + I_{M,z} \quad (2.12)$$

Selon les intensités mesurées dans le canal SF pour les 3 directions de polarisation sont alors réécrites sous la forme :

$$I_x = [I^{\text{SF}} - BG^{\text{SF}}]_x = I_{M,x} + [I^{\text{NSF}} - BG^{\text{NSF}}] / R_x(T) \quad (2.13)$$

$$I_y = [I^{\text{SF}} - BG^{\text{SF}}]_y = I_{M,y} + [I^{\text{NSF}} - BG^{\text{NSF}}] / R_y(T) \quad (2.14)$$

$$I_z = [I^{\text{SF}} - BG^{\text{SF}}]_z = I_{M,z} + [I^{\text{NSF}} - BG^{\text{NSF}}] / R_z(T) \quad (2.15)$$

2.3.4 Les mesures dans la pratique

2.3.4.1 Le faisceau blanc de neutron

Le faisceau blanc de neutron se présente sous la forme d'un Maxwellien représentant la distribution de neutrons de différentes longueurs d'onde. Si l'on travaille à temps constant, le flux de neutrons incident varie avec k_i . Il convient donc de placer un moniteur (équivalent au détecteur) qui prélève une fraction négligeable du faisceau incident et qui permet de travailler à flux de neutron constant. L'efficacité du moniteur est inversement proportionnelle à k_i .

2.3.4.2 La résolution instrumentale

La fonction de résolution du spectromètre est décrite comme une distribution gaussienne, dont les surfaces à niveau constant sont des ellipsoïdes dans un espace à 4 dimensions. La section efficace de diffusion mesurée, lors d'une expérience, est le produit de convolution de la section efficace de diffusion théorique avec la fonction de résolution instrumentale :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) \otimes R(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.16)$$

D'après la description simplifiée de Cooper et Nathans [99], la fonction de résolution s'écrit:

$$R = R_0 e^{-\vec{X}^t A \vec{X}} \quad (2.17)$$

où $\vec{X}(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega - \omega_0)$ est un vecteur à 4 dimensions et $R_0 = V_i V_f \frac{\sqrt{\det(A)}}{\pi^2}$ avec $V_i = p_m k_i^3 \cot \theta_m$ et $V_f = p_a k_f^3 \cot \theta_a$.

V_i fournit la même information que le moniteur qui permet une mesure du nombre de neutrons incidents et permet une prise en compte des corrections liées à la distribution du flux incident. Ainsi, en pratique pour travailler dans les meilleures conditions de résolution, on réalise les mesures à k_f constant.

2. Aspects expérimentaux

Il est à remarquer que la résolution est proportionnelle à k_f^3 . De fait un grand k_f permet de maximiser le signal mesuré en augmentant l'intensité car l'ellipsoïde de résolution est plus grande (plus grande intégration), mais en dégradant la résolution instrumentale : cette condition de mesure est idéale pour un signal large dans l'espace réciproque. Un plus petit k_f diminue le volume de l'ellipsoïde de la résolution et améliore cette dernière : cette condition est plus adaptée à des signaux bien définis en (\mathbf{Q}, ω) dans l'espace des phases et permet d'améliorer notablement le rapport signal sur bruit. Dans notre étude, k_f sera adapté au signal mesuré.

2.3.4.3 Le problème des longueurs d'onde multiples

Le monochromateur et l'analyseur sélectionnent les neutrons en utilisant la loi de Bragg : $2d \cdot \sin \theta = n\lambda$, avec d : la distance interréticulaire (pour PG002, $d=3.3535 \text{ \AA}$) et n : l'ordre des harmoniques (nombres entiers). Pour atténuer les harmoniques d'ordre supérieur ($n>1$), il faut donc placer un filtre dont la propriété est d'avoir une bonne transmission pour $n=1$ et une très mauvaise transmission pour les ordres $n>1$. Par exemple, un filtre graphite est efficace pour couper les harmoniques d'ordre 2 pour les longueurs d'onde : 1.46, 1.98, 2.57, 2.662, 3.85, 4.1... Lors de nos expériences, nous avons travaillé à des longueurs d'onde de 2.57 \AA^{-1} (spectromètre 4F1), de 2.662 et/ou 4.1 \AA^{-1} (spectromètres 2T, IN20, PUMA) où le filtre graphite a été efficace pour diminuer les harmoniques.

Une des conséquences des harmoniques d'ordre supérieur est l'apparition de réflexion de Bragg élastique dans une mesure inélastique. Par exemple :

- Pour $k_i=2k_f$, cela peut se produire à $E = E_i - E_f = 4E_f - E_f = 3 E_f$.
- Pour $2k_i=3k_f$, cela peut se produire à $E = E_i - E_f = 9/4 E_f - E_f = 5/4 E_f$.

Il faut donc veiller à ces processus lors de nos mesures expérimentales qui ne sont jamais totalement éliminés.

2.3.4.4 Les diffusions parasites

Pour sélectionner les vecteurs d'onde incidents et diffusés, \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f , nous utilisons la diffusion élastique cohérente des neutrons sur le monochromateur et l'analyseur. Cependant, il existe également une diffusion incohérente sur le monochromateur et l'analyseur, qui génère une infime quantité de neutrons indésirables de vecteurs d'onde \mathbf{k}_i' et \mathbf{k}_f' . Ces vecteurs ont des valeurs quelconques. Il faut noter que pour une expérience de neutrons polarisés, ces neutrons sont toujours non polarisés. Comme nous l'avons vu précédemment dans la partie 2.2, pour une mesure inélastique, les conditions cinématiques sont décrites par les Eq.(2.1) et (2.2) qui fixent la géométrie du spectromètre. Toutefois, pour cette même géométrie, il arrive qu'il y ait des processus : $E_i' - E_f = 0$ ou $E_i - E_f' = 0$, et $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i' - \mathbf{k}_f$ ou $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f'$. Dans ce type de processus, \mathbf{Q} correspond malencontreusement à une réflexion de Bragg de l'échantillon monocristallin ou d'une raie de poudre telle que l'aluminium situé dans l'environnement de l'échantillon.

De plus, lors d'une mesure, le détecteur peut également compter des neutrons qui ne passent pas par l'échantillon et l'analyseur, et ceci malgré toutes les protections qui l'entourent. La quantité de ces neutrons augmente proportionnellement avec la durée de la mesure.

De façon générale, les neutrons parasites qui arrivent dans le détecteur (directement ou via des processus incohérents sur l'analyseur) sont détectables lors d'une mesure. Pour cela, il suffit de faire tourner l'analyseur de quelques degrés sur lui même pour que les bons neutrons n'arrivent plus dans le détecteur. Nous pouvons ainsi déterminer la quantité de mauvais neutrons qui contribuent au signal mesuré.

2.3.4.5 Les diffusions multiples

Nous avons vu que l'intensité mesurée est proportionnelle au volume de l'échantillon. Il est donc souhaitable de travailler avec des échantillons de grande taille. Cependant, plus la taille de l'échantillon augmente, plus le risque d'avoir des phénomènes de multi-diffusions augmente. Par exemple un neutron peut être diffusé à la fois par une réflexion de Bragg et un phonon, dans ce cas l'information sur \mathbf{Q} est perdue. Egalement, pour une énergie de transfert E , un neutron peut être diffusé par deux phonons. La variation thermique du signal mesuré

2. *Aspects expérimentaux*

n'est donc plus donnée par $(1+n(E))$, mais met en jeu l'activation thermique des deux types de phonons. En général, les variations thermiques anormales du bruit de fond nucléaire (c'est à dire qui ne peuvent pas être décrites par le facteur de balance détaillé (Cf partie 2.2.3)) sont le résultat de diffusions multi-phononiques. Ce phénomène de diffusions multiples est aussi un paramètre à prendre en compte lors de nos mesures.

CHAPITRE 3

Croissance cristalline par
fusion de zone du système
Bi-2212

3 Croissance cristalline par fusion de zone du système Bi-2212

Le premier grand objectif de la thèse est d'obtenir des cristaux de Bi-2212 de qualité et de grand volume. Comme nous l'avons énoncé dans le chapitre 2, pour une étude satisfaisante des propriétés physiques, intrinsèques d'un matériau, par diffusion des neutrons, il est nécessaire de travailler avec des monocristaux homogènes et de grand volume ($>100 \text{ mm}^3$). De part sa structure lamellaire, le système Bi-2212 se clive facilement et offre une qualité de surface idéale pour les techniques de surface, telles que ARPES et STM, qui peuvent se contenter d'échantillons de petite taille (de l'ordre du mm^2). Cependant à cause de son diagramme de phases complexe et son caractère non congruent, le composé Bi-2212 est très difficile à faire croître en volume. De nombreuses études ont mis en évidence une croissance privilégiée selon le plan a-b, de fait une difficulté à faire croître ce matériau en épaisseur selon la direction c. Différentes techniques ont été utilisées pour la croissance de cristaux de Bi-2212 telles que la technique de flux [100] [101] [102] [103], Bridgman [104] [105], et la méthode par zone fondue [106] [107] [108] [109] [110] [111] [112] [113]. La technique de croissance par zone fondue, de l'anglais Traveling Floating Zone (TFZ), a été choisie dans notre étude. En effet, elle demeure la seule technique qui permet d'obtenir des monocristaux du composé Bi-2212 d'épaisseur supérieure à 0,2 mm, avec une composition homogène et sans contamination [110] [111] [112] [113]. Après une description du diagramme de phases du système $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$, et particulièrement du composé Bi-2212, nous présenterons la technique TFZ et les paramètres importants associés. Ensuite nous aborderons le cas particulier d'un système non congruent tel que celui étudié. Enfin, nous développerons l'optimisation de la technique par fusion de zone pour obtenir des monocristaux de grand volume et de bonne qualité.

Le diagramme de la **Fig. 3.1 b**), proposé par Majewski et *al.* [115], pour des compositions $\text{Bi}_x\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ présente au centre le régime monophasé restreint du composé Bi-2212 (cercles pleins). Ces diagrammes mettent en relief la difficulté pour obtenir la phase Bi-2212 pure, sans la présence d'intercroissances d'autres compositions qui sont souvent en équilibre avec la phase Bi-2212.

3.2 Structure cristalline du composé Bi-2212

Les phases de la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ sont de symétrie orthorhombique. La structure cristallographique du composé Bi-2212 est basée sur l'intercroissance de 4 feuillets de type NaCl : SrO/BiO/BiO/SrO avec des feuillets : CuO/Ca/CuO de type pérovskite qui sont empilés alternativement selon l'axe c . Les octaèdres CuO_6 sont alors disjoints en deux pyramides CuO_5 par intercalation d'un plan d'atomes Ca (**Fig. 3.2**). Le groupe d'espace orthorhombique est Bb2b (66) avec des paramètres cristallins de la maille élémentaire : $a=5.415\text{\AA}$, $b=5.421\text{\AA}$ et $c=30.88\text{\AA}$. Les paramètres cristallins a et b étant très proches, la structure de la phase Bi-2212 est considérée comme pseudo-tétragonale. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les plans CuO_2 sont les plans conducteurs. Les doubles plans BiO jouent le rôle de réservoirs de charges et les plans SrO et CaO assurent la stabilité de la structure.

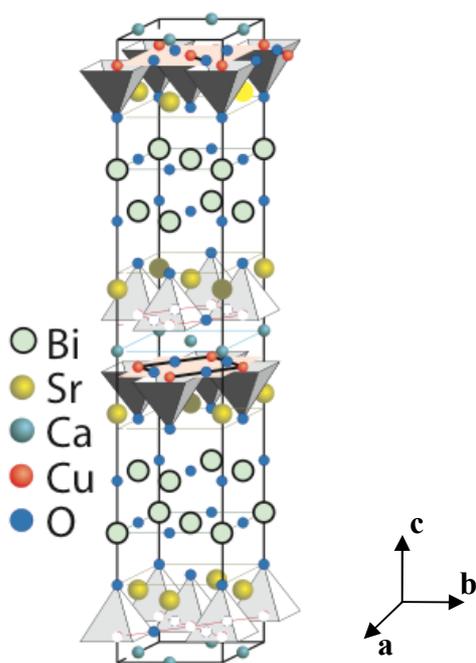


Fig. 3.2 : Structure cristalline schématique du composé Bi-2212.

3 Croissance cristalline par fusion de zone du système Bi-2212

La structure réelle est en réalité plus complexe du fait de l'existence d'une modulation incommensurable selon la direction \mathbf{b} [116] [117] [118] [119] [120]. La modulation est définie par un vecteur \mathbf{q}^* dans le réseau réciproque ($\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$) :

$$\mathbf{q} = q_1 \mathbf{a}^* + q_2 \mathbf{b}^* + q_3 \mathbf{c}^* \quad (3.1)$$

Dans le système Bi-2212, $q_1=0$, $q_3=1$ et seule la composante q_2 est irrationnelle :

$$\mathbf{q} \approx 0.21 \mathbf{b}^* + \mathbf{c}^* \quad (3.2)$$

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer l'origine de cette incommensurabilité : effet du cuivre [121], effet de la paire solitaire $6s^2$ de Bi_{III} [117], effet des oxygènes supplémentaires dans les couches BiO [122] [123] ou distorsion structurale [124] [125] [126].

Nous avons donc à faire à un système complexe selon plusieurs points de vue.

3.3 Croissance cristalline par la méthode TFZ

3.3.1 Principe du four à images

Depuis la première utilisation de la technique par fusion de zone, il y a environ cinquante ans, le four à images a été soumis à un grand développement technologique. Dans tous les fours à image, le concept de base est la focalisation de la lumière, générée par deux ou quatre lampes halogènes, grâce à des miroirs semi-elliptiques ou paraboliques. La lumière est focalisée sur l'extrémité d'un barreau cylindrique pour ainsi créer une zone fondue (en anglais « a molten zone »). La zone fondue (ZF) est suspendue telle une goutte entre deux barreaux, ce qui explique le nom de « floating zone ». Il existe deux conceptions de four à images permettant le déplacement de cette ZF le long du barreau au fur et à mesure que la croissance a lieu : la première consiste à déplacer le barreau, tandis que dans la deuxième ce sont les lampes halogènes qui se déplacent. Un monocristal peut alors se former par nucléation spontanée ou à l'aide d'un germe cristallin. La plupart du temps, le passage de la ZF se fait vers le haut pour une meilleure stabilité. La croissance peut se faire avec rotation simultanée du barreau

d'alimentation et du germe ou bien uniquement par rotation du barreau d'alimentation. Les rotations, qui peuvent avoir des vitesses différentes, assurent l'homogénéité de la ZF. Elles sont le plus souvent en sens opposé entre le haut et le bas.

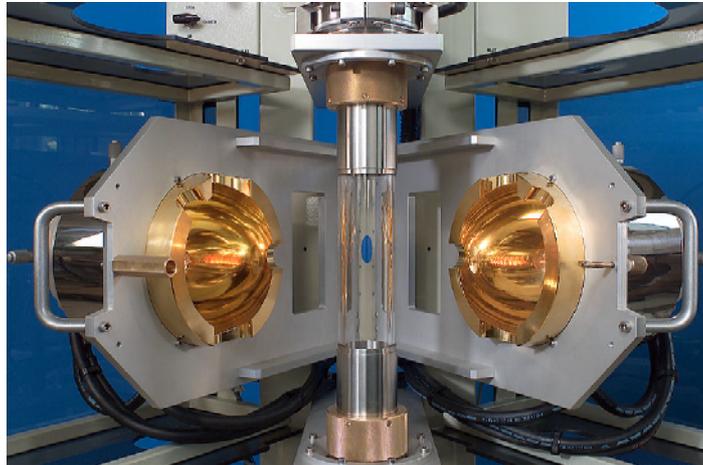


Fig. 3.3 : Four à images Cyberstar constitué de deux miroirs semi-elliptiques recouverts d'or et de deux lampes halogènes (photographie Artimage).

Dans le cas de notre étude, nous disposons d'un four à images Cyberstar, présenté sur la **Fig. 3.3**, qui est constitué de deux miroirs semi-elliptiques recouverts d'or et de deux lampes halogènes dont la puissance peut être de 500, 1000 ou 2000 W selon les nécessités. Un tube en quartz, à l'intérieur duquel sera disposé le barreau d'alimentation et le germe, est placé au centre du four comme représenté **Fig. 3.3**. Ce tube de travail, grâce à sa transparence, permet de suivre l'évolution de la croissance in situ par une observation extérieure. Pour cela une caméra, placée à l'arrière du four, permet de suivre la fusion et la croissance sur un moniteur. Au centre du four, nous plaçons donc deux éléments importants :

- le barreau d'alimentation de composition chimique adaptée selon le matériau désiré. Il est fixé librement sur la partie supérieure du four au moyen d'un crochet de Khantal (matériau résistant à très haute température). Il doit avoir une forme rectiligne et une densité importante pour maintenir une croissance continue et stable.
- le germe qui peut être une céramique telle que l'alumine, un cristal ou un barreau de poudre fritté et constitué de préférence du même matériau que le barreau

3 Croissance cristalline par fusion de zone du système Bi-2212

d'alimentation. Il est fixé, de façon rigide, à l'aide d'une pâte réfractaire sur la partie inférieure du four.

Ces deux éléments doivent être parfaitement alignés autour de l'axe vertical du centre du four. En outre, il est également important de bien régler les lampes halogènes pour que la focalisation de puissance lumineuse se fasse exactement sur ce même axe en une seule zone d'un demi-centimètre de hauteur environ comme présentée **Fig. 3.4 a)**.

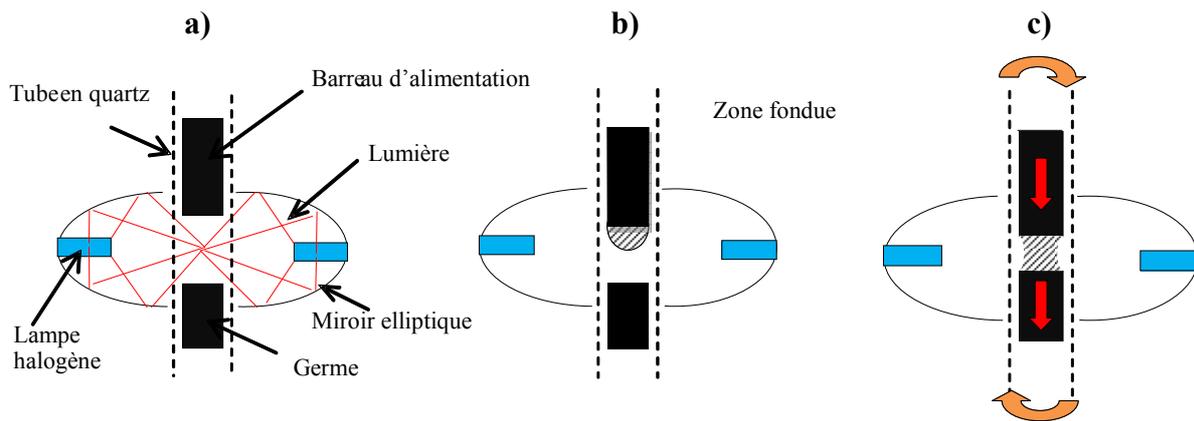


Fig. 3.4 : Représentations schématiques des différentes étapes d'une croissance cristalline par fusion de zone dans un four à images. a) Réglages du four, b) Formation de la zone fondue et c) Mise en place des translations et rotations du barreau d'alimentation et du germe.

Une fois les éléments bien disposés et les lampes réglées, le barreau d'alimentation peut alors être chauffé localement par absorption d'énergie lumineuse. Un fort gradient thermique au sein du matériau est ainsi créé. Lorsque la puissance lumineuse fournie est suffisante, la zone irradiée du barreau fond et forme une goutte à son extrémité telle que schématisée **Fig. 3.4 b)**. Le germe est alors mis en contact avec la goutte pour former la zone fondue (ZF). L'ensemble barreau d'alimentation et germe est, simultanément et juste après contact, mis en rotation en sens opposé pour assurer l'homogénéité de la zone fondue. Les vitesses de translation sont ensuite appliquées de façon à assurer des conditions stationnaires de croissance. Ces dernières étapes sont représentées **Fig. 3.4 c)**.

Rappelons que la cristallisation est l'opération qui consiste, à partir d'une solution (solvant + soluté), à former un solide cristallisé. Lors de la solidification, le soluté est alors distribué entre le liquide et le solide. On peut alors définir un coefficient de partage :

$$k = C_S/C_L \quad (3.3)$$

où C_S est la concentration du soluté dans le solide et C_L celle dans le liquide. Ce coefficient est fonction du coefficient de diffusion du soluté, de la vitesse de déplacement de la zone liquide et de l'épaisseur de la couche de diffusion à l'interface liquide/solide (L/S).

Dans le cas de la TFZ, la variation de la concentration massique du soluté dans la zone fondue lors d'un déplacement dx du four s'écrit [127] :

$$l dC_L = (C_0 - C_S) dx \quad (3.4)$$

Où C_0 correspond à la concentration initiale dans le barreau d'alimentation (entrée dans le liquide) et C_S la concentration finale dans le cristal (sortie du liquide).

Pour être dans les conditions stationnaires de croissance, il doit y avoir un équilibre entre l'entrée et la sortie du liquide qui permette la meilleure diffusion du soluté à l'interface L/S qui doit être planaire pour respecter ces conditions. Il est donc nécessaire d'adapter les paramètres ajustables du four pour qu'ils soient les plus proches possibles des paramètres intrinsèques du matériau. De fait, lors d'une croissance cristalline dans un four à image, la forme et la stabilité de la ZF sont les éléments visuels qui permettent de savoir si les conditions d'équilibre sont atteintes. La stabilité de la ZF dépend significativement du rapport G/R où G correspond au gradient thermique à l'interface L/S et R la vitesse de translation du four. Cima et al. [128] ont établi, que pour un gradient thermique estimé à $1.5-2.10^5 \text{ K.m}^{-1}$, la phase pure Bi-2212 est obtenue uniquement pour un rapport $G/R < 3.10^{11} \text{ K.s.m}^{-2}$. Ce sont donc les deux paramètres G et R , et surtout le rapport entre les deux G/R qui vont principalement gouverner les conditions de croissance.

Sur la **Fig. 3.5** sont présentés les paramètres extrinsèques liés à l'expérimentateur qui vont pouvoir être ajustés pour une croissance optimale :

- La puissance des lampes qui permet de contrôler la température de la ZF, ainsi que le gradient thermique. Il faut noter que la température de la ZF n'est pas mesurée et que seule l'observation visuelle permet d'ajuster la puissance des lampes. Dans le cas du système Bi-2212, la température de fusion étant inférieure à 900°C , l'utilisation de lampes de 500W permet d'optimiser au mieux la puissance des

3 Croissance cristalline par fusion de zone du système Bi-2212

lampes à appliquer lors de la croissance, et d'assurer une stabilité de la puissance délivrée.

- La vitesse de translation imposée aux barreaux (alimentation et germe) qui comme nous l'avons dit, doit être proche de la vitesse de croissance intrinsèque du matériau.

La vitesse de rotation qui assure l'homogénéité de la ZF. Elle a aussi une influence sur l'épaisseur de la couche de diffusion à l'interface L/S et donc sur le coefficient de paratage k (Eq. (3.3)).

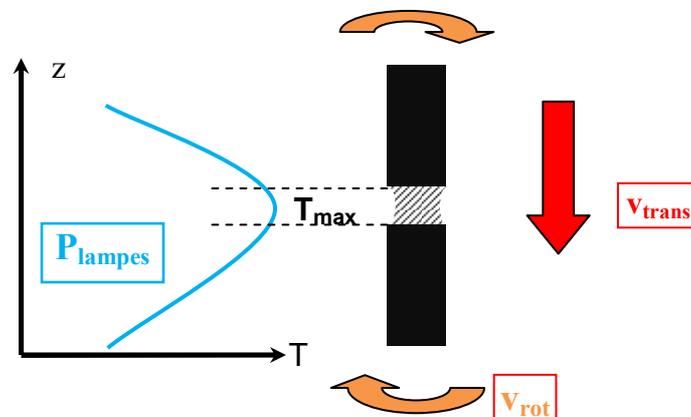


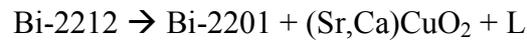
Fig. 3.5 : Paramètres ajustables dans un four à images : puissance des lampes, vitesse de translation et vitesse de rotation.

Lors d'une croissance cristalline à l'aide d'un four à images, les premières heures expérimentales sont donc fondamentales pour établir des conditions stationnaires. Chaque croissance sera différente et soumise à l'appréciation de l'expérimentateur qui devra ajuster à chaque fois les valeurs des paramètres décrits ci-dessus.

3.3.2 Spécificité d'un matériau à fusion non congruente

Un matériau à fusion non congruente, également appelé péritectique, se décompose à une température constante en une ou plusieurs phases solides et un liquide de composition

différente du matériau de départ. Le composé Bi-2212 présente un point peritectique à 887°C et se transforme au-dessus de ce point selon la réaction de décomposition [129]:



Considérons à titre d'exemple, le diagramme de phases schématisé d'un système binaire A-B présenté *Fig. 3.6* qui comporte un composé péritectique β [111].

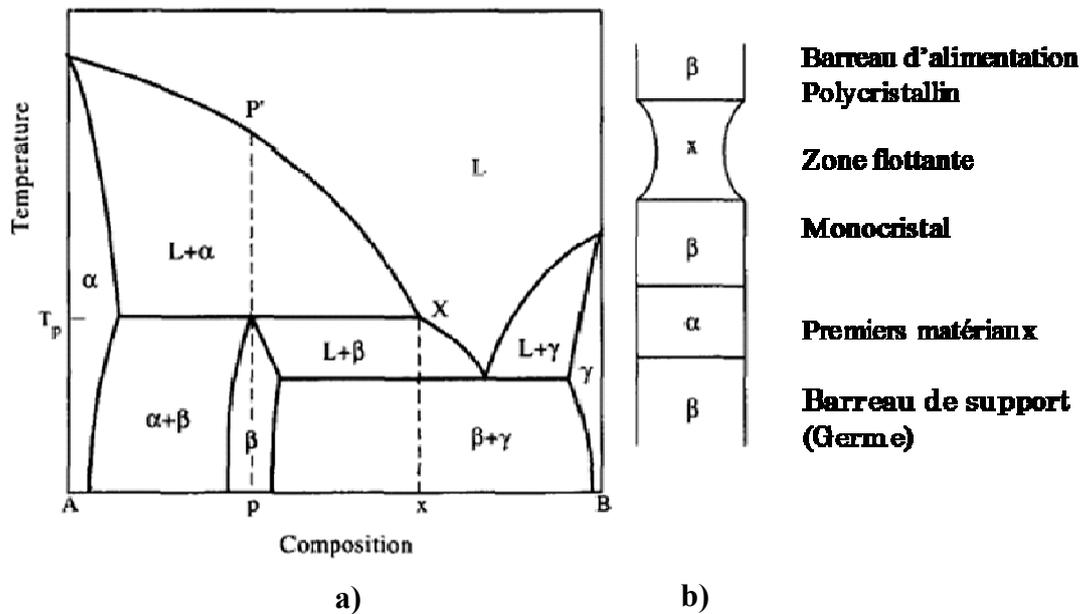


Fig. 3.6 : a) Diagramme de phases représentant un système binaire contenant un composé péritectique β , et b) représentation schématisique des différents états et compositions au cours de la croissance par zone fondue d'un matériau à décomposition peritectique.

En chauffant, on note que le composé β se décompose à une température T_p en une solution solide α et un liquide de composition x qui évoluera en chauffant d'avantage jusqu'à P' où tout sera alors liquide de composition P identique au solide de départ (*Fig. 3.6*). Lors d'une croissance par fusion de zone à partir d'un barreau d'alimentation de composition β et un germe de même composition, la zone fondue va se déplacer le long du barreau d'alimentation. Une translation lente va ainsi conduire à une diminution lente de la température. Au départ, la zone fondue va cristalliser en une première phase de solution solide α de composition différente de celle du liquide L . Ensuite, la composition du liquide va varier continûment de P' vers X suivant la ligne de liquidus. Quand la température T_p est atteinte, la phase β se forme lentement à partir du liquide X et du solide α selon : $X + \alpha \rightarrow \beta$. Pour obtenir la phase

β , il faut donc que la température de la zone fondue diminue très progressivement de $T(P')$ vers T_P pour que la composition du liquide suive la ligne de liquidus du point P' vers X .

Cependant au lieu de laisser graduellement le système atteindre lui-même les conditions d'équilibre, on peut amorcer directement la croissance avec un solvant. Nous fixons alors une pastille de solvant de composition x sur l'extrémité inférieure du barreau d'alimentation. La zone fondue créée au départ a ainsi directement une composition x et les conditions d'équilibre sont atteintes dès le début de la croissance. Dans le cas de matériau non congruent, la méthode utilisée pour faire croître des monocristaux est une variante de la technique par fusion de zone. On parle alors de la technique par fusion de zone avec un solvant (de l'anglais « Travelling Solvent Floating Zone », TSFZ).

Toutes les croissances faites lors de cette étude ont été réalisées par la technique TSFZ.

3.3.3 Préparation des barreaux d'alimentation

Il est largement admis dans la littérature que la préparation du barreau joue un rôle primordial, par son homogénéité, sa densification et sa forme, pour maintenir une croissance longue et stable, et ainsi obtenir des cristaux de haute qualité. Dans cette partie, nous présentons les différentes étapes effectuées pour obtenir un barreau d'alimentation adapté à la croissance de notre composé Bi-2212.

3.3.3.1 Elaboration des poudres

Bien que l'élaboration conventionnelle et la plus largement répandue de matériaux oxyde reste la voie solide, nous avons choisi d'utiliser le procédé citrate modifié qui a été mis au point par André Douy [130]. Ce procédé présente plusieurs avantages pour la synthèse de poudres d'oxydes multiéléments. En effet, en travaillant en phase liquide, on conserve l'homogénéité chimique acquise en solution au niveau le plus fin, c'est-à-dire à l'échelle atomique. De plus, la formation d'un gel auxiliaire in situ permet de s'affranchir de la

réactivité des différents cations en présence, ce qui permet d'envisager un grand nombre d'oxydes mixtes complexes. Enfin ce mode permet d'obtenir rapidement de grande quantité de poudres, atout majeur pour l'élaboration de barreaux. Après calcination, les poudres sont monophasées et très fines (de taille nanométrique) et donc plus facilement compactables pour une mise en forme efficace.

A partir d'oxyde de bismuth (Bi_2O_3 99.9 %, Prolabo), de carbonate de strontium (SrCO_3 99 %, Chempur), de carbonate de calcium (CaCO_3 99 %, Chempur) et d'acétate de cuivre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 99 %, Merck), les solutions de nitrates suivantes : $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sont préparées par réaction avec de l'acide nitrique. Les solutions de nitrates sont ensuite mélangées en quantité stœchiométrique selon $[\text{Bi}]:[\text{Sr}]:[\text{Ca}]:[\text{Cu}]=2.1:1.9:1:2$. Cette composition est choisie par rapport au diagramme de phases présenté **Fig. 3.1 b**). Elle correspond à la zone de stabilité du système Bi-2212 et est la plus utilisée dans la littérature [131] [132] [110] [133] [113] [134]. Du citrate d'ammonium, qui est un excellent agent chélatant grâce à ses fonctions « acide », est ensuite ajouté à la solution pour complexer les ions métalliques. Cependant, lorsque plus de 2 cations sont en présence, la situation devient plus compliquée. Des complexes hétérométalliques peuvent alors se former dû à l'insolubilité de certains complexes acide citrique-ions métalliques (La, Pb, Bi,...) en milieu acide. Dans ce cas pour obtenir une solution stable, celle-ci est neutralisée à un $\text{pH}=7$ par ajout d'ammoniac. La dernière étape consiste à figer la solution obtenue afin de s'affranchir des ségrégations des différents cations en présence. Le gel organique tridimensionnel est produit in situ en ajoutant de l'acrylamide $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ (>99%, Merck) et du N,N'-méthylenediacrylamide $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$ (> 98 %, Merck). La polymérisation est amorcée par un catalyseur : l'AIBN α,α' -azoisobutyronitrile (>98 %, Merck). Le gel obtenu, présenté sur la **Fig. 3.7**, est ensuite directement décomposé par traitements thermiques.



Fig. 3.7 : gel de Bi-2212

3 Croissance cristalline par fusion de zone du système Bi-2212

Les travaux effectués au laboratoire [135] ont permis d'optimiser le nombre, les durées et les températures des calcinations pour la synthèse de céramiques de Bi-2212. Les cycles de calcination réalisés sur nos poudres sont représentés **Fig. 3.8 a)**.

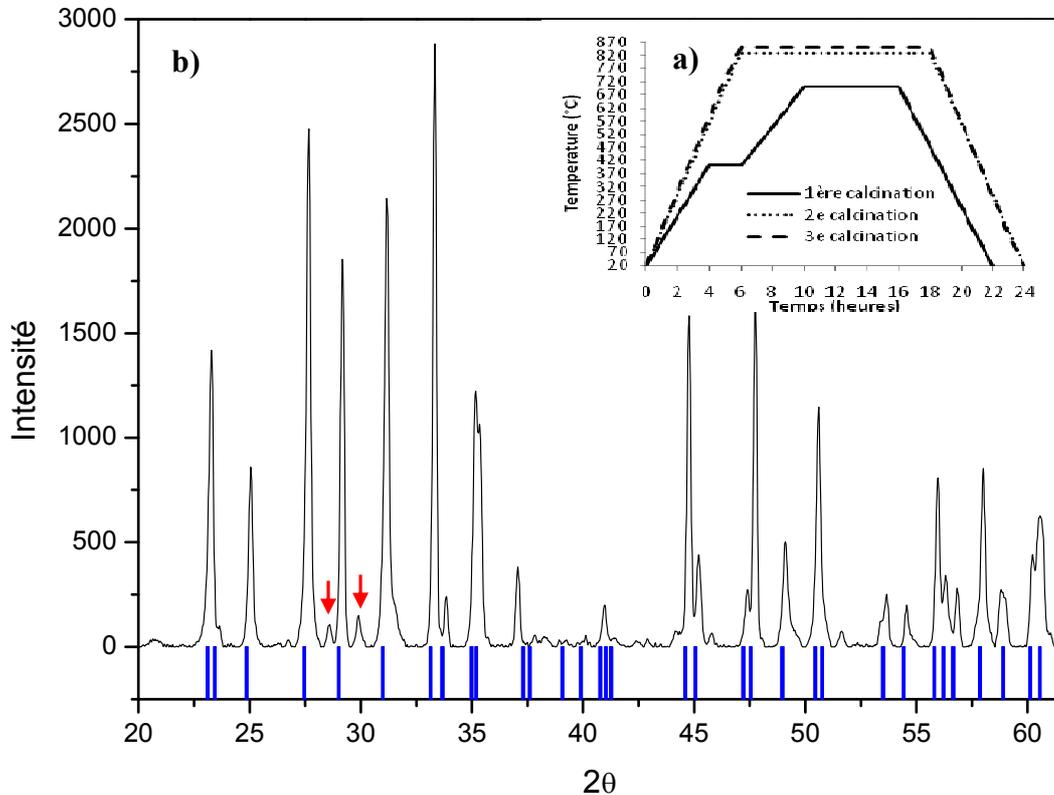


Fig. 3.8 : a) Cycles de calcination de la synthèse par voie citrate modifiée. b) Diagramme de RX des poudres obtenu après la troisième calcination. Les pics indexés par les traits bleus correspondent à la phase $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Les pics indiqués par les flèches rouges sont attribués à des impuretés résiduelles.

Dans un premier temps, le gel est calciné à 400°C pendant 2 heures et 700°C pendant 8 heures pour éliminer les éléments organiques (azote et carbone). Après un broyage manuel au mortier, la poudre est calcinée une deuxième et troisième fois pendant 12 heures à 830°C et 850°C respectivement. Après ces trois cycles de calcination, le diagramme de RX, présenté **Fig. 3.8**, met en évidence des pics que l'on peut indexer à 99% par la phase $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (indexation bleue).

A l'issue de chaque synthèse, nous obtenons à partir du gel environ 40g de poudre de la phase $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Cette quantité de poudre permet de réaliser un barreau d'alimentation d'une dizaine de centimètres de long et 5-6 mm de diamètre.

Diffraction des RX

Pour la détermination de la phase cristalline des poudres, un diffractomètre Rigaku Miniflex a été utilisé. Les mesures ont été effectuées à température ambiante avec une longueur d'onde $\lambda=1.540562 \text{ \AA}$ (raie K_{α} de l'anticathode de cuivre). L'échantillon est tourné à l'aide d'un goniomètre afin de faire varier l'angle θ . Un système à fentes variables est placé sur le détecteur pour ainsi obtenir une intensité plus grande pour les grands angles. L'analyse de phase des diagrammes se fait ensuite à l'aide du logiciel Fullprof.

3.3.3.2 Mise en forme des barreaux

Le premier pré-requis pour réussir une zone fondue stable est la forme du barreau de départ. Il doit être rectiligne et de diamètre constant. La poudre obtenue est alors tassée dans un tube en caoutchouc d'environ 20 cm de long et de 8 mm de diamètre, puis compactée sous forme de barreau sous une pression de 3000 bars à l'aide d'une presse isostatique. Le barreau ainsi obtenu est fritté pendant 72 heures sous air à 860°C (température proche de la température de fusion) afin d'augmenter sa densité. On obtient un barreau cylindrique d'environ 20 cm et de forme régulière avec un diamètre constant d'environ 6 mm, tel que présenté sur la **Fig. 3.9 a)**.

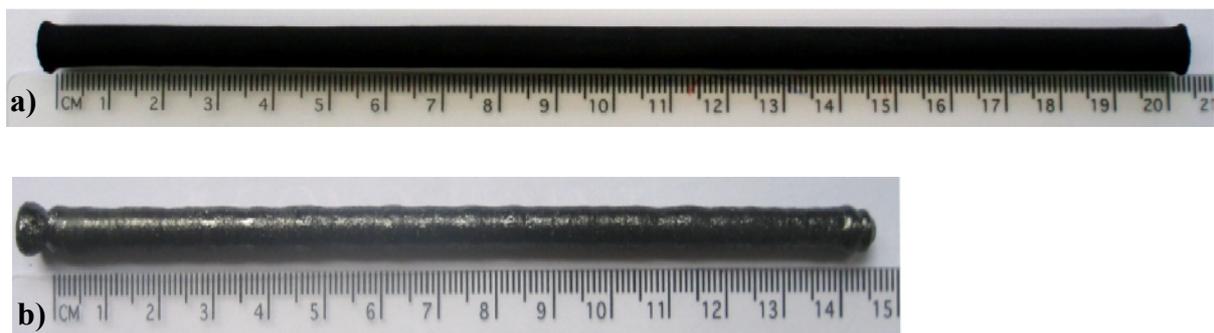


Fig. 3.9 : a) Barreau d'alimentation après frittage pendant 72 heures à 860°C. b) Barreau d'alimentation après l'étape de « préfusion ».

3.3.3.3 Préfusion

La densité du barreau d'alimentation est un paramètre très important pour maintenir une zone fondue stable tout au long de la croissance. En effet, une grande porosité peut affecter la stabilité de la zone fondue à cause de la formation de bulles lors de la fusion elle-même ou de la pénétration du liquide de la zone fondue vers le barreau d'alimentation par capillarité. De fait la réduction du volume de la zone fondue due à une porosité trop grande peut alors conduire à des fluctuations de composition de celle-ci et également à son instabilité qui est préjudiciable pour la croissance.

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB a été utilisé afin d'étudier la topographie, le contraste chimique, ainsi que la composition cationique des barreaux ou des cristaux. Le MEB utilisé est un FEI Quanta 200, couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie Oxford Inca X-act. Le principe du MEB consiste à balayer l'échantillon par un faisceau d'électrons et de détecter les différentes émissions : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X. Durant ces travaux, nous utiliserons le détecteur ETD (Everhart-Thornley Detector) qui collecte les électrons secondaires donnant des informations sur la topographie (relief) de l'échantillon, ainsi que le détecteur BSE (Back-Scattered Electrons) qui collecte les électrons rétrodiffusés sensibles au contraste chimique. La composition chimique de l'échantillon est analysée par EDX (de l'anglais, Energy Dispersive X-ray spectrometer). Cette analyse élémentaire est basée sur la spectrométrie des RX, émis au cours de l'interaction électron/matière, qui sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'analyse quantitative des éléments se fait par comparaison avec des spectres sur des composés étalons enregistrés en mémoire. Le rapport des intensités émises par l'échantillon et le témoin est égal au rapport des intensités émises par unité de masse, donc au rapport des concentrations respectives de l'élément considéré. Ce type d'analyse ne permet pas de quantifier de façon fiable les éléments légers tels que l'oxygène.

Dans le cas du système Bi-2212, le frittage du barreau ne suffit pas à le densifier. Pour diminuer au maximum la porosité du barreau, une étape supplémentaire appelée « préfusion » (de l'anglais « premelting ») est réalisée. Elle consiste à déplacer rapidement la zone fondue le long du barreau fritté à une vitesse de 25 mm/h. Nous obtenons alors un barreau cylindrique de diamètre constant sur toute sa longueur, tel que présenté **Fig. 3.9 b**).

Une image MEB, réalisée à l'aide d'un détecteur ETD, de la coupe transversale du barreau prémelté sur la **Fig. 3.10 a**), montre que suite à cette étape de « préfusion », le barreau est dense et polycristallin. Nous observons ainsi que le barreau se présente sous forme de feuillets entremêlés et orientés aléatoirement dans toutes les directions. Le cliché MEB de la coupe transversale après polissage, qui est obtenue à l'aide d'un détecteur BSE, est présenté **Fig. 3.10 b**). Les différences de contraste observées **Fig. 3.10 b**) révèlent que le barreau est constitué de plusieurs phases. Une série d'analyses de composition EDX renseigne sur les principales phases observées qui sont $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_y$ (phase noire), $\text{Bi}_{10}\text{Sr}_3\text{CuO}_y$ (phase blanche) et $\text{Bi}_{12}\text{Sr}_5\text{CaCu}_3\text{O}_y$ (phase grise). Lorsque l'on réalise une analyse globale sur une grande surface de l'ensemble des phases, nous obtenons une composition moyenne $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ qui correspond bien à la composition de départ. L'étape de « premelting » ne modifie donc pas la stœchiométrie globale initiale et densifie nettement le barreau d'alimentation.

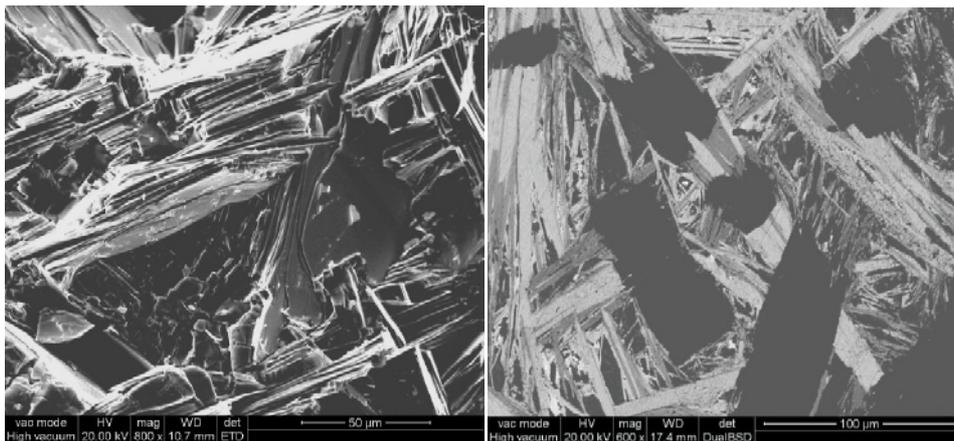


Fig. 3.10 : Image MEB d'une coupe transversale d'un barreau prémelté ; a) avant polissage (détecteur ETD) et b) après polissage (détecteur BSE).

3.3.3.4 Pastille de solvant

Comme nous l'avons vu, dans le cas d'un matériau incongruent, la technique utilisée est celle par fusion de zone avec un solvant (TSFZ). Suite à l'étape de préfusion, il est donc nécessaire de fixer un solvant sur le barreau d'alimentation ainsi constitué.

Selon différents travaux sur la croissance cristalline du composé Bi-2212, la composition de solvant choisie n'est pas toujours la même [134] [113] [136]. Cependant, l'ensemble de ces travaux est unanime sur le fait que la composition doit être plus riche en bismuth que la composition au sein du cristal. Gu et *al.* [110] et Li et *al.* [134] ont choisi la composition $\text{Bi}_{2,5}\text{Sr}_{1,9}\text{CaCu}_{2,6}\text{O}_x$ avec un taux de cuivre plus élevé alors que Yeh et *al.* ont adopté la composition de solvant $\text{Bi}_{2,27}\text{Sr}_{2,03}\text{Ca}_{1,01}\text{Cu}_{1,68}\text{O}_x$. Nous avons choisi un solvant avec la composition déterminée par Gu et *al.*, soit $\text{Bi}_{2,5}\text{Sr}_{1,9}\text{CaCu}_{2,6}\text{O}_{8+\delta}$, qui semble démontrer des conditions de croissance optimales. Nous avons donc élaboré un barreau de solvant de la même manière que pour le barreau d'alimentation, comme détaillé ci-dessus. Après calcination du gel, les poudres sont calcinées une deuxième et troisième fois pendant 12 heures à 820°C et 840°C respectivement. Les poudres sont ensuite mises sous forme de barreau cylindrique et frittées à 850°C pendant 72 heures. A l'aide d'une scie à fil diamanté, nous découpons une pastille dont la masse est typiquement de 0.6 g, ce qui correspond dans le cas du système Bi-2212 à une épaisseur d'environ 5 mm pour un barreau de 6 mm de diamètre environ. Pour fixer la pastille de solvant au barreau d'alimentation, nous réalisons un « thermocollage ». Pour cela, le barreau d'alimentation est placé dans la partie inférieure du four et le solvant est posé sur ce barreau. L'ensemble est mis en faible rotation et la puissance des lampes est augmentée jusqu'à ce que la pastille de solvant fonde légèrement et se « colle » au barreau d'alimentation sous l'effet de la chaleur. La puissance des lampes peut alors être progressivement diminuée. Le barreau d'alimentation, comme présenté sur la Fig. 3.11, est ainsi prêt pour débiter la croissance cristalline par la technique TSFZ.



Fig. 3.11 : Représentation schématique du solvant thermocollé sur le barreau d'alimentation

3.4 Optimisation des conditions de croissance du composé Bi-2212

Comme nous l'avons vu, pour chaque croissance, différents paramètres expérimentaux sont à prendre en considération et à ajuster : la nature du barreau d'alimentation, la vitesse de translation, l'atmosphère de croissance, le gradient de température, la température de fusion et la vitesse de rotation. Parmi ces paramètres, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence de la vitesse de translation et de rotation sur la croissance.

3.4.1 Influence de la vitesse de translation

La vitesse de translation est un des paramètres les plus critiques gouvernant la qualité des cristaux puisqu'elle est étroitement liée à la vitesse de croissance intrinsèque du composé. D'après la littérature, les vitesses minimum et maximum appliquées sont respectivement de 0,05 mm/h pour le système $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ [137] et de 240 mm/h pour GaAs [138]. Le système Bi-2212 fait partie de ceux qui nécessitent une vitesse de translation lente. En effet, avec des matériaux non congruents, tels que les cuprates à base de bismuth où la composition de la zone fondue diffère de celle du barreau d'alimentation et de celle du cristal formé comme on l'a détaillé précédemment, la technique TSFZ doit être adoptée. Dans ce type de technique, les différences de composition nécessitent une diffusion du soluté à l'interface liquide/solide qui se fait lentement et limite donc la croissance à une faible vitesse de translation. Cette vitesse va influencer le front de croissance, c'est-à-dire l'interface L/S, dont la nature est essentielle pour une bonne qualité cristalline selon qu'elle soit planaire ou cellulaire. En effet, un front planaire correspond à une interface L/S plane où la cristallisation se fait de façon homogène sur toute la surface, tandis qu'un front de croissance cellulaire correspond à une interface irrégulière avec la présence de dendrites. Il n'y a donc aucun doute sur le fait que la vitesse de translation est un des paramètres clés dans la technique à fusion de zone par son influence sur la stabilité de la ZF et sur la morphologie du front de croissance.

Nous nous sommes ainsi intéressés à l'influence de la vitesse de translation sur la croissance du composé Bi-2212. La vitesse de translation la plus souvent utilisée pour ce système est de 0.2 mm/h. Cette condition de croissance étant admise comme la plus adaptée pour la croissance de ce composé, nous avons réalisé différents essais à des vitesses proches de celle-ci pour une optimisation maximale. Nous avons ainsi réalisé trois croissances à 0.15, 0.20 et 0.25 mm/h pour une vitesse de rotation constante de 30 rpm et un gradient thermique supposé identique pour chacune des croissances.

3.4.1.1 Stabilité de la zone fondue

La première observation faite est la différence de stabilité des zones fondues en fonction de la vitesse de translation. En effet, les croissances à 0.2 et 0.25 mm/h présentent une grande stabilité, tandis que celle à 0.15 mm/h n'a pas pu être réalisée dans de bonnes conditions et n'a pu aboutir à une croissance longue. En effet, notons que les vitesses de croissance imposent des temps de croissance de plusieurs semaines afin d'obtenir des cristaux centimétriques. Ainsi, les croissances sont soumises aux aléas extérieurs (coupure de courant, débit d'eau, claquage des lampes,...) et sont de fait réalisées en nombre limité.

3.4.1.2 Interface L/S

La morphologie de l'interface L/S, soit l'interface entre la zone fondue et le cristal formé, est une condition importante pour obtenir de grands cristaux. Afin d'observer cette interface L/S, au bout de plus de 3 cm de croissance, nous avons réalisé des trempes de la ZF en éteignant brutalement les lampes halogènes. Les photographies des coupes transversales des ZF trempées sont présentées **Fig. 3.12a)** et **b)**. La ZF trempée de la croissance à 0.15 mm/h n'a pas pu être réalisée à cause de l'instabilité de cette dernière. Sur la **Fig. 3.12 c)**, un grossissement au niveau de l'interface L/S de la croissance réalisée à 0.2 mm/h est présenté. On note que la morphologie de l'interface est quasiment plane. La même morphologie est observée pour la croissance à 0.25 mm/h. La nature planaire de l'interface, correspondant à

des conditions stationnaires de croissance qui sont indispensables pour obtenir des monocristaux de grand volume, prouve que les vitesses de 0.2 et 0.25 mm/h sont deux conditions adaptées pour la croissance du composé Bi-2212.

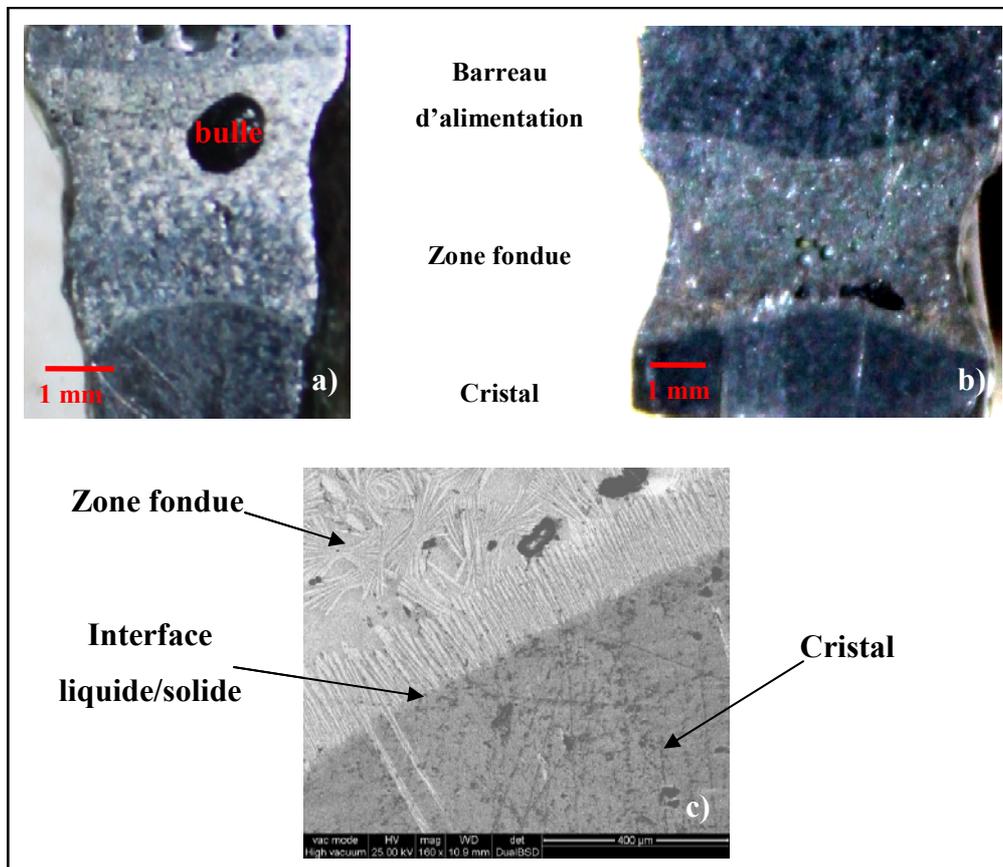


Fig. 3.12 : Coupes longitudinales de la zone fondue d'une croissance réalisée à une vitesse de translation de a) 0.2 mm/h et b) 0.25 mm/h. c) Zoom sur l'interface liquide/solide.

Revenons sur les **Fig. 3.12 a)** et **b)** où l'on observe, pour les deux vitesses (0.2 et 0.25 mm/h), un front de croissance de forme légèrement convexe. Ceci signifie que lors de la croissance un gradient thermique latéral est généré dans le barreau dû au diamètre important de celui-ci que nous impose l'objectif d'obtenir de gros cristaux. Nous avons mesuré avec précision la courbure de l'interface L/S. Pour cela, nous avons superposé un cercle au niveau des interfaces L/S. Dans le **Tableau 3.1** sont regroupées les caractéristiques du cercle de mesure en fonction de la vitesse de croissance.

Vitesse de translation (mm/h)	aire circulaire (mm ²)	longueur corde (mm)	longueur arc (mm)	longueur arc / longueur corde
0.2	14,29	4,00	5,19	1,30
0.25	14,56	6,50	6,78	1,04

Tableau 3.1 : Caractéristiques du cercle superposé à l'interface L/S.

L'arc correspond à la longueur de l'interface et la corde au diamètre du cristal formé. On note que le rapport « longueur arc / longueur corde » est proche de 1 dans le cas de la croissance avec une vitesse de translation de 0.25 mm/h, tandis qu'il est supérieur à 1 dans le cas d'une vitesse de 0.2 mm/h. Ceci indique que lors d'une croissance à une vitesse de 0.25 mm/h, l'interface L/S est la plus plane et devrait favoriser ainsi la formation de cristaux de grande taille.

Malgré la forme légèrement convexe des fronts de croissance, le zoom de l'interface (**Fig. 3.12 c**) montre la nature plane de celle-ci sans présence de dendrites pour les deux vitesses de croissance.

3.4.1.3 Composition chimique et transition supraconductrice

L'Eq. (3.4), décrite précédemment, démontre que la vitesse de translation peut également avoir une influence sur la composition du cristal. Dans le **Tableau 3.2**, est représentée la composition chimique du cristal obtenu en fonction des vitesses de translation 0.15, 0.2 et 0.25 mm/h.

On note que le rapport Sr/Ca augmente avec la vitesse de translation, tandis que le rapport Bi/Sr diminue. Ces différences de compositions chimiques mettent en évidence la grande influence de la vitesse de translation sur la diffusion des espèces au niveau de l'interface L/S.

La température de transition supraconductrice (T_c) des cristaux a également été déterminée par susceptibilité magnétique.

Susceptibilité magnétique

Toutes les mesures de T_c ont été réalisées à l'aide d'un PPMS (Physical Properties Measurement System) Quantum Design et particulièrement à l'aide d'un susceptomètre de type DSM8-Manics. La T_c est déterminée par des mesures de susceptibilité magnétique par la technique ZFC (Zero Field Cooling) qui consiste à appliquer un champ magnétique autour de l'échantillon après refroidissement à une température inférieure à la température de transition critique de celui-ci et ensuite mesurer la susceptibilité magnétique lorsqu'on le réchauffe (jusqu'à $T > T_c$). Dans le cas de notre étude, le champ appliqué est perpendiculaire au plan *ab*, il est alternatif et fixé à 1 Oe. A l'issue des mesures, la T_c est définie par la T_c^{onset} qui correspond à la température supérieure avant la transition supraconductrice, ainsi que par la largeur de transition ΔT_c qui est prise entre 90 et 10% de la transition totale.

Les valeurs de T_c déterminées sur des cristaux extraits de la fin de la croissance, pour les trois vitesses de translation étudiées, sont regroupées dans le **Tableau 3.2**. Nous notons qu'il existe une relation entre la composition chimique et la T_c . En effet, la T_c diminue lorsque le rapport Sr/Ca augmente et le rapport Bi/Sr diminue. Nous revenons plus précisément sur cette influence dans le chapitre 4.

Vitesse de translation (mm/h)		Bi	Sr	Ca	Cu	Sr/Ca	Bi/Sr	T_c
0,15	Moyenne	2,18	1,82	1,00	2,00	1,81	1,20	91
	écart type	0,03	0,03	0,01	0,00			
0,2	Moyenne	2,15	1,93	0,93	2,00	2,07	1,11	89
	écart type	0,01	0,02	0,02	0,01			
0,25	Moyenne	2,14	1,94	0,92	2,00	2,10	1,10	85
	écart type	0,03	0,03	0,02	0,00			

Tableau 3.2 : Composition chimique du cristal obtenu en fonction des vitesses de translation 0.15, 0.2 et 0.25 mm/h. La T_c correspondante est également indiquée.

3.4.1.4 Conclusion

Bi-2212 est un composé multi-cations à fusion non congruente qui présente, comme nous l'avons vu, un front de croissance stationnaire plan qui impose de travailler avec de faibles

vitesse de croissance. Cependant cette étude nous a permis de montrer qu'une vitesse de translation trop faible ne permet pas de maintenir une zone fondue stable et in fine d'obtenir des cristaux de grande taille. La comparaison des deux vitesses 0.2 et 0.25 mm/h qui présentent une zone fondue stable, met en évidence peu de différence en termes de morphologie d'interface L/S et de composition. Une croissance réalisée à une vitesse de translation de 0.25 mm/h favorise cependant une interface L/S légèrement moins convexe et donc a priori la formation de cristaux monodomaines. Toutefois, en fin d'expérimentation, nous n'avons pas noté de différence significative de taille et de qualité des cristaux entre les deux vitesses de translation.

3.4.2 Influence de la vitesse de rotation

La vitesse de rotation est un autre paramètre à prendre en considération. La rotation sert principalement à maintenir une zone fondue homogène en composition. De plus, elle permet de distribuer la température autour de la zone fondue de manière homogène. Durant nos croissances, nous avons appliqué des rotations de même vitesse en haut et en bas, en contre-sens l'une par rapport à l'autre. Lors de cette étude, nous avons réalisé deux croissances à 25 et 30 rpm (de l'anglais, *round per minute*). D'après le **Tableau 3.3**, nous pouvons noter que pour une même vitesse de translation de 0.2 mm/h, il existe une différence de composition selon la vitesse de rotation appliquée.

Vitesse de rotation (rpm)		Bi	Sr	Ca	Cu	Sr/Ca	Bi/Sr	T _c (K)
25	<i>Moyenne</i>	2,14	1,99	0,87	2,00	2,30	1,08	92
	<i>écart-type</i>	0,01	0,02	0,02	0,01			
30	<i>Moyenne</i>	2,15	1,93	0,93	2,00	2,07	1,11	89
	<i>écart-type</i>	0,01	0,02	0,02	0,01			

Tableau 3.3 : Composition chimique et T_c en fonction de la vitesse de rotation.

En effet, une vitesse de rotation plus lente augmente le rapport Sr/Ca et présente une température de transition supraconductrice T_c=92K en comparaison à une T_c de 89K dans le cas d'une rotation de 30 rpm. Comme nous l'avons énoncé dans la partie 3.2.1, la rotation influe sur l'épaisseur de diffusion à l'interface L/S qui est elle-même relié au coefficient de

partage k et donc à la composition finale au sein du cristal. Il a également été montré dans une précédente étude sur le composé Bi-2212 [136], que plus la vitesse de rotation est grande, plus la convexité de l'interface L/S diminue. La vitesse de rotation a donc également une influence sur la nature de l'interface L/S et sur l'homogénéisation du gradient thermique latéral. Même s'il est évident que la vitesse de rotation est un paramètre dynamique difficile à considérer, nous pouvons conclure qu'il a une influence non négligeable sur la morphologie de l'interface L/S et de fait sur la diffusion des éléments au niveau de la formation du cristal.

3.4.3 Monocristaux de Bi-2212

A la fin d'une croissance cristalline réalisée avec une vitesse de translation de 0.2 mm/h et une vitesse de rotation de 30 rpm, nous obtenons une gangue qui consiste en plusieurs monocristaux de différente taille (**Fig. 3.13 a**). Parmi ceux-ci, nous avons extrait par clivage trois monocristaux de grande taille présentés **Fig. 3.13 b**) de dimensions: 39x4x0.7 mm (80 mm³), 28x4x0.3 mm (27 mm³) et 25x4x2 mm (220 mm³). Le **Tableau 3.2** présente la composition moyenne mesurée par analyse EDX au MEB de différents échantillons extraits de la gangue obtenue à l'issue d'une croissance de 0.2 mm/h et 30 rpm, ainsi que l'écart-type correspondant. Les résultats montrent une composition cationique homogène proche de la composition initiale du barreau d'alimentation.



Fig. 3.13 : a) Gangue polycristalline obtenue à la fin d'une croissance par la technique TSFZ. b) Trois monocristaux extraits de cette gangue.

3 Croissance cristalline par fusion de zone du système Bi-2212

Les mesures de susceptibilité présentent, sur la **Fig. 3.14 a)**, une température de transition $T_c=89\text{K}$ correspondant à un état légèrement surdopé et une largeur de transition $\Delta T_c=2\text{K}$ qui prouve l'homogénéité des cristaux.

A l'aide de la technique de diffraction des neutrons, nous avons également déterminé la qualité cristalline des différents monocristaux par « rocking scan » qui est une mesure pour laquelle le module de \mathbf{Q} reste fixe et seul l'échantillon tourne sur lui-même. Cette technique présente l'avantage de sonder le cristal dans tout son volume. La « rocking curve » sur le pic de Bragg (0,0,8) d'un des grands monocristaux est présentée **Fig. 3.14 b)**. Elle peut être fitée par une gaussienne avec une largeur à mi-hauteur (full-width-at-half-maximum (FWHM)) de $1,6^\circ$. Ce qui représente une mosaïcité satisfaisante dans le cas du composé Bi-2212 et donc une bonne qualité cristalline.

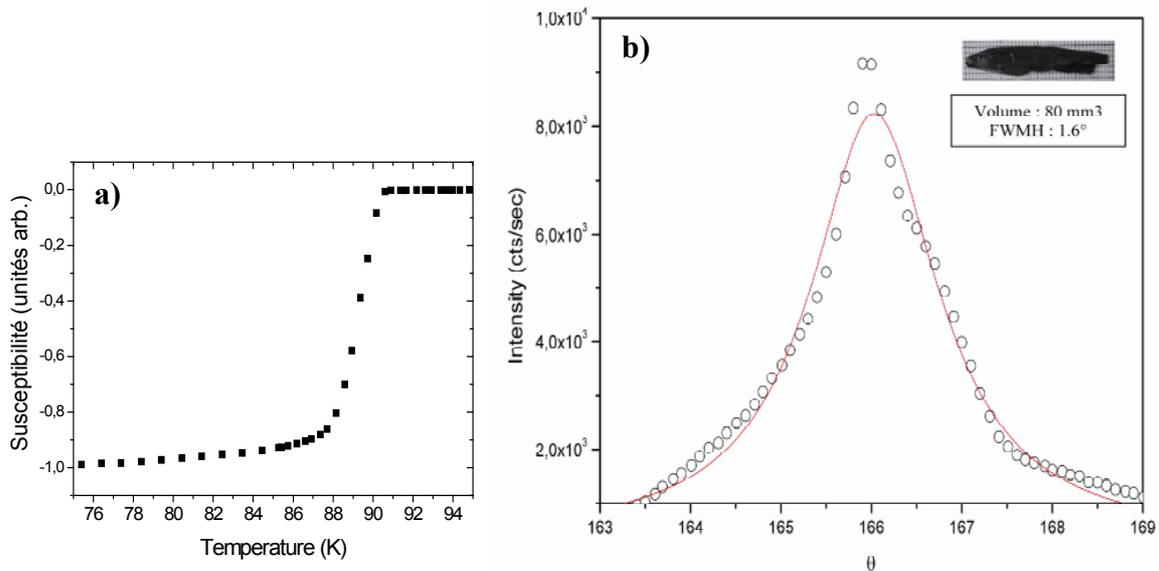


Fig. 3.14 : a) Mesure de susceptibilité d'un monocristal obtenu lors d'une croissance à 0.2 mm/h. b) « Rocking curve » sur le pic de Bragg (0,0,8) d'un monocristal de volume 80 mm³.

Pour déterminer la qualité cristalline à l'échelle atomique, les monocristaux ont également été observés au Microscope Electronique à Transmission Haute Résolution (HRTEM). Un cliché HRTEM est présenté sur la **Fig. 3.15**.

Microscope Electronique à Transmission Haute Résolution (HRTEM)

Les études de HRTEM ont été effectuées avec un microscope JEOL 2100F (fonctionnant à 200 kV) au CEA de Tours. Cette technique de caractérisation renseigne sur l'existence d'éventuels défauts et/ou mise en ordre à l'échelle atomique qui ne peuvent pas être décelés par la diffraction des rayons X. Le principe de cette technique de caractérisation réside sur une interférence entre un faisceau transmis et un faisceau diffracté sur l'échantillon. La figure d'interférence obtenue est une image du potentiel périodique créé par les atomes. On peut ainsi visualiser directement l'organisation atomique. La préparation des échantillons a été réalisée par amincissement ionique.

Suivant l'axe c , nous notons une périodicité de 15\AA qui correspond à la phase Bi-2212. Aucune intercroissance de la phase Bi-2223 (périodicité de 18\AA) n'est observée sur tous les échantillons analysés [137].

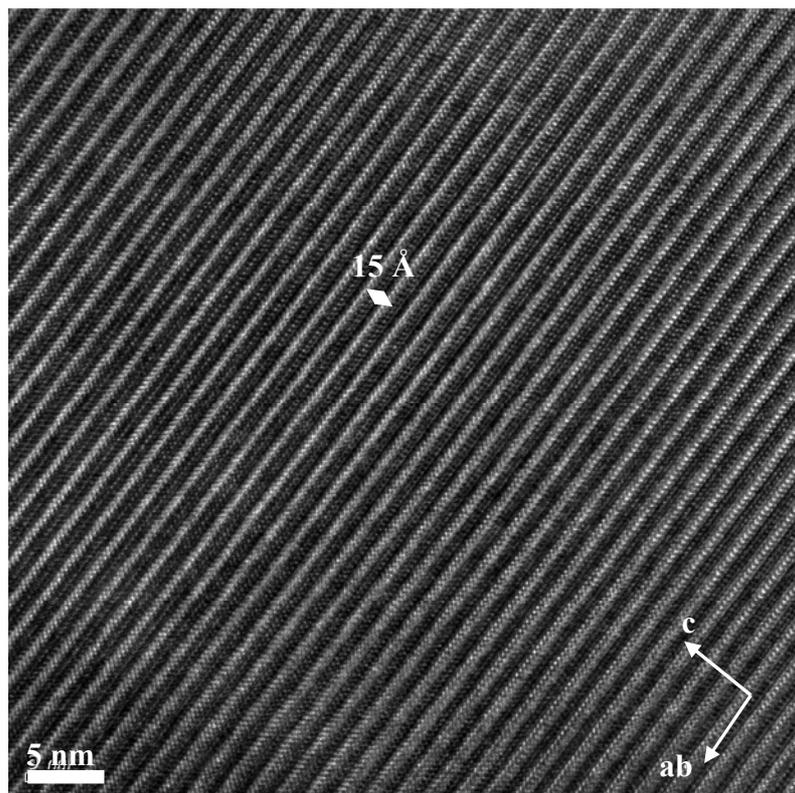


Fig. 3.15 : Image HRTEM d'un échantillon de Bi-2212 brut de croissance (0.2 mm/h et 30 rpm).

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la croissance de monocristaux de Bi-2212 par la technique de fusion de zone dans un four à images. Nous avons mis en évidence la difficulté de faire croître des monocristaux de Bi-2212 de grand volume et de bonne qualité cristalline à cause d'un diagramme de phases complexe et le fait que la croissance de Bi-2212, qui est un matériau à fusion non congruente, nécessite des paramètres d'ajustement précis. Dans ce cas, nous avons énoncé la nécessité d'adopter la méthode TSFZ qui consiste à utiliser une pastille de solvant au départ de la croissance cristalline et qui impose une croissance lente. Nous avons mis en évidence l'importance d'avoir un barreau d'alimentation de forme homogène et de densité importante pour maintenir une zone fondue stable tout au long de la croissance. Une étape dite de « préfusion » est nécessaire pour augmenter la densité du barreau. Nous avons ensuite étudié l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la stabilité de la zone fondue et l'interface L/S. Ainsi, nous avons démontré qu'une vitesse de translation trop lente peut perturber la zone fondue et donc la croissance, aussi qu'une rotation de 30 rpm permet une meilleure stabilité de la zone fondue. Ces paramètres sont directement liés à la morphologie de l'interface L/S et donc à la diffusion du soluté au sein du cristal. Ce qui conduit à une variation de la composition cationique en fonction des paramètres imposés. Enfin, les résultats d'une croissance réalisée à 0.2 mm/h et 30 rpm montrent que dans ces conditions optimales, nous obtenons des monocristaux de grand volume pouvant aller jusqu'à 220 mm³ et de bonne qualité cristalline avec une faible mosaïcité.

CHAPITRE 4

Sous-dopage du système Bi-2212

4 Sous-dopage du système Bi-2212

Dans le chapitre 1, nous avons décrit le diagramme de phases (T, dopage en trous) générique des SHTc. Dans le cas des cuprates, nous avons vu que la T_c de ces systèmes est pilotée par le taux de porteurs dans les plans CuO_2 qui dépend lui-même du taux d'oxygène dans le matériau. Pour le système Bi-2212, lorsqu'on introduit de l'oxygène dans les plans BiO, le dopage en trous au sein des plans d'oxyde de cuivre augmente. En effet, ces blocs réservoirs, du fait d'un excès d'oxygène, vont induire un transfert de charges (trous) vers les plans conducteurs. Dans le chapitre 3, nous avons montré la capacité à faire croître de grands monocristaux homogènes par la technique TSFZ. Les cristaux synthétisés sous air présentent une T_c de 89K correspondant à un état proche de l'optimum selon le diagramme de phases (T, dopage en trous). L'intérêt de l'étude étant d'étudier la phase de pseudogap du système Bi-2212 par diffusion des neutrons, il est nécessaire d'obtenir des cristaux sous-dopés de grand volume. Dans ce chapitre, nous reviendrons sur les différentes manières utilisées pour sous-doper le composé Bi-2212. Nous développerons les résultats obtenus lors d'une croissance de Bi-2212 substitué à l'yttrium, puis ceux obtenues lors d'une croissance sous atmosphère réduite en oxygène. Ensuite, nous présenterons les études de traitements post-croissances réalisés sous flux appauvri en oxygène et en ampoule scellée sous vide. Enfin, la préparation et les caractérisations de l'échantillon sous-dopé de grand volume, utilisé par la suite pour les mesures de diffusion des neutrons seront présentées.

4.1 Comment varier le dopage en trous dans le composé Bi-2212 ?

Comme énoncé dans le chapitre 1, dans les supraconducteurs à haute température critique, il est possible de modifier la densité électronique dans les plans CuO_2 par transfert d'électrons entre les plans CuO_2 et les réservoirs de charges : on parle de dopage en trous ou en électrons. Dans le but d'étudier le diagramme de phases des cuprates dopés en trous, il est nécessaire de maîtriser le taux de dopage de ce type de porteurs. Dans le cas du système Bi-2212, le dopage

en trous au sein des plans CuO_2 est augmenté lorsque l'on introduit de l'oxygène dans les plans BiO . En effet, ces blocs réservoirs, dus à un excès d'oxygène, vont induire un transfert de charges (trous) vers les plans conducteurs.

Le but de notre étude est d'obtenir des monocristaux de Bi-2212 sous-dopés pour l'étude de la phase de pseudogap par diffusion des neutrons. Nous avons ainsi cherché à diminuer le taux d'oxygène au sein du matériau. Il est possible de diminuer le taux de porteurs (trous) dans le système Bi-2212 en substituant l'ion Ca^{2+} par un cation de valence supérieure. De nombreuses études sur la substitution du calcium dans le système Bi-2212 [139] [140] [141] [142] [107] [106] utilisant différentes techniques de croissance [100] [143] [144] [145] ou d'autres éléments substitutifs (terres rares) [146] [147] [148] [108], ont mis en évidence ce phénomène. En effet, la substitution d' Y^{3+} sur le site Ca^{2+} entraîne le transfert d'oxygène des plans BiO vers les couches CaO pour compenser le changement de valence de ces couches. Par conséquent, les blocs réservoirs vont alors induire une diminution du taux de porteurs dans les plans CuO_2 . Cependant, il est difficile de contrôler le taux des porteurs dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en raison du mécanisme complexe de formation de trous. L'autre manière de diminuer le taux de porteurs est de retirer directement les oxygènes contenus dans la structure par traitement thermique et/ou atmosphère de croissance réduit en oxygène.

4.2 Croissance de monocristaux substitués Bi-2212 (Y)

4.2.1 Objectif

Dans la cadre de la thèse de B. Pignon au sein de notre laboratoire [135], une étude de la substitution de l'yttrium sur site calcium a été menée. Plusieurs croissances avec des taux d'yttrium allant de 0 à 0.5 ont été menées. Ainsi, la corrélation entre la composition initiale en yttrium et la composition finale du cristal a pu être établie et est présentée *Fig. 4.1 a*). Egalement, les mesures de T_c en fonction de la concentration en yttrium ont été réalisées. Les résultats sont regroupés *Fig. 4.1 b*). Comme dans le cas de différents travaux sur la modification des taux de porteurs par substitution cationique du composé Bi-2212 [100] [143] [139] [146] [144] [145] [140] [147] [148], l'étude de B. Pignon montre que quelque soit le

taux d'yttrium, il existe toujours une différence significative entre la concentration en yttrium initiale et finale dans le cristal, due au coefficient de partage des espèces entre la phase liquide et le cristal, comme déjà abordé dans le chapitre 3. Ceci implique que le rapport entre la concentration en yttrium du barreau d'alimentation et celle du cristal est supérieur à 1 et est conforme aux résultats de la littérature [139] [140] [141] [142] [107] [106] [100] [143] [144] [145]. Il y a donc introduction préférentielle de l'yttrium au sein du cristal.

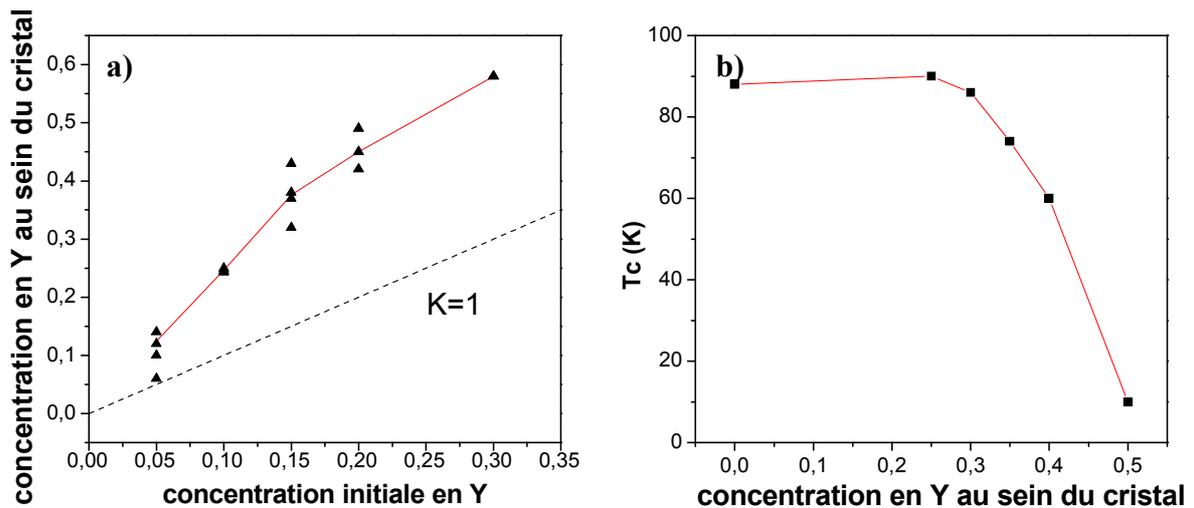


Fig. 4.1 : a) Concentration d'yttrium au sein du cristal en fonction de la concentration initiale. b) T_c en fonction de la composition en yttrium au sein du cristal.

Dans le cas de notre étude, l'objectif est d'obtenir des monocristaux de Bi-2212 de grand volume sous dopés avec une température de transition autour de 60K. A partir des travaux de B. Pignon et de la **Fig. 4.1 b)**, pour obtenir des cristaux de $T_c=60K$, il faut que la composition finale en yttrium soit de 0.4. Ainsi selon la **Fig. 4.1 a)**, la composition initiale en yttrium doit être de 0.17. A partir de ces conditions, trois synthèses ont alors été menées.

4.2.2 Synthèses

A partir de la technique de fusion de zone, à l'aide du four à images, nous avons élaboré trois croissances de Bi-2212 substitué à l'yttrium. Le rapport entre la concentration en yttrium du barreau d'alimentation et celle du cristal étant élevé, c'est-à-dire supérieur à 1, nous pouvons

émettre l'hypothèse qu'il sera difficile d'obtenir un cristal homogène en composition sur un volume important à partir d'un barreau d'alimentation de faible teneur en yttrium, comme le préconise la littérature.

4.2.2.1 Etude préliminaire

Pour reprendre les travaux réalisés au sein du laboratoire et confirmer ce résultat, nous avons lors d'une première croissance utilisé uniquement un barreau d'alimentation de composition $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{8+y}$ sans solvant pour lequel l'ajout d'un cinquième cation peut modifier les coefficients de partage des autres cations. Pour vérifier notre hypothèse, le taux d'yttrium est choisi selon le coefficient de partage de l'yttrium défini lors de la thèse de B. Pignon ([135], **Fig. 4.1 a**)) pour ainsi obtenir une teneur en yttrium d'environ 0.4 au sein du cristal.

La gangue obtenue à l'issue de la croissance a été polie et analysée au MEB par EDX. Nous constatons une grande hétérogénéité en composition sur l'ensemble de la gangue de 4 centimètres de longueur. En effet, 75% des zones analysées ne contiennent pas d'yttrium ou en quantité très faible et des phases secondaires riches en Bi de type $\text{Bi}_3\text{Sr}_2(\text{Ca},\text{Cu})_2\text{O}_y$ sont présentes. Les zones ne contenant pas d'yttrium sont cependant homogènes en composition cationique des autres éléments et sont de même stœchiométrie que celle de départ. Les 25% de zones analysées restantes ont un taux d'yttrium de 0.23 ou 0.34. La composition initiale en yttrium étant de 0.17 et n'utilisant pas de solvant lors de cette croissance, il est alors normal de trouver des zones sans Y dans la gangue finale sachant qu'il existe des zones avec des teneurs en Y supérieures à 0.17. Ceci confirme l'hypothèse de départ.

Egalement, un monocristal extrait du cœur de la gangue a été analysé au MEB par une centaine de mesures. Sur la **Fig. 4.2 a**) qui représente la composition cationique de différentes zones du cristal montre que, selon les zones analysées, celle-ci varie significativement. Cependant, au sein d'une même zone de plusieurs centaines de μm , la composition peut être homogène. Nous notons que pour chacune des trois zones où la teneur en yttrium est de 0, 0.23 ou 0.32, la composition en Sr et Cu, en considérant les barres d'erreur, est homogène quelque soit la teneur en yttrium. Pour analyser les résultats et comprendre l'effet de l'yttrium

sur les autres cations, les rapports Sr/Ca et Bi/Sr sont reportés en fonction de la composition en yttrium sur la **Fig. 4.2 b)**. L'augmentation du rapport Sr/Ca avec le taux d'yttrium prouve bien que la substitution des ions Y^{3+} se fait sur site calcium si l'on considère le taux de Sr invariant. Egalement, on constate une légère diminution du rapport Bi/Sr qui pourrait indiquer que le taux de Bi^{3+} diminue en fonction que la teneur en Y^{3+} augmente. Dans la littérature, deux études [106] [142] ont observé ce même effet pour de faibles concentrations en yttrium ($[Y] < 0.08$). Hobou et *al.* [106] supposent que l'augmentation du taux d'yttrium rend les bicouches $[CuO_2-Ca-CuO_2]$ plus électropositives et de fait tend à chasser les ions Bi^{3+} loin des blocs SrO, ce qui induirait l'augmentation de la T_c avec la teneur en yttrium. Toutefois, Kendziora et *al.* [100] qui ont également étudié l'influence de l'yttrium sur le rapport Bi/Sr, avec un taux d'yttrium variant de 0 à 1, notent une légère diminution du rapport lorsque le taux d'yttrium augmente. Cela dit, il considère cette influence négligeable. Dans le cas de notre étude, Bi/Sr s'écarte de ± 0.05 du rapport nominal. Nous pouvons donc négliger l'influence de l'yttrium sur Bi/Sr.

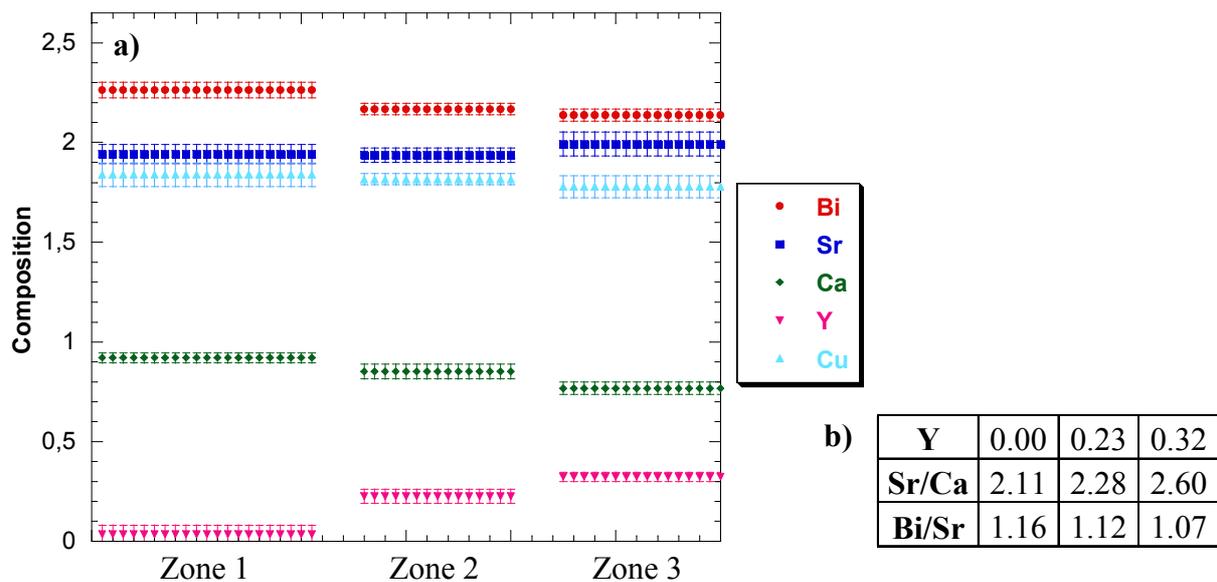


Fig. 4.2 : a) Composition des différents éléments chimiques (Bi, Sr, Ca, Y, Cu) en fonction de de différentes zones de $200 \mu m$ d'un même cristal de $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$. b) Rapports Sr/Ca et Bi/Sr en fonction du taux d'yttrium.

Les mesures de susceptibilité, présentées sur la **Fig. 4.3**, réalisées sur ce même échantillon confirment l'hétérogénéité au sein du cristal. La **Fig. 4.3 a)** qui représente la susceptibilité en

fonction de la température, indique une $T_c^{\text{onset}}=91\text{K}$ et une $T_c^{\text{inset}}=73\text{K}$. La fonction dérivée de la susceptibilité, présentée en fonction de la température sur la Fig. 4.3 b), peut être ajustée principalement par deux gaussiennes centrées à 84 et 75K avec des largeurs de pics à mi-hauteur de 12 et 9K respectivement. Ces mesures montrent la grande distribution de la température de transition supraconductrice au sein d'un même cristal que l'on peut directement corrélérer à la forte distribution en composition d'yttrium.

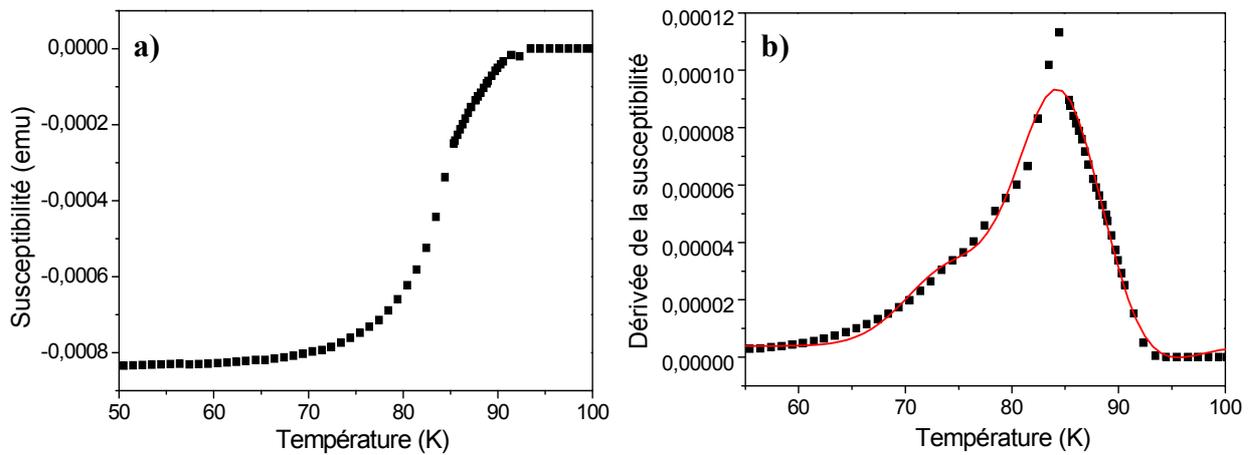


Fig. 4.3 : a) *Mesure de susceptibilité en fonction de la température d'un cristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{8+d}$.* b) *Dérivée de la courbe de susceptibilité en fonction de la température.*

Si l'on considère l'évolution de la T_c en fonction du taux d'yttrium de la **Fig. 4.1 a)** établie lors de la thèse de B. Pignon [135], une teneur en yttrium variant de 0 à 0.34 correspond à une distribution de la température de transition supraconductrice de 91K à 73K environ. Ce qui est tout à fait en accord avec les résultats obtenus sur ces nouveaux échantillons.

Pour conclure, la croissance de monocristaux dopés Y sans solvant a mis en évidence la corrélation du taux d'yttrium avec la T_c et confirmé les résultats obtenus préalablement au laboratoire. Cependant on note une importante ségrégation de l'yttrium et de fait une forte hétérogénéité au sein du matériau. Pour tenter d'obtenir des monocristaux homogènes en yttrium avec une faible distribution de T_c , nous allons adapter le flux lors de la croissance en utilisant un solvant dopé à l'yttrium.

4.2.3 Croissance avec solvant

Dans la littérature, tout en conservant un barreau d'alimentation de composition sous-stoechiométrique en yttrium, l'utilisation d'un solvant permet d'obtenir des cristaux homogènes en composition. Dans un premier temps, nous avons réalisé une croissance avec un barreau d'alimentation de composition $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{8+\delta}$ et un solvant de composition $\text{Bi}_{2.5}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{Cu}_{2.6}\text{O}_y$. Cette étape est nécessaire pour connaître l'influence sur le coefficient de partage des différents éléments. A l'issue de la croissance, la plupart des zones analysées ont une composition similaire à celle attendue, soit $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{8+y}$. Cependant compte tenu de la ségrégation de l'yttrium et la faible quantité introduite au départ, il existe de nombreuses zones qui ne contiennent pas d'yttrium comme nous l'avons déjà énoncé ci-dessus. Cette première croissance avec solvant montre que le solvant choisi pour la croissance de Bi-2212 pur convient également lorsque l'on ajoute de l'yttrium car d'après les résultats de composition cationique on observe une meilleure homogénéité chimique. Cependant il est nécessaire d'augmenter la teneur en yttrium du barreau d'alimentation pour tenter d'obtenir de très grandes zones avec une composition homogène.

Dans un deuxième temps, pour la croissance du composé $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{8+y}$, nous avons donc choisi d'utiliser un barreau d'alimentation de même composition ($\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{8+y}$). Le solvant est de même composition que celui utilisé pour la précédente étude, avec un taux d'yttrium de 0.17 qui correspond au taux nécessaire dans le flux pour obtenir des cristaux avec un taux d'yttrium de 0.4 selon la **Fig. 4.1 b**). A l'issue de la croissance, on obtient une gangue qui présente plusieurs phases. La **Fig. 4.4** présente les images MEB de cristaux extraits de la périphérie (**Fig. 4.4 a**) et **b**) et de cristaux extraits du cœur de la gangue (**Fig. 4.4 c**) et **d**)).

Les analyses EDX montrent une grande hétérogénéité en composition pour les cristaux extraits de la périphérie de la gangue avec un taux d'yttrium variant de 0 à 0.54 et la présence de trois phases secondaires principales: Sr_6CaO_y , $\text{Sr}_3\text{CaCu}_3\text{O}_y$ et $\text{Bi}_3\text{Sr}_3\text{CaO}_y$ (**Fig. 4.4 a**) et **b**)). Ces résultats sont confirmés par la mesure de susceptibilité, présentée **Fig. 4.5**, d'un cristal provenant de la périphérie de la gangue. Deux transitions très larges sont observées, une première à 92K et une seconde à environ 30K. Ce qui correspond bien, d'après la

corrélation entre le taux d'yttrium et la T_c de la **Fig. 4.1 a)**, à des taux d'yttrium variant de 0 à 0.54 environ.

Au contraire, au cœur de la gangue, la composition d'un cristal donné reste homogène et présente un taux d'yttrium de 0.54 ± 0.02 . Cependant nous observons quelques phases secondaires de type $\text{Bi}_3\text{Sr}_3\text{CuO}_y$ (lignes blanches sur la **Fig. 4.4 d)**).

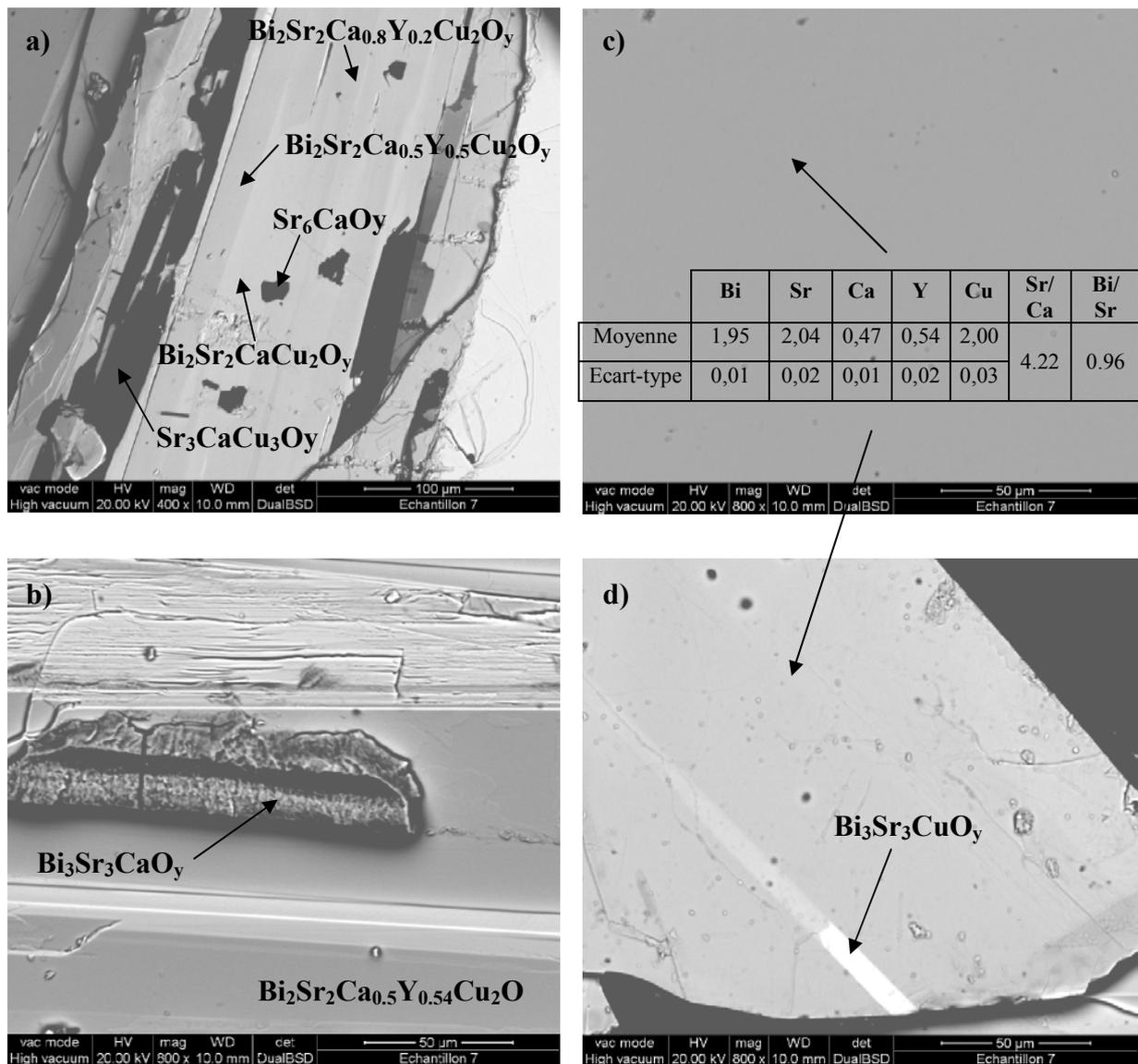


Fig. 4.4 : Images MEB (détecteur BSE) : a) et b) cristaux extraits de la périphérie de la gangue; c) et d) cristaux extraits du cœur de la gangue.

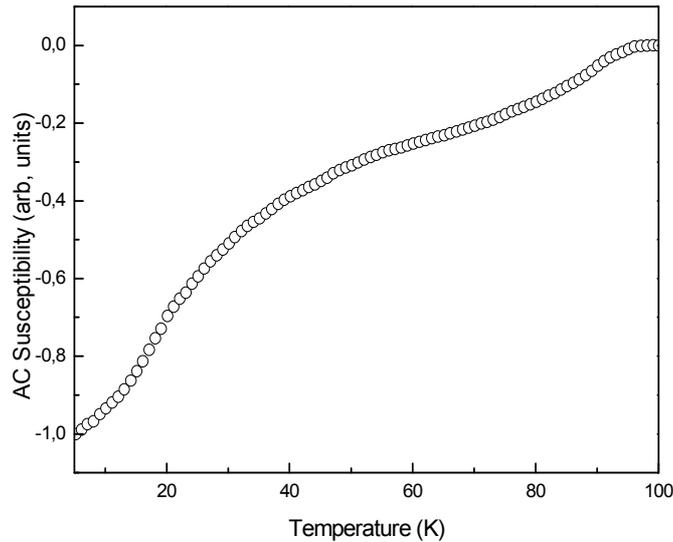


Fig. 4.5 : Mesures de susceptibilité en fonction de la température d'un cristal extrait de la périphérie de la gangue.

En conclusion, nous constatons que la croissance avec solvant a permis d'améliorer l'homogénéité en composition des cristaux. Cependant, ils présentent une concentration en yttrium supérieure à 0.4. Cette concentration en Y élevée peut s'expliquer par la composition de la zone fondue qui a été trempée en fin de croissance et analysée par EDX au MEB. En effet, la zone fondue a une teneur en Y de 0.23 qui correspond bien, selon la **Fig. 4.1 b**), à un taux d'yttrium dans le cristal d'environ 0.5. La composition en yttrium choisie pour le solvant a permis de s'approcher des conditions d'équilibre, mais les cristaux obtenus ont une taille très inférieure à ce qu'on peut obtenir lors de la croissance de Bi-2212 pur et le nombre de cristaux homogènes ne représente qu'un volume limité de la gangue.

4.2.4 Conclusion

A partir des travaux réalisés préalablement au laboratoire, nous avons pu aborder le sous-dopage de cristaux de Bi-2212 par substitution d'yttrium sur site calcium. Les trois croissances réalisées, nous ont permis dans un premier temps de confirmer les résultats obtenus précédemment. Sur la **Fig. 4.6** sont reportés, en fonction du taux d'yttrium, les rapports cationiques Sr/Ca et Bi/Sr déterminés lors des trois croissances, ainsi que la T_c

établie lors de la thèse de B. Pignon [135]. Nous constatons un bon accord entre la substitution d'yttrium sur site calcium et la diminution de la température de transition critique. On note également que la légère diminution du rapport Bi/Sr peut expliquer la légère augmentation de la T_c pour de faibles teneurs en Y, comme observée par l'équipe de Hobou et *al.* [106] et Eisaki et *al.* [142]. Cependant à partir d'un certain seuil d'yttrium, d'environ 0.25 dans le cas de notre étude, la substitution de l'yttrium sur site calcium domine et son influence sur le rapport Bi/Sr peut être négligée, tel que considéré par Kendziora et *al.* [100].

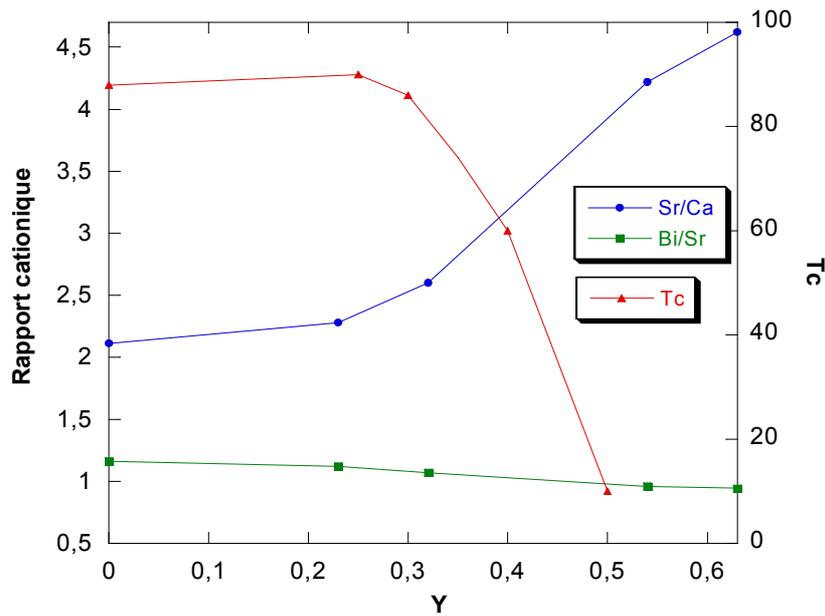


Fig. 4.6 : Rapport cationique (Sr/Ca et Bi/Sr) et T_c en fonction de la concentration en yttrium.

La technique de sous-dopage par substitution cationique présente l'avantage de pouvoir corrélérer directement la concentration en yttrium au taux de porteurs. En contrôlant la teneur en Y, il est alors possible d'obtenir la densité électronique voulue. Cependant, les trois croissances réalisées lors de cette étude montrent la difficulté à faire croître un grand volume homogène en composition par cette méthode de sous-dopage, ce qui est essentiellement dû à l'ajout d'un cinquième élément. La taille des cristaux est en effet très inférieure à celle obtenue lors d'une croissance de Bi-2212 pur. De plus, il existe de nombreuses phases secondaires au sein de la gangue et les cristaux homogènes en composition représentent une petite proportion de l'ensemble. L'objectif de la thèse étant d'obtenir des monocristaux sous-dopés de grand volume et homogènes, la substitution cationique n'est pas une méthode

appropriée. Nous nous sommes donc dirigés vers deux autres voies de sous-dopage dont le principe est de modifier le taux d'oxygène du composé Bi-2212 : la croissance de Bi-2212 sous atmosphère pauvre en oxygène et le post-traitement sous faible pression partielle en oxygène de cristaux préalablement synthétisés sous air.

4.3 Croissance sous atmosphère pauvre en oxygène

Dans un four à image, à la fois l'atmosphère de croissance et la pression peuvent être contrôlées. Grâce à une grande surface libre et à un mélange important dans la zone fondue, la TFZ offre des conditions favorables pour un dopage à partir d'une phase gazeuse. Dans le cas du système Bi-2212, à différentes pression en oxygène, plusieurs études ont mis en évidence à la fois une variation de la structure (paramètres de maille) et de la température de transition supraconductrice (T_c) en fonction de la pression en oxygène [134] [149] [114]. En particulier, Liang et *al.* [114] ont montré que la croissance du système Bi-2212 par TSFZ, avec une composition nominale de $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et une vitesse de croissance de 0.2 mm/h, sous atmosphère pauvre en oxygène mène à des monocristaux sous-dopés et permet de réduire les valeurs de T_c jusqu'à 79K pour une pression partielle en oxygène $p(\text{O}_2)=10^{-3}$ atm. Cependant ces auteurs mettent en évidence que plus la $p(\text{O}_2)$ appliquée diminue plus la distribution en oxygène devient hétérogène selon la largeur de transition ΔT_c . Pour tenter d'obtenir un cristal sous-dopé avec une homogénéité en oxygène acceptable, c'est-à-dire ΔT_c inférieure à 5K, nous avons choisi de réaliser une croissance sous une pression partielle en oxygène $p(\text{O}_2)=0.1$ atm qui selon Liang et *al.* menerait à des cristaux de $T_c=85\text{K}$.

La croissance est réalisée à partir d'un barreau d'alimentation et un solvant de même composition que dans le cas de la croissance sous air présentée dans le chapitre 3, soit $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et $\text{Bi}_{2.5}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_{2.6}\text{O}_{8+\delta}$ respectivement, à une vitesse de translation de 0.2 mm/h et une rotation de 30 rpm. La pression partielle en oxygène $p(\text{O}_2)=0.1$ atm est contrôlée par un flux de mélange de gaz Ar/O₂ (90/10).

Dans le cas général, l'application d'une pression gazeuse ou atmosphère de croissance lors de la synthèse présente de nombreux avantages car elle peut permettre des modifications stœchiométriques in situ. Cependant elle peut impliquer l'apparition de phases secondaires ou

inclusions. Dans le cas de notre croissance, une petite quantité d'inclusion de couleur verte transparente correspondant à $\text{Bi}_3\text{Sr}_3\text{CaO}_y$ a été identifiée.

Néanmoins la gangue, obtenue dans ces conditions, présente principalement la phase Bi-2212. Le **Tableau 4.1**, représentant la moyenne et l'écart-type des analyses EDX des différents éléments, indique une composition homogène. Dans ce même tableau, sont également reportées les compositions de cristaux obtenus à l'issue d'une croissance sous air.

		Bi	Sr	Ca	Cu	Sr/Ca	T_c (K)
Croissance sous air	<i>Moyenne</i>	2.15	1.93	0.93	2.00	2.07	89
	<i>Ecart-type</i>	0.01	0.02	0.02	0.01		
Croissance sous $p(\text{O}_2)=0.1$ atm	<i>Moyenne</i>	2.15	2.02	0.83	2.00	2.55	93
	<i>Ecart-type</i>	0.03	0.05	0.03	0.04		

Tableau 4.1 : Composition des différents éléments chimiques et T_c du système Bi-2212 pour une croissance réalisée sous air et une croissance réalisée sous une $p(\text{O}_2)=0.1$ atm.

La température de transition T_c mesurée par susceptibilité est de 93K pour la croissance sous $p(\text{O}_2)=0.1$ atm, contre 89K dans le cas d'une croissance réalisée sous air (**Tableau 4.1**). Egalement, le rapport Sr/Ca varie de 1.88 pour les expériences menées sous air à 2.55 pour celles faites sous $p(\text{O}_2)=0.1$ atm, comme indiqué sur Tableau 3.1. Plusieurs études ont démontré que le paramètre de maille c augmente avec le rapport Sr/Ca [150] [136]. De plus, selon plusieurs études, qui ont été menées sous différents atmosphères durant la croissance (de $5 \cdot 10^{-4}$ à 10 bars) ou lors de procédés de recuit (de 2 à 400 mbars), ont mis en évidence l'augmentation du paramètre c lorsque la pression en oxygène diminue [149] [151] [114] [152] [134] [153]. Ce phénomène semble être dû à une diminution du taux d'oxygène x dans les plans BiO induisant une diminution de la force de liaison entre ces plans et donc une dilatation du cristal [154]. Nous pouvons conclure sur l'existence probable d'une relation entre la pression partielle en oxygène et le rapport Sr/Ca. En effet, le rapport Sr/Ca augmenterait quand la pression en oxygène diminuerait. Cette évolution se corrèle bien avec nos expériences avec l'augmentation du rapport Sr/Ca entre la croissance sous air et celle sous une pression partielle en oxygène de 0,1.

Ce changement du rapport Sr/Ca peut être lié aux changements de température et aux modifications des équilibres qui en découlent. D'après de précédentes études [155] [156],

cette variation du rapport Sr/Ca serait due à une modification de la température de fusion avec la pression en oxygène qui pourrait être confirmée, dans le cas de notre étude, par la puissance des lampes appliquée qui est 2 à 3% plus faible pour une croissance réalisée sous $p(O_2)=0.1$ atm que dans le cas d'une croissance sous air. D'autres auteurs argumentent plutôt ces variations par la tension de surface et la viscosité qui sont modifiées sous l'influence de la $p(O_2)$. Par conséquent, l'atmosphère modifie la zone fondue qui peut donc nécessiter une variation de la puissance des lampes [157]. Dans les deux cas, le fait de travailler sous une pression partielle en oxygène différente modifie les conditions d'équilibre de la ZF, c'est-à-dire une modification du coefficient de partage k induisant une variation du rapport Sr/Ca.

L'augmentation du rapport Sr/Ca est également couplée à une augmentation de la température de transition T_c de 87K à 93K (**Tableau 4.1**). Selon Han *et al.*, puisque le rayon atomique du Sr est plus grand que celui du Ca, l'atome de Sr a une attraction plus forte vis-à-vis des atomes d'oxygène des plans CuO_2 , menant à une perte de concentration en porteur de charge dans les plans CuO_2 [150]. Ceci peut expliquer la variation de T_c avec le rapport Sr/Ca.

Pour conclure, la croissance sous atmosphère pauvre en oxygène a permis de passer d'un état légèrement sur-dopé (89K) à un état optimalement dopé (93K) après équilibre de l'atmosphère. Malheureusement, même si cette méthode permet de modifier le dopage en porteur de charge, il est difficile de maintenir une zone fondue stable durant une telle croissance. Et il est alors plus difficile de réaliser une croissance longue pour ainsi obtenir de gros cristaux. La taille des cristaux est significativement plus faible que dans le cas d'une croissance sous air. De plus, si on souhaite diminuer la T_c au-dessous de 85K, il est nécessaire d'appliquer une $p(O_2) < 0.1$ atm. Ce qui tend à favoriser, d'après la littérature, les inclusions, l'instabilité de la ZF et une plus importante hétérogénéité en oxygène.

4.4 Post-traitements sur des monocristaux de Bi-2212

Les techniques étudiées précédemment pour sous-doper le système, par dopage à l'yttrium et par atmosphère de croissance réduite en oxygène, permettent de modifier le taux d'oxygène in situ. Cependant, l'ajout de deux paramètres de croissance supplémentaires, tels qu'un élément chimique et une pression gazeuse, rend la croissance encore plus difficile. Dans le cas du

dopage chimique à l'yttrium, la croissance n'a pas abouti à l'obtention de cristaux de grand volume et les cristaux obtenus présentent une grande hétérogénéité. L'ajout d'un flux gazeux durant la croissance a affecté la stabilité de la zone fondue et n'a ainsi pas permis d'obtenir de gros monocristaux. De plus, la présence d'impuretés au sein de la gangue montre encore une fois, la difficulté d'obtenir des monocristaux de grand volume et homogènes en composition avec cette méthode.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, la synthèse de Bi-2212 sous air présente de nombreux avantages : des monocristaux de grande taille (jusqu'à 220 mm³) et de composition homogène ont été obtenus. A partir de ces échantillons, il nous a donc semblé intéressant d'étudier l'effet de recuits sous atmosphère pauvre en oxygène. Certaines études ont mis en évidence l'influence de ce type de traitements thermiques sur la structure et la température de transition critique [114] [152] [134] [101] [158] [103] [142] [159] [105] [160]. En effet, il est bien établi que ces post-traitements permettent de faire varier le taux d'oxygène et donc de modifier le dopage en porteurs de charge. Dans cette partie, nous présenterons les deux types de post-traitement réalisés sur des cristaux synthétisés préalablement par la méthode TSFZ sous air avec une vitesse de croissance de 0.2 mm/h et qui proviennent tous de la même gangue : recuits sous flux pauvre en oxygène et recuits en ampoule scellée sous vide.

4.4.1 Recuit sous flux pauvre en oxygène

Dans un premier temps, nous avons réalisés des recuits par flux. Les recuits sont effectués dans un four tubulaire où l'on fait passer l'atmosphère choisie. Le débit est contrôlé par un bulleur. L'atmosphère est avec ce type de dispositif renouvelé tout au long du recuit. Nous plaçons les échantillons sur une feuille d'or dans une barquette en alumine. Après traitement, les échantillons sont trempés à l'azote liquide.

Lors de ces recuits, plusieurs paramètres sont ajustables : la température, le temps et la pression partielle en oxygène. Nous avons étudié l'influence de ces trois paramètres sur la T_c des cristaux.

4.4.1.1 Variation de la température à $p(O_2)$ et temps constants

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la température de recuit à une pression partielle en oxygène et un temps fixés respectivement à 0,1 atm et 100 heures. Les mesures de susceptibilité des cristaux recuits dans ces conditions à des températures variant de 425 à 550°C sont présentées **Fig. 4.7 a)**.

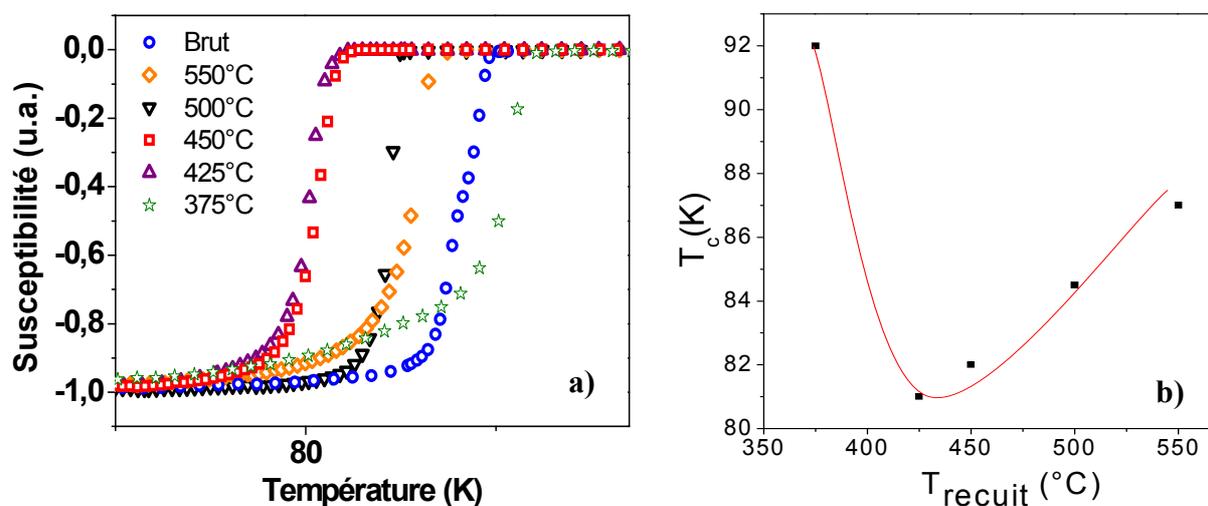


Fig. 4.7 : a) Mesures de susceptibilité d'un cristal brut et de cristaux recuits à une $p(O_2)=0.1$ atm pendant 100 heures à cinq températures : 375, 425, 450, 500 et 550°C. b) T_c en fonction de la température de recuit.

La T_c^{onset} et la largeur de transition de chacune des mesures de susceptibilité sont déterminées et regroupées dans le **Tableau 4.2**. Nous n'observons pas d'effets évidents de la température de recuit sur la largeur de transition ΔT_c .

L'évolution de la T_c^{onset} en fonction de la température de recuit est établie **Fig. 4.7 b)**. Ces mesures mettent en évidence une température de transition critique minimum lorsque la température de recuit est comprise entre 425 et 450°C.

Il faut noter que les largeurs de transition ΔT_c sont inférieures ou égales à 3K. Ceci prouve que le traitement thermique post-croissance est un bon procédé qui permet d'homogénéiser la distribution en oxygène au sein du cristal.

T de recuit (°C)	pO ₂ (atm)	T _c ^{onset} (K)	ΔT _c
-	-	90	2
375	0,1	92	3
425	0,1	81	2,6
450	0,1	82	2
500	0,1	84,5	1,3
550	0,1	87	3,4

Tableau 4.2 : Tableau récapitulatif des recuits réalisés à des températures allant de 425 à 550°C, à $p(O_2)=0.1$ atm pendant 100 heures.

4.4.1.2 Variation de la $p(O_2)$ à température et temps constants

Dans une seconde approche, nous avons fait varier la pression partielle en oxygène de 0.1 à 0.05 atm avec une température fixe de 450°C et des durées de 100 ou 300 heures. Les mesures de susceptibilité sont présentées **Fig. 4.8**.

Pour un temps de recuit de 100 heures, on ne note pas de différence notable lorsque l'on réduit la pression partielle en oxygène. Tandis que pour un temps trois fois plus élevé, la T_c est diminuée de 87 à 83K lorsque la pression passe de 0.1 atm à 0.05 atm.

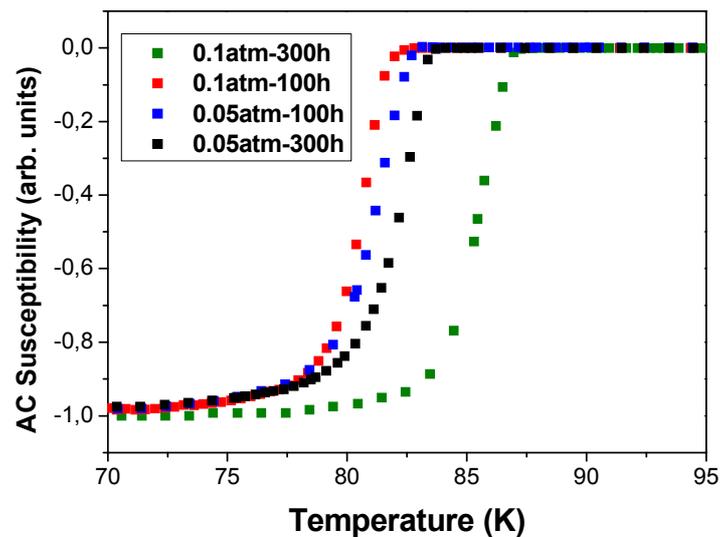


Fig. 4.8 : Mesures de susceptibilité de cristaux recuits à une température fixée à 450°C.

4.4.1.3 Variation de la température à $p(O_2)$ et temps constants

L'effet du temps sur le traitement thermique, d'après la **Fig. 4.8**, montre que, pour une $p(O_2)=0.1\text{atm}$ et une température de 450°C , lorsque le temps est triplé, la température de transition critique varie considérablement et est augmentée de 83 à 87K. Tandis que pour une $p(O_2)=0.05\text{atm}$, le temps ne semble pas avoir d'influence significative sur la T_c .

4.4.1.4 Bilan

Les différents traitements thermiques réalisés mettent en évidence la grande influence de la température de recuit sur la T_c qui est la plus basse ($T_c\sim 81\text{K}$) pour des températures de 425 ou 450°C . L'évolution de la T_c en fonction de la pression partielle en oxygène n'est pas évidente. Cependant, il est à remarquer que lorsque la $p(O_2)$ appliquée est de 0.05atm , la T_c varie peu en fonction du temps de recuit.

D'après ces différents traitements, nous pouvons dire que le traitement le mieux adapté pour réduire la T_c de façon optimale est un recuit à 450°C et $p(O_2)=0.05\text{atm}$ car il permet d'obtenir une T_c d'environ 83K pour un temps allant de 100 à 300 heures.

4.4.2 Recuit en ampoule scellée sous vide

Les traitements thermiques sous flux nous ont permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Cependant pour tenter de réduire la température de transition T_c de façon plus importante, nous avons réalisé des recuits en ampoule scellée sous vide. Les échantillons ont pu être scellés sous un vide secondaire avec une $p(O_2)\sim 10^{-5}\text{atm}$ dans une ampoule en quartz grâce au savoir-faire de l'équipe CMTR de l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est (ICMPE). Le volume des ampoules est d'environ 2cm^3 et celui des échantillons de 3mm^3 . L'ampoule scellée est ensuite placée dans un four tubulaire où les deux paramètres ajustables

sont la température et le temps. Après chaque recuit, les échantillons sont trempés à l'azote liquide.

Deux types d'essais ont été réalisés : des essais isothermes où la température ne varie pas tout au long du recuit et des essais dynamiques où la température est augmentée lentement.

4.4.2.1 Essais isothermes

Nous avons fixé pour ces essais un temps de 100 heures et fait varier la température selon trois valeurs : 375, 425 et 550°C. Les mesures de susceptibilité de ces trois traitements sont présentées **Fig. 4.9**.

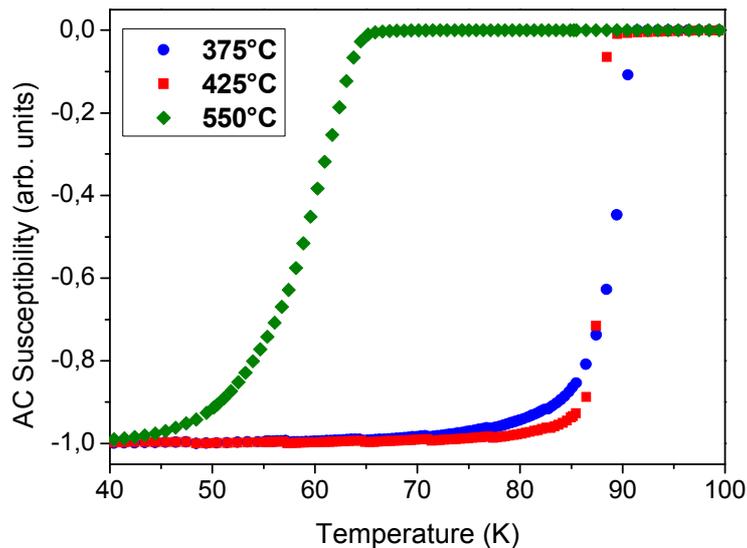


Fig. 4.9 : Mesures de susceptibilité de cristaux placés sous ampoule scellée et recuit à trois températures différentes : 375, 425 et 550°C.

L'application de températures de 375 et 425°C n'a eu aucun effet sur la température de transition supraconductrice qui est la même que celle avant traitement, c'est-à-dire environ 89K. En outre, le recuit réalisé à 550°C a permis de réduire considérablement la T_c qui est diminuée à 64K avec une largeur de transition de 8K. Ce qui indique qu'une atmosphère très réduite en oxygène tend à faire sortir les oxygènes de la structure et ainsi sous-doper le système significativement lorsque des conditions thermodynamiques sont bien adaptées. Comme dans le cas de l'étude de Liang et al. [151], nous constatons que plus la $p(O_2)$

appliquée est faible plus la ΔT_c est grande, c'est-à-dire plus la distribution en oxygène est hétérogène. Un traitement thermique à une pression partielle très faible $p(O_2)=10^{-5}$ atm présente donc l'avantage de réduire d'avantage la T_c que dans le cas de recuit sous 0.1 atm, mais en contrepartie l'homogénéité en oxygène est détériorée.

4.4.2.2 Essais dynamiques

Les essais sont réalisés en augmentant progressivement la température de 350 à 550°C. Dans un premier essai, la montée de température se fait en 100 heures et dans un second en 200 heures, ce qui correspond respectivement à des vitesses de 1 et 2°C/h. Les mesures de susceptibilité des ces deux traitements sont présentées **Fig. 4.10**.

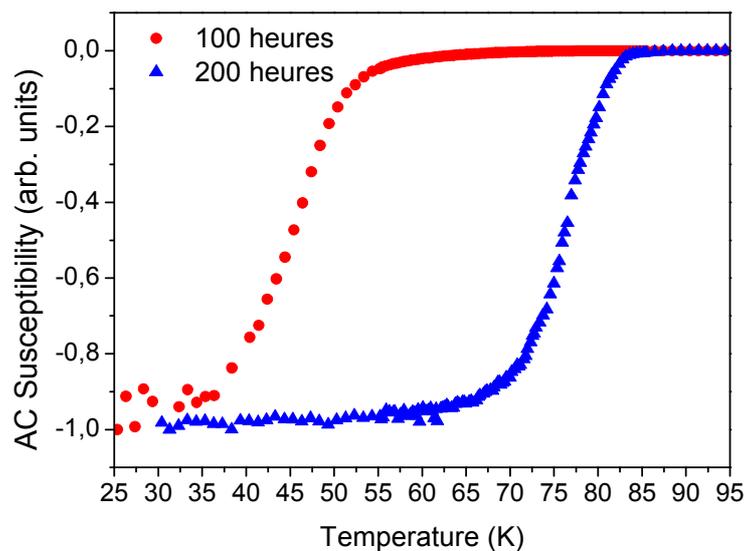


Fig. 4.10 : Mesures de susceptibilité de cristaux placés en ampoule scellée et recuit de 350 à 550°C pendant 100 et 200 heures.

Ces mesures montrent des températures de transition de 55 et 83K respectivement pour des durées de 100 et 200 h avec des largeurs de transition respectives de 11 et 8K. Une différence considérable entre les deux vitesses de montée en température est observée. Ce qui indique l'importance de considérer la diffusion de l'oxygène au sein du cristal. En effet, une montée en 100 h semble être plus proche de nos objectifs. Une étude plus approfondie serait

nécessaire pour donner une explication sur l'augmentation de la T_c lorsque le temps est augmenté à 200 h.

Le traitement thermique dynamique de 100h, en comparaison aux essais isothermes réalisés pendant la même durée, permet de diminuer encore un peu plus la T_c : 64K pour un recuit à 550°C contre 55K pour un recuit dynamique de 350 à 550°C.

4.4.2.3 Conclusion

Le post-traitement de monocristaux par recuit en ampoule scellée présente la capacité de réduire drastiquement la température de transition critique jusqu'à 55K, toutefois l'application d'une pression partielle en oxygène très basse conduit à une plus grande hétérogénéité en oxygène. Il est donc important de bien connaître la diffusion de l'oxygène au sein du matériau pour trouver les conditions thermodynamiques optimales pour obtenir les meilleurs résultats autant du point de vue de la diminution de T_c que de la distribution en oxygène au sein de l'échantillon.

Nous pouvons dire que les recuits permettent une réorganisation des oxygènes et probablement des cations. La structure est alors plus homogène avec moins de contraintes. L'utilisation des recuits pour sous-doper le système semble donc favorable pour l'étude des neutrons qui suit.

4.5 Préparation des échantillons pour les mesures de diffusion des neutrons

4.5.1 Synthèse et post-traitement

Dans la partie 3.3.3, nous avons démontré les conditions de croissance optimales par la technique TSFZ pour obtenir des cristaux homogènes en composition et de grand volume. A

l'issue d'une synthèse réalisée à une vitesse de croissance de 0.2 mm/h, nous avons sélectionné trois monocristaux principaux, notés A, B et C, dont les dimensions sont respectivement : 39x4x0.7 mm (80 mm³), 28x4x0.3 mm (27 mm³) et 25x4x2 mm (220 mm³). L'objectif étant d'étudier des échantillons sous-dopés, nous les avons ensuite traités thermiquement sous pO₂=0.05atm à 450°C pendant 300 heures.

4.5.2 Caractérisations

4.5.2.1 Diffraction des neutrons

A l'aide de la diffraction de neutrons, les échantillons A, B et C ont été co-alignés sur une plaque en aluminium, comme présenté **Fig. 4.11**. Ils sont collés sur la plaque à l'aide d'un vernis GE (General Electrics).

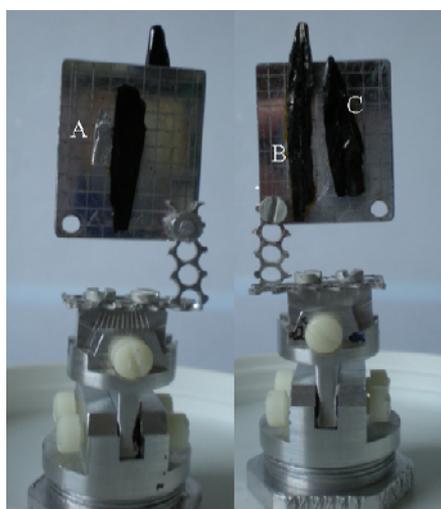


Fig. 4.11 : Photos des trois cristaux coalignés sur une plaque en aluminium.

La « rocking curve » sur le pic de Bragg (0,0,8) de cet assemblage de trois échantillons, qui présente un volume total de 330 mm³ est présenté **Fig. 4.12**. Elle peut être caractérisée par une distribution gaussienne avec une largeur à mi-hauteur d'environ 2°. Ce qui correspond à une mosaïcité convenable pour des mesures de diffusion des neutrons.

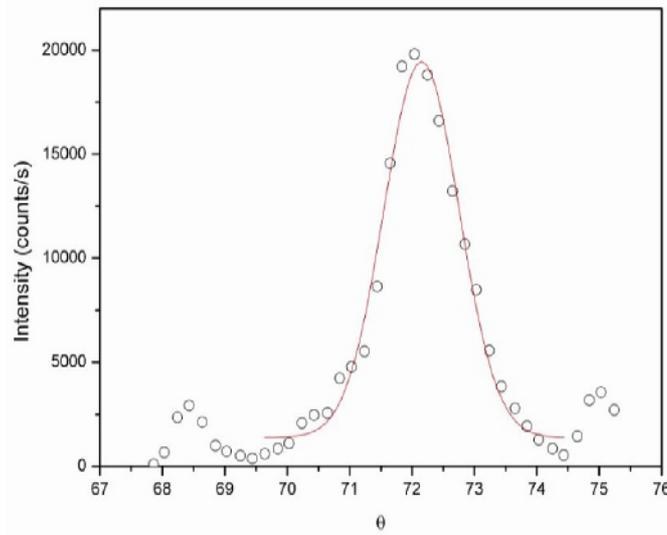


Fig. 4.12 : Rocking curve sur le pic de Bragg (0,0,8) de l'ensemble des trois échantillons d'un volume total de 330 mm^3 .

4.5.2.2 Analyse Thermogravimétrique

Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Cette technique consiste à mesurer la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. La thermobalance permet de porter la poudre cristalline à différentes températures en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. Nous disposons de trois variables : la masse m , le temps t et la température T . L'échantillon peut être traité thermiquement sous différentes atmosphères : réductrice, oxydante ou neutre. L'équipement utilisé pour les mesures ATG est le TGA 7 de Perkin Elmer. La thermobalance a une sensibilité de 0,1 mg et une précision supérieure à 0,1%. Le domaine de température est de la température ambiante à 1000°C. Les rampes de température peuvent être fixées entre 0,1 et 200 °C/min.

Pour se rendre compte de l'effet du traitement thermique sur les cristaux, des mesures par ATG, ont été réalisées afin de déterminer ou estimer la teneur en oxygène. Les cristaux sont préalablement broyés en poudre. Les mesures sont effectuées sous un flux Ar/H₂ (90/10), qui

correspond à une atmosphère réductrice, avec une montée en température de 150 à 600°C à une vitesse de 2°C/h. Les poudres sont au départ maintenues à une température de 150°C pendant 2 heures pour éliminer la vapeur d'eau et les traces de CO₂. Cette méthode permet pour la plupart des oxydes de déterminer la concentration en oxygène, notée δ . Cependant dans le cas du composé Bi-2212, il est difficile de déterminer avec certitude la valeur de δ à cause de la difficulté à connaître la nature cationique des éléments au départ [143]. Nous avons donc analysé par ATG, une même poudre cristalline avant et après traitement thermique sous $p(O_2)=0.05$ atm à 450°C. Les mesures sont présentées **Fig. 4.13**. Nous n'avons pas pu déterminer précisément la teneur en oxygène, cependant la comparaison des deux analyses montre que le taux d'oxygène au sein du matériau brut est 1.9% plus importante que pour celui traité sous $p(O_2)=0.05$ atm à 450°C. Le traitement thermique a permis de retirer de l'oxygène de la structure. Ces analyses prouvent ainsi que le traitement thermique a permis de sous-doper le système Bi-2212.

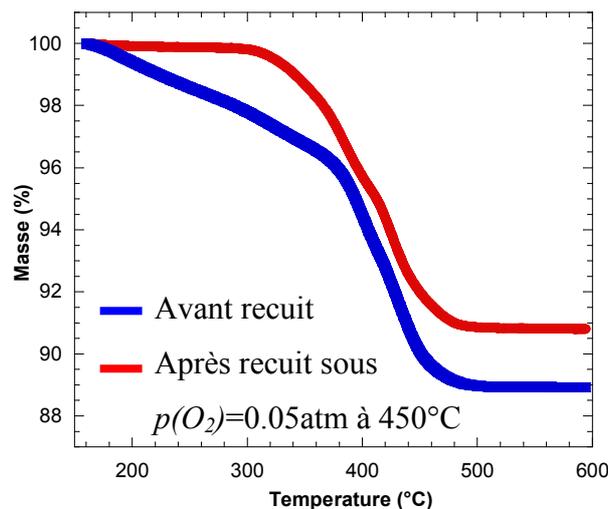


Fig. 4.13 : Mesures ATG sous atmosphère réductrice (Ar/H₂) de la même poudre cristalline de Bi-2212 avant et après traitement thermique à 450°C sous $pO_2=0.05$ atm durant 100h.

4.5.2.3 Mesure de T_c

A l'aide du spectromètre 4F1, nous avons mesuré la T_c respective de notre échantillon UD85 sur la réflexion de Bragg (008) par la technique de dépolariation du faisceau de neutrons polarisés.

Le principe de cette technique est de mesurer le rapport de flipping R sur un pic de Bragg nucléaire suivant deux étapes :

- Etape 1 : A température ambiante, nous appliquons un champ guide et diminuons ensuite la température jusqu'à une température $T < T_c$. Des lignes de champ au sein de l'échantillon sont alors piégées par les défauts du cristal.
- Etape 2 : à $T < T_c$ ($\sim 40K$), le champ guide est tourné de 90° et nous mesurons le rapport de flipping R en chauffant. Les neutrons en pénétrant dans l'échantillon rencontrent un changement brutal du champ magnétique (changement non adiabatique), entraînant leur dépolarisation. Le rapport de flipping chute brutalement. En réchauffant au dessus de T_c , le champ guide redevient uniforme et le rapport de flipping retrouve sa valeur nominale. Nous pouvons alors déterminer la température de transition T_c en suivant la variation en température du rapport de flipping.

Les mesures présentées **Fig. 4.14**, montrent une transition à 85K (cercles pleins rouges). Elles confirment les mesures de susceptibilité réalisées sur des échantillons de plus petit volume qui présentent la même T_c (cercles vides). La forte similitude entre ces deux mesures démontre que les recuits appliqués conduisent aux mêmes résultats entre grands et petits volumes sondés.

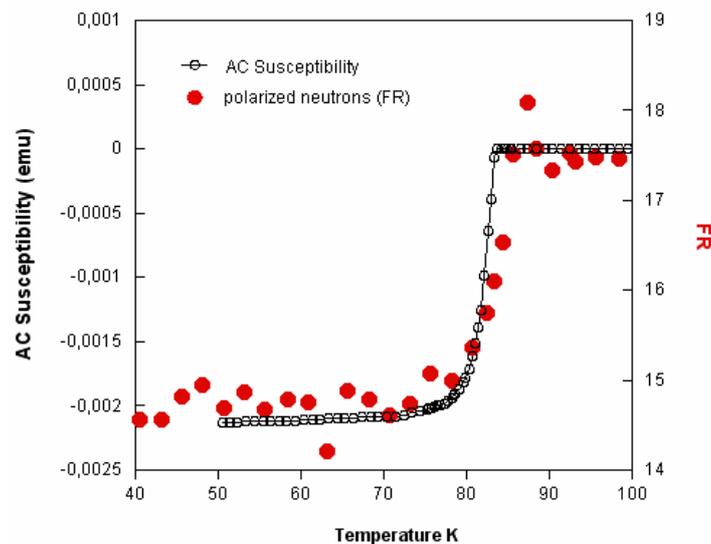


Fig. 4.14 : Rapport de flipping R (cercles pleins rouges) et susceptibilité (cercles vides) en fonction de la température.

4.5.3 Estimation du volume effectif des échantillons

Pour évaluer le volume effectif, en plus de l'étude de notre échantillon UD85, nous avons étudié un échantillon de Bi-2212 légèrement sur-dopé de $T_c=87\text{K}$ (OD87). Cet échantillon a été utilisé précédemment pour l'étude de la dynamique de spins par B. Fauqué [161] et l'étude du réseau de vortex par A. Pautrat [162].

Pour estimer le volume effectif de l'ensemble de nos 3 échantillons sous-dopés (UD85) qui présentent un volume réel de 330 mm^3 , la mesure d'un phonon de référence sur la position de Bragg (0,0,13) a été réalisée. A titre de comparaison, ce même phonon a également été mesuré sur l'échantillon OD87 [161]. Les mesures du phonon de référence, présentées sur la **Fig. 4.15**, ont été faites sur le même spectromètre (2T) avec des conditions expérimentales similaires.

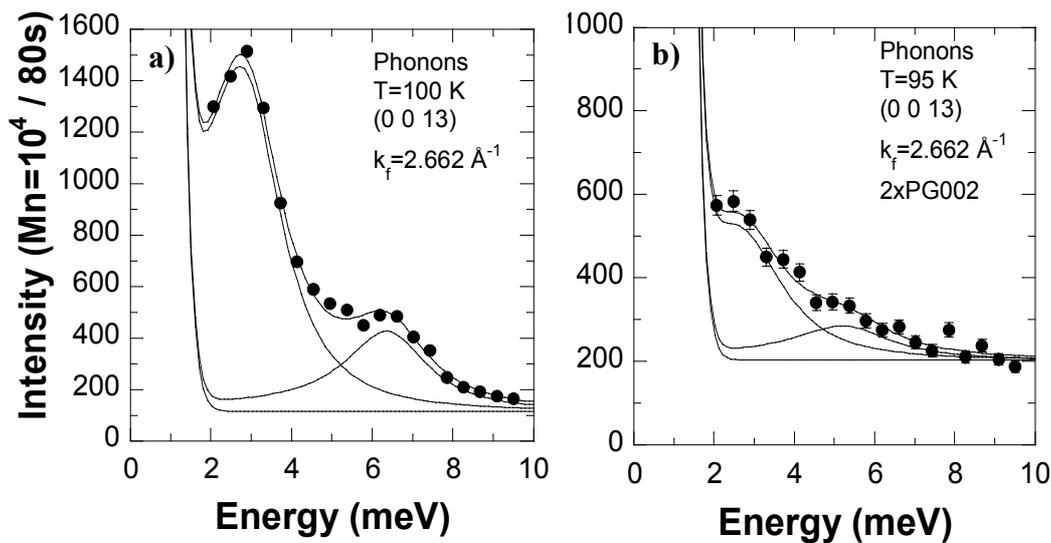


Fig. 4.15 : Coupes en énergie au vecteur d'onde (0,0,13) à un vecteur de diffusion final de 2.662 \AA^{-1} . a) échantillon surdopé (OD87) et b) échantillon sous-dopé (UD85K). Les mesures sont décrites par la somme de 4 contributions : (1) un bruit de fond indépendant de l'énergie, (2) un signal gaussien centré à énergie nulle, correspondant à la diffusion incohérente élastique de l'échantillon. La largeur en énergie de la fonction gaussienne est fixée par la résolution. (3,4) une somme de deux phonons décrits par des oscillateurs amortis.

La comparaison suggère que l'échantillon sous dopé (UD85) présente un volume utile trois fois plus faible que celui de l'échantillon surdopé (OD87), soit un volume effectif d'environ

100 mm³. En outre, le bruit de fond est environ deux fois plus élevé dans l'échantillon UD85 que dans l'échantillon OD87.

4.6 Conclusion

L'objectif étant d'obtenir de grands cristaux de Bi-2212 sous-dopés pour l'étude de diffusion des neutrons, nous avons présenté dans ce chapitre les différentes voies de sous-dopage réalisées sur ce système : la substitution de Bi-2212 par yttrium sur site calcium, la synthèse par la méthode TSFZ sous atmosphère appauvrie en oxygène et les traitements post-croissances sur des échantillons préalablement synthétisés par TSFZ sous air. La synthèse de Bi-2212 synthétisé par substitution à l'yttrium a permis de confirmer les résultats obtenus au sein du laboratoire lors de la thèse de B. Pignon et a mis en évidence l'influence du rapport cationique Sr/Ca sur la température de transition supraconductrice. Cependant, l'ajout d'un cinquième élément dans le système Bi-2212 déjà complexe, n'a pas permis d'obtenir des cristaux à la fois volumineux et homogènes en composition. La synthèse par la méthode TSFZ sous atmosphère réduite en oxygène a également mis en évidence l'influence du rapport Sr/Ca sur la T_c qui montre une variation de la T_c de 89 à 93K lorsque ce rapport diminue. Cependant l'ajout d'une pression gazeuse a diminué la stabilité de la zone fondue et de fait limité la taille des cristaux obtenus qui présentent toutefois une composition chimique homogène. Les traitements thermiques sous atmosphère appauvrie en oxygène réalisés sur des cristaux de grand volume, préalablement synthétisés par TSFZ sous air, ont montré leur efficacité. En effet, lorsque les conditions thermodynamiques optimales sont atteintes, nous avons pu réduire la T_c jusqu'à 55K. Ce type de traitement a mis en évidence l'importance des trois paramètres : température, temps et pression partielle en oxygène sur la diffusion de l'oxygène au sein du matériau. A partir de ces essais de sous dopage, nous avons ainsi pu obtenir un assemblage de trois cristaux sous-dopés co-alignés et bien caractérisés qui présente une T_c de 85K et un volume utile de 100 mm³. L'obtention d'un échantillon sous-dopé de Bi-2212 de volume suffisant, nous a ainsi permis d'étudier les propriétés magnétiques par diffusion inélastique des neutrons.

CHAPITRE 5

Etude des fluctuations de spin
dans le composé Bi-2212 par
diffusion inélastique des
neutrons

5 Etude des fluctuations de spin dans le composé Bi-2212 par diffusion inélastique des neutrons

L'étude par diffusion inélastique des neutrons (DIN) dans les cuprates a essentiellement porté sur le composé biplan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ et le composé monoplan $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. En effet, la nécessité pour les mesures de DIN de disposer d'échantillons de grand volume (de l'ordre de 100 mm^3) a limité pendant longtemps l'étude du spectre des excitations magnétiques dans le système Bi-2212. Ce manque d'information est particulièrement dommageable, dans la mesure où la plupart des anomalies électroniques observées dans le spectre d'excitations des charges ont été observées dans cette famille de composés. Il est donc important d'étudier le système de référence des techniques de spectroscopie de charges (STM, ARPES,...) pour ainsi établir un lien entre toutes les spectroscopies.

Dans ce chapitre, un rappel des résultats précédents obtenus par DIN sur le système Bi-2212 sera tout d'abord présenté, puis l'ensemble des mesures réalisées sur notre échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($T_c=85\text{K}$, UD85) sera détaillé et enfin les données expérimentales seront discutées.

5.1 Résultats de DIN sur le système Bi-2212

Malgré la difficulté à faire croître de gros monocristaux de Bi-2212 de taille suffisante pour des mesures de diffusion inélastique des neutrons, de nombreux efforts sur la croissance cristalline ont permis la réalisation de plusieurs études de DIN sur ces composés. Les deux premières études ont porté pour l'une sur un échantillon optimalement dopé de $T_c=91\text{K}$ d'un volume de 60 mm^3 [53] et pour l'autre sur un échantillon surdopé de $T_c=83\text{K}$ d'un volume de 240 mm^3 [163]. Ces études ont démontré l'existence d'un pic de résonance magnétique au vecteur d'onde antiferromagnétique centré à une énergie $E_r=43 \text{ meV}$ et 38 meV dans la phase supraconductrice respectivement pour chacun des échantillons. Ces premiers résultats de DIN sur le système Bi-2212 ont permis d'envisager l'universalité du pic de résonance dans les

supraconducteurs à haute température critique. Il a été ainsi démontré à partir de ces deux échantillons que la loi $E_r=5.4k_B T_c$ est aussi vraie pour le système Bi-2212.

Ensuite lors de la thèse de B. Fauqué [161], une étude complète du spectre des excitations magnétiques a été réalisée grâce aux mesures de DIN sur trois échantillons (ou assemblage de plusieurs échantillons) : un échantillon légèrement surdopé de $T_c=87\text{K}$ (OD87) d'un volume de 260 mm^3 [164], un échantillon surdopé de $T_c=70\text{K}$ (OD70) d'un volume de 46 mm^3 [58], et un échantillon optimalement dopé de $T_c=91\text{K}$ (OP91) d'un volume de 2.9 cm^3 [53]. Les mesures au vecteur d'onde AF $\mathbf{Q}=(\pi,\pi)$ ont mis en évidence l'existence de deux excitations magnétiques avec une modulation en \sin^2 (mode acoustique) et en \cos^2 (mode optique) présents uniquement dans la phase supraconductrice, comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1.

L'étude présentée dans ce chapitre, sur l'échantillon sous-dopé UD85 que nous avons produit, s'inscrit dans la continuité des précédentes pour renforcer l'universalité du pic de résonance. Par ailleurs, nous nous sommes intéressés aux particularités de la phase normale dans un régime sous-dopé.

5.2 Mesure des excitations magnétiques dans le composé Bi-2212

Ces mesures ont été menées sur trois spectromètres trois-axes différents : le spectromètre 2T (Orphée, Saclay), le spectromètre IN20 (ILL, Grenoble) équipé du dispositif CRYOPAD et le spectromètre PUMA (FRMII, Munich).

Dans cette étude, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la mise en évidence, dans le cas de notre échantillon Bi-2212 sous-dopé (UD85), du pic de résonance magnétique au vecteur d'onde antiferromagnétique, \mathbf{Q}_{AF} , par diffusion des neutrons non polarisés et polarisés. En plus de l'étude du pic de résonance magnétique, nous nous sommes ensuite concentrés, autour du même vecteur d'onde AF, sur l'étude du spectre des fluctuations magnétiques à basse énergie et ainsi à la mise en évidence des corrélations magnétiques dans l'état normal.

5.2.1 Dispositif expérimental

Comme énoncé dans le chapitre 1, dans le cas des composés biplans, il existe deux modes de fluctuations magnétiques paires ou impaires selon l'interaction d'échange entre les deux plans CuO_2 constitutifs du biplan. Notre étude, dans le composé UD85, a porté sur les fluctuations impaires (mode acoustique) connues pour être les plus intenses. L'intensité magnétique à l'énergie caractéristique du mode acoustique s'exprime selon [165] :

$$I_{\text{mag}} \propto F(\mathbf{Q})^2 (1 + n_B(\omega)) \cdot [\sin^2(\pi z L) \text{Im}\chi_{\text{ac}}(\mathbf{Q}, \omega)] \quad (5.1)$$

où z correspond à la distance réduite entre les plans CuO_2 dans le biplan ($z=d/c=0.109$, avec $d=3.3 \text{ \AA}$, $c=30.9 \text{ \AA}$). L'intensité mesurée est pondérée par le carré du facteur de forme magnétique du cuivre, $F(\mathbf{Q})^2$, qui décroît rapidement avec $|\mathbf{Q}|$. L'idéal est donc de se placer à un petit vecteur d'onde \mathbf{Q} . Ce vecteur d'onde doit correspondre par ailleurs au vecteur d'onde antiferromagnétique $\mathbf{Q}_{\text{AF}}=(0.5,0.5,L) + \boldsymbol{\tau}$, où $\boldsymbol{\tau}$ est un vecteur du réseau réciproque. La composante L est choisie afin de correspondre à un maximum de la modulation sinusoïdale du signal magnétique.

Pour nos mesures, l'échantillon est aligné dans le plan de diffusion $[110]_{\text{T}} / [001]_{\text{T}}$. Ce qui permet d'accéder à des vecteurs d'onde $\mathbf{Q}=(H,H,L)$. Nous utilisons des notations pseudo-tétragonales (indice T) et le vecteur d'onde est exprimé en unités réduites : $2\pi/a$, $2\pi/a$, $2\pi/c$ avec $a=b=3.82$ et $c=30.9$. La direction $[110]_{\text{T}}$ correspond à l'axe $[100]_{\text{o}}$ dans la maille orthorhombique, c'est à dire l'axe le long duquel on observe les modulations incommensurables du plan BiO. La gamme de vecteurs d'onde et d'énergies accessibles est fixée par les conditions cinématiques : conservation de l'énergie (Eq.(2.1)) et du vecteur d'onde (Eq.(2.2)). Comme indiqué dans le chapitre 2, afin de supprimer les harmoniques d'ordres supérieurs, un filtre en graphite est placé sur le faisceau diffusé. Egalement, nous avons vu que la résolution expérimentale varie en \mathbf{k}_{f}^3 . En effet, un grand \mathbf{k}_{f} est idéal pour un signal large dans l'espace réciproque alors qu'un petit \mathbf{k}_{f} est plus adapté à des signaux bien définis en \mathbf{Q} en améliorant le rapport signal/bruit, mais en diminuant l'intensité du signal.

Lors de nos expérimentations, nous travaillerons avec deux vecteurs d'onde finaux : $\mathbf{k}_{\text{f}}=4.1 \text{ \AA}^{-1}$ ($E_{\text{f}}=35 \text{ meV}$) et 2.662 \AA^{-1} ($E_{\text{f}}=14.7 \text{ meV}$) pour lesquels le filtre graphite s'avère efficace. Pour la mesure, l'échantillon est monté sur le doigt froid d'un dispex (ou dans un

cryostat) et notre étude du signal magnétique est réalisée dans la gamme d'énergie allant de 25 à 60 meV. Les mesures sont réalisées à haute énergie autour du vecteur d'onde $\mathbf{Q}_{AF}=(0.5,0.5,L)$ avec L proche de $3/(2z)$: par exemple, $L=13.6$ et $L=15.41$.

5.2.2 Extraction du signal magnétique

La diffusion inélastique des neutrons présentent le désavantage d'avoir un faible rapport signal sur bruit du fait du faible signal magnétique, qui est de l'ordre de un pour dix à un pour vingt dans le cas du système Bi-2212 selon le dopage et le plan de diffusion. D'autre part, le signal se superpose à un spectre phononique présent sur une large gamme d'énergie, auquel s'ajoute la diffusion nucléaire provenant des parties non cristallines de l'échantillon.

Dans le cas du composé Bi-2212, le spectre des phonons n'étant pas connu la difficulté est d'autant plus grande. Il paraît donc nécessaire de trouver un critère permettant d'extraire le signal du bruit de fond. Pour cela, nous appliquons la même méthode que dans le cas des précédentes études sur les composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [52] et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [161].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons en particulier à l'augmentation de la réponse magnétique à travers T_c . Par ailleurs, nous nous sommes également intéressés aux fluctuations magnétiques dans la phase normale. La méthode pour extraire ces informations de nos mesures consiste donc à réaliser la différence entre les mêmes coupes à trois températures différentes : $T \sim 10\text{K}$ ($T \ll T_c$), $T \sim 100\text{K}$ (température juste au dessus de T_c) et $T \sim 250\text{K}$ ($T > T^*$) pour ainsi extraire le bruit de fond. Néanmoins, cette procédure induit, dans la différence des coupes en énergie, un bruit de fond négatif à basse énergie en raison de l'augmentation du bruit de fond nucléaire avec la température. La majeure partie de ce bruit de fond négatif vient de la différence de population thermique de phonons imposée par le facteur de balance détaillée.

5.3 Etude des excitations magnétiques autour du vecteur d'onde antiferromagnétique par diffusion des neutrons

5.3.1 Diffusion inélastique des neutrons non polarisés (2T)

Lors des travaux de B. Fauqué [161], les mêmes mesures faites sur le spectromètre 2T dans des conditions expérimentales similaires ont été réalisées dans le composé OD87. La différence entre les coupes en énergie à 14 K ($T < T_c$) et 100 K ($T > T_c$) sur ce composé, présentée **Fig. 5.1 a)**, révèle la présence d'un pic de résonance magnétique à 42 meV avec une intensité d'environ 60 coups. Cependant, la même différence dans notre composé UD85, présentée **Fig. 5.1 b)**, semble indiquer que le pic de résonance magnétique a disparu. Toutefois, si le volume effectif de l'échantillon UD85 est trois fois plus faible, comme nous l'avons estimé dans la partie 4.5.3, nous devrions observer un signal de seulement environ 20 coups. Par ailleurs, la forte augmentation du bruit de fond peut induire un bruit de fond différentiel négatif, plus important. L'effet cumulé d'un bruit de fond négatif et d'un signal de faible intensité peut masquer la présence du pic de résonance magnétique.

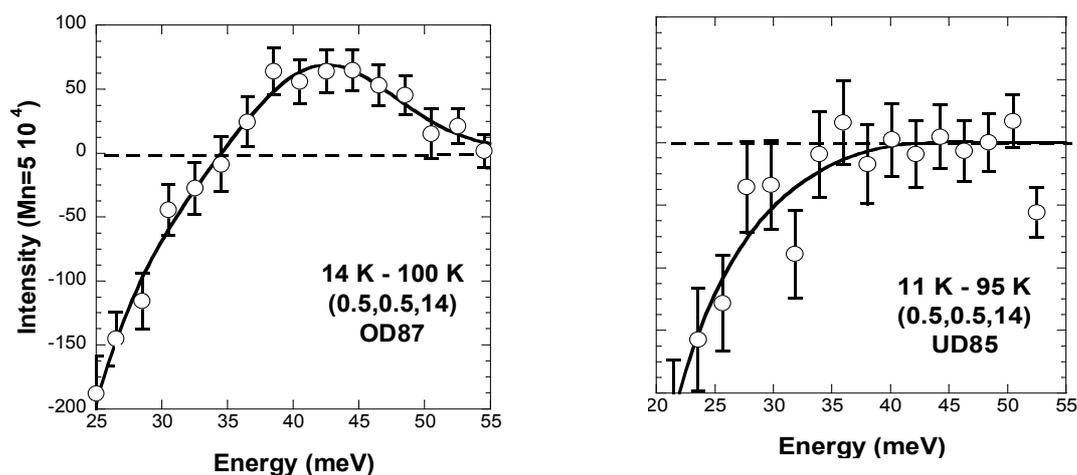


Fig. 5.1 : Mesures au vecteur d'onde antiferromagnétique $Q=(0.5,0.5,14)$ (Spectromètre 2T, $k_f=4.1 \text{ \AA}^{-1}$). a) et b) Différence des coupes en énergie réalisées à $T < T_c$ et $T > T_c$. a) échantillon surdopé OD87 [161] et b) échantillon sous dopé UD85.

L'absence de signal dans le spectre différentiel peut également avoir une origine physique. En entrant dans l'état supraconducteur, l'apparition du pic de résonance magnétique traduit une redistribution du poids spectral des excitations magnétiques. Cette redistribution peut être plus faible dans le régime sous-dopé que dans le régime surdopé. Le contraste entre l'état normal ($T > T_c$) et l'état supraconducteur ($T < T_c$) est plus faible, ce qui tend à réduire la signature du pic de résonance magnétique dans le spectre différentiel. Par ailleurs, les caractéristiques du pic de résonance magnétique peuvent également être modifiées. En effet, si le pic est sur-amorti, son intensité est redistribuée sur une large gamme d'énergie. Au contraire, si le pic est relativement fin en énergie, c'est la résolution en énergie dégradée (~ 8 meV) qui redistribue l'intensité magnétique et dégrade ainsi le rapport signal/bruit.

5.3.2 Neutrons polarisés (IN20)

L'étude réalisée sur le spectromètre non polarisé 2T met en évidence la difficulté de la mesure et invite à reconsidérer les méthodes utilisées pour extraire le signal magnétique lors des études précédentes. Pour cela, il faut tout d'abord réussir à améliorer le rapport signal sur bruit. Par ailleurs, il devient nécessaire de caractériser le bruit de fond en réalisant les mesures à une température proche de l'ambiante où les excitations antiferromagnétiques sont évanescentes, c'est-à-dire trop faibles pour être détectées par DIN. En effet, cette dernière considération est nécessaire car le poids spectral des fluctuations AF dans l'état normal est d'autant plus important que le système est sous-dopé. Si ces fluctuations sont négligeables en première approximation dans le régime surdopé (comme observé dans le composé YBCO), cela n'est plus le cas dans le régime sous dopé.

Pour satisfaire ces deux critères, nous avons réalisé des mesures de neutrons polarisés sur le spectromètre IN20 (ILL). Nous avons utilisé le dispositif CRYOPAD qui permet de travailler dans une zone de champ nul autour de l'échantillon. Comme mentionné dans le chapitre 2, celle-ci permet de réaliser des mesures dans l'état supraconducteur facilement sans risque de dépolarisation du faisceau de neutrons. Le recours aux neutrons polarisés permet ainsi d'éliminer une grande partie du bruit de fond d'origine nucléaire qui apparaît dans le canal NSF du signal magnétique recherché qui apparaît dans le canal SF. Les mesures sont réalisées à 5K ($T < T_c$) et 250 K ($\sim T^*$ [166]).

Notons que l'utilisation de neutrons polarisés présente le désavantage de réduire le flux de neutrons de 20 à 40. Pour obtenir un signal avec une statistique suffisante, le temps de comptage devient important, typiquement de l'ordre de 1h par point.

5.3.2.1 Bruit de fond

Nous reportons sur la **Fig. 5.2**, une coupe en énergie au vecteur d'onde $\mathbf{Q}=(0.5,0.5,14)$ dans le canal SF avec Hx à 250 K. Rappelons, comme énoncé dans le chapitre 2, que pour cette configuration de champ guide, la totalité du signal magnétique apparaît dans le canal SF. A cette température, le signal magnétique est sensé être notablement réduit et la mesure peut donc être admise comme une référence de bruit de fond dans le canal SF.

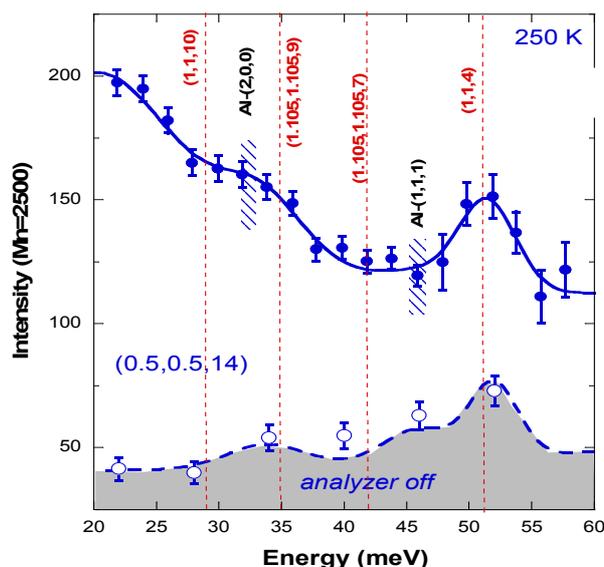


Fig. 5.2 : Coupe en énergie à 250 K au vecteur d'onde $\mathbf{Q}=(0.5,0.5,14)$ dans le canal SF ($H//\mathbf{Q}$) (ligne pleine) et « analyseur off » (ligne pointillée). Deux types de réflexions de Bragg peuvent contribuer au bruit de fond : $(1,1,2n)$ et $(1+\gamma, 1+\gamma, 2n+1)$, avec $\gamma=0.105$. La seconde catégorie de réflexions de Bragg provient de la modulation des plans BiO.

Sur la **Fig. 5.2**, une mesure « analyseur off » (analyseur tourné à $\pm 5^\circ$) montre qu'une partie du bruit de fond provient du bruit de fond intrinsèque du spectromètre, auquel s'ajoutent les diffusions incohérentes sur l'analyseur, c'est-à-dire \mathbf{k}_f différent du \mathbf{k}_f nominal (Cf chapitre 2).

Ce bruit de fond est identique dans les canaux SF et NSF et est proportionnel au temps de comptage, c'est-à-dire qu'il croît lorsque le transfert d'énergie augmente. A titre indicatif, nous avons reporté sur la **Fig. 5.2**, la position des diffusions incohérentes sur l'analyseur, mettant en jeu des pics de l'aluminium (zones hachurées bleues) ou les réflexions de Bragg de l'échantillon (lignes verticales pointillées rouges). Comme indiqué dans le chapitre 2, ces contaminations sont non polarisées et contribuent de fait de façon identique au signal dans les canaux SF et NSF.

Il faut noter que les mesures analyseur «*off*» permettent de déterminer des contributions au bruit de fond essentiellement indépendantes de la température. Ces contributions sont naturellement éliminées lorsque l'on procède à la différence entre deux mesures identiques réalisées à deux températures différentes. Par contre, le bruit de fond contient toujours une partie qui dépend de la température et qui est principalement associée aux imperfections de la mesure, et notamment à la polarisation des neutrons qui est imparfaite.

5.3.2.2 Excitation magnétique

Sur le spectromètre IN20, des coupes en énergie au vecteur d'onde $\mathbf{Q}=(0.5,0.5,14)$ ont été réalisées dans le composé UD85. Les mesures sont faites pour les deux températures $T=5\text{K}$ et $T=250\text{K}$, à la fois dans le canal SF et dans le canal NSF. On reporte l'ensemble des résultats sur la **Fig. 5.3**.

D'après la **Fig. 5.3 c)**, dans le canal SF, un signal magnétique apparaît dans les spectres différentiels (5K-250K). Ce signal, qui est centré à $\Omega_r \sim 40 \text{ meV}$, est en accord avec la relation empirique $\Omega_r \sim 5.4 k_B T_c$ [53] [163] [164] [58] [167]. Le signal est décrit par une fonction gaussienne de pleine largeur à mi-hauteur $\Delta\omega \sim 8 \text{ meV}$. Cette largeur est proche de la résolution expérimentale, ce qui semblerait indiquer que le signal est assez bien défini en énergie. Ceci semble en contraste avec les mesures réalisées autour du dopage optimal, où l'excitation résonnante apparaît toujours relativement large en énergie [164]. L'absence d'un signal équivalent dans le canal NSF indique que le signal est uniquement de type SF, c'est-à-dire magnétique. Cette étude constitue la première observation d'un signal magnétique dans l'échantillon UD85. Toutefois l'étude en neutrons polarisés est largement incomplète due à

son coût en temps. Faute de temps suffisant, il n'a pas été possible de caractériser la dépendance en vecteur d'onde du signal magnétique, ni sa dépendance en température.

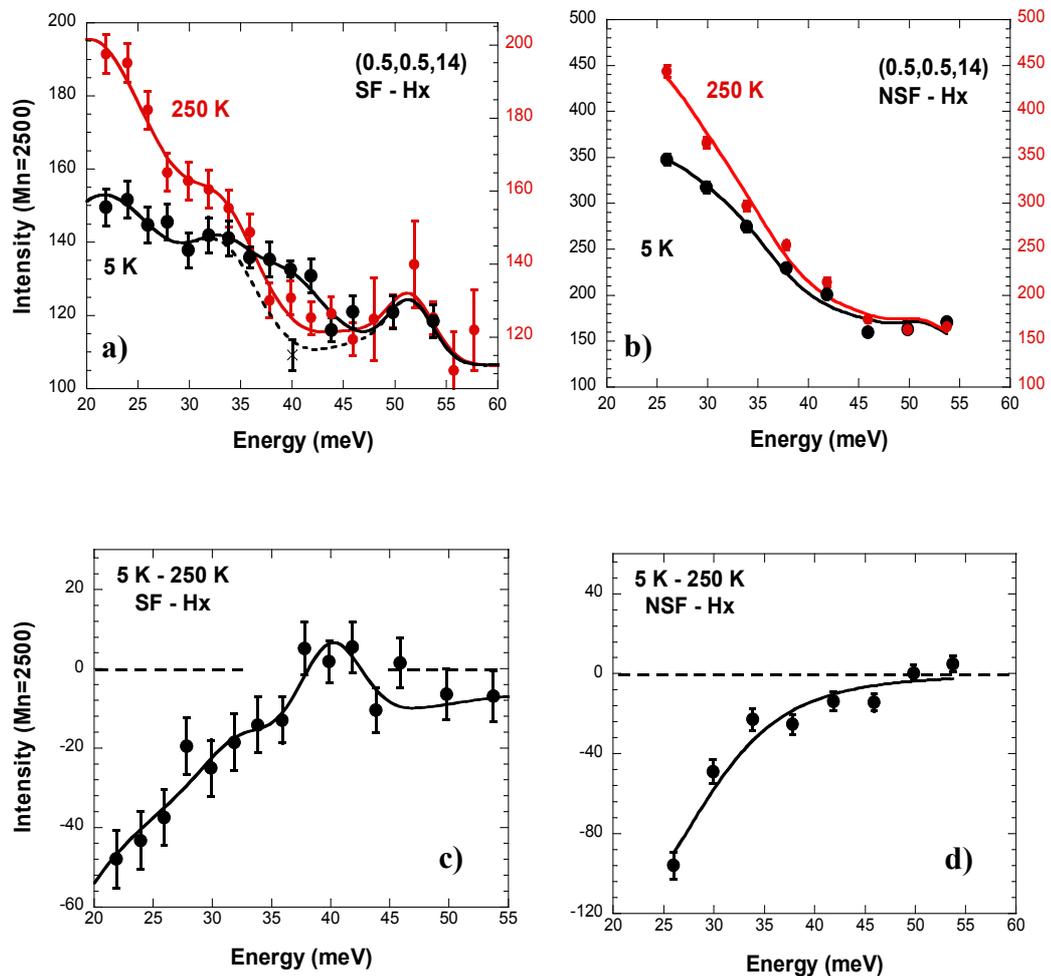


Fig.5.3 : a) et b) Coupes en énergie pour deux températures $T=5K$ (en noir) et $T=250K$ (en rouge) avec Hx dans les canaux SF et NSF (spectromètre IN20). c) et d) Différence entre $T=5K$ et $T=250K$ avec Hx dans les canaux SF et NSF (spectromètre IN20). On remarquera que la ligne de base est toujours négative dans les spectres différentiels. Cette ligne de base est contrôlée par les variations thermiques du bruit de fond.

5.3.3 Comparaison des mesures de neutrons polarisés (IN20) et des mesures de neutrons non polarisés (2T)

En sommant les différences des coupes en énergie dans les canaux SF et NSF réalisées en neutrons polarisés sur IN20, nous obtenons le signal différentiel total tel qu'il est mesuré en

neutrons non polarisés que nous estimons ainsi à environ 15 coups. La somme des différences est présentée **Fig. 5.4 a)**. Si l'on considère le facteur de normalisation $2T / IN20$ à 7, on devrait avoir un signal de 105 coups sur le spectromètre 2T. Si un tel signal correspond à l'apparition du seul pic de résonance dans l'état supraconducteur, il aurait dû être détecté dans les spectres différentiels reportés en **Fig. 5.4 b)**. Comme ce n'est pas le cas, il faut donc en conclure qu'une large partie de la réponse magnétique observée autour de 40 meV, persiste dans l'état normal. Ce qui est une caractéristique du sous-dopage.

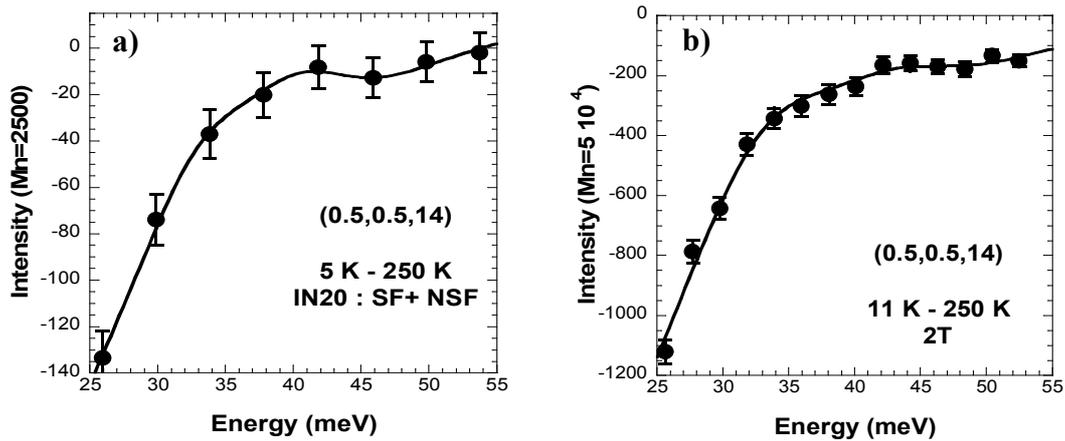


Fig. 5.4 : Différence des coupes en énergie entre $T < T_c$ et $T > T_c$ a) sur le spectromètre IN20 avec Hx (somme des différences dans le canal SF et NSF) et b) sur le spectromètre 2T.

5.3.4 Etude du pic de résonance à $L=15.41$

5.3.4.1 Conditions de mesures

Afin de compléter nos mesures, nous avons réalisé une étude sur le spectromètre thermique non polarisé PUMA à FRM-II. L'excitation magnétique observée sur IN20 étant relativement étroite en énergie, nous avons choisi de travailler avec un vecteur d'onde final $k_f=2.662 \text{ \AA}^{-1}$ afin d'améliorer la résolution en énergie et donc le rapport signal sur bruit. Cependant, pour des excitations autour de 40 meV, ces conditions de mesures ne sont en général pas recommandées. En effet, nous avons vu dans le chapitre 2 que les mesures sont fortement perturbées par des contributions élastiques parasites provenant des harmoniques d'ordre 2 sur

l'analyseur ($\mathbf{k}_i=2\mathbf{k}_f$). Ce type de contamination est présent dans ces conditions à $\Delta\omega=E_i-E_f=(2^2-1)\times E_f=44.1\text{meV}$. Toutefois, notre échantillon étant de petite taille, l'intensité des réflexions de Bragg est réduite. Par ailleurs, un filtre graphite de 5 cm d'épaisseur réduit l'intensité des pics de Bragg parasite de 4 ordres de grandeur. Pour éliminer totalement ces contributions nous avons donc utilisé un double filtre graphite (10 cm d'épaisseur). Le choix de vecteur d'onde $\mathbf{k}_f=2.662 \text{ \AA}^{-1}$ et la réduction de la transmission du filtre graphite résultant de son épaisseur importante induisent une diminution notable de l'intensité mesurée. Néanmoins, cet effet est partiellement compensé par l'augmentation du flux incident (FRMII-19 MW contre Orphée-14 MW) et par le gain espéré au niveau du rapport signal sur bruit.

Afin de mettre tous les atouts de notre côté, les deux plus gros échantillons ne sont plus collés sur une plaque d'aluminium, mais enveloppés dans une feuille d'aluminium et fixés sur un cadre mince en aluminium. Le but est de réduire la diffusion provenant de l'hydrogène de la colle et de réduire la quantité d'aluminium présente autour de l'échantillon. Toutefois, il convient de souligner que la principale contribution au bruit de fond est donnée par l'échantillon lui-même et de fait incompressible.

5.3.4.2 Excitations magnétiques

Les coupes en énergie réalisées au vecteur d'onde $\mathbf{Q}=(0.5,0.5,15.41)$ à $T=7\text{K}$, $T=106\text{K}$ et $T=256\text{K}$, et les différences de coupes en énergie entre ces différentes températures sont reportées sur la **Fig. 5.5**.

Toutes les différences de températures révèlent un signal gaussien centré à 39.5 meV dont l'intensité et la largeur à mi-hauteur sont regroupées dans le **Tableau 5.1**. Nous constatons que près de la moitié de l'intensité magnétique persiste dans l'état normal. Ce qui est caractéristique du régime sous dopé où l'intensité des fluctuations magnétiques demeure importante dans l'état normal au voisinage immédiat de l'énergie de résonance magnétique Ω_r [73] [74] [75].

Cette étude complémentaire a permis de confirmer la présence du pic de résonance magnétique et la persistance de la réponse magnétique dans l'état normal, en accord avec les conclusions faites selon les mesures réalisées sur les spectromètres 2T et IN20.

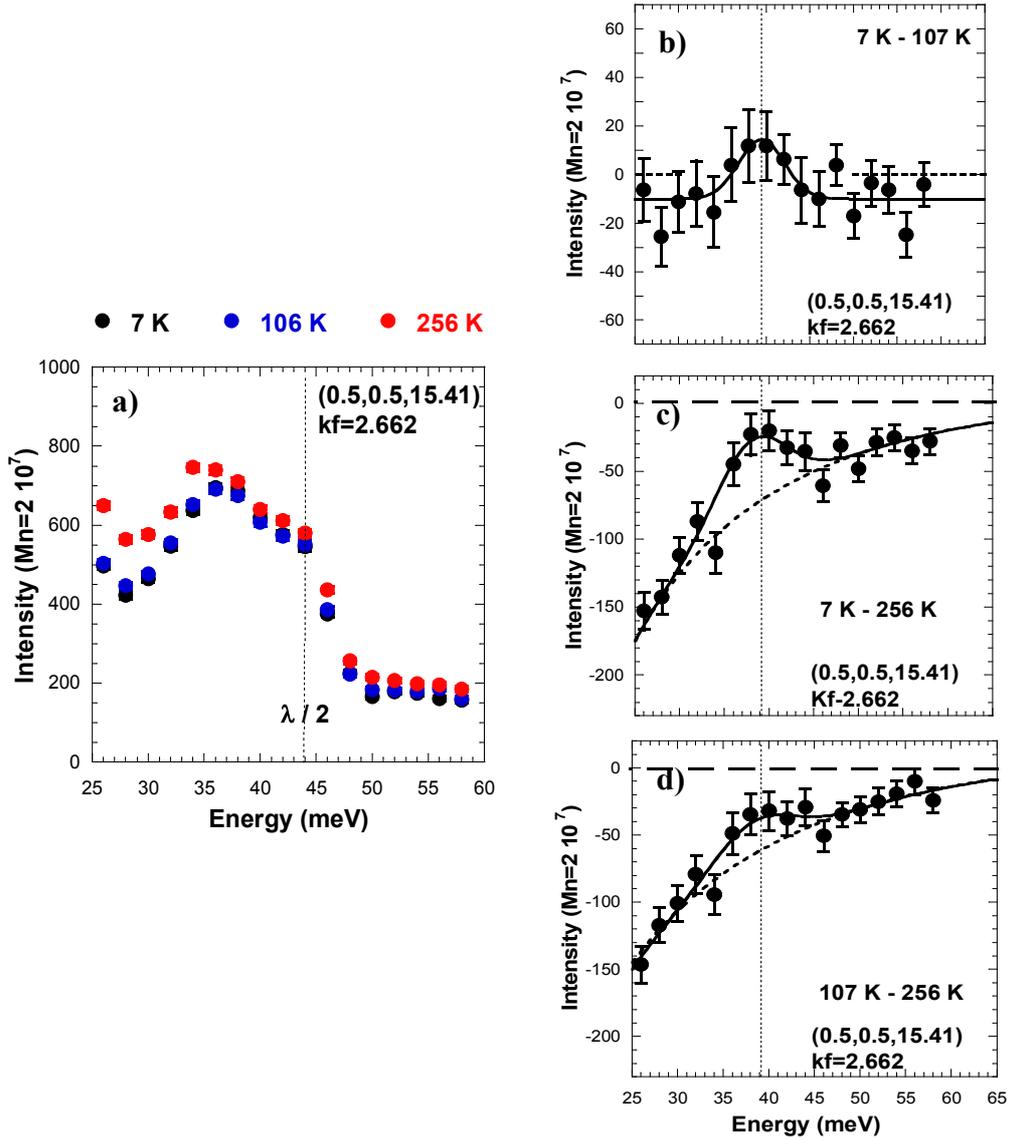


Fig. 5.5 : a) Coupe en énergie à $Q=(0.5,0.5,15.41)$ pour trois températures $T=7K$ ($<T_c$, en noir), $T=106K$ ($>T_c$, en bleu) et $T=256K$ ($>T^*$, en rouge). b) c) et d) Différence des coupes en énergie à $Q=(0.5,0.5,15.41)$ entre $T=7K$ et $T=106K$, entre $T=7K$ et $T=256K$, et entre $T=106K$ et $T=256K$ respectivement.

Différence de températures (K)	Intensité (coups)	Largeur à mi-hauteur ΔE (meV)
7 – 256	49 ± 9	9
7 – 107	24 ± 9	6
107 – 256	25 ± 9	13

Tableau 5.1 : Intensité et largeur à mi-hauteur du signal observé au vecteur d'onde $(0.5,0.5,15.41)$ à 39.5 meV dans les différences de coupes en énergie entre les températures $T=7K$, $T=106K$ et $T=256K$.

5.3.5 Excitations antiferromagnétiques (AF) : coupes à énergie constante

Pour une étude détaillée de ces excitations magnétiques, il est nécessaire d'étudier la forme de la dispersion du signal dans le plan (H,K) autour du vecteur d'onde AF.

5.3.5.1 Conditions de mesures

Afin d'optimiser les mesures de coupes le long de la direction (H,H) à énergie constante (40 meV) et L constant, nous cherchons à améliorer le rapport signal sur bruit. Une coupe le long de la direction [001] à 40 meV et T=7K, représentée **Fig. 5.6 a)**, met en évidence un bruit de fond en L=13 notablement plus faible qu'en L=15.41 où les coupes en énergie ont été effectuées (**Fig. 5.5**).

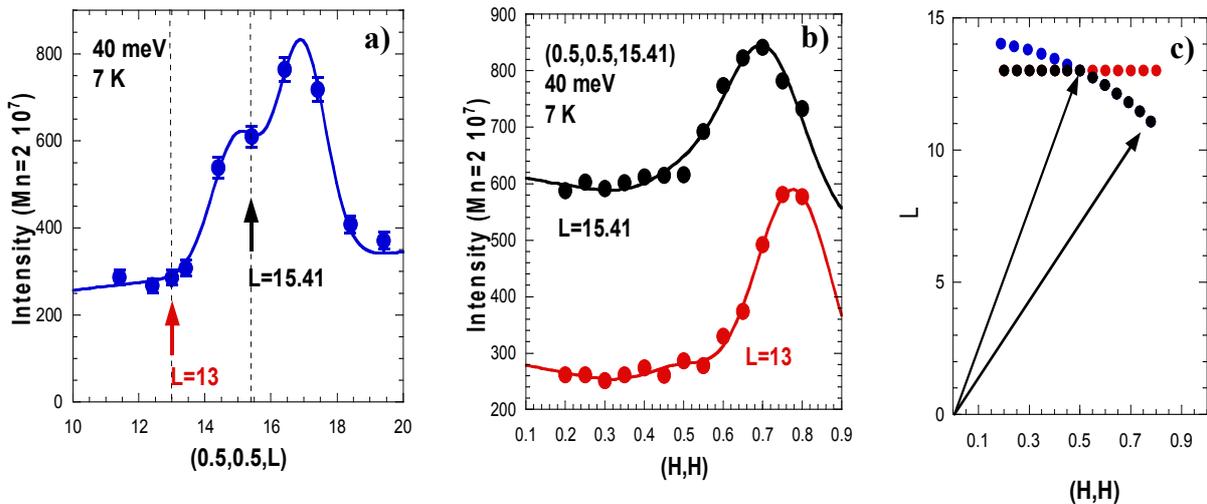


Fig. 5.6 : Coupes à énergie constante, $E=40$ meV à $T=7$ K. a) Coupe le long de $(0.5, 0.5, L)$. b) Coupes le long de la direction $(H, H, 13$ et $15.41)$. c) Représentation dans l'espace de la coupe réalisée pour optimiser le rapport signal sur bruit. Les points noirs correspondent à la mesure : une coupe directe de $H=0.1$ à 0.5 suivi d'un rocking scan de $H=0.5$ à 0.9 .

Par contre, les coupes le long de la direction [110] autour de $(0.5, 0.5, 13)$ ou $(0.5, 0.5, 15.41)$, sur la **Fig. 5.6 b)**, présentent le même inconvénient: une contamination intense apparaît à grandes valeurs de H. Pour contourner cette difficulté, la coupe à énergie constante le long de

la direction $[110]$ est réalisée à $L=13$ en deux étapes. Nous réalisons une coupe directe de $H=0.1$ à 0.5 , puis un « rocking scan » de $H=0.5$ à 0.9 , comme présenté schématiquement sur la **Fig. 5.6 c)**. Rappelons que l'avantage du « rocking scan » est que le bruit de fond qui ne dépend que de $|Q|$ reste inchangé. Par contre, H et L varient simultanément.

5.3.5.2 Coupes à énergie constante

Les conditions de mesures ainsi établies, nous avons réalisé les coupes le long de la direction $(H,H,13)$ à 40 meV pour les températures $T=7K$, $T=106K$ et $T=256K$ qui sont représentées **Fig. 5.7**.

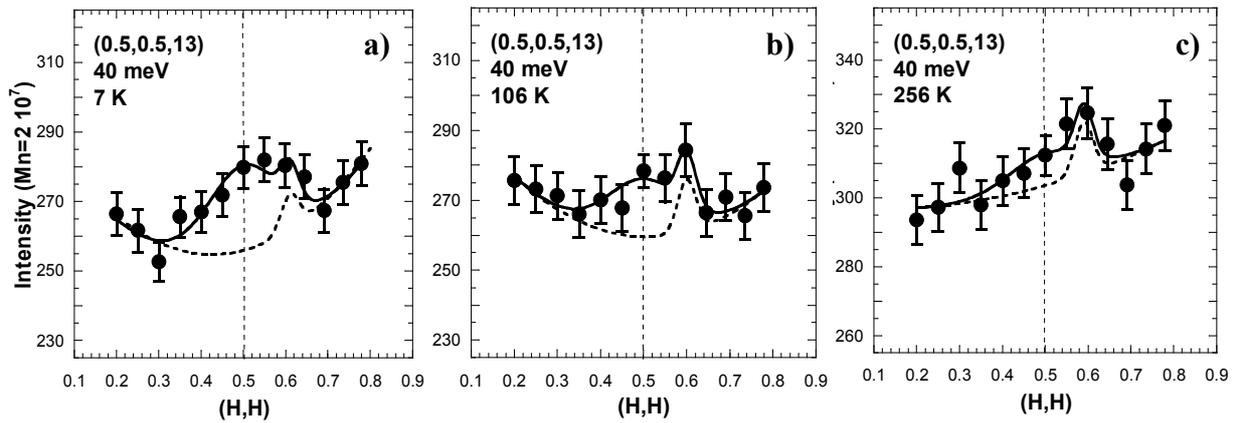


Fig. 5.7 : Coupes le long de la direction $(H,H,13)$ pour $E=40$ meV à a) $T=7K$, b) $T=106K$ et c) $T=256K$. La ligne pleine correspond à un ajustement gaussien centré à $(0.5,0.5,13)$ sur un bruit de fond (ligne pointillée) de forme quadratique avec une contamination à $H\sim 0.6$.

Nous observons, pour chacune des températures, un signal gaussien centré à Q_{AF} avec une largeur à mi-hauteur de ~ 0.2 r.l.u et dont les intensités sont reportées dans le **Tableau 5.2**. Ce signal est situé sur un bruit de fond de forme quadratique, comportant une contamination à $H\sim 0.6$. L'intensité du signal, ainsi que la largeur en Q , dépendent fortement de la forme du bruit de fond quadratique. Cependant, on note qu'une partie de l'intensité du signal centré à Q_{AF} persiste dans l'état normal.

Température (K)	Intensité (coups)
7	25 ± 9
107	17 ± 9
256	9 ± 9

Tableau 5.2 : Intensité du signal observé au vecteur d'onde (0.5,0.5,13) à 40 meV dans les coupes en (H,H) pour les températures $T=7K$, $T=106K$ et $T=256K$.

L'observation d'un signal dispersif autour du vecteur d'onde AF à la fois dans les coupes en énergie et les coupes à énergie constante confirme bien l'existence du pic de résonance magnétique à \mathbf{Q}_{AF} .

5.3.6 Excitations AF : dépendance en température

Afin de confirmer la persistance des fluctuations AF dans l'état normal, une étude de l'évolution en fonction de la température du pic de résonance magnétique, au vecteur d'onde $\mathbf{Q}=(0.5,0.5,13)$ et à 40 meV, a été réalisée. Sur la **Fig. 5.8 a)**, l'intensité mesurée (cercles pleins) correspond à la somme de l'intensité magnétique du mode acoustique et du bruit de fond :

$$I_{mesurée} = I_{mag}(T) + I_{Bg}(T) \quad (5.2)$$

avec $I_{mag}(T) \sim \frac{1}{[1-\exp(-\frac{E}{k_B T})]} \cdot Im \chi(Q_{AF}, E)$ et $I_{Bg}(T) \sim A + \frac{B}{[1-\exp(-\frac{E}{k_B T})]}$ (représentée par les carrés vides sur la **Fig. 5.8 a)**).

Sur la **Fig. 5.8 b)** est reportée la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique du mode acoustique au vecteur d'onde antiferromagnétique et à $E=40meV$.

Le suivi de température à l'énergie de résonance Ω_r montre que l'intensité AF apparaît dès la température ambiante avec une augmentation continue dans la phase normale et enfin un renforcement supplémentaire du signal à la température $T_c=85K$.

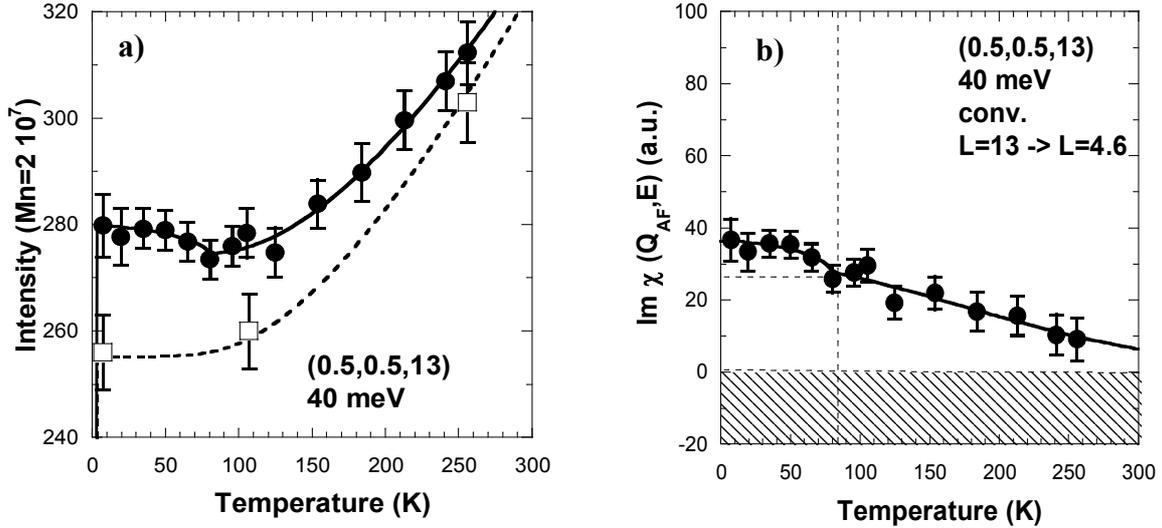


Fig. 5.8 : a) Dépendance en fonction de la température du pic de résonance au vecteur d'onde $(0.5, 0.5, 13)$ à 40 meV (cercles pleins) et du bruit de fond (carrés vides). b) $\text{Im } \chi_{ac}(\mathbf{Q}_{AF}, E)$ en fonction de la température.

5.3.7 Excitations AF : mesures à basse énergie

En plus de l'apparition d'un pic de résonance magnétique, l'entrée dans la phase supraconductrice s'accompagne en général de l'ouverture d'un gap de spin dans le spectre des fluctuations magnétiques ($T < T_c$) comme nous l'avons énoncé dans le chapitre 1. Dans l'état normal des composés sous dopés, ce gap de spin est habituellement précédé par une perte de poids spectral à basse énergie, attribuée à l'ouverture d'un pseudo-gap de spin ($T_c < T < T^*$). Nous avons donc réalisé des mesures à basse énergie autour du vecteur d'onde \mathbf{Q}_{AF} sur l'échantillon UD85.

5.3.7.1 Mesures à 10 meV autour de $(0.5, 0.5, 4.6)$

A faible transfert d'énergie, il est possible de réaliser des mesures pour des vecteurs d'onde plus petits, ce qui permet un gain d'intensité magnétique qui est pondérée par le carré du facteur de forme magnétique du cuivre. Comme il faut également tenir compte de la

modulation sinusoïdale des fluctuations magnétiques et que les mesures à basse énergie (<15 meV) peuvent être réalisées autour du vecteur d'onde $\mathbf{Q}_{AF}=(0.5,0.5,L)$ avec $2zL=1$, nos mesures sont ainsi effectuées à 10 meV autour de $\mathbf{Q}=(0.5,0.5,4.6)$ pour les températures $T=7\text{K}$, 107K et 256K . L'ensemble des mesures est regroupé dans la **Fig. 5.9**.

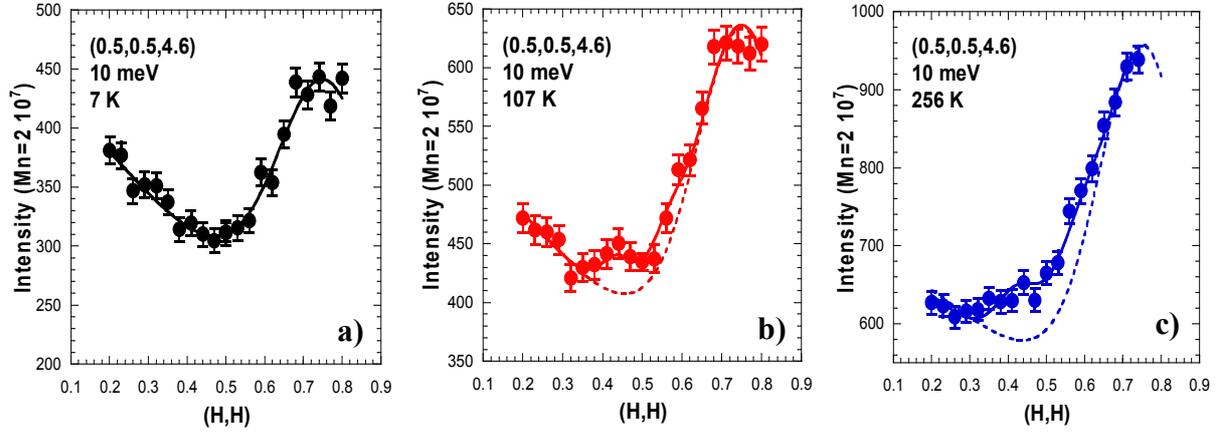


Fig. 5.9 : Coupe à une énergie constante de 10 meV le long de $(H,H,4.6)$ autour de \mathbf{Q}_{AF} : a) $T=7\text{K}$, b) $T=107\text{K}$ ($T>T_c$), c) $T=256\text{K}$ ($T>>T_c$).

En faisant l'hypothèse qu'il existe un gap de spin pour une température $T<T_c$, la coupe réalisée à 7K ne comporte alors aucune réponse magnétique et peut être considérée comme le bruit de fond nucléaire. Le bruit de fond ainsi considéré, présenté **Fig. 5.9 a)**, a une forme en "cuvette" qui semble se combler lorsque la température augmente (**Fig. 5.9 b) et c)**).

5.3.7.2 Décomposition du signal

Considérant la mesure à 7K comme une référence de bruit de fond nucléaire, elle peut être schématiquement décomposée en 4 contributions A, B, C et D, telle que sur la **Fig.5.10 a)**. Les contributions A et C ne dépendent pas de la température, tandis que les contributions B et D sont dépendantes de la température. Les contributions A et C, indépendantes de la température sont simplement éliminées en procédant aux différences entre des coupes réalisées à deux températures différentes : $T=100\text{K}$ et 7K ou encore 256K et 7K . En procédant de la sorte, les coupes différentielles, reportées **Fig.5.10 b) et c)**, mettent en

évidence l'existence d'un signal incommensurable à $\mathbf{Q}_{IC}=(0.5\pm\delta,0.5\pm\delta,4.6)$, avec $\delta=0.07$ r.l.u., sur un bruit de fond constitué par les variations thermiques (B+D).

5.3.7.3 Dépendance en température

Le suivi en température de l'intensité mesurée à 10 meV sur le vecteur d'onde $\mathbf{Q}_{AF}=(0.5,0.5,4.6)$ présente, sur la **Fig.5.10 d**), un changement brutal à T_c . Cette observation est compatible avec l'ouverture d'un gap de spin et confirme l'hypothèse faite précédemment. Par ailleurs, cet effet est absent lorsque la mesure est réalisée en un point du bruit de fond à $\mathbf{Q}=(0.29,0.29,4.6)$, en dehors du vecteur de diffusion \mathbf{Q}_{AF} (**Fig.5.10 e**). La décroissance du signal avec la température, représentée par la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique à \mathbf{Q}_{AF} et 10 meV, $\text{Im}\chi(\mathbf{Q}_{AF},10\text{meV})$ sur la **Fig.5.10 f**), est compatible avec un signal d'origine magnétique. En complément de nos mesures, il conviendrait toutefois de vérifier la nature magnétique du signal par d'autres mesures de neutrons non polarisées : (i) modulations sinusoïdales caractéristiques des fluctuations magnétiques acoustiques, (ii) décroissance du signal à grand $|\mathbf{Q}|$ sous l'effet du facteur de forme magnétique du cuivre. Des mesures de neutrons polarisés permettraient d'établir directement le caractère magnétique du signal observé.

5.4 Résumé et discussion des résultats

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons réalisées sur notre échantillon UD85 autour du vecteur d'onde antiferromagnétique \mathbf{Q}_{AF} ont permis de mettre en évidence, dans l'état supraconducteur, un pic de résonance magnétique à une énergie Ω_r de 39.5 meV. Dans l'état normal, les mesures suggèrent la présence de fluctuations AF, ainsi qu'une perte de poids spectral à basse énergie que l'on associe à l'ouverture du gap de spin. Dans cette partie, nous discuterons donc de ces résultats.

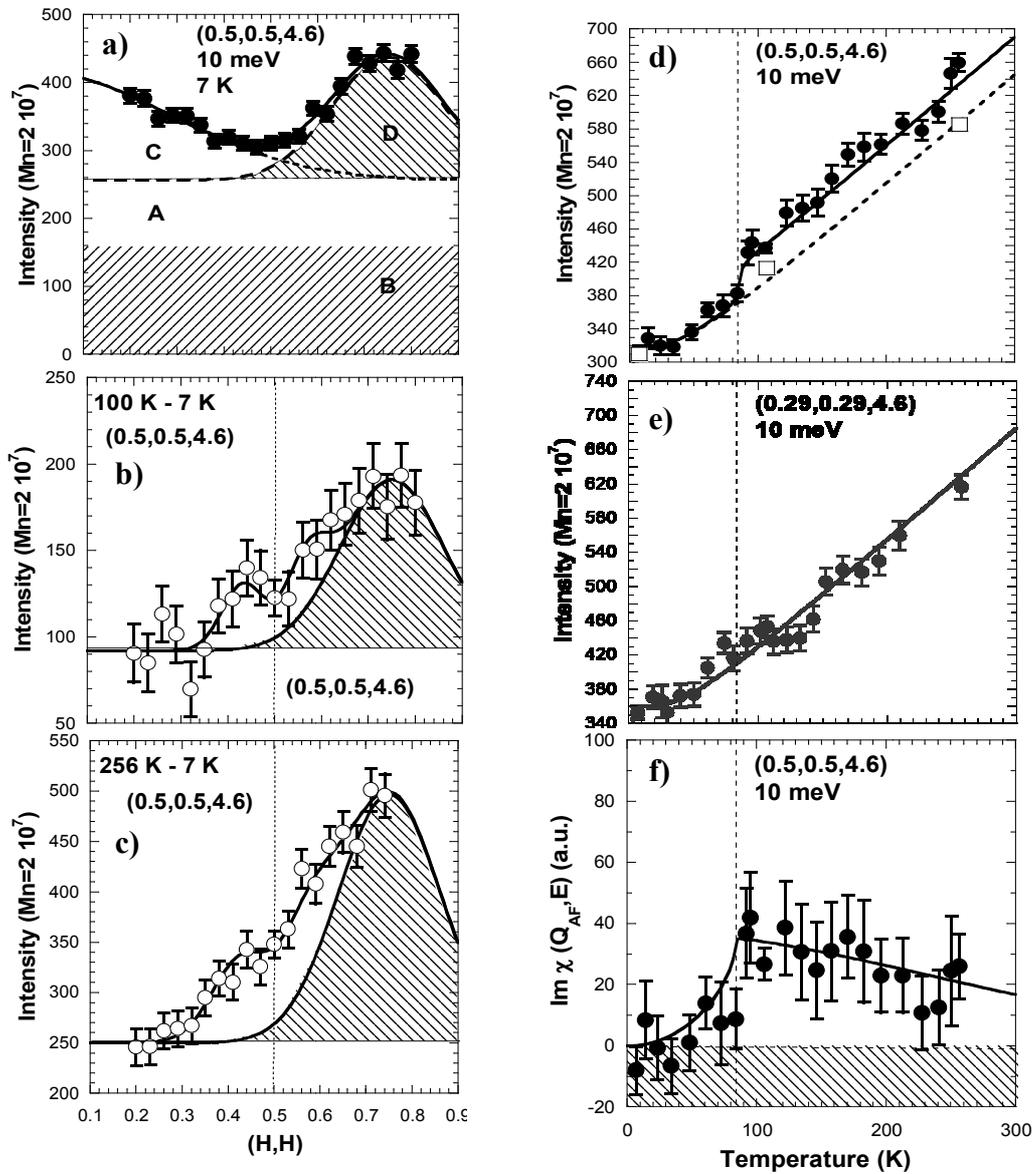


Fig.5.10 : a) Coupe à 10 meV le long de (110) autour de \mathbf{Q}_{AF} . L'intensité mesurée se décompose en deux types de contributions : dépendantes de T (B+D) et indépendantes de T (A+C). b) Différence entre les coupes à 100 K ($T > T_c$) et 7 K ($T < T_c$), mettant en évidence un signal incommensurable, au dessus de l'augmentation thermique du bruit de fond nucléaire (contributions B+D). c) Différence entre les coupes à 256 K ($T \gg T_c$) et 7 K ($T < T_c$). d) Suivi en T à 10 meV et $\mathbf{Q}_{AF}=(0.5,0.5,4.6)$. e) Suivi en T à 10 meV et $\mathbf{Q}_{AF}=(0.29,0.29,4.6)$. f) dépendance en T de $\text{Im}\chi(\mathbf{Q}_{AF},10\text{meV})$.

5.4.1 Pic de résonance magnétique

5.4.1.1 Dans l'état supraconducteur

Dans l'état supraconducteur, le spectre des excitations magnétiques autour du vecteur d'onde AF est dominé par l'apparition d'un pic de résonance magnétique à une énergie Ω_r . L'intensité de cette excitation s'atténue brutalement à T_c et présente une dépendance en température qui rappelle celle d'un paramètre d'ordre. La **Fig. 5.11** illustre l'observation de cette excitation magnétique résonnante dans un composé de Bi-2212 à dopage optimal (OP91) [53].

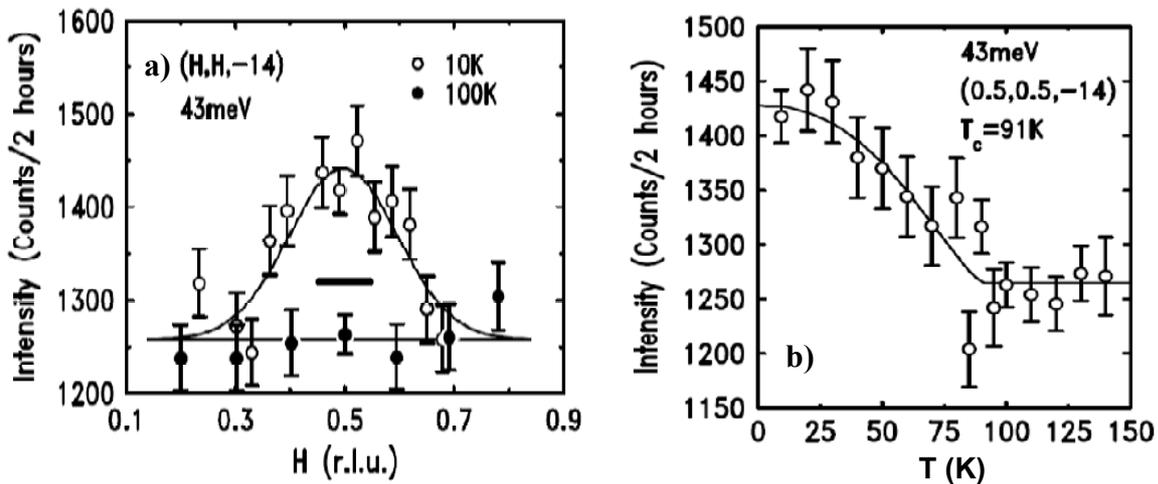


Fig. 5.11: Mesure dans le composé OP91 [53]. a) Coupe à énergie constante à 43 meV le long de la direction [110] à $T=10\text{ K}$ ($<T_c$) et $T=100\text{ K}$ ($>T_c$). b) dépendance en température de l'intensité mesurée à 43 meV.

L'étude en fonction du dopage, du dopage optimal au régime surdopé indique que l'énergie caractéristique de cette excitation magnétique varie proportionnellement avec la température critique selon $\Omega_r \sim 5.4k_B T_c$ [53] [163] [164] [58] [167]. Par ailleurs, l'excitation se présente sous la forme d'une gaussienne centrée à \mathbf{Q}_{AF} et de pleine largeur à mi hauteur $\Delta q=0.25$ (r.l.u.) le long de la direction [110]. Cette largeur semble invariante en fonction du dopage. Nos mesures réalisées dans le composé UD85 montrent qu'une excitation magnétique similaire est présente à Ω_r à 39.5 meV (**Fig. 5.5**) en accord avec la relation phénoménologique

reliant Ω_r et T_c . La dépendance en dopage de l'énergie Ω_r du pic de résonance magnétique du composé Bi-2212 est présentée **Fig.5.12**.

La valeur de Δq le long de la direction [110] du composé Bi-2212 UD85 estimée à 0.2 r.l.u., semble également indépendante du dopage (**Fig. 5.7**). De plus, l'observation d'une variation brutale de l'intensité mesurée à environ Ω_r , indique un changement marqué à proximité de T_c , compatible avec l'établissement de l'excitation magnétique résonnante dans l'état supraconducteur (**Fig. 5.8 a**), telle qu'observée pour les autres dopages du système Bi-2212 [53] [163] [164] [58] [167].

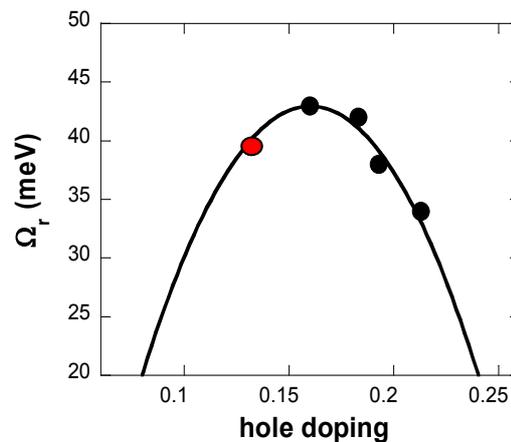


Fig.5.12 : a) Dépendance en dopage de l'énergie Ω_r du pic de résonance magnétique. Le cercle rouge correspond à la mesure de notre échantillon UD85.

5.4.1.2 Dans l'état normal

Dans le composé YBCO, l'augmentation progressive du dopage en trous dans les plans CuO_2 se traduit par une réduction continue du poids spectral des fluctuations AF [59]. Au voisinage du dopage optimal, ces fluctuations sont si faibles qu'elles deviennent difficiles à extraire du bruit de fond dans les mesures de diffusion inélastiques de neutrons. La **Fig. 5.11 a**) montre, pour le composé Bi-2212 OP91 [53], que plus aucun signal ne semble présent dans l'état normal autour du vecteur d'onde \mathbf{Q}_{AF} à l'énergie Ω_r . Cette observation est compatible avec les mesures réalisées dans YBCO à dopage optimal [64]. Toutefois, des mesures plus récentes dans les composés OD87 [164] et OP91 [167] ne sont pas en accord avec cette observation. Elles indiquent au contraire la persistance de fluctuations AF au dessus de T_c autour de Ω_r .

Dans ces dernières mesures, le poids de ces fluctuations (situé juste au dessus de T_c) par rapport à l'intensité totale mesurée à basse température augmente en sous dopant : $\sim 1/3$ pour OD87 [164], $\sim 1/2$ OP91 [167]. Nos mesures dans le composé UD85 indiquent que cette même quantité pourrait être de l'ordre de $\sim 1/2$ à $2/3$ (**Fig. 5.7**). Cette augmentation des fluctuations AF dans la phase normale est compatible avec l'effet du sous dopage, comme observé dans YBCO.

Revenons, toutefois, sur l'incohérence entre les mesures de DIN réalisées à dopage optimal. Les mesures de Fong et *al.* [53] suggèrent la quasi disparition des fluctuations AF dans l'état normal, alors que les mesures de Xu et *al.* [167] indiquent que la moitié des fluctuations AF persiste dans l'état normal au voisinage de Ω_r . Ces dernières mesures, plus récentes, ont bénéficié d'une augmentation très importante du volume échantillon, de l'augmentation du flux de faisceau des neutrons et de l'utilisation à la fois de neutrons non polarisés et polarisés. Elles sont donc a priori plus fiables. Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure que le poids des fluctuations AF dans l'état normal puisse varier de façon significative d'un échantillon à un autre. En effet, les mesures de DIN dans le composé YBCO ont montré que certains types de désordre pouvaient notablement réduire l'augmentation de la réponse magnétique à Ω_r et en contrepartie amplifier les fluctuations AF dans l'état normal jusqu'à température ambiante. C'est par exemple ce qui se produit lors de la substitution d'impuretés non magnétiques de Zn dans les plans CuO_2 [169]. Dans ce cas la température T_c peut être également réduite.

L'effet du désordre pouvant conduire à une réduction de l'intensité du pic de résonance à Ω_r , ainsi que l'amplification de fluctuations AF dans l'état normal, nous pouvons nous interroger sur l'origine de la réduction de T_c dans notre échantillon UD85 : est-il dû à l'effet du sous dopage ou à un désordre accru dans un échantillon optimalement dopé ?

La présence d'un désordre dans les composés Bi2212 est une hypothèse qui a été avancée dès les premières mesures de DIN [53] et discutée plus en détail par Fauqué et *al.* [164]. En effet contrairement à d'autres cuprates supraconducteurs YBCO, Tl1201, Hg1201, le pic de résonance magnétique dans le système Bi-2212 à dopage optimal n'est pas une excitation étroite en énergie : l'excitation est en générale bien plus large que la résolution instrumentale. Cet effet peut être reproduit dans le composé YBCO, par substitution d'impuretés de Zn ou Ni dans les plans CuO_2 [169].

Dans le composé Bi-2212, les mesures de STM ont établi qu'il existait une distribution spatiale de l'amplitude du gap supraconducteur [170] [171] [172]. Les composés surdopés sont relativement homogènes. Par contre, plus on sous dope et plus cette distribution augmente. Cette distribution spatiale de gap supraconducteur peut avoir plusieurs origines : (i) effet de la modulation incommensurable des plans BiO sur les plans CuO₂, (ii) désordre des oxygènes dans le matériau. De façon assez surprenante, la largeur en énergie intrinsèque du pic de résonance magnétique après déconvolution de la résolution instrumentale $\Delta\omega$, déterminée par DIN, suit l'évolution de la distribution gaussienne de gaps supraconducteurs dans les échantillons mesurée par STM. L'ensemble des résultats de DIN et STM est reporté sur la **Fig. 5.13**.

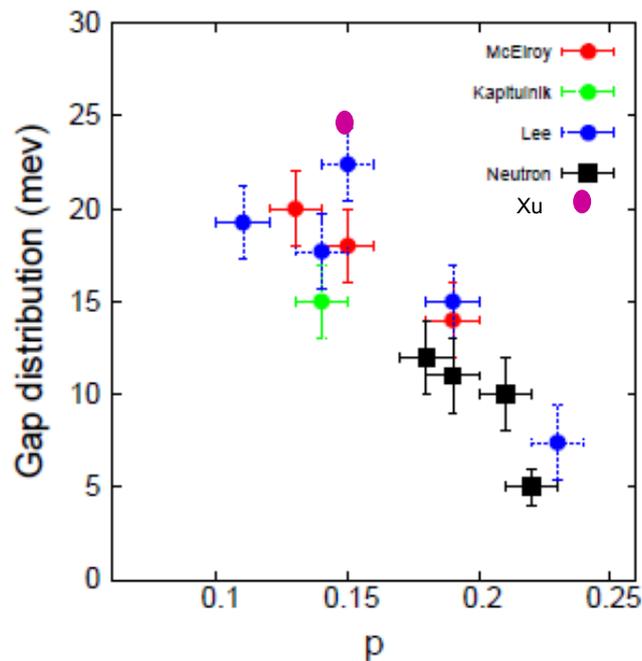


Fig. 5.13 : $\Delta\omega$, pleine largeur à mi hauteur du pic de résonance magnétique à Ω_r , mesuré par diffusion des neutrons, en fonction du dopage en trous (p) (points noirs [164] et mauve [167]). Comparaison avec la distribution spatiale d'amplitude du gap supraconducteur reportée par STM [170] [171] [172].

Extrapolons les travaux de Fauqué et al. [164] qui établit un lien entre la largeur en énergie du pic de résonance magnétique et la distribution de gaps supraconducteurs dans l'échantillon, au cas de notre échantillon UD85 (dopage de 0.13). Nous devrions alors observer une excitation résonnante de près de ~ 15 meV de pleine largeur à mi-hauteur. Un tel effet, redistribuant le poids spectral de l'excitation sur une large gamme d'énergie, devrait rendre cette excitation

pratiquement impossible à extraire du bruit de fond nucléaire. Pour notre échantillon UD85, la largeur $\Delta\omega$ brute autour de Ω_r est reportée dans le **Tableau 5.1**. Pour extraire la largeur intrinsèque, on procède à une déconvolution gaussien : $(\Delta\omega_{intrinsèque})^2 = (\Delta\omega)^2 - (\Delta\omega_{résolution})^2$ avec $\Delta\omega_{résolution} = 4$ meV. Il apparaît clairement que la largeur en énergie intrinsèque de l'excitation présente à Ω_r est de l'ordre de 8 meV et non de ~ 15 meV. Nos mesures montrent donc un écart important à la relation phénoménologique de Fauqué et *al.*. Remarquons toutefois que Fischer et *al.* [40] ont montré que la distribution de gaps supraconducteurs pouvaient être réduite ou éliminée dans les échantillons par un retraitement en oxygène long, suggérant que cet effet est principalement extrinsèque et lié au désordre introduit par les oxygènes. Pour sous-doper notre échantillon, nous avons procédé à une désoxygénation relativement longue compte-tenu du volume de l'échantillon. Nous pouvons donc avancer comme hypothèse que la méthode de sous dopage utilisée atténue en partie le désordre introduit par les oxygènes. Ceci aurait pour effet d'affiner en énergie le pic de résonance magnétique. Ainsi, nos échantillons sont potentiellement moins désordonnés au niveau de l'oxygène.

Disposant de la largeur intrinsèque en énergie, $\Delta\omega_{intrinsèque}$, de l'intensité à Ω_r et de $\text{Im} \chi(\mathbf{Q}_{AF}, \Omega_r)$, à 5 K ($T \ll T_c$) et 107 K ($T > T_c$) pour l'échantillon Bi-2212 UD85, nous pouvons nous intéresser à la conservation du poids spectral intégré en énergie autour de Ω_r qui est proportionnel à $[\Delta\omega_{intrinsèque} \cdot \text{Im} \chi(\mathbf{Q}_{AF}, \Omega_r)]$. Dans les barres d'erreur, cette quantité est globalement conservée entre $T=5$ K et $T=107$ K. Le passage de l'état supraconducteur à l'état normal, peut ainsi être principalement décrite comme une redistribution en énergie du poids spectral de l'excitation à $\sim \Omega_r$. Sans plus d'information, l'évolution du signal magnétique à ~ 39.5 meV peut être grossièrement d'écrit comme un sur-amortissement d'une excitation au dessus de la transition supraconductrice. C'est qualitativement ce qui est observé dans le régime sous dopé du composé YBCO [59], à la différence près, que le spectre en énergie se décale de Ω_r pour $T < T_c$ à une énergie ω_{pg} ($T_c < T < T^*$). Dans le cas des composé YBCO_{6.6} ($T_c \sim 63$ K) [74], l'énergie caractéristique du pic de résonance magnétique et des excitations AF dans la phase de pseudogap sont confondues. Cela semble être le cas dans notre échantillon Bi-2212 UD85.

5.4.2 Fluctuations de basse énergie dans l'état normal

5.4.2.1 Fluctuations AF de basse énergie

Un effet du sous dopage est la possibilité d'observer des fluctuations de basse énergie autour de \mathbf{Q}_{AF} dans l'état normal. En effet, l'effet de la supraconductivité est d'induire une augmentation de la réponse magnétique à \mathbf{Q}_{AF} à Ω_r en dessous de T_c et de supprimer les fluctuations AF de basse énergie en dessous d'une énergie caractéristique appelée gap de spin Δ_{SG} . La **Fig. 5.14** montre la variation de l'intensité magnétique à Ω_r et en dessous de Δ_{SG} dans le composé $YBCO_{6.6}$ [173]. Dans l'échantillon Bi-2212 UD85, les dépendances en température à 40 meV (**Fig. 5.8**) et à 10 meV (**Fig.5.10**) sont qualitativement assez similaires. Nos mesures permettent d'accréditer l'existence d'un gap de spin ($T < T_c$), sans doute proche de Ω_r .

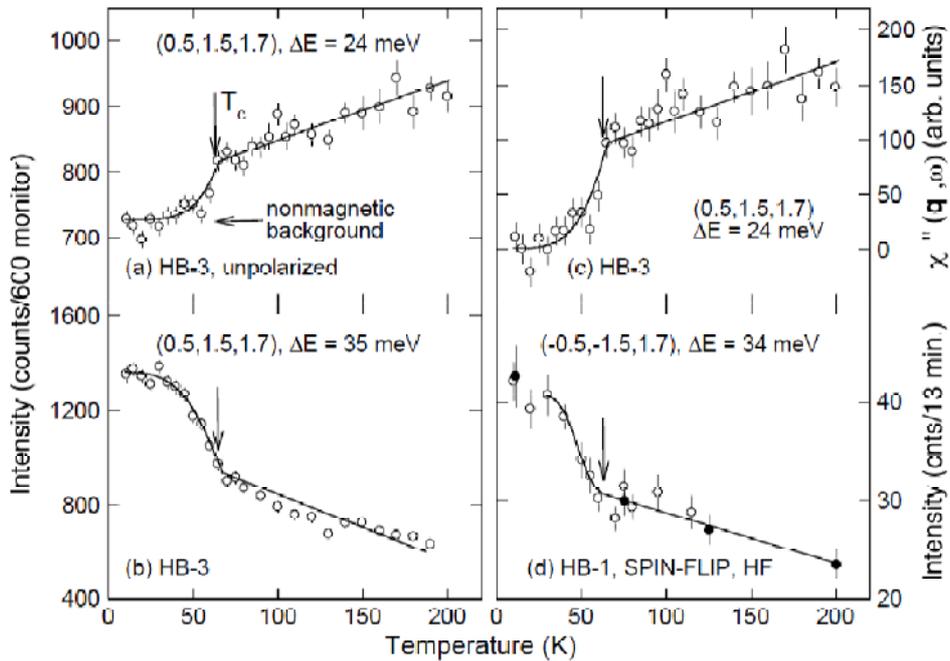


Fig. 5.14 : Dépendances en température de l'intensité magnétique au vecteur d'onde \mathbf{Q}_{AF} à deux énergies : 24 meV ($\omega < \Omega_r$) et 34 meV ($\omega = \Omega_r$) dans le composé $YBCO_{6.6}$ [173].

Il est important de souligner que nous n'avons pas encore la preuve absolue que l'augmentation de l'intensité diffusée observée à 10 meV, dans Bi-2212 UD85, au dessus de

T_c est magnétique. Toutefois, la similarité avec les mesures de DIN dans YBCO suggère qu'il s'agit d'une hypothèse raisonnable. Ces excitations de basse énergie présentent deux caractéristiques. Tout d'abord, elles apparaissent à un vecteur d'onde incommensurable planaire $\mathbf{Q}_{IC}=(0.5\pm\delta, 0.5\pm\delta)$ avec $\delta\sim 0.07$ (r.l.u). Si on considère que δ représente la distribution des fluctuations magnétiques autour du vecteur d'onde AF, soit $\delta=|\mathbf{Q}_C-\mathbf{Q}_{AF}|$ exprimé en unité absolue, nous pouvons comparer la position dans l'espace des phases des excitations que nous observons dans le composé UD85 de celles observées dans le composé OP91 [167]. Comme le montre la **Fig. 5.15**, les fluctuations incommensurables à 10 meV semblent être l'extension à basse énergie des fluctuations incommensurables observées à plus haute énergie et à plus haut dopage [164] [167]. La seconde caractéristique de ces excitations est à leur intensité. Si l'on compare l'intensité des excitations à 10 meV et à 40meV, après correction du facteur de forme du cuivre et du facteur de structure sinusoïdale des excitations acoustiques, on constate que les excitations à 10 meV sont d'une amplitude comparable à celle des excitations à 40 meV. C'est une propriété remarquable que l'on ne retrouve pas dans les autres familles de cuprates supraconducteurs étudiées par DIN.

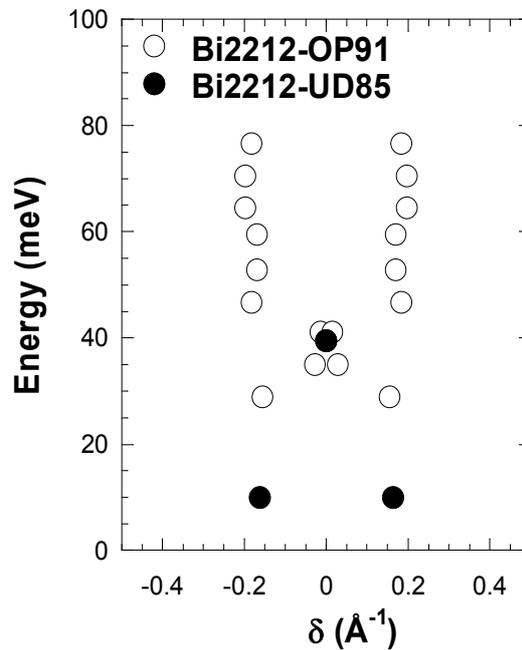


Fig. 5.15 : Spectre des excitations magnétiques : énergie en fonction de $\delta=|\mathbf{Q}-\mathbf{Q}_{AF}|$. Les cercles vides correspondent aux mesures dans le composé Bi-2212 optimalement dopé ($T_c=91K$) [167], les cercles pleins aux mesures dans notre échantillon sous-dopé UD85 ($T_c=85K$).

5.4.2.2 Origine des excitations de basse énergie

La question est à présent de savoir quelle peut être l'origine de telles excitations. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les fluctuations AF peuvent être décrites par deux approches différentes : l'approche itinérante ou localisée. Nous allons tout d'abord considérer l'approche proposée par Fauqué et al. [164] : la réponse magnétique est décrite dans un modèle itinérant ou modèle de bande. Tel que décrit dans le chapitre 1, les excitations magnétiques sont décrites comme des excitations électron-trou. De façon schématique (**Fig. 1.16**), un électron en dessous du niveau de Fermi est excité vers un état inoccupé au dessus du niveau de Fermi. Au cours de l'excitation, le spin de l'électron se renverse. Le composé Bi-2212 étant un composé biplan, le mouvement cohérent des quasi-particules entre les deux plans constitutifs du biplan conduit à l'apparition de deux bandes distinctes : les bandes liante (BB) et antiliante (AB). Ces deux bandes croisent le niveau de Fermi. La **Fig. 5.16** montre les surfaces de Fermi calculées correspondant à notre échantillon UD85.

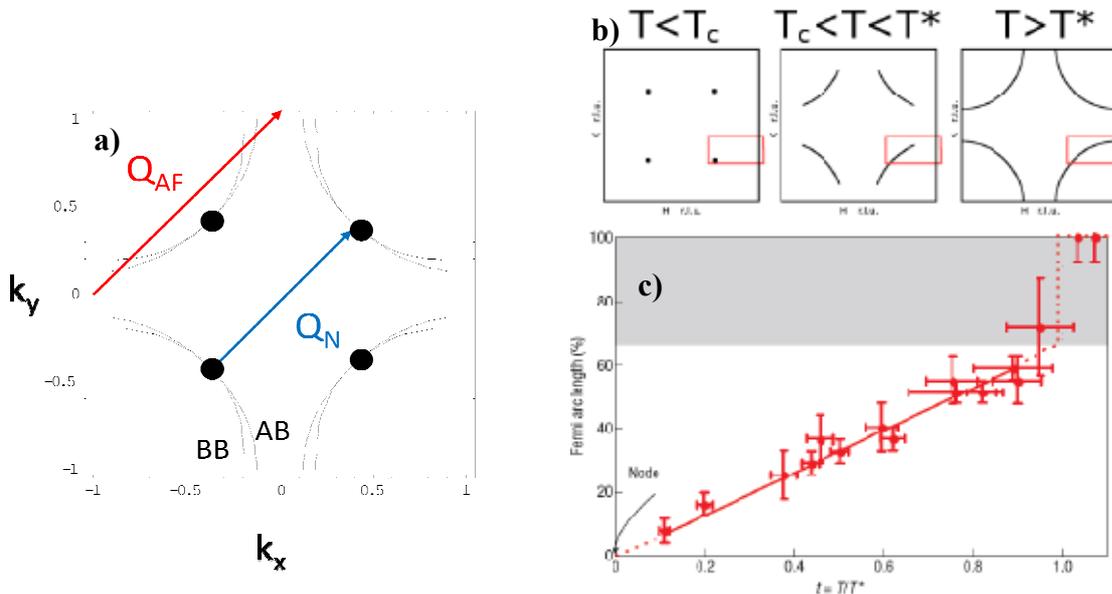


Fig. 5.16 : a) Description des surfaces de Fermi associées aux bandes Liante (BB) et anti-liante (AB). Les vecteurs k_x et k_y sont donnés en unité de π/a et les points noirs correspondent aux 4 points nodaux. b) Description schématique des portions de surface de Fermi visibles en fonction de la température. Dans le régime de pseudo-gap, la surface de Fermi se réduit à 4 arcs centrés sur les points nodaux. c) dépendance en température de la longueur des arcs de Fermi mesurée par ARPES dans le système Bi-2212 [174].

Elles sont obtenues en utilisant la même structure électronique que celle utilisée par Fauqué et al [164]. Pour un liquide de Fermi, le théorème de Luttinger stipule que le volume de la surface de Fermi correspond au nombre d'électrons présents dans le système. Nous avons donc ajusté le potentiel chimique μ afin de correspondre au dopage en trous de 0.13 pour un échantillon UD85 : pour OD87, un dopage de 0.18 correspond à $\mu=-0.95$ et pour UD85, un dopage de 0.13 correspond à $\mu=-0.825$. Pour la bande AB, le volume de la surface de Fermi correspond à un dopage de ~ 0.17 et de ~ 0.09 pour la bande BB. La moyenne donne le dopage de 0.13.

Sur la **Fig. 5.16 a)**, nous constatons que le long de la diagonale les électrons peuvent être excités entre les points dit nodaux (N, points noirs sur la figure) de la surface de Fermi. Cela serait susceptible de générer des excitations magnétiques autour de $Q_N = (0.5 \pm \delta, 0.5 \pm \delta)$ avec $\delta \sim 0.1$ (r.l.u). Rappelons que dans l'état supraconducteur, seuls les états sur les points nodaux de la surface de Fermi sont observables à énergie nulle (Cf chapitre 1). En effet, le paramètre d'ordre supraconducteur de symétrie d s'annule le long des diagonales. Dans l'état normal, la surface de Fermi n'est pas totalement restaurée. Dans la phase de pseudo-gap (**Fig. 5.16 b)**), la surface de Fermi ne réapparaît qu'autour des points nodaux, formant ce qui est communément appelés des « arcs de Fermi ». Comme vu dans la chapitre 1, la taille de ces arcs augmente continûment avec la température jusqu'à T^* où la surface de Fermi est totalement restaurée. Nos mesures pourraient être associées à des excitations électron-trou au voisinage de points nodaux. L'évolution globale du signal mesuré par DIN à 10 meV pourrait ainsi être le résultat de deux effets antagonistes : (i) l'augmentation de la taille des arcs de Fermi qui aurait pour effet d'augmenter le nombre d'excitations électrons-trous, (ii) l'agitation thermique qui aurait pour effet d'atténuer ces excitations.

Pour rendre compte de ces excitations, il est également possible d'adopter un point de vue radicalement différent qui est soutenu par Xu et al. [167]. Il s'agit d'une description des propriétés magnétiques en considérant une approche de spins localisés. Comme largement décrit dans le chapitre 1, dans les modèles de types stripes, les plans CuO_2 se caractérisent par la présence de rubans riches en trous de dopage, séparant des rubans pauvres en trous où les spins des cuivres sont corrélés antiferromagnétiquement, tels que schématisés **Fig. 5.17 a)** et **b)**. Les rubans de charges jouent le rôle de domaines d'anti-phase entre les rubans antiferromagnétiques. Les modèles théoriques prévoient un spectre d'excitations magnétiques des phase stripes présentant une forme en « X », très similaire à ce qui peut être observé dans les composé LSCO et YBCO sous dopé (**Fig. 5.17 c)**). Cette forme particulière pourrait

également décrire la dispersion des excitations magnétiques observées dans le composé Bi2212-OP91 [167].

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les excitations magnétiques attribuées à la présence de stripes apparaissent à basse énergie sous la forme d'excitations incommensurables autour de \mathbf{Q}_{AF} . Ce vecteur d'onde incommensurables est de la forme $\mathbf{Q}_{IC} = (0.5 \pm \delta, 0.5 \pm \delta)$ dans l'état isolant des composés LSCO et $(La,Sr)_2NiO_4$: les stripes s'alignent le long des diagonales (stripes diagonales). Dans l'état métalliques des composés LSCO et YBCO, les stripes seraient plutôt le long des axes a ou b (stripes verticales). Elles sont alors caractérisées par un vecteur d'onde incommensurable $\mathbf{Q}'_{IC} = (0.5, 0.5 \pm \delta')$ et/ou $(0.5, 0.5 \pm \delta, 0.5)$. Nos mesures à 10 meV dans le composé Bi-2212 UD85 pourraient être avec des stripes diagonales. Ces stripes diagonales pourraient s'ancrer sur les modulations des plans BiO le long de la direction [110].

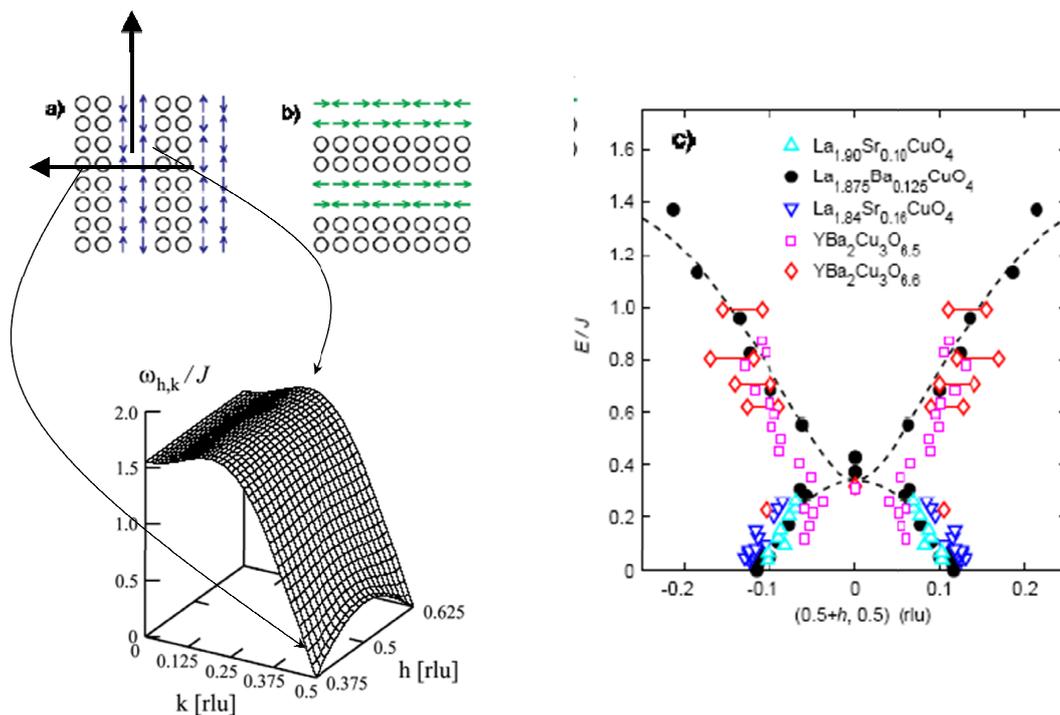


Fig. 5.17 : a-b) description schématique d'un arrangement de type « stripe ». Les cercles indiquent les sites de cuivre affectés par la présence des trous de dopage et les flèches les spins sur les sites de cuivre. c) modèle théorique pour la dynamique de spin dans un phase de type stripe [175] [176] [177] [178] et dispersion en X des excitations magnétiques dans les composés LSCO et YBCO [81] [67] [179] [180].

Alternativement, les excitations observées à 10 meV peuvent être également compatibles avec des stripes verticales. Rappelons que les mesures sont réalisées dans le plan de diffusion [110]/ [001]. Les directions [100] et [010] sont hors du plan de diffusion. Cependant la résolution verticale est très mauvaise et peut intégrer des excitations qui se trouvent en dehors du plan de diffusion, telle que schématisé **Fig. 5.18**. L'incommensurabilité δ le long de [110] n'est que la projection sur cet axe d'incommensurabilités en δ' le long de [100] et [010] : $\delta' = \delta \cos(45^\circ) \sim 0.1$ r.l.u. Cette valeur semble en accord avec les mesures, reportées sur la **Fig. 5.17 c**), pour LSCO et YBCO.

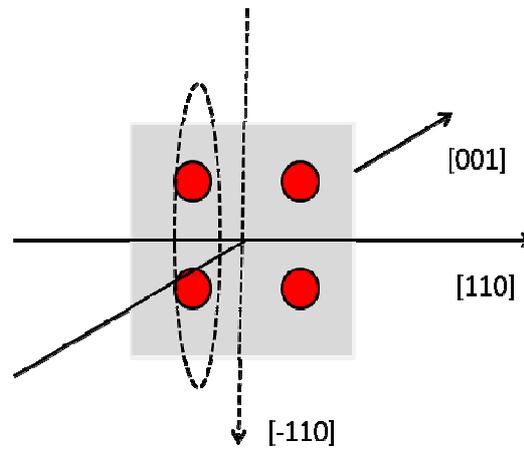


Fig. 5.18 : La figure montre de façon schématisée comment des incommensurabilités hors du plan de diffusion peuvent être captées par la mauvaise résolution verticale du spectromètre. Les points rouges indiquent les incommensurabilités autour du vecteur d'onde AF.

5.5 Conclusion

L'étude par diffusion inélastique des neutrons, sur notre échantillon Bi-2212 UD85, a permis de mettre en évidence pour la première fois l'existence d'un pic de résonance magnétique à Q_{AF} dans le régime sous-dopé de ce composé. L'énergie d'apparition de la résonance, dans l'état supraconducteur, suit bien la loi phénoménologique : $\Omega_r \sim 5.4 k_B T_c$ qui a été établie à partir des études précédentes dans le composé Bi-2212 du dopage optimal au régime surdopé. Par ailleurs, dans l'état normal, nous avons observé la persistance de fluctuations AF de l'ordre de $\sim 1/2$ à $2/3$ qui serait compatible avec les mesures réalisées sur YBCO où ces fluctuations augmentent lorsque l'on sous-dope le système. Le composé Bi-2212 étant connu

pour sa structure cristalline désordonnée, la présence de ces fluctuations pourraient être la conséquence de l'augmentation du désordre dans le matériau lorsque l'on sous-dope comme le prédit la loi phénoménologique établie par B. Fauqué et *al.*. Cependant les résultats obtenus dans le cas de Bi-2212 UD85 ne sont pas compatibles avec celle-ci. En effet, il apparaît que la largeur en énergie intrinsèque de l'excitation à Ω_r est quasiment deux fois plus faible que ce qui est attendu, conduisant à l'hypothèse que la distribution de gaps supraconducteurs serait réduite dans notre échantillon. Fischer et al. ont démontré que la distribution de gap était liée au désordre induit par les oxygènes et qu'elle diminuait suite à des traitements en oxygène de longue durée. La technique de sous-dopage que nous avons employée consiste à une désoxygénation par traitements thermiques longs. Nous pouvons ainsi supposer que l'affinement du pic de résonance magnétique est dû à une atténuation du désordre en oxygène au sein du matériau. De plus, l'étude de la conservation du poids spectral montre que le passage de l'état supraconducteur à l'état normal peut être décrit comme une redistribution du poids spectral de l'excitation à Ω_r telle qu'observée dans le composé sous-dopé YBCO.

En plus de l'apparition d'un pic de résonance magnétique, l'entrée dans la phase supraconductrice s'accompagne en général de l'ouverture d'un gap de spin qui est précédée par une perte de poids spectral à basse énergie ($T_c < T < T^*$). Dans un deuxième temps, nous avons donc réalisé des mesures à basse énergie (10 meV) autour de \mathbf{Q}_{AF} sur notre échantillon UD85 qui mettent en évidence l'existence d'un signal compatible avec l'existence d'un gap de spin. Ce signal apparaît à un vecteur incommensurable $\mathbf{Q}_{IC} = (0.5 \pm \delta, 0.5 \pm \delta)$ qui semble être l'extension à basse énergie des fluctuations incommensurables observées à plus haute énergie et plus haut dopage. De plus, l'intensité du signal observé à 10 meV est comparable à celle des excitations observées à 40 meV. A partir de ces résultats, en considérant l'approche proposée par Fauqué et *al.* où la réponse magnétique est décrite dans un modèle itinérant, nous pouvons associer les excitations observées à des excitations électron-trou au voisinage des points nodaux. L'évolution globale du signal mesuré à 10 meV pourrait alors être le résultat de deux effets antagonistes : l'augmentation de la taille des arcs de Fermi qui tendent à augmenter le nombre d'excitation et l'agitation qui aurait pour effet de les atténuer. Alternativement, si l'on considère l'approche de spins localisés, proposée par Xu et *al.*, les excitations observées à 10 meV pourraient être compatibles avec des stripes verticales ou diagonales. L'ensemble des mesures effectuées sur Bi-2212 UD85 reste donc compatible avec ces deux approches.

5 *Etude des fluctuations de spin dans le composé Bi-2212 par DIN*

Pour mieux comprendre la dynamique de spins dans les systèmes SHTc et particulièrement dans le composé Bi-2212, il est important de mieux connaître la phase de pseudogap. Une telle étude a donc été menée dans le chapitre 6.

CHAPITRE 6

Etude de la phase de
pseudogap du composé
Bi-2212

6 Etude de la phase de pseudo-gap du composé Bi-2212

Si l'origine de la supraconductivité de symétrie d est un mystère qui n'a toujours pas été élucidé, la compréhension des propriétés électroniques et magnétiques anormales de cuprates dans l'état non supraconducteur est un défi tout aussi important. Du régime sous dopé au dopage optimal, le diagramme de phases des cuprates se caractérise par la présence d'une phase de pseudogap (**Fig. 1.2**) qui se développe à une température $T^* > T_c$. Il existe plusieurs approches pour la description de la phase de pseudogap. Dans une première hypothèse, la phase de pseudo-gap est vue comme un précurseur de la phase supraconductrice de symétrie d . Par exemple, les paires de Cooper seraient préformées au dessous d'une température T^* et n'acquerraient leur cohérence de phase qu'au dessous de T_c [181] [182] [183]. Alternativement, il existe une autre classe de modèles qui considère que cette phase n'est autre qu'une phase ordonnée en compétition avec la supraconductivité [184] [185] [87] [186] [187] [187] [188]. Dans ce type de modèle, il faut identifier le paramètre d'ordre qui caractérise cette phase et la symétrie qui est brisée.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons exclusivement à la phase $CC-\theta_{II}$ proposée par C. Varma [88]. Dans un premier temps, nous décrirons la signature d'une telle phase et l'intérêt de la diffraction des neutrons polarisés. Ensuite nous présenterons les études précédentes réalisées sur les composés YBCO et Hg-1201. Enfin, une présentation de nos résultats suivie d'une discussion sera proposée.

6.1 Ordre magnétique caché dans la phase de pseudo-gap

Ces phases reposent sur l'existence des boucles de courant dont l'une des façons de les identifier est de chercher à mesurer leur signature magnétique, c'est-à-dire les moments magnétiques qu'elles produisent. Dans ce type de phase, on parle de paramètre d'ordre caché, par « caché » il faut comprendre « difficile à mesurer ». En effet, le moment orbital engendré

par les boucles de courants est extrêmement faible. Le moment magnétique du spin du cuivre est de $0.5 \mu_B$, tandis que les moments induits par les boucles de courant sont typiquement réduits de un ou deux ordres de grandeurs. Dans une mesure de diffraction, rappelons que l'intensité magnétique mesurée est proportionnelle au carré du moment magnétique : le signal associé aux boucles de courant doit donc être très faible. De plus, dans une expérience de diffraction des neutrons, le signal mesuré est pondéré par le carré du facteur de forme magnétique, qui traduit l'extension spatiale du moment magnétique. Plus la boucle est spatialement étendue, plus son facteur de forme va décroître rapidement à grand $|\mathbf{Q}|$. De fait, la gamme de vecteurs d'onde où le signal peut être observé se restreint rapidement.

Nous avons vu, dans le chapitre 1, qu'il n'existe pas de preuve vraiment concluante en faveur de l'existence de courants circulants brisant l'invariance par translation du système et conduisant à l'apparition d'un ordre AF-orbital telle qu'attendu pour la phase DDW. Néanmoins, des mesures récentes de neutrons polarisés ont pu mettre en évidence l'existence d'une phase magnétique « cachée » dans la phase de pseudo-gap des composés YBCO [90] [161] et Hg-1201 [6] qui présente de nombreuses similarités avec la phase CC- θ_{II} (présentée dans la partie 1.7). Nous nous sommes donc intéressés au même type de phase lors de cette étude.

6.2 Signature neutronique associée à la phase de courant CC - θ_{II}

6.2.1 Pourquoi utiliser la diffraction des neutrons ?

Les boucles de courant créent des champs magnétiques qui se compensent mutuellement à l'intérieur des plaquettes CuO_2 (**Fig. 1.22**). Leur présence ne peut donc pas être détectée a priori par une mesure de susceptibilité standard car de fait leur contribution à la susceptibilité uniforme est nulle. Les mesures de RMN sont des mesures locales qui peuvent détecter les champs magnétiques induits sur le spin des noyaux. Cependant, les boucles de courant créent des champs magnétiques qui s'annulent par symétrie sur les sites des noyaux d'oxygène et de cuivre. La RMN est donc impuissante pour détecter les moments orbitaux associés à des

boucles de courant. La diffusion des neutrons est donc la seule technique qui permet l'observation de ces boucles de courant.

6.2.2 Signature neutronique des boucles de courant : image de diffraction

En effet, comme on l'a vu dans le chapitre 2, le spin du neutron peut se coupler avec la distribution de champs magnétiques $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ à l'intérieur de l'échantillon. Ce couplage donnera alors lieu à une diffusion pour laquelle la section efficace magnétique s'écrit en fonction du champ \mathbf{B} selon :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{r_0^2}{4} |\langle \pm | \mathbf{B}(\mathbf{q}) | \pm, \mp \rangle|^2 \delta(\mathbf{q} - \tau - \mathbf{Q}) \quad (6.1)$$

Où sont les matrices de Pauli décrivant le spin du neutron qui peut être dans l'état : $|+\rangle$ ou $|-\rangle$, $r_0 = 0.54 \cdot 10^{-12}$ cm, correspond à un vecteur du réseau de Bravais, \mathbf{Q} au vecteur de propagation associé à l'ordre considéré, soit $\mathbf{Q}=0$ pour la phase CC- θ_{II} et $\mathbf{B}(\mathbf{q})$ est proportionnel à la transformée de Fourier de la distribution du champ magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ créé par le motif des boucles de courant.

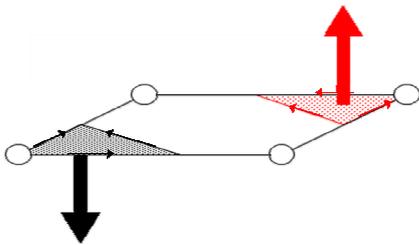


Fig. 6.1 : Schéma représentant les moments générés par la circulation des courants de la phase CC - θ_{II} . La direction du moment est fixée par le sens de parcours du courant (horaire ou anti-horaire).

Nous allons décrire la réponse magnétique des boucles de courant comme associée à deux moments antiparallèles d'amplitude m_z , perpendiculaires au plan CuO_2 (**Fig. 6.1**) Nous plaçons ces moments au centre des boucles, respectivement en $\mathbf{R}_0=(x_0, x_0, 0)$ et $-\mathbf{R}_0$. La section efficace de diffusion est alors de la forme :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \sim |F(\mathbf{Q})|^2 \left(1 - \frac{L^2}{Q^2}\right) \left| m_z \sin \left[\frac{2\pi}{a} (H + K)x_0 \right] \right|^2 \delta(\tau - \mathbf{Q}) \quad (6.2)$$

où $\mathbf{Q}=(H,K,L)$ est le vecteur d'onde et $F(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme magnétique, associé à l'extension spatiale des moments magnétiques. Le facteur d'orientation $\left(1 - \frac{L^2}{Q^2}\right)$ prend en compte le fait que les moments sont perpendiculaires au plan CuO_2 .

L'intensité mesurée est proportionnelle au carré du moment magnétique et pondérée par une fonction enveloppe en \sin^2 , qui décrit le motif AF à l'intérieur de la plaquette CuO_2 . La **Fig. 6.2 a)** présente l'image de diffraction dans le plan (H,K) correspondant à l'Eq. (6.2).

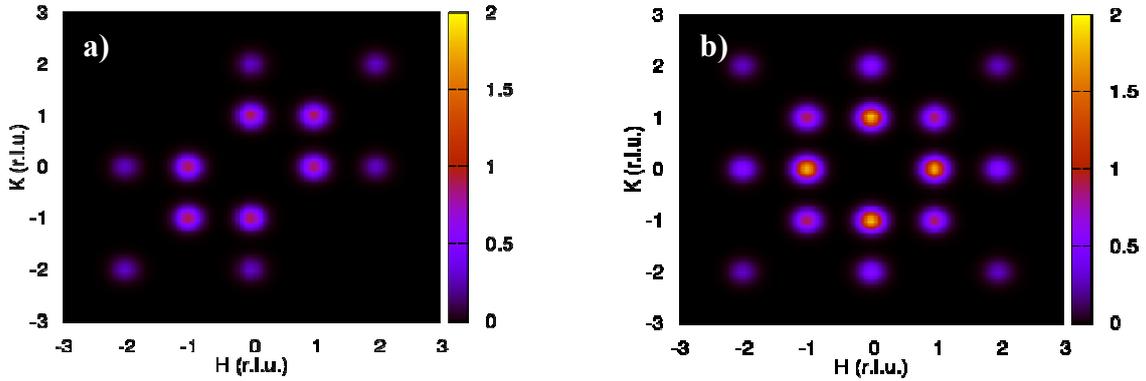


Fig. 6.2 : Image de diffraction schématique correspondant à la réponse magnétique des boucles de courants : a) cas mono-domaine, b) cas poly-domaine.

Pour être plus général, il faut tenir compte de l'existence de 4 domaines qui ont statistiquement la même probabilité de présence dans un échantillon. Ces 4 (2×2) domaines s'obtiennent en changeant le sens de rotation des boucles de courants (même image de diffraction) et en disposant les boucles le long d'une diagonale de la plaquette CuO_2 ou le long de la diagonale opposée (rotation à 90° de l'image de diffraction). La **Fig. 6.2 b)** donne l'image de diffraction obtenue en superposant les contributions de chaque domaine.

Nous voyons que l'image de diffraction présente des maxima sur les raies $(1,0,L)$. Par ailleurs, il n'y a jamais d'intensité en $(0,0,L)$, ceci pour deux raisons : (i) le facteur de structure magnétique en \sin^2 s'annule pour ce type de vecteur d'onde, (ii) le facteur d'orientation en $\left(1 - \frac{L^2}{Q^2}\right)$ pour des moments perpendiculaires au plan, s'annule également pour ce vecteur.

6.2.3 Utilisation des neutrons polarisés

L'intérêt de l'étude est d'essayer de mettre en évidence l'existence d'une contribution magnétique qui est superposée aux pics de Bragg nucléaires. Toute la difficulté réside dans le rapport entre l'intensité magnétique et l'intensité nucléaire. En effet, pour un moment magnétique de $0.1 \mu_B$ associé à la phase CC- θ_{II} , l'intensité nucléaire sera typiquement entre 10^3 et 10^4 fois plus intense selon le pic de Bragg considéré. Dans ces conditions, il n'est possible de mettre en évidence la composante magnétique que grâce aux neutrons polarisés qui permettent de séparer les contributions nucléaires et magnétiques comme décrit au chapitre 2 et représenté de façon schématique *Fig. 6.3*.

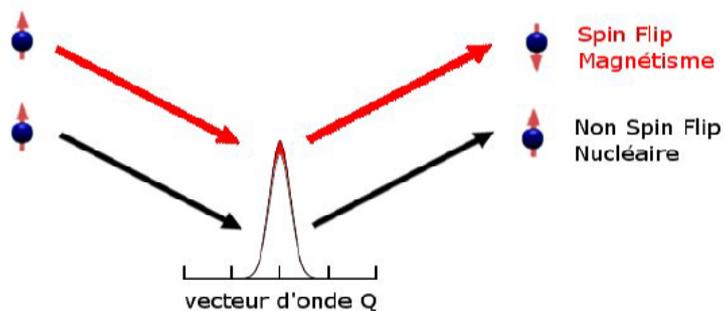


Fig. 6.3 : L'interaction nucléaire entre le neutron et les noyaux n'implique pas le spin du neutron qui reste inchangé au cours du processus de diffusion (interaction NSF). Il n'en est pas de même pour une interaction magnétique qui peut renverser le spin du neutron (phénomène SF). L'analyse de la polarisation des spins des neutrons incidents et diffusés, permet de séparer les contributions nucléaires et magnétiques.

6.3 Evidences expérimentales d'un ordre AF à $Q=0$ dans les composés YBCO et Hg-1201.

Nous rappelons, dans cette section, les principaux résultats obtenus dans le cadre de l'étude des composés YBCO [90] et Hg-1201 [6], essentiels à la compréhension de nos travaux dans le composé Bi-2212.

6.3.1 Mise en évidence d'un ordre AF à $Q=0$ dans la phase de pseudogap

La recherche d'un ordre AF à $Q=0$ a été menée sur deux familles de cuprates supraconducteurs pour différents dopages en trous des plans CuO_2 , allant du régime sous-dopé au régime faiblement surdopé : le composé biplan YBCO et monoplan Hg-1201. Ces deux familles de cuprates ont des températures critiques supraconductrices à dopage optimal de 93 K et 97 K, respectivement.

Les mesures de diffraction de neutrons polarisés, réalisées sur les composés YBCO et Hg-1201, montrent l'apparition d'un signal magnétique sur les réflexion de Bragg $(1,0,L)$ dans le canal SF $[90]$ [6]. Ce signal se développe au-dessous d'une température T_{mag} qui coïncide avec la température T^* d'ouverture du pseudo-gap, telle que déterminée à partir des mesures de résistivité [189] [190]. Le signal magnétique est absent sur les réflexions de Bragg $(0,0,L)$, comme attendu pour la phase $\text{CC-}\theta_{\text{II}}$. En augmentant le dopage en trous, la température T_{mag} décroît graduellement, tel que le montre la **Fig. 6.4**.

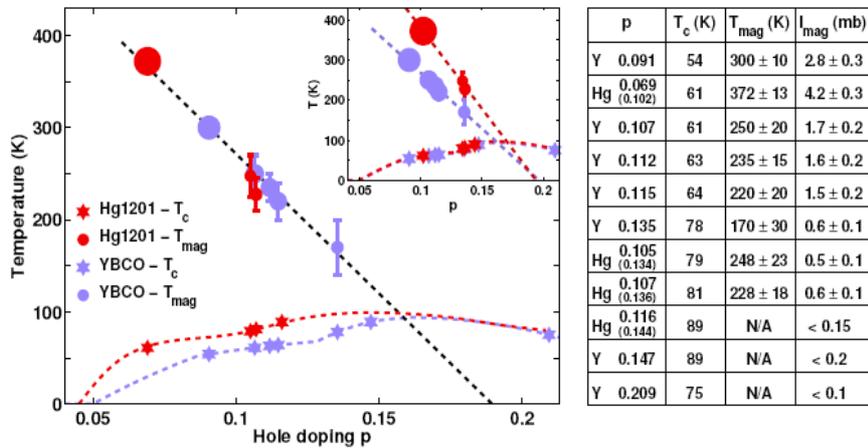


Fig. 6.4 : Dépendance en dopage en trous des températures T_{mag} dans les composés YBCO et Hg-1201. Les deux figures correspondent à deux méthodes de calcul différentes du dopage en trous dans le composé YBCO. Le tableau indique les valeurs de T_c , T_{mag} et de l'intensité neutron mesurée en unité absolue (mbarn) pour chacun des composés à différents dopages en trous.

De la même façon, l'amplitude du signal magnétique observé décroît, comme présenté dans le tableau de la **Fig. 6.4**. Le signal magnétique disparaît au delà du dopage optimal. En

extrapolant la décroissance linéaire de T_{mag} avec le dopage, nous constatons une disparition de la phase magnétique pour un taux de dopage de ~ 0.19 pour les composés YBCO et Hg-1201 (**Fig. 6.4**). Ce dopage correspond au point terminal de la phase de pseudogap tel que déterminé par les mesures thermodynamiques [190].

6.3.2 Un ordre magnétique 3D à longue portée

Le modèle de la phase CC prévoit l'établissement d'un ordre 2D avec des moments perpendiculaires au plan CuO_2 . Cependant, les mesures de diffusion de neutrons montrent que le signal magnétique est présent uniquement sur les réflexions de Bragg associées à la structure 3D du cristal. L'ordre AF magnétique à $\mathbf{Q}=0$ observé est donc 3D, c'est-à-dire qu'il se développe dans les plans CuO_2 , mais que les plans sont corrélés les uns aux autres. La nature des corrélations le long de l'axe c est de type ferromagnétique : pour une boucle de courant dans un plan donné, la boucle de courant lui correspondant dans les plans adjacents tourne dans le même sens. Les longueurs de corrélations le long de l'axe c sont supérieures à 50 Å. L'étude de la dépendance en température du moment magnétique, m_o , mesuré indique que : $m_o \sim (T - T_{\text{mag}})^\beta$ avec $\beta \sim 0.18$ [161]. Les moments ont tendance à ne pouvoir s'aligner que le long d'une seule direction (anisotropie de type « Ising »). Ceci semble compatible avec des boucles de courants confinées dans les plans CuO_2 et induisant des moments perpendiculaires à ces plans.

6.3.3 Nature de l'ordre magnétique

Tous les résultats semblent en bon accord avec le modèle des courants circulants. Cependant, il n'y a pour le moment aucune preuve de la nature « orbitale » des moments magnétiques observés. Le doute s'installe lorsque l'on s'intéresse de façon précise à la direction des moments. Le modèle des courants circulants prévoit que l'angle entre les moments et l'axe c doit être nul. Expérimentalement cet angle est de $45^\circ \pm 20^\circ$. Comment expliquer que des courants confinés dans les plans CuO_2 pourraient avoir un tel angle ?

Deux hypothèses peuvent être avancées. Pour le composé YBCO, Viveck Aji et C. Varma [191] suggèrent de prendre en compte l'existence d'un couplage de type spin-orbite, ce qui permettrait de restaurer une petite composante magnétique (de spin) dans les plans (**Fig. 6.5 a**). Cet effet demeure faible. Par ailleurs, il n'est opérant pour YBCO où les oxygènes et les cuivres ne sont pas strictement dans le même plan.

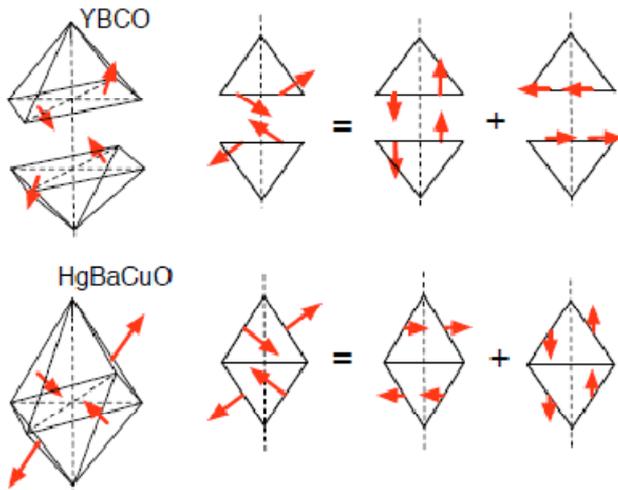


Fig. 6.5 : a) Effet du couplage spin-orbite dans le composé YBCO. b) Délocalisation des courants circulants sur l'octaèdre d'oxygène dans le composé Hg-1201. Dans les deux cas, le moment magnétique orbital se décompose en une composante planaire et une composante verticale. [192]

Par contre pour le composé Hg-1201, malgré que les moments soient toujours à 45° , ce n'est plus le cas : les effets du couplage spin-orbite sont nuls.

L'autre hypothèse est de déconfiner les courants circulants. Weber et *al.* [193] ont étudié la stabilité de la phase CC- θ_{II} par des méthodes numériques. Leur étude suggère que cette phase n'est pas stable. Par contre en incluant les orbitales $3d_{z^2}$ du cuivre et $2p_z$ des oxygènes apicaux (modèle à 5 bandes), ces auteurs arrivent à la conclusion que la phase de CC est stabilisée lorsque les courants circulent à la surface des octaèdres d'oxygène qui entourent le cuivre dans un système monoplan, tel que Hg-1201 (**Fig. 6.5 b**). La proposition de Weber et *al.* semblent résoudre le problème. Cependant, si nous décrivons les octaèdres avec 4 moments orbitaux sur les positions $\mathbf{R}_0=(x_0, x_0, \pm z_0)$ et $-\mathbf{R}_0$, comme indiqué sur la **Fig. 6.5 b**) et que nous nous intéressons aux contributions à la section efficace des composantes perpendiculaire au plan (m_z) et planaire (m_{xy}) :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_z \sim |F(\mathbf{Q})|^2 \left(1 - \frac{L^2}{Q^2}\right) \left| m_z \sin \left[\frac{2\pi}{a} (H + \frac{1}{2}) |_o \right] \cos \left[\frac{2\pi}{c} (L) z_o \right] \right|^2 \delta(\uparrow - \mathbf{Q}) \quad (6.1)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{xy} \sim |F(\mathbf{Q})|^2 \frac{1}{2} \left(1 + \frac{L^2}{Q^2}\right) \left| m_{xy} \cos \left[\frac{2\pi}{a} (H + \frac{1}{2}) |_o \right] \sin \left[\frac{2\pi}{c} (L) z_o \right] \right|^2 \delta(\uparrow - \mathbf{Q}) \quad (6.2)$$

Nous constatons qu'un signal magnétique devrait exister sur certaines réflexions de Bragg (0,0,L) avec une contribution magnétique purement planaire. De même, seules les composantes perpendiculaires au plan devraient contribuer en (1,0,0). Ces propriétés sont contraires aux observations expérimentales dans YBCO et Hg-1201.

6.3.4 Moments de spin ou de type orbital ?

Comme alternative à des moments magnétiques orbitales, Fauqué *et al.* [90] ont suggéré que la réponse magnétique pourrait provenir des spins sur les oxygènes (**Fig. 6.6 a**). L'avantage est de ne plus avoir aucune contrainte sur la direction des moments. Cependant, la présence de moments magnétiques statiques sur les oxygènes aurait pu être détectée par les mesures de RMN sur les noyaux d'oxygène. Si l'on prend en considération le temps caractéristique des mesures de diffusion des neutrons (10^{-12} s) et de RMN (10^{-6} s), il est toujours possible d'argumenter qu'une réponse magnétique sur les sites de l'oxygène est possible à condition d'être statique à l'échelle de temps des neutrons et dynamique à l'échelle de temps de la RMN.

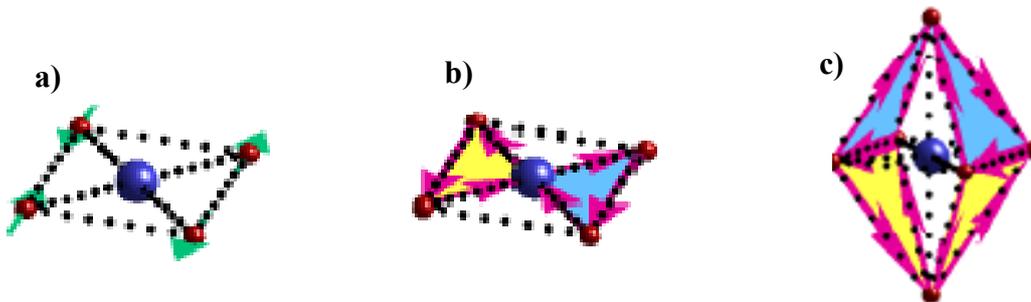


Fig. 6.6 : Différents sources de moments magnétiques pouvant contribuer à l'ordre AF à $Q=0$, observé par diffusion des neutrons polarisés. a) Spin sur les oxygènes, b) courants circulants dans les plans CuO_2 et c) courants circulants délocalisés sur les octaèdres d'oxygène.

Quoiqu'il en soit, la nature des moments magnétiques observés n'est toujours pas déterminée. Il existe trois hypothèses telles qu'illustrées **Fig. 6.6** : (i) spin sur les oxygènes (**Fig. 6.6 a**), (ii) courants circulants dans les plans CuO_2 (**Fig. 6.6 b**), (iii) courants circulants délocalisés sur les octaèdres d'oxygènes pour les systèmes monoplan (**Fig. 6.6 c**).

6.4 Excitations magnétiques non conventionnelles dans la phase de pseudogap du composé Hg-1201.

Récemment les mesures de diffusion inélastique [6] de neutrons polarisés et non polarisés ont mis en évidence l'existence d'excitations magnétiques nouvelles dans le composé Hg-1201 à dopage optimal (OP95) et dans le régime sous dopé (UD65). Ces excitations observées autour de $\mathbf{Q}=0$ à $\Omega_0 \sim 50$ meV disparaissent à T^* , en sortant de la phase de pseudogap (**Fig. 6.7 a**). Ces excitations sont par ailleurs très faiblement dispersives telles que présentées **Fig. 6.7 b** et s'arrêtent en bord de zone (c'est à dire à \mathbf{Q}_{AF}) à $\Omega_F = 56$ meV qui correspond à l'énergie du pic de résonance magnétique [194].

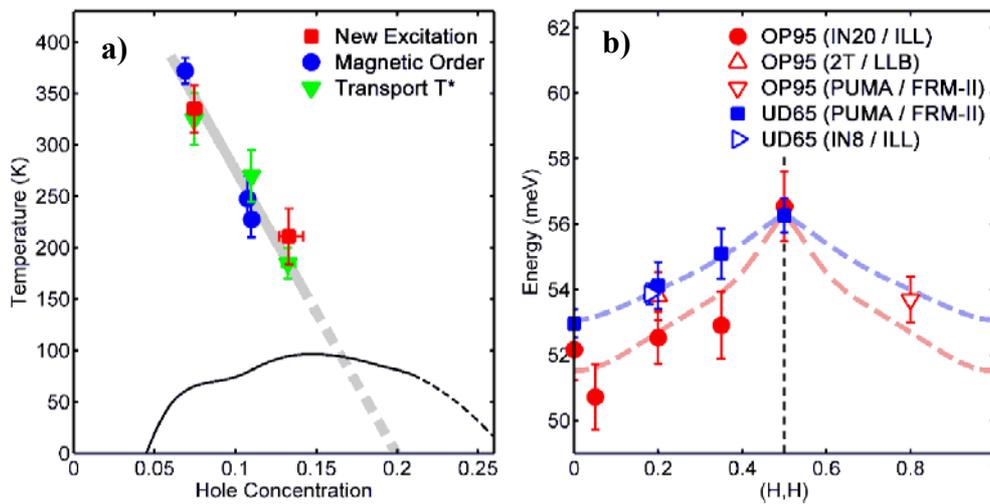


Fig. 6.7 : a) Dépendance en dopage des températures T^* , T_{mag} et de la température à laquelle les excitations à $\mathbf{Q}=0$ et 50 meV disparaissent. b) Dispersion des nouvelles excitations pour les composés Hg-1201 à dopage optimal (OP95) et sous dopé (UD65).

Ces excitations sont cependant différentes du pic de résonance magnétique. Celui-ci demeure localisé autour de \mathbf{Q}_{AF} et disparaît à T_c . A l'opposé, les excitations autour de $\mathbf{Q}=0$ persistent dans l'état normal jusqu'à T^* et évoluent en température sans changement notable à T_c . De plus, ces excitations couvrent la quasi-totalité de la zone de Brillouin dans le plan (H,K) : ce qui donne une longueur de corrélation dans les plans CuO_2 de l'ordre de la distance entre les oxygènes premiers voisins du cuivre (noté $O_{(2)}$ sur la **Fig. 6.8**).

Ces observations mettent en lumière des excitations magnétiques au sein des plaquettes CuO_2 qui apparaissent dans la phase de pseudo-gap. Par ailleurs, le fait que ces excitations soient maximums autour de $\mathbf{Q}=0$ indique qu'elles sont selon toute vraisemblance reliées à l'apparition de l'ordre AF à $\mathbf{Q}=0$. Enfin, notons que l'observation de ces excitations dans le canal SF en neutrons polarisés ne laisse persister aucun doute quant à leur nature magnétique.

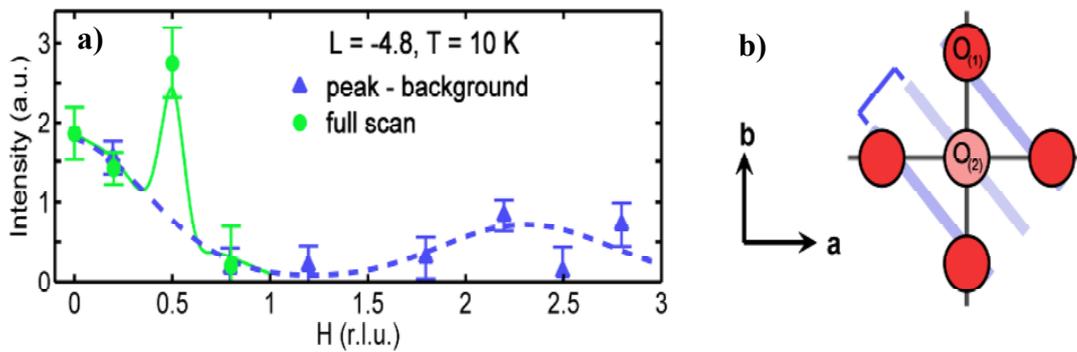


Fig. 6.8 : Composé Hg-1201 OP95 : a) modulation du signal magnétique à 53 meV le long de la direction $[110]$. Le pic étroit à $H=0.5$ correspond au pic de résonance magnétique à \mathbf{Q}_{AF} . b) Représentation schématique d'une plaquette de CuO_2 .

6.5 Etude de l'ordre AF à $\mathbf{Q}=0$ dans le composé Bi2212 : conditions expérimentales

6.5.1 Détermination du signal magnétique

Nous avons vu précédemment dans le chapitre 2 qu'il était possible de découpler les processus SF et NSF pour différentes polarisations \mathbf{P} des neutrons, permettant ainsi de séparer les diffusions d'origine nucléaire et d'origine magnétique. Cependant, nous avons vu, dans le

chapitre 2, qu'il existe toujours une fuite de polarisation caractérisée par la valeur du rapport de flipping : $R=I_{NSF}/I_{SF}$. Pour détecter un signal magnétique, il suffit donc de se placer sur une réflexion de Bragg et de suivre la variation de R avec la température. Lorsque le signal magnétique se développe, I_{SF} croît et R se met à diminuer. Pour pouvoir observer le signal magnétique à $Q=0$, la mesure n'est pas aussi simple. En effet le signal est extrêmement faible et si au cours de la mesure en température, le spectromètre est déplacé, puis revient à sa position initiale, la tolérance sur le positionnement du spectromètre (bien que faible) engendre une erreur du même ordre de grandeur que le signal que l'on cherche à mesurer. Pour résoudre le problème, le spectromètre est positionné sur une réflexion de Bragg à haute (ou basse température) et l'on suit l'intensité diffusée dans les canaux SF et NSF sans bouger le spectromètre. Si la mesure est refaite après avoir déplacé le spectromètre, on obtient le suivi en température, mais toujours à un petit facteur de normalisation près.

Le fait de ne pas bouger le spectromètre n'est pas sans conséquence. En effet, en changeant la température, les paramètres de maille varient et les angles de diffusion devraient être corrigés pour tenir compte de cet effet physique. En gardant le spectromètre fixe, c'est le faisceau diffusé qui va se déplacer sensiblement sur l'analyseur. Comme l'analyseur n'est pas parfait, le R représente en fait un rapport de flipping moyenné sur la taille du spot du faisceau de neutrons sur l'analyseur. Si le spot se déplace un peu, R varie. C'est la raison pour laquelle, R varie très faiblement avec la température au cours de nos mesures. $R(T)$ peut être une fonction croissante ou décroissante de T , il n'y a aucune façon de le savoir. $R(T)$ doit être mesurée sur une réflexion de Bragg où aucun magnétisme ne doit paraître.

Nous avons vu que la principale limitation des mesures de neutrons polarisés provient de la fuite de polarisation qui transfère une partie importante du signal NSF dans le canal SF. On peut essayer de minimiser cet effet en sélectionnant une réflexion de Bragg nucléaire de faible intensité et sur laquelle le signal magnétique recherché est optimum. On peut également chercher à améliorer R pour réduire au maximum la fuite de polarisation. Ces méthodes se sont avérées efficaces pour les mesures dans les composés YBCO et Hg-1201.

Cependant, il faut être conscient que le rapport de flipping, tel que nous l'avons défini, ne s'applique qu'aux pics de Bragg. Il varie typiquement entre 30 et 70 dans des expériences standards. Les pics de Bragg sont observés sur un bruit de fond élastique qui a un rapport de flipping totalement différent variant en général entre 1 et 2. En pratique, le bruit de fond élastique est faible au regard de l'intensité des pics de Bragg et il peut être négligé en

première approximation. C'est le cas pour les échantillons YBCO et Hg-1201. Ce n'est malheureusement pas le cas pour les échantillons de Bi-2212 qui ont toujours un bruit de fond élastique important du fait de la qualité intrinsèque des monocristaux. Il est alors difficile de négliger la contribution du bruit de fond élastique et ses variations en température. Celui-ci doit être mesuré indépendamment et avec le même niveau de précision que le pic de Bragg.

Pour nos mesures dans le composé Bi-2212, nous nous plaçons sur le maximum de la raie (1,0,L), là où le signal magnétique est habituellement observé dans les composés YBCO et Hg-1201. Nous mesurons alors les intensités, noté I, dans les canaux SF et NSF sur cette position de Bragg. Le bruit de fond, noté BG, est mesuré hors de la position de Bragg en (0.9,0,L) dans les canaux SF et NSF. La variation en température de R(T) est mesurée sur une réflexion de Bragg à grand vecteur d'onde où le signal magnétique est absent ou évanescent. Le signal mesuré dans le canal SF s'écrit alors :

$$[I^{SF} - BG^{SF}] = I_M + [I^{NSF} - BG^{NSF}] / R(T) \quad (6.3)$$

où $[I^{NSF} - BG^{NSF}] = I_N$, correspond à l'intensité nucléaire mesurée dans le canal NSF sur la réflexion de Bragg considérée. I_M correspond à l'intensité magnétique mesurée dans le canal SF. La **Fig. 6.9** illustre de façon schématique les différentes contributions mesurées dans le canal SF.

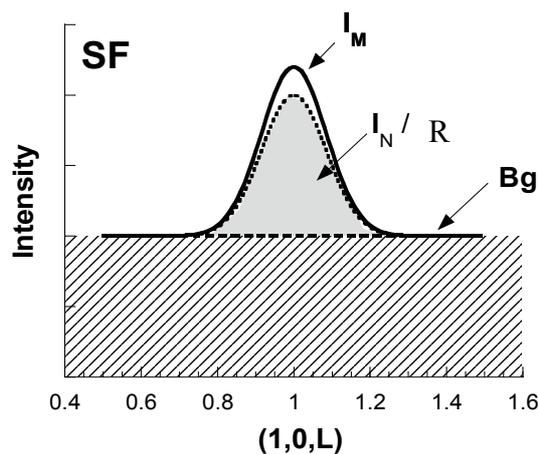


Fig. 6.9 : Contribution magnétique superposée au pic de Bragg nucléaire.

6.5.2 Mesure du signal sur quel pic de Bragg ?

Les mesures sont réalisées sur le spectromètre 4F1. La polarisation du faisceau est assurée par un bender sur \mathbf{k}_i et un analyseur heusler sur \mathbf{k}_f (Cf Chapitre 2). Le vecteur d'onde utilisé est $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f = 2.57 \text{ \AA}^{-1}$. Nous utilisons un spectromètre à neutrons froids, ce qui limite les contaminations d'ordre multiple. Par mesure de sécurité un filtre graphite est placée sur \mathbf{k}_i pour éradiquer ces contaminations, qui sont non polarisées (Cf Chapitre 2). Ces conditions de mesures sont identiques à celles utilisées pour les mesures dans les composés YBCO et Hg-1201.

Pour la phase CC- θ_{II} , le facteur de structure magnétique est maximal le long de la direction [10L]. L'échantillon est donc placé dans un plan de diffusion [100]/[001], de telle sorte que l'on puisse avoir accès à des vecteurs d'onde de la forme $\mathbf{Q}=(H,0,L)$. Le vecteur d'onde est exprimé en unité réduite : $(2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c)$ avec en notation pseudo-tétraгонаle $a=b=3.82 \text{ \AA}$ et $c=30.9 \text{ \AA}$.

Dans le cas du spectromètre 4F1, R est typiquement de l'ordre de 50 selon l'échantillon considéré. C'est-à-dire que même en configuration neutrons polarisés, la majorité de l'intensité du canal SF provient de la fuite de polarisation du canal NSF. Pour augmenter la probabilité de mettre en évidence une contribution magnétique, nous devons donc connaître les pics nucléaires les plus faibles parmi les raies (1,0,L).

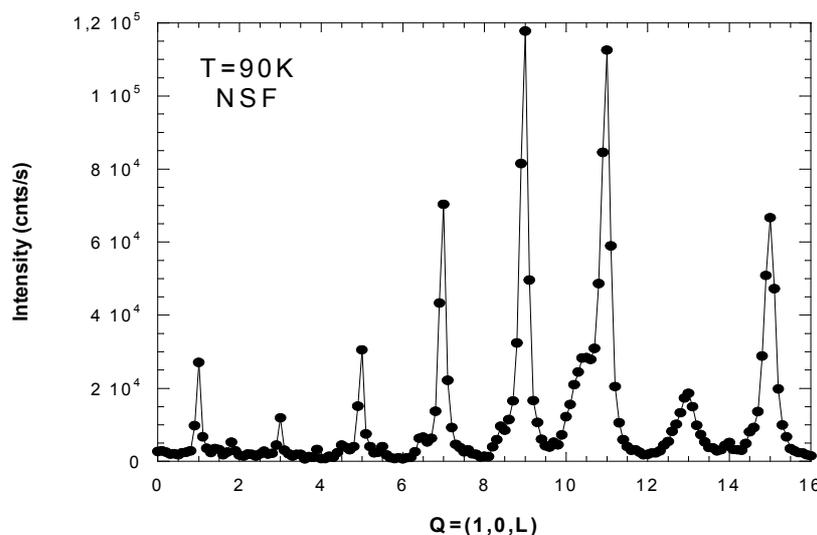


Fig. 6.10 : Intensité le long de la direction (1,0,L) dans le canal NSF à $T=90K$ pour l'échantillon UD85.

La **Fig. 6.10** présente l'étude de l'intensité nucléaire le long de la direction $(1,0,L)$ pour notre échantillon UD85. Seuls les réflexions de Bragg avec $L=2n+1$ (n entier) sont présentes. En effet, le composé Bi-2212 possède une structure de type centré. La règle de sélection est donc : $(H+K+L)$ pair. La **Fig. 6.10** montre les pics de Bragg les plus faibles pour les composantes $L=1, 3$ et 5 .

6.5.3 Echantillons étudiés

Pour mettre en évidence une contribution magnétique qui apparaît uniquement dans la phase de pseudo-gap, en plus de l'étude de notre échantillon du système Bi-2212 sous-dopé (UD85), nous avons étudié pour cette expérience de diffraction de neutrons polarisés l'échantillon de Bi-2212 légèrement sur-dopé de $T_c=87K$ (OD87). Cet échantillon a été utilisé précédemment pour l'étude de la dynamique de spins par B. Fauqué [164] et l'étude du réseau de vortex par A. Pautrat [162]. Les mesures présentées **Fig. 6.11**, réalisées sur le pic de Bragg $(2,0,0)$ par la technique de dépolarisation des neutrons comme déjà présentée dans la partie 4.5.2.3, montrent une transition à $87K$ et $85K$ respectivement pour l'échantillon sur-dopé et l'échantillon sous-dopé. Elles confirment les mesures de susceptibilité qui présentent les mêmes T_c .

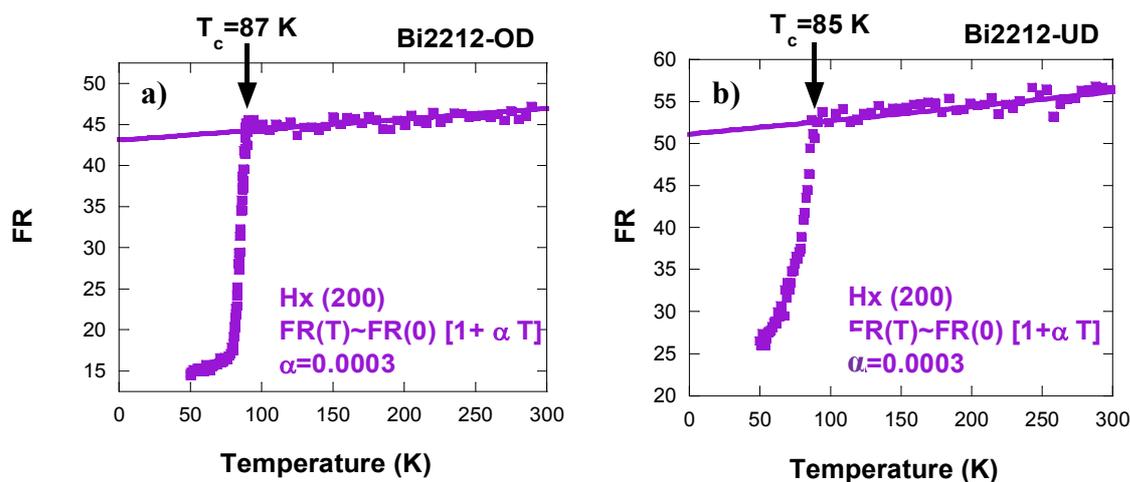


Fig. 6.11 : Rapport de flipping R en fonction de la température pour a) l'échantillon OD87 et b) l'échantillon UD85.

6.5.4 Dépendance en température du rapport de Flipping

En absence de magnétisme, le rapport de flipping R est idéalement constant en fonction de la température. Cependant, R présente une certaine dépendance en température, inhérent à la méthode de mesure, comme nous l'avons expliqué dans la section 6.6.1. Nous avons estimé la dépendance en température du rapport de flipping à partir de la mesure en $(2,0,0)$ présentée **Fig. 6.11**. Cette dépendance est linéaire selon l'équation suivante :

$$R(T) = R(0) \cdot [1 + \alpha T] = R(T_0) \cdot \frac{[1 + \alpha T]}{[1 + \alpha T_0]} \quad (6.4)$$

$R(0)$ correspond à l'extrapolation à $T=0$ du rapport de Flipping. $R(0)$ peut varier d'une réflexion de Bragg à une autre. En pratique, il est préférable d'exprimer $R(T)$ en fonction de $R(T_0)$, où T_0 est une température élevée de l'ordre de la température ambiante. Par contre, la dépendance en température est supposée indépendante de la réflexion de Bragg considérée. Pour les deux échantillons, on détermine un coefficient $\alpha = 0.0003$. (**Fig. 6.11**).

Pour vérifier que cette estimation est valable pour les raies $(1,0,L)$, nous avons tracé le rapport $[I^{\text{NSF}} - \text{BG}^{\text{NSF}}] / [I^{\text{SF}} - \text{BG}^{\text{SF}}]$ sur la réflexion de Bragg $(1,0,1)$ de l'échantillon OD87. D'après la **Fig. 6.12**, l'évolution en température du rapport de flipping sur la raie $(1,0,1)$ est identique à celle mesurée sur le pic de Bragg (200) . On peut en conclure que l'estimation de $\alpha=0.0003$ est correcte.

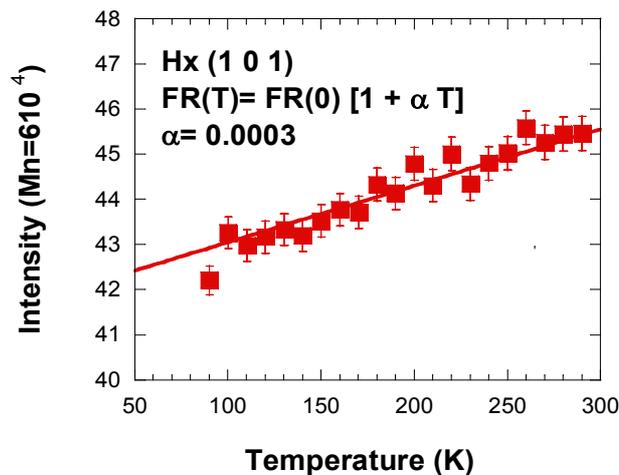


Fig. 6.12 : Dépendance en température du rapport de flipping R sur la raie $(1,0,1)$ pour l'échantillon OD87. Les mesures sont réalisées pour $P//Q$ (H_x).

6.6 Etude de l'ordre AF à $Q=0$ dans le composé Bi2212 : résultats

6.6.1 Cas de la polarisation Hx pour $Q=(1,0,1)$

Dans un premier temps, nous avons étudié sur la raie (1,0,1) les 2 échantillons de Bi-2212 présentés précédemment : OD87 et UD85. Les dépendances en température du canal SF et NSF mesurés en (101) avec une polarisation Hx sont reportées sur la **Fig. 6.13** où :

- **Les cercles pleins** correspondent à $[I^{SF} - BG^{SF}]$, c'est-à-dire l'intensité mesurée dans le canal SF, sur la réflexion de Bragg (1,0,1) selon Hx, corrigée du bruit de fond mesuré à côté du pic de Bragg en (0,9,0,1).
- **Les cercles ouverts** correspondent à $[I^{NSF} - BG^{NSF}] / R(T)$, c'est-à-dire l'intensité mesurée dans le canal NSF, sur la réflexion de Bragg (101) selon Hx, corrigée du bruit de fond mesuré en (0,9,0,1). L'intensité nucléaire est ensuite corrigée du rapport de flipping $R(T)$ afin de reproduire la fuite de polarisation dans le canal SF.

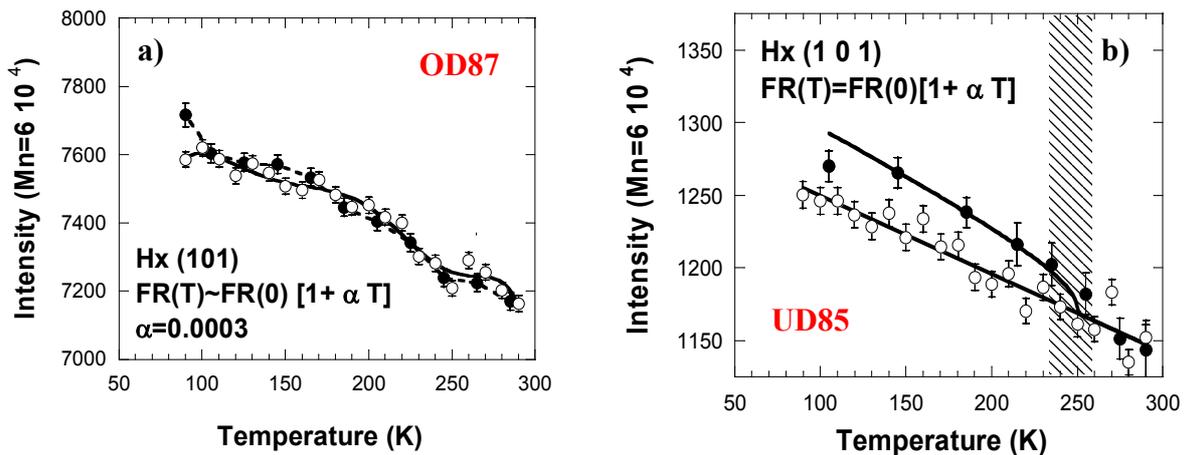


Fig. 6.13 : Dépendances en température selon Hx de l'intensité du canal SF (cercles pleins) et de l'intensité du canal NSF corrigée du rapport de flipping R (cercles ouverts). a) pour l'échantillon sur-dopé OD87. b) pour l'échantillon sous-dopé UD85.

D'après les mesures effectuées sur le pic de Bragg (101) (**Fig. 6.13 a**), dans le régime surdopé (OD87), aucune évidence nette qu'un signal magnétique dans le canal SF apparaît. Tandis que la comparaison de $[I^{SF} - BG^{SF}]$ et de $[I^{NSF} - BG^{NSF}]/R(T)$ dans le cas de notre échantillon sous-dopé UD85, sur la **Fig. 6.13 b**, suggère la présence d'un signal magnétique qui se développe à $T_{mag} \sim 250K$. La dépendance en température prise pour ce signal est la même que celle prise pour le composé YBCO [161], à savoir :

$$I_M = \left(1 - \frac{T}{T_{mag}}\right)^{2\beta} \quad (6.5)$$

avec $\beta=0.18$, comme expliqué dans la partie 6.3.2.

Le fait de n'observer aucun signal magnétique pour un échantillon surdopé (OD87) qui présente la même structure cristallographique que notre échantillon sous-dopé (UD85) indique bien que le signal observé est une particularité de la phase sous-dopée.

6.6.2 Analyse de polarisation sur la raie (1,0,1)

Dans la section 2.3.3.5, nous avons développé le principe d'une analyse de polarisation et montré que l'intensité magnétique mesurée I_M , en l'absence de chiralité, doit vérifier la règle de somme (selon les trois directions x, y et z) exprimée dans l'Eq. (2.12). Cette règle est vérifiée pour le signal magnétique mesuré dans les composés YBCO et Hg-1201.

Les intensités mesurées dans le canal SF pour les 3 directions de polarisation exprimées dans les Eq. (2.13), (2.14) et (2.15) distinguent les rapports de flipping qui sont en pratique différent pour les 3 directions. Cependant, nous pouvons faire l'hypothèse que leur dépendance en température sont identiques, avec une pente α , déterminée à partir des mesures sur la raie (2,0,0). Si l'on fait l'hypothèse qu'il y a bien un signal magnétique et que celui-ci satisfait la règle de somme (Eq. (2.2)) comme dans les composés YBCO et Hg-1201, alors le jeu des trois Eq. (2.13), (2.14) et (2.15) se réduit à un jeu de deux équations de la forme :

$$-I_x + (I_y + I_z) = 0 + [I^{\text{NSF}} - BG^{\text{NSF}}] \times [-1/R_x(T) + 1/R_y(T) + 1/R_z(T)] \quad (6.6)$$

$$= A / (1 + \alpha T)$$

$$2 I_x - (I_y + I_z) = I_{M,x} + [I^{\text{NSF}} - BG^{\text{NSF}}] \times [2/R_x(T) - 1/R_y(T) - 1/R_z(T)] \quad (6.7)$$

$$= I_{M,x} + B / (1 + \alpha T)$$

Si les rapports de flipping sont identiques pour les trois directions, A et B sont nuls. Sinon A est de l'ordre de $1/R$ et B est de l'ordre de la variation de $1/R$ ($\ll A$). Sur la **Fig. 6.14**, nous avons reporté les deux quantités $[-I_x + (I_y + I_z)]$ (en bleu, symboles ouverts) et $[2 I_x - (I_y + I_z)]$ (en noir, symboles pleins) mesurées en $\mathbf{Q}=(1,0,1)$. La première quantité, reliée à la fuite de polarisation varie en $1/(1 + \alpha T)$ avec $\alpha = 0.0003$. la seconde qui est directement reliée à l'apparition d'un signal magnétique, présente une augmentation nette entre 200K et 250 K. Ce signal apparaît sur une ligne de base négative, correspondant au terme $B/(1 + \alpha T)$. En général cela correspond au fait que $R_x \sim R_z > R_y$. Le rapport de flipping le long de y est souvent le moins bon.

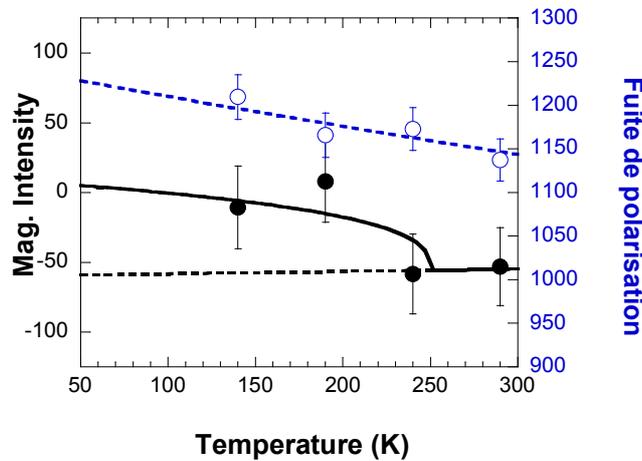


Fig. 6.14 : Résultats d'une analyse de polarisation en $\mathbf{Q}=(1,0,1)$, visant à déterminer la dépendance en température du signal magnétique (en noir, symbole pleins) et la dépendance en température de la fuite de polarisation (en bleu, symboles ouverts).

En utilisant cette méthode on constate que l'on peut estimer la gamme de température dans laquelle le signal magnétique apparaît et la dépendance en température du rapport de flipping.

6.6.3 Analyse de polarisation sur la raie (1,0,3)

Comme nous l'avons vu dans la partie 6.5.2 (**Fig. 6.10**), les réflexions de Bragg les plus faibles sont (1,0,1), (1,0,3) et (1,0,5). Afin de compléter l'étude, nous avons donc réalisé dans un deuxième temps une analyse de polarisation sur la raie (1,0,3).

Les mesures présentées jusqu'à présent ont été obtenues sur un seul échantillon collé sur une plaque d'aluminium. Nous présentons à présent des mesures réalisées sur trois échantillons montés sur une plaque d'aluminium (**Fig. 4.11**). Au cours de cette série de mesures, la dépendance en température du rapport de flipping n'a malheureusement pas été mesurée sur la raie (2,0,0). Nous allons donc utiliser la méthode exposée dans la section précédente (6.7.2), faisant appel à l'analyse de polarisation, pour déterminer T_{mag} la température d'ordre magnétique et α la pente de $R(T)$.

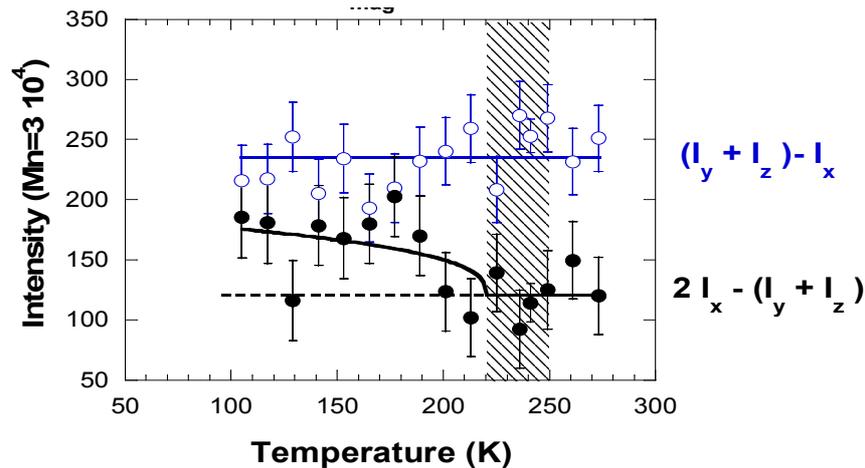


Fig. 6.15 : Résultats d'une analyse de polarisation en $Q=(1,0,3)$, visant à déterminer la dépendance en température du signal magnétique (en noir, symbole pleins) et la dépendance en température de la fuite de polarisation (en bleu, symboles ouverts).

Sur la **Fig. 6.15**, nous avons reporté les quantités $[-I_x + (I_y + I_z)]$ (en bleu, symboles ouverts) et $[2 I_x - (I_y + I_z)]$ (en noir, symboles pleins) pour les mesures sur la réflexion de Bragg (1,0,3). Comme le montre la **Fig. 6.10**, l'intensité du pic de Bragg nucléaire est notablement réduite en (1,0,3) en comparaison à (1,0,1). La fuite de polarisation en (1,0,3), sur la **Fig. 6.15**, est de faite beaucoup plus faible que sur la **Fig. 6.14** en (1,0,1). En première approximation, nous pouvons considérer que $R(T)$ est indépendant de la température pour ce

jeu de mesures : $\alpha \sim 0$. La dépendance en température de la quantité $[2 I_x - (I_y + I_z)]$ met en évidence un surcroît d'intensité entre 220 K et 250 K en (1,0,3), comme précédemment observé en (1,0,1).

La **Fig. 6.16**, montre l'intensité mesurée en (1,0,3) dans le canal SF et corrigée du bruit de fond mesuré en (0,9,0,3) pour les trois directions de polarisation Hx, Hy et Hz. La fuite de polarisation est déterminée à partir des mesures dans le canal NSF en (1,0,3) et corrigée du bruit de fond mesuré en (0,9,0,3). Cette intensité est ensuite divisée par un rapport de flipping, pris indépendant de la température, et déterminé à partir des mesures à haute température entre 270 K et 290 K. La **Fig. 6.16 a)** donne le même résultat que la **Fig. 6.15**, avec un signal magnétique se développant entre 220 K et 250 K. Par contre, les mesures pour les deux autres directions de polarisation sont beaucoup trop bruitées pour pouvoir déterminer la quantité de signal magnétique présente. Il n'est donc pas possible de déterminer la direction des moments magnétiques.

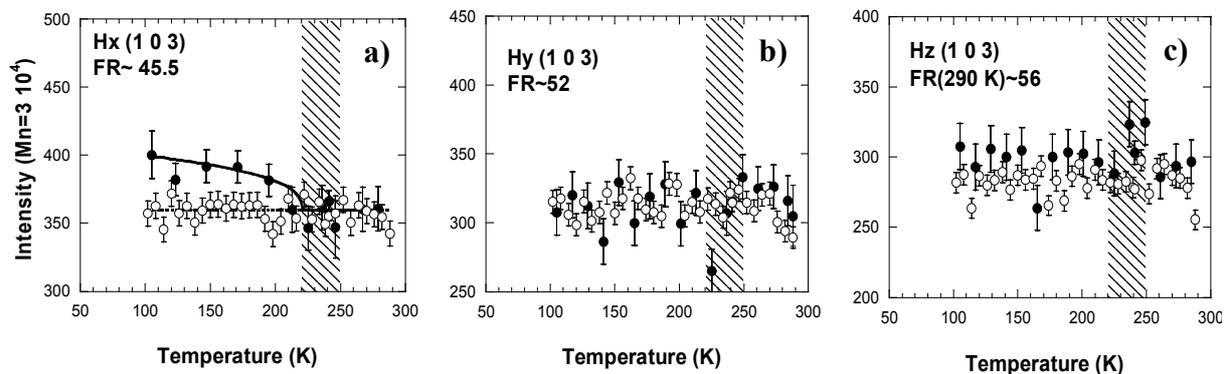


Fig. 6.16 : Dépendances en température de l'intensité mesurée en $Q=(1,0,3)$ du canal SF (cercles pleins) et de l'intensité du canal NSF corrigée du rapport de flipping R (cercles ouverts) : a) pour la polarisation Hx, b) pour la polarisation Hy et c) pour la polarisation Hz.

6.6.4 Analyse de polarisation sur les raies (1,0,1) et (1,0,5)

Nous étendons à présent notre étude aux réflexions de Bragg (1,0,1) et (1,0,5) en nous limitant au cas de la polarisation Hx. Compte-tenu que nous travaillons à présent avec trois échantillons et non plus un seul, nous répétons la mesure en $Q=(1,0,1)$. Nous reportons sur la

Fig. 6.17 a) et b), la mesure du signal dans le canal SF pour $Q=(1,0,1)$ et $Q=(1,0,5)$ en utilisant la même méthode qui a permis d'obtenir la **Fig. 6.16 a)** en $Q=(1,0,3)$. Comme attendu, on observe un signal magnétique en $(1,0,1)$, apparaissant entre 220 et 250 K en $(1,0,1)$. Par contre le signal a disparu en $(1,0,5)$. Les **Fig. 6.17 c)** et **d)** présentent l'évolution de R en fonction de la température pour les raies $(1,0,1)$ et $(1,0,5)$. Pour $Q=(1,0,5)$ la **Fig. 6.17 b)** montre qu'aucun signal magnétique n'est observé et la **Fig. 6.17 d)** que le rapport de flipping est constant en température dans les barres d'erreur, en accord avec l'hypothèse faite. En comparaison, le rapport de flipping déterminé en $(1,0,1)$ présente, sur la **Fig. 6.17 c)**, un changement de comportement dans la gamme de température où le signal magnétique apparaît.

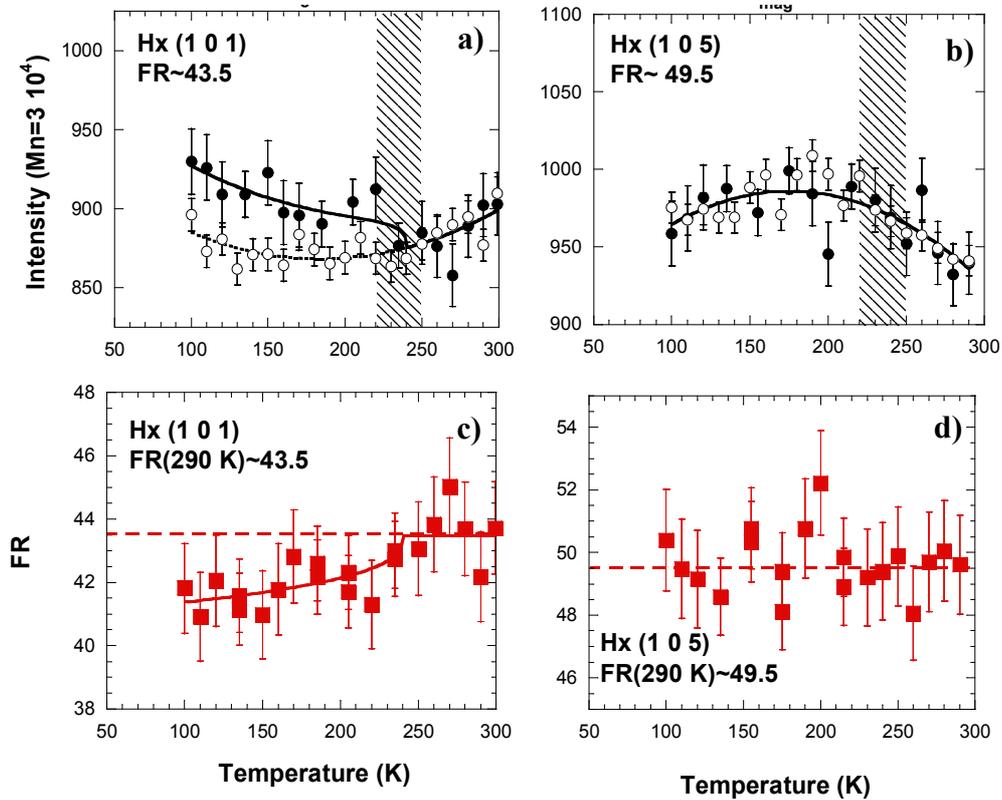


Fig. 6.17 : Dépendances en température de l'intensité mesurée dans le canal SF pour Hx (cercles pleins) : a) en $Q=(1,0,1)$, b) en $Q=(1,0,5)$. La ligne de base (cercles ouverts) correspond à l'intensité du canal NSF corrigée du rapport de flipping R constant. c) et d) Rapport entre les intensités mesurées dans le canal NSF et SF, respectivement en $Q=(1,0,1)$ et $Q=(1,0,5)$.

6.6.5 Bilan des analyses de polarisation

Nous pouvons à présent comparer les intensités magnétiques mesurées à 100 K pour les différentes raies de Bragg, regroupées dans le **Tableau 6.1**. Nous n'observons donc pas de signal en (1,0,5), tandis que sur les raies (1,0,1) et (1,0,3) un signal magnétique d'environ même intensité pour les deux raies est présent.

Raie de Bragg	Intensité ($Mn = 3 \cdot 10^4$) à 100 K
(1,0,1)	~36 coups
(1,0,3)	~40 coups
(1,0,5)	~0 coup

Tableau 6.1 : Intensités magnétiques déduites des analyses de polarisation sur les raies (1,0,1), (1,0,3) et (1,0,5).

6.6.6 Etude sur les positions de Bragg interdites (1,0,L) avec $L=2n$

Après avoir étudié les pics de Bragg (1,0,L) avec $L=2n+1$, une seconde étude a porté sur les positions de Bragg interdites (1,0,L) avec $L=2n$. Toujours à titre de comparaison, les mesures ont été réalisées sur les deux échantillons OD87 et UD85. Pour cette étude, l'échantillon UD85 est constitué d'un seul cristal collé sur une plaque d'aluminium.

6.6.6.1 Coupes selon la direction (1,0,L) autour du pic de Bragg (1,0,0)

Dans un premier temps, nous avons effectué une coupe le long de la direction (1,0,L) autour de $L=0$ à une température $T \sim 90K$ à la fois dans le canal SF et NSF, pour l'échantillon OD87 (**Fig. 6.18 a**) et l'échantillon UD85 (**Fig. 6.18 b**). Nous observons la présence de diffusions parasites en $L=-0.5$ et $L=-0.3$ qui sont probablement associées à la présence de cristallites. Nous remarquons que pour la composante $L=0$, le signal NSF ne rejoint pas le signal SF. Cela

peut être interprété comme la signature d'une diffusion nucléaire diffuse le long de l'axe c qui peut être liée aux défauts d'empilement le long de celui-ci. Ce signal diffus est fortement atténué ou totalement éliminé dans le canal SF.

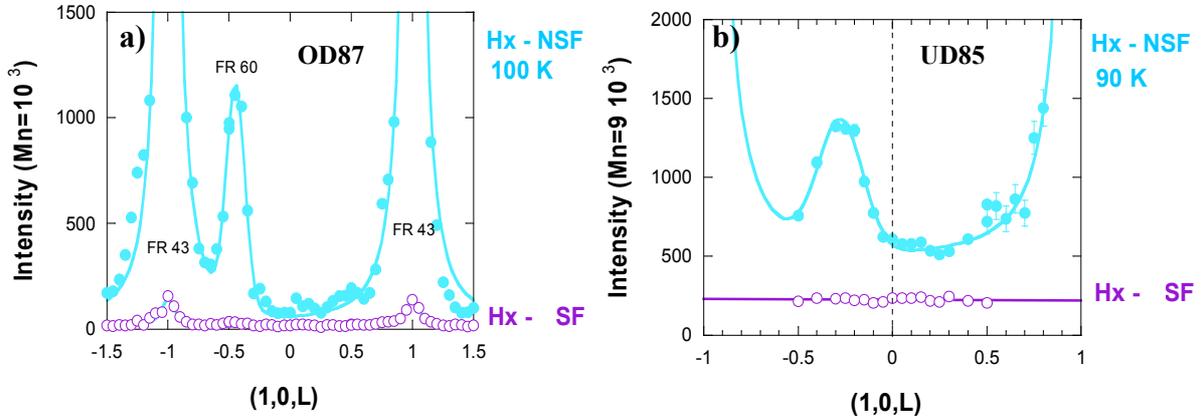


Fig. 6.18 : Coupes le long de la direction $(1,0,L)$ à $T \sim 90K$ dans le canal SF (courbe mauve) et le canal NSF (courbe bleue) pour : a) l'échantillon OD87 et b) l'échantillon UD85.

6.6.6.2 Coupes selon la direction (H,H) autour du pic de Bragg $(1,0,0)$

Les coupes ont été réalisées systématiquement dans le canal SF et NSF, ainsi qu'à deux températures $T=290K$ et $T=90K$ pour une polarisation H_x . De plus, des mesures complémentaires pour les polarisations du neutron H_y et H_z ont été faites aux points $(0.94,0,0)$ et $(1,0,0)$.

Echantillon surdopé : OD87

Dans le canal SF (**Fig. 6.19 a)** et **c)**), il existe un signal excentré en $(1.03,0,0)$ dont l'intensité ne varie pas avec la température. Ce signal correspond à la fuite de polarisation du signal nucléaire mesuré dans le canal NSF (**Fig. 6.19 b)** et **d)**). L'analyse de polarisation en $H=0.95$ et $H=1$, aux deux températures $T \sim 100 K$ et $290 K$, ne révèle aucune différence notable dans les intensités mesurées pour chacune des trois polarisations du neutron.

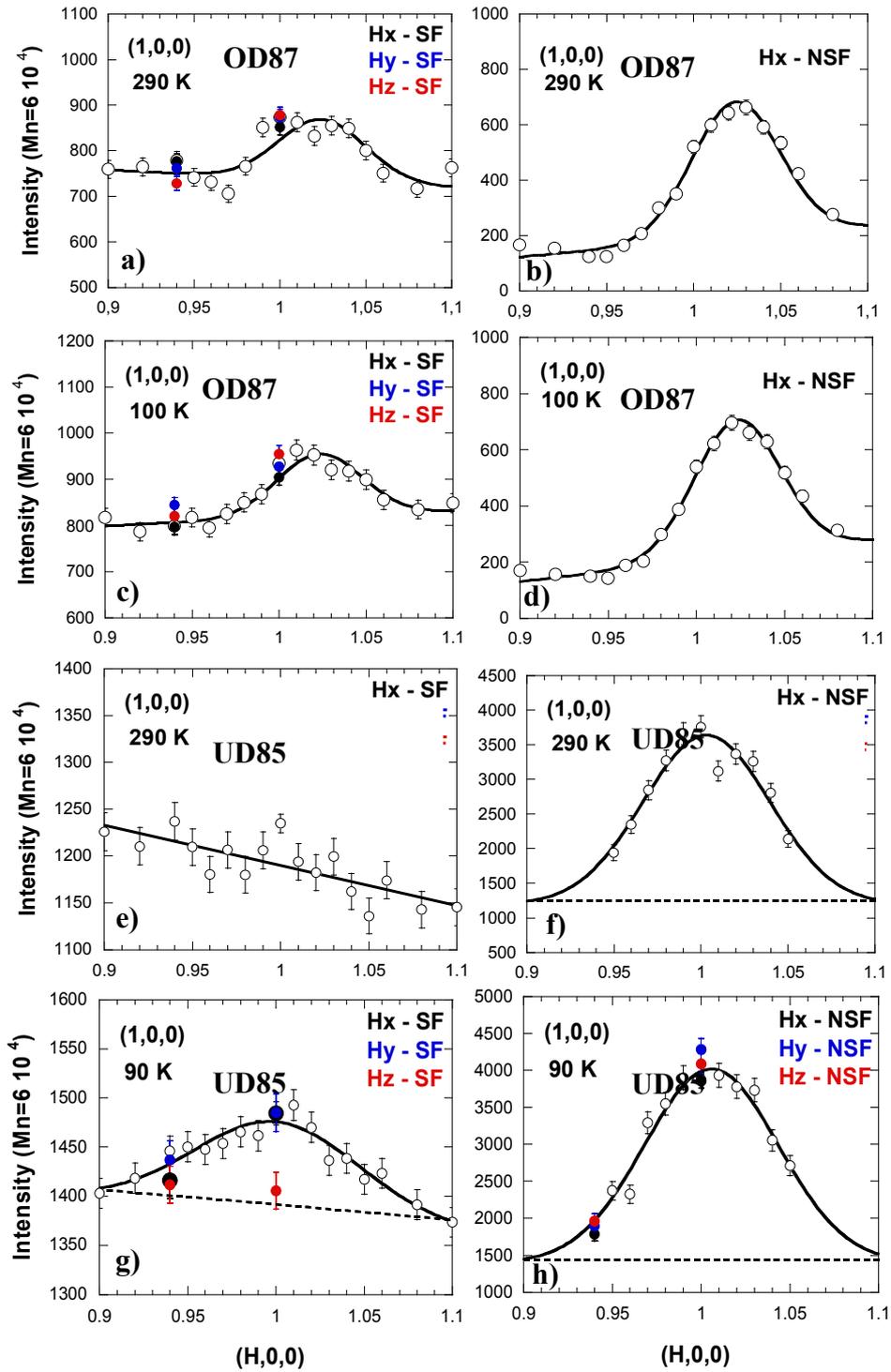


Fig. 6.19 : Coupes le long de la direction $[100]$ autour du pic de Bragg $(1,0,0)$ pour la polarisation Hx à $T=290\text{K}$ ((a) ,b) ,e) et f)) et à $T=90\text{K}$ ((c) ,d) ,g) et h)). Pour l'échantillon OD87 ((a) ,b) ,c) et d)) et pour l'échantillon UD85 ((e) ,f) ,g) et h)). A gauche, dans le canal SF et à droite, dans le canal NSF. Analyse de polarisation selon les trois polarisations du neutrons Hx (points noirs), Hy (points bleus) et Hz (points rouges) aux points $(0.94,0,0)$ et $(1,0,0)$.

Nous en concluons qu'aucun signal magnétique n'est présent autour de $Q = (1,0,0)$ pour l'échantillon surdopé OD87.

Echantillon sousdopé : UD85

Dans le canal NSF (**Fig. 6.19 f**) et **h**), il existe un signal en $(1,0,0)$ à 290 K et 90 K. Par ailleurs ce signal est totalement éliminé dans le canal SF à 290 K (**Fig. 6.19 e**). On considère donc la fuite de polarisation du canal NSF dans le canal SF négligeable. A l'opposé, un signal apparaît à 90 K dans le canal SF (**Fig. 6.19 f**). Les points en $H=0.94$ et $H=1$ ont été étudié pour trois polarisations à 100 K. En $H=0.94$, les intensités mesurées sont équivalentes dans les barres d'erreurs. La mesure en $H=0.94$ fournit donc une référence de bruit de fond dans le canal SF à $T \sim 100$ K. A l'opposé, les intensités mesurées pour les trois polarisations ne sont pas identiques en $H=1$. Les intensités pour H_x et H_y sont identiques, tandis que l'intensité est nettement plus faible pour H_z . La règle de somme (Eq.(2.12)) implique que $I_x \sim I_y$ et $I_z \sim 0$. Il est important à présent de se souvenir que l'on ne mesure dans le canal SF que le signal magnétique associé à des composantes de spin à la fois perpendiculaires à Q et à P . Nous établissons dans le **Tableau 6.2**, une correspondance entre les trois directions de polarisation, les axes du réseau réciproque $\{a^*, b^*, c^*\}$ et les intensités magnétiques $\{I_{aa}, I_{bb}, I_{cc}\}$ correspondant aux fonctions corrélations des composantes de spin le long des directions cristallographiques $\{a, b, c\}$. Dans nos notations tétraogonales, nous ne pouvons pas distinguer les directions a et b . Nous voyons que les conditions $I_x \sim I_y$ et $I_z \sim 0$ impliquent que seule la réponse magnétique associée à des composantes de spins parallèles au plan CuO_2 sont observées en $(1,0,0)$.

H_x	$P//Q$	a^* ou b^*	$\frac{1}{2} (I_{aa} + I_{bb}) + I_{cc}$
H_y	$P//\downarrow_{\perp}$	c^*	$\frac{1}{2} (I_{aa} + I_{bb})$
H_z	$P//z$	b^* ou a^*	I_{cc}

Tableau 6.2 : Correspondance entre H_x , H_y et H_z , les axes du réseau réciproque $\{a^*, b^*, c^*\}$ et les intensités magnétiques $\{I_{aa}, I_{bb}, I_{cc}\}$ correspondant aux fonctions corrélations des composantes de spin le long des directions cristallographiques $\{a, b, c\}$.

Ces mesures sur les échantillons OD87 et UD85 mettent en évidence que la réponse magnétique est bien spécifique à la phase de pseudogap. Aussi, dans le composé UD85, l'orientation des moments semble parallèle au plaquette CuO_2 en $(1,0,0)$.

6.6.6.3 Analyse de polarisation sur les raies $L=2n$

Nous avons étendu l'étude sur les autres raies $(1,0, L=2n)$ en réalisant une analyse de polarisation à 90 K avec $n=1,2$ ou 3. Nous reportons sur la **Fig. 6.20**, l'évolution du signal mesuré pour les polarisations H_x , H_y et H_z . La mesure suggère la présence d'un signal magnétique pour les raies $L=4m$ et la disparition de ce signal pour les raies $L=4m+2$.

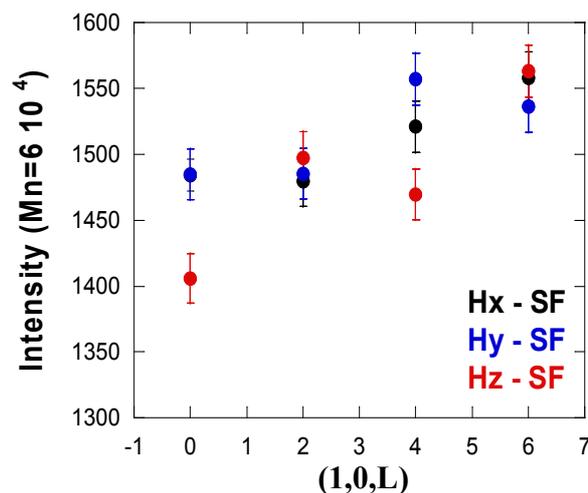


Fig. 6.20 : Analyse de polarisation selon les trois polarisations du neutron H_x (points noirs), H_y (points bleus) et H_z (points rouges) aux points $(1,0,L)$ avec $L=2n$.

6.6.7 Dépendance en L du signal magnétique

Nous essayons à présent de reconstituer la dépendance en L du signal magnétique mesuré sur les réflexions $(1,0,L)$. Les études ont été réalisées soit sur 3 échantillons co-alignés, soit sur un seul échantillon. Pour calibrer les intensités magnétiques, nous avons comparé les

intensités des pics de Bragg (1,0,1) et (1,0,3) mesurées dans les deux conditions de mesures. Nous obtenons un facteur d'échelle qui permet de passer d'une série de mesures à une autre. En utilisant ce facteur d'échelle, nous vérifions que les intensités magnétiques déterminées sur la raie (1,0,1) est comparable entre les deux expériences. Nous pouvons ainsi déterminer la dépendance en L du signal magnétique mesuré en (1,0,L=n) avec n entier dans le canal SF avec Hx. Le résultat de notre étude est reporté sur la **Fig. 6.21 a)**. Nous observons une modulation du signal magnétique le long de la direction [001]. Cette modulation peut être décrite par une fonction de la forme :

$$I_M \sim F^2(\mathbf{Q}) \cos^2(\pi z L) \quad (6.8)$$

$F(\mathbf{Q})$ est une fonction enveloppe de forme gaussienne qui simule la décroissance du signal magnétique à grand $|\mathbf{Q}|$. $z = d/c$ correspond à la distance réduite entre les oxygènes apicaux avec $d = (3.3 + 2 \times 2.4) \text{ \AA}$ et $c = 30.9 \text{ \AA}$. La modulation de l'intensité magnétique suggère la présence de moments magnétiques qui ne seraient pas confinés dans les plans CuO_2 , mais distribués également sur les pyramides d'oxygènes entourant un site de cuivre (**Fig. 6.21 b)**).

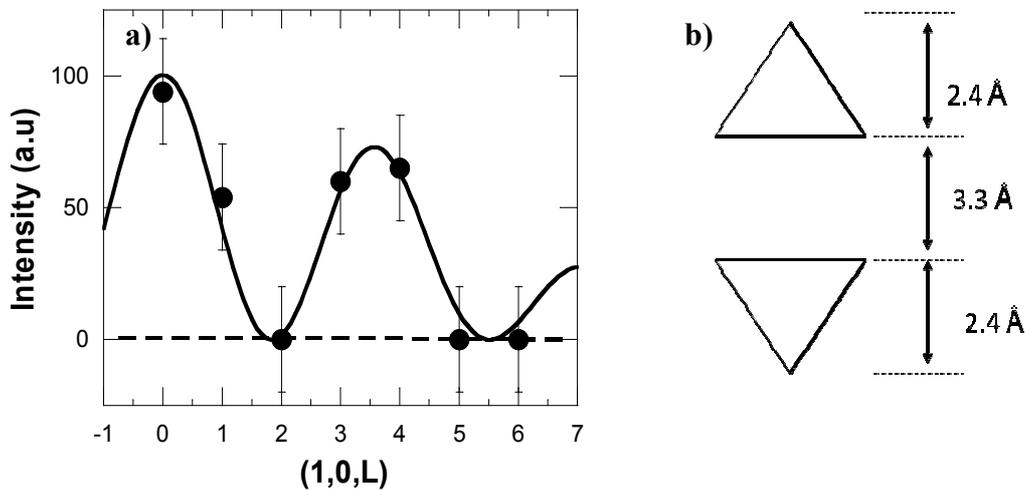


Fig. 6.21 : a) Intensité magnétique mesurée sur les raies (1,0,L) à $T=90\text{K}$. L'ajustement correspond à une fonction de la forme $\cos^2(\pi z L)$. b) Structure schématique du biplan du système Bi-2212. La distance entre les deux plans CuO_2 est typiquement de 3.3 \AA , et la distance entre les plans CuO_2 et les oxygènes apicaux de 2.4 \AA .

La modulation en \cos^2 indique qu'à une distribution de moment magnétique dans une pyramide d'oxygènes doit correspondre le même arrangement dans la pyramide adjacente. Nous pouvons comparer nos observations avec le modèle suggérant la délocalisation des courants orbitaux sur les faces des octaèdres d'oxygène pour un monoplan (**Fig. 6.5 b**). Dans notre cas, il suffirait de couper les octaèdres en deux, pour obtenir deux pyramides d'oxygènes. Cependant, comme nous l'avons vu dans le cas de l'octaèdre, nous devrions observer en (1,0,0) seulement la réponse magnétique associée à des composantes magnétiques le long de l'axe c . Or les composantes magnétiques qui donnent le signal en (1,0,0) sont dans le plan. Le signal que nous observons ne semble pas compatible avec les modèles actuels qui stipulent la délocalisation des boucles de courants sur les octaèdres ou les pyramides d'oxygènes. La modulation que nous observons le long de l'axe c , n'est pas non plus compatible avec la phase CC- θ_{II} proposée par Varma pour un système bicouche (**Fig. 6.6 b**).

6.7 Etude des excitations magnétiques à $Q=0$ dans le composé Bi-2212

Comme nous l'avons exposé dans la partie 6.4, des mesures de diffusion inélastique des neutrons récentes dans le composé monoplan Hg-1201 [195] font état d'un nouveau mode magnétique quasi non-dispersif autour de $\Omega_0 \sim 50$ meV, apparaissant à T^* . Cette excitation est selon toute vraisemblance reliée à l'apparition de l'ordre magnétique observé récemment dans la phase de pseudogap de ce même composé [6].

Dans le composé biplan Bi-2212 UD85, nous avons donc étudié le même type d'excitations magnétiques autour de $Q=0$. Dans le composé Hg-1201, ce nouveau type d'excitations magnétiques est observé à 6 meV en dessous du pic de résonance magnétique qui apparaît dans l'état supraconducteur à Q_{AF} et $\Omega_F=56$ meV. Dans le chapitre 5, nous avons montré que ce pic de résonance magnétique est observé dans le canal acoustique à $\Omega_F=39.5$ meV pour le composé Bi-2212 UD85. Nous avons donc exploré une gamme en énergie de 25 meV à 45 meV, à la recherche d'un signal à $Q=0$ autour de 33 meV.

6.7.1 Conditions expérimentales

Nous utilisons trois échantillons collés sur une plaque d'aluminium (*Fig. 4.11*). L'échantillon est aligné dans le plan de diffusion $[110]/[001]$, comme pour les mesures dans le composé Hg-1201. Les mesures sont réalisées sur le spectromètre 2T avec un vecteur de diffusion $\mathbf{k}_f=2.662 \text{ \AA}^{-1}$. Deux filtres graphites d'une épaisseur de 50 mm chacun sont insérer sur le faisceau diffusé pour couper les harmoniques d'ordre supérieur.

6.7.2 Coupe en énergie

La différence des coupes en énergie à $\mathbf{Q}=(-0.05,-0.05,13.31)$ entre les températures $T=11 \text{ K}$ et 246 K , présentée *Fig. 6.22 a*), indique la présence d'un signal de type gaussien. Ce signal est centré à une énergie de 33 meV . La même différence réalisée à $\mathbf{Q}=(-1.17,-1.17,0)$ qui correspond à un vecteur d'onde de même module $|\mathbf{Q}|$ ne présente aucun signal de ce type (*Fig. 6.22 b*). De même, à un plus grand vecteur d'onde $\mathbf{Q}=(-0.95,-0.95,13.31)$, le signal est absent (*Fig. 6.22 c*).

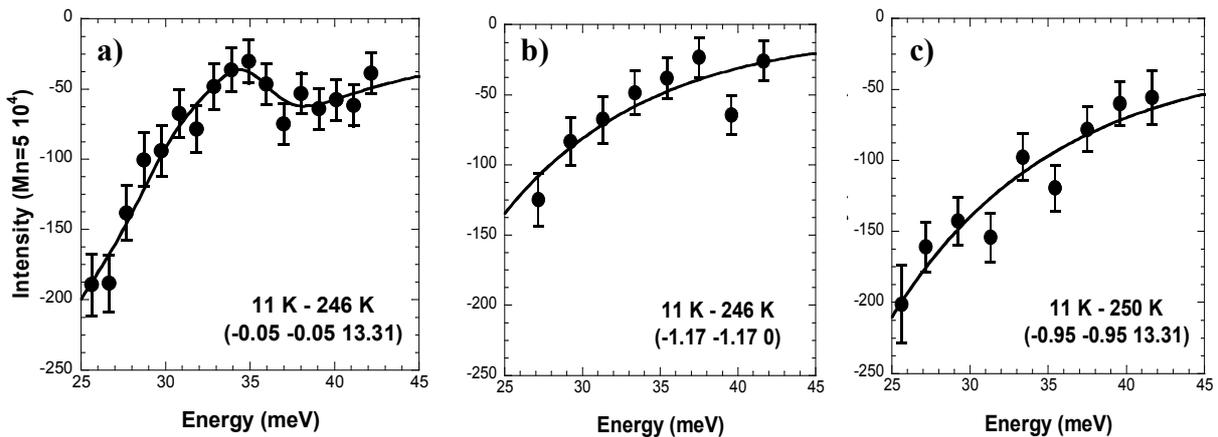


Fig. 6.22 : Différence des coupes en énergie entre les températures $T=11\text{K}$ et 246K à a) $\mathbf{Q}=(-0.05,0.05,13.31)$, b) $\mathbf{Q}=(-1.17,-1.17,0)$ et c) $\mathbf{Q}=(-0.95,-0.95,13.31)$.

6.7.3 Dépendance en L du signal à 33 meV

Des coupes selon la direction $(-0.05,-0.05,L)$ à 33 meV ont été menées à $T=11\text{K}$ et 250K . Dans la différence entre les coupes à 11 et 246 K le long du vecteur d'onde perpendiculaire aux plans CuO_2 , c^* , on peut observer un signal modulé sur un bruit de fond en pente présenté **Fig. 6.23 a)**. Cette modulation de l'intensité neutronique comporte des maxima et des minima à des vecteurs d'onde caractéristiques de la distance entre les deux oxygènes apicaux situés de part et d'autre des plans CuO_2 (**Fig. 6.23 b)**). Ainsi l'intensité du signal observé suit typiquement une modulation selon :

$$\text{Int} \propto \sin^2(\pi z L) \quad (6.11)$$

où $z=d/c$ est la distance réduite entre les oxygènes apicaux, avec $d=(3.3 + 2 \times 2.4) \text{ \AA}$ et $c=30.9 \text{ \AA}$

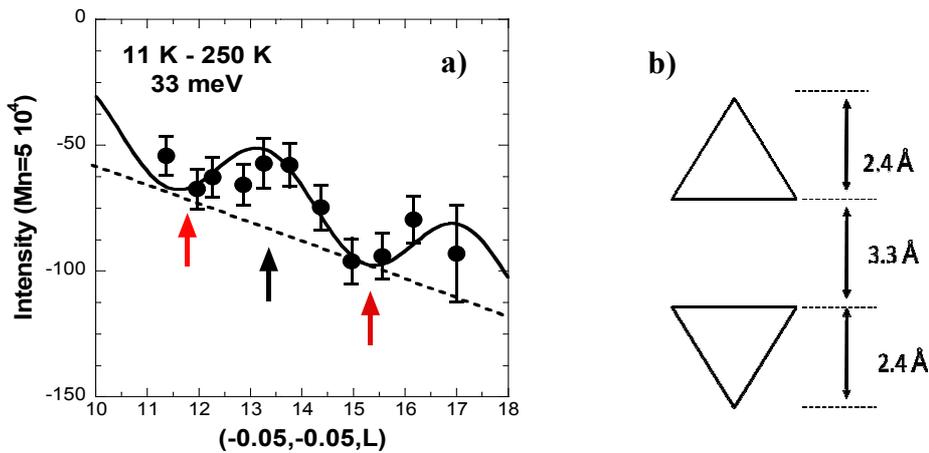


Fig. 6.23 : a) Différence des coupes selon la direction $(-0.05,-0.05,L)$ à 33 meV entre les températures $T=11\text{K}$ et 250K . b) Structure schématique du biplan du système Bi-2212. La distance entre les deux plans CuO_2 est typiquement de 3.3 \AA , et la distance entre les plans CuO_2 et les oxygènes apicaux de 2.4 \AA .

6.7.4 Dépendance en température à 33 meV

Pour estimer la dépendance en température du signal, nous mesurons en fonction de la température les intensités aux vecteurs d'onde $(-0.05,-0.05,13.31)$ et $(-0.05,-0.05,15.41)$ qui

sont respectivement un maximum et un minimum de la modulation en L du signal reporté sur la **Fig. 6.23 a)**. Ces dépendances en température sont présentées **Fig. 6.24 a)**. La différence entre ces deux intensités en fonction de la température, **Fig. 6.24 b)**, montre l'apparition d'un signal à une température $T \sim 250\text{K}$ ($\sim T_{\text{mag}}$).

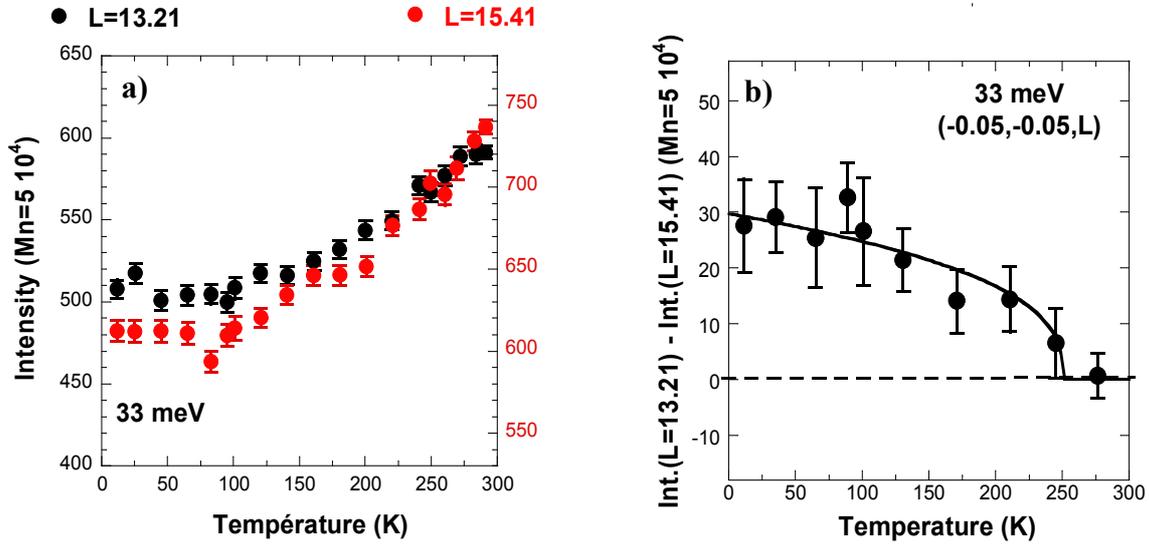


Fig. 6.24 : a) Intensités à 33meV aux vecteurs d'onde $(-0.05, -0.05, 13.31)$ (points noirs) et $(-0.05, -0.05, 15.41)$ (points rouges) en fonction de la température. b) Différence entre ces deux intensités en fonction de la température.

6.7.5 Dépendance en (H,H) du signal à 33 meV

Pour déterminer la dépendance selon la direction (H,H) du signal observé à 33 meV, nous avons réalisé des coupes en énergie à des valeurs de la composante L pour lesquelles le signal est maximum ou minimum. Les composantes étudiées qui correspondent aux minima de la modulation sont $L=11.81$ et 15.41 (signalées sur la **Fig. 6.23 a)** par des flèches rouges) et la composante $L=13.31$ est choisie pour se placer au maximum du signal (indiquée sur la **Fig. 6.23 a)** par une flèche noire). Les coupes différentielles entre 11 K et 246 réalisées à $L=11.81$ ou 15.41 , présentées **Fig. 6.25 d)**, **e)** et **f)**, nous fournissent une référence de bruit de fond. Ce bruit de fond est ensuite reporté sur les coupes différentielles réalisées à $L=13.31$ (**Fig. 6.25 a)** et **b)**) et matérialisé par une ligne en pointillée. Le surcroît d'intensité par rapport à la ligne de

bruit de fond, représenté par une zone hachurée, sur les *Fig. 6.25 a)* et *b)*, indique la présence d'un signal supplémentaire.

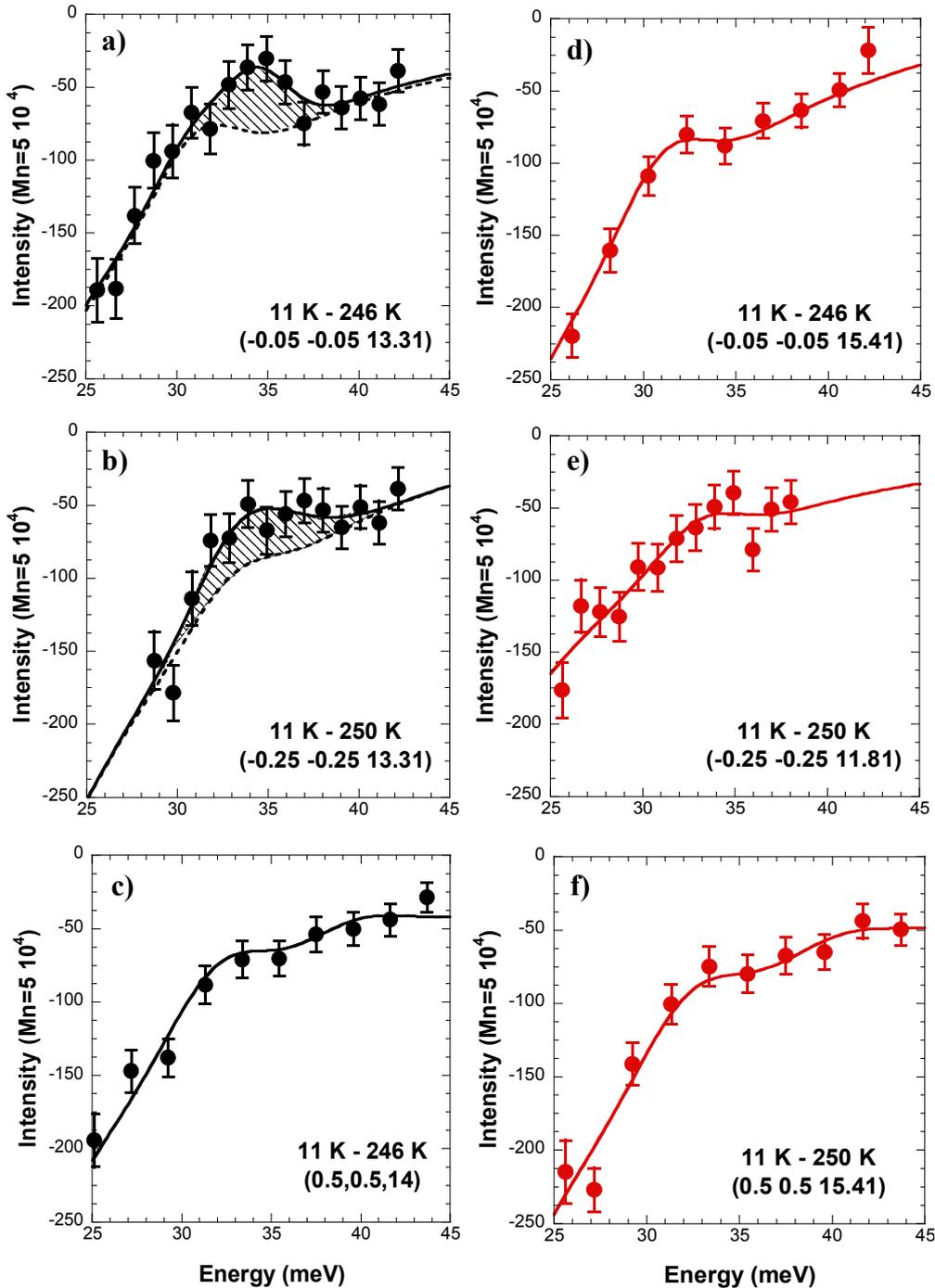


Fig. 6.25 : Différence des coupes en énergie entre les températures $T=11\text{K}$ et 246K à a) $\mathbf{Q}=(-0.05,-0.05,13.31)$, b) $\mathbf{Q}=(-0.25,0.25,13.31)$, c) $\mathbf{Q}=(0.5,0.5,14)$, d) $\mathbf{Q}=(-0.05,-0.05,15.41)$, e) $\mathbf{Q}=(-0.25,0.25,11.81)$ et f) $\mathbf{Q}=(0.5,0.5,15.41)$. Les lignes pointillées sur a) et b) représentent les coupes différentielles d) et e) que l'on considère comme bruit de fond de référence.

Les coupes en $H=0.05$ et $H=0.25$ font apparaître un signal autour de $\Omega_r \sim 34$ meV (**Fig. 6.25 a** et **b**). Le signal présente un profil gaussien avec une pleine largeur à mi-hauteur d'environ 4 à 5 meV, c'est à dire de l'ordre de la résolution expérimentale (~ 4 meV) pour ces conditions de mesures. En $H=0.5$, l'excès de signal sur la coupe différentielle, présentée **Fig. 6.25 c**, semble avoir disparu. Toutefois, les coupes en $L=14$ (~ 13.31) et $L=15.41$ présentent toutes les deux une bosse vers ~ 33 meV (**Fig. 6.25 c**) et **f**). Cependant, il est important de remarquer que ni les mesures sur le spectromètre IN20 (**Fig. 5.4 e**), ni celles sur le spectromètre PUMA (**Fig. 5.5 c**), n'indiquent la présence d'un signal à ~ 33 meV dans les différences en énergie en $\mathbf{Q}=(0.5,0.5,14)$ et $\mathbf{Q}=(0.5,0.5,15.41)$. Il est donc raisonnable d'attribuer cette bosse à un effet de bruit du fond.

Sur la **Fig. 6.26 a**), nous avons reporté la variation le long de la direction $[110]$ de l'intensité du signal observé à 34 meV en $L=13.31$. Cette figure est obtenue en combinant toutes les informations extraites des coupes en énergie. Nous obtenons un signal centré en $H=0$ présentant un profil gaussien avec une pleine largeur à mi-hauteur de $\Delta q \sim 0.6$ r.l.u. Cela correspond à une longueur de corrélation typique : $\xi \sim 1.4 \text{ \AA} = \left[0\bar{2} \frac{2\pi H}{a} \frac{H}{2}\right]^{-1}$.

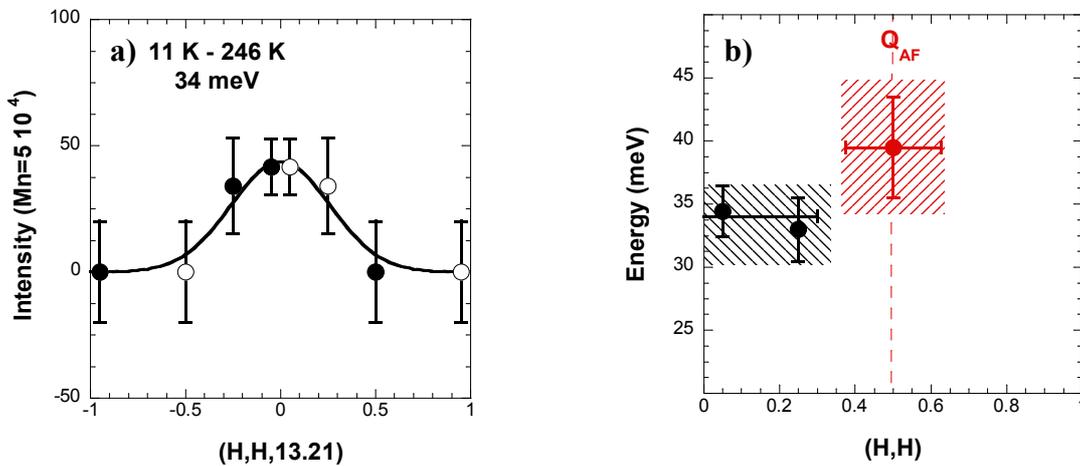


Fig. 6.26 : a) Dépendance en (H,H) du signal mesuré à $L=13.31$ autour de 34 meV. Les cercles noirs sont extraits des coupes en énergie et de leur analyse, comme décrit dans le texte. Les cercles ouverts sont générés par symétrie par rapport à $H=0$, mais n'ont pas été mesurés. b) Localisation dans l'espace des phases des excitations à $\mathbf{Q}=0$ (cercles noirs) et du pic de résonance magnétique à \mathbf{Q}_{AF} (cercles rouges). Les régions hachurées donnent une estimation grossière des portions de l'espace des phases occupées par chaque type d'excitations.

La **Fig. 6.26 b)** indique la localisation dans l'espace des phases des excitations à $\mathbf{Q}=0$ et du pic de résonance antiferromagnétique à \mathbf{Q}_{AF} . Nous voyons qu'il y a clairement deux régions distinctes dans lesquelles les différents types d'excitations se développent. Une étude en diffusion inélastique de neutrons polarisés serait nécessaire pour savoir si ces deux types d'excitations peuvent cohabiter dans une même région de l'espace des phases.

6.8 Bilan des mesures de diffusion élastiques et inélastiques sur le composé Bi-2212 sous dopé et discussion

6.8.1 Comparaison avec les mesures de diffusion de neutrons dans les composés YBCO et Hg-1201

6.8.1.1 Ordre AF à $\mathbf{Q}=0$

Les mesures de diffusion élastique de neutrons polarisés dans les composés monoplan Hg-1201 et biplan YBCO ont permis de mettre en évidence la présence d'un ordre AF à $\mathbf{Q}=0$ dans la phase de pseudo-gap. Pour ces deux composés, la phase magnétique se développe à une température $T_{mag} \sim T^*$. L'ordre est 3D et longue portée. La phase magnétique brise l'invariance par renversement du temps mais préserve l'invariance par translation dans les plans CuO_2 . Cette phase magnétique présente les mêmes éléments de symétrie que la phase de courants circulant $\text{CC-}\theta_{II}$ proposée par C.M. Varma pour expliquer l'origine du pseudo-gap [88]. Dans le régime sur dopé du composé YBCO, cette phase disparaît, tout comme la phase de pseudo-gap.

Notre étude des propriétés magnétiques statiques dans le système biplan Bi-2212 reprend la même méthode de mesure que celle utilisée pour les composés YBCO et Hg-1201. Nous avons pu mettre en évidence la présence d'un ordre magnétique dans le composé sous-dopé Bi-2212 UD85 qui apparaît à une température T_{mag} entre de 220 K à 250 K. Le signal magnétique est observé sur les réflexion de Bragg $(1,0,L)$ avec L entier, tout comme dans les

composés YBCO et Hg-1201. Les mêmes mesures menées dans le composé surdopé Bi-2212 OD87 montrent que la phase magnétique disparaît en surdopant le système.

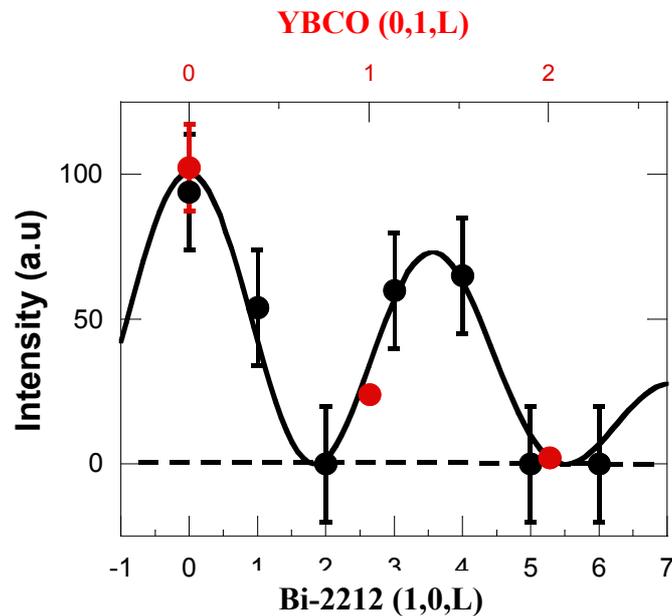


Fig. 6.27 : Modulation le long de la direction [001] de l'intensité magnétique mesurée dans le canal SF pour H_x et en $Q=(1,0,L)$ ou $(0,1,L)$. En noir, les mesures dans le composé Bi-2212 UD85 et en rouge les mesures dans le composé YBCO UD55. Les intensités sont reportées en unités arbitraires (a.u.).

Dans les composés YBCO et Hg-1201, le paramètre c vaut respectivement 11.7 Å et 9.5 Å. Il n'existe aucune règle de sélection concernant les réflexions de Bragg $(1,0,L)$. Pour le composé Bi-2212, le paramètre c est beaucoup plus grand : $c=30.9$ Å. De fait pour une même gamme de vecteurs d'onde nous avons accès à un plus grand nombre de raies $(1,0,L)$ avec L entier. Par ailleurs, la structure nucléaire est de type centrée : les raies nucléaires en $(1,0,L)$ ne sont présentes que pour $L=2n+1$. Les raies sont interdites pour $L=2n$. Notre étude révèle que le signal magnétique peut être observé non seulement pour les raies permises, mais également pour certaines raies interdites. Sur ces dernières, le signal est visible pour $L=2n$ avec n pair et absent ou fortement atténué pour n impair. L'évolution globale du signal suggère une modulation magnétique de l'intensité le long de l'axe c en $\cos^2(\pi z L)$ où z représente la distance réduite entre les oxygènes apicaux. Nos mesures suggèrent donc que le motif magnétique n'est pas confiné dans les plans CuO_2 , mais redistribué sur les pyramides d'oxygènes qui entourent les sites de cuivre. Sur la **Fig. 6.27**, nous avons reporté la modulation en L du signal magnétique dans le composé Bi-2212 UD85 (présentée **Fig. 6.21**)

et nous avons ajouté la variation en L du signal magnétique mesuré dans le composé YBCO UD55. Pour ces deux composés biplans, la modulation de l'intensité magnétique peut être décrite par la même fonction. Nos résultats n'ont donc rien de spécifique au système Bi-2212.

6.8.1.2 Excitations magnétiques non conventionnelles à $\mathbf{Q}=0$

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons dans le composé Hg-1201 ont mis en évidence la présence de nouvelles excitations magnétique qui n'existent que dans la phase de pseudogap, elles disparaissent à $T^* \sim T_{\text{mag}}$. Ces excitations qui se développent autour de $\mathbf{Q}=0$, sont peu dispersives et sont très nettement observables à 6 meV au-dessous du pic de résonance magnétique à \mathbf{Q}_{AF} . Dans le composé biplan Bi-2212 UD85, nous avons mis en évidence la présence d'une excitation très similaire à 6 meV au-dessous du pic de résonance magnétique (à ~ 34 meV). Ces excitations présentent une modulation en $\sin^2(\pi z L)$, où z est la distance réduite entre les oxygènes apicaux. Les mesures dans les composés Hg-1201 et Bi-2212 suggèrent la présence d'excitations magnétiques se développant au-dessous de T_{mag} et vraisemblablement associées à l'établissement de l'ordre AF à $\mathbf{Q}=0$. Les deux expériences indiquent la présence de nouveaux modes d'excitations magnétiques spécifiques à la phase de pseudogap. Dans Bi2212, l'ordre magnétique et l'excitation à 34 meV suggèrent un rôle inattendu des oxygènes apicaux. Notons toutefois que les mesures de neutrons polarisés ont permis d'établir sans ambiguïté la nature magnétique de ces nouvelles excitations dans Hg-1201. Dans le cas du composé Bi-2212, les mesures de diffusion inélastiques n'ont été faites qu'en neutrons non polarisés. Des expériences complémentaires en neutrons polarisés, sur notre échantillon Bi-2212 UD85, sont donc essentielles pour établir la nature magnétique des excitations à $\mathbf{Q}=0$.

6.8.1.3 Quelle structure magnétique ?

Il existe une grande similarité entre les composés Hg-1201, YBCO et Bi-2212 en ce qui concerne l'existence d'un ordre AF à $\mathbf{Q}=0$ dans la phase de pseudogap et en ce qui concerne l'apparition de nouvelles excitations magnétiques à $\mathbf{Q}=0$. Par contre la nature même de cet

ordre magnétique demeure des plus obscures. Les modèles impliquant soit des moments magnétiques de spins sur les oxygènes, soit des courants orbitaux dans les plans CuO_2 ou sur les octaèdres d'oxygènes, ne permettent pas de décrire les observations expérimentales. A cet égard, nos mesures dans le composé Bi-2212 UD85 ne permettent pas non plus d'éclaircir le débat (au contraire elles tendent à l'obscurcir). Comme nous l'avons vu, les moments magnétiques sont orientés à 45° de l'axe c sur les raies (1,0,0) des composés YBCO et Hg-1201. Nos mesures sur la même raie indiquent d'avantage des moments à 90° , c'est-à-dire parallèles au plan CuO_2 . Pour résumer, il reste beaucoup de travail à réaliser pour bien visualiser la structure magnétique et pour avoir une description phénoménologique cohérente entre les différentes familles de cuprates.

6.8.2 Mesures de résistivité

Pour les composés YBCO et Hg-1201, la température T_{mag} a été comparée à la température T^* d'ouverture du pseudogap déterminée à partir des mesures de résistivité dans le plan ab [6]. En effet, elle est définie comme la température à laquelle la résistivité dévie d'un comportement linéaire observé à haute température. Kaminski et *al.* ont réalisé de telles mesures sur des couches minces de Bi-2212 et ont pu extraire les températures T^* pour différents dopages en trous [166]. La **Fig. 6.28** regroupe les températures T^* (étoiles noires), ainsi que la température d'apparition de notre signal magnétique (point noir). L'ordre magnétique que nous observons apparaît à une température sensiblement supérieure à T^* , mais typiquement du même ordre de grandeur. Notons aussi que l'estimation du dopage à partir de T_c peut induire un biais dans cette comparaison.

Nous avons cherché à réaliser les mêmes mesures de résistivité sur nos échantillons. Néanmoins, l'oxydation de surface de nos échantillons et la présence de quelques intercroissances de Bi-2223, ne nous ont pas permis de réaliser une mesure de T^* .

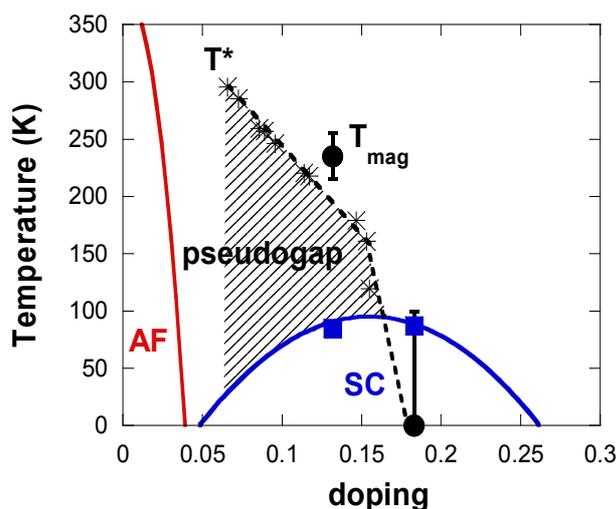


Fig. 6.28 : Sur ce diagramme de phases sont regroupées différentes températures caractéristiques du système Bi-2212. Les étoiles noires représentent les températures T^* extraites des mesures de résistivité *ab* [166]. Le point noir correspond à la température à laquelle notre signal magnétique apparaît pour notre échantillon UD85.

6.8.3 Photoémission résolue en angle (ARPES) et dichroïsme

Une expérience ARPES avec dichroïsme a été réalisée par Kaminski et al [196] sur des couches minces de Bi-2212 sous-dopés de $T_c=78$ et $85K$, ainsi que sur un échantillon surdopé de $T_c=64K$. Ce type d'expérience permet de révéler la brisure par renversement du temps. Ils ont cherché à mesurer un signal dichroïque en fonction de la température et ont mis en évidence l'existence d'un tel signal pour les échantillons sous-dopés, mais aucun signal pour les échantillons surdopés. Pour un échantillon sous dopé UD85, le signal apparaîtrait au-dessous de $200K$, température compatible avec les températures d'apparition de la phase de pseudogap. Toutes les mesures ont été réalisées au point $M=(0,\pi)$ ou $(\pi,0)$ qui correspond à la même brisure du miroir associée à la phase $CC-\theta_{II}$. Ces résultats ont été fortement critiqués par l'équipe de S. Borisenko [197] qui attribue le signal dichroïque à la superstructure électronique des plans BiO. En effet, en réalisant les mêmes mesures au point $(\pi,0)$ sur un échantillon de Bi-2212 dopé au Pb, pour ainsi réduire l'effet de la superstructure, aucun signal dichroïque n'a été mis en évidence. Jusqu'à présent, aucune autre équipe de photoémission résolue en angle s'est intéressée au problème et n'a confirmé l'un de ces deux phénomènes.

La mise en évidence d'une brisure de l'invariance par renversement du temps par ARPES reste donc controversée.

Pour nos mesures de diffusion élastique des neutrons polarisés, nous avons procédé comme Kaminski et *al.* en comparant des échantillons surdopé et sous dopé. Nos mesures sont en accord avec les conclusions de Kaminski et *al.* en ce qui concerne l'apparition d'une phase que brise l'invariance par renversement du temps dans le régime de pseudogap. Pour un échantillon sous-dopé de Bi-2212 UD85, l'ARPES indique que cet effet se produit au-dessous de 200 K et nos mesures de diffusion des neutrons indiquent une température sensiblement plus élevée entre 220 K et 250 K. A notre connaissance, c'est la première fois que deux sondes de nature très différente aboutissent aux mêmes conclusions.

Le débat entre Kaminski et *al.* et Borsienko et *al.* a eu au moins le mérite de nous rappeler qu'il existe des plans BiO et que ceux-ci présentent une modulation incommensurable. Nous ignorons l'influence de ces plans BiO sur les propriétés magnétiques statiques ou dynamiques que nous avons étudiées. Il serait toutefois intéressant de chercher à éclaircir leur rôle dans de futures expériences de diffusion des neutrons sur le composé Bi-2212.

6.9 Conclusion

Les mesures de neutrons polarisés, dans les composés biplan YBCO et monoplan Hg-1201, ont mis en évidence un ordre AF à $\mathbf{Q}=0$ qui présente les mêmes éléments de symétrie que la phase CC- θ_{II} proposée par Varma et qui est uniquement présent dans la phase de pseudogap. Dans le cas de notre échantillon Bi-2212 UD85, la présence d'un même signal sur les raies (1,0,L) a été observée. La comparaison avec les mesures réalisées sur un échantillon de Bi-2212 surdopé OD87, où aucun signal n'apparaît, prouve que l'ordre AF est spécifique de la phase de pseudogap. Le signal, dans le composé Bi-2212 UD85, apparaît à la fois sur les raies permises et interdites, et présente une modulation en \cos^2 selon l'axe c dont la périodicité prend en compte les oxygènes apicaux. Le signal n'est donc pas confiné dans les plans CuO_2 , mais distribué sur les pyramides entourant ces plans. De plus la modulation est similaire à celle observée dans le composé YBCO.

Par ailleurs, des mesures de DIN dans le composé Hg-1201 mettent en évidence de nouvelles excitations magnétiques présentes uniquement dans la phase de pseudogap. Ces excitations se développent autour de $\mathbf{Q}=0$ et sont observables à 6 meV au-dessous de l'énergie caractéristique du pic de résonance magnétique à $\mathbf{Q}_{AF}, \Omega_r$. Elles présentent une modulation en \sin^2 avec une période compatible avec la mise en jeu des oxygènes apicaux. Les mêmes mesures de DIN réalisées à 6 meV au-dessous de Ω_r , dans le composé Bi-2212 UD85, indiquent la présence d'excitations vraisemblablement magnétiques où les oxygènes apicaux jouent également un rôle important. Cependant, contrairement aux mesures en neutrons polarisés dans le composé Hg-1201 qui ne laissent aucun doute sur la nature magnétique de ces excitations, de telles mesures restent à être réalisées dans le composé Bi-2212.

La comparaison de nos mesures avec les mesures de résistivité réalisées sur le composé Bi-2212 met en évidence que la température d'apparition de notre signal magnétique T_{mag} est du même ordre de grandeur que la température T^* . De même, des mesures ARPES dans le composé Bi-2212, réalisées par Kaminski et al., révèlent un signal dichroïque associé à une brisure par renversement du temps compatible à celle associée à la phase CC- θ_{II} . Ces résultats sont compatibles avec nos mesures et l'existence d'un ordre magnétique dans la phase de pseudogap.

L'existence d'un ordre AF à $\mathbf{Q}=0$ dans la phase de pseudogap, ainsi que l'apparition de nouvelles excitations magnétiques à $\mathbf{Q}=0$, montrent une grande similarité entre les composés YBCO, Hg-1201 et Bi-2212. Néanmoins, la nature de cet ordre reste encore énigmatique. Les composés YBCO et Hg-1201 indiquent des moments à $45^\circ(\pm 20^\circ)$ de l'axe c, tandis que nos mesures dans Bi-2212 indique plutôt des moments à 90° . Dans les deux cas de figure, les données expérimentales ne sont pas compatibles avec les modèles proposées jusqu'à présent. Il reste encore à réaliser un travail conséquent pour tenter de déterminer la structure magnétique de ce type d'ordre.

CONCLUSION GENERALE

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physiques du composé sous-dopé Bi-2212 par diffusion inélastique des neutrons (DIN). Ceci dans le but de comparer nos résultats expérimentaux à ceux déjà réalisés sur le même composé Bi-2212 à des dopages différents et sur des composés appartenant à d'autres familles de cuprates.

L'objectif premier étant d'obtenir des monocristaux du composé Bi-2212 sous-dopé de volume suffisant pour les mesures de DIN, nous avons adopté la technique par fusion de zone TSFZ qui nous a permis de surmonter la difficulté due à la complexité du diagramme de phases en optimisant les paramètres et ainsi obtenir des cristaux de plus de 200 mm³. Les cristaux obtenus après croissance ont un dopage optimal avec une T_c d'environ 90K. Nous avons donc étudié différentes voies pour sous-doper le système. Les croissances de Bi-2212 dopé à l'yttrium et sous atmosphère réduite en oxygène ont été limitées par l'ajout d'un élément supplémentaire (ajout d'un cinquième cation ou d'une atmosphère de croissance) qui n'a pas permis d'obtenir des cristaux à la fois homogènes et de grand volume. Les traitements post-croissances ont été les plus efficaces, grâce principalement à deux avantages : i) le traitement est réalisé sur des cristaux préalablement synthétisés de volume important et bien caractérisés, ii) l'effet du traitement thermique par désoxygénation semble améliorer la distribution en oxygène jusqu'à un certain seuil en pression partielle en oxygène et en temps. L'effort fourni vis-à-vis de la synthèse, nous a permis de réaliser pour la première fois des mesures de DIN à partir d'un assemblage de trois échantillons sous-dopés présentant un volume total de 330 mm³ et une $T_c=85K$ (Bi-2212 UD85).

Dans un deuxième temps, l'étude des fluctuations de spin par DIN sur notre échantillon UD85, nous a permis d'obtenir plusieurs résultats intéressants. L'observation d'un signal magnétique centré à Q_{AF} à une énergie caractéristique Ω_r qui varie avec la T_c selon $\Omega_r=5.4k_B T_c$, a renforcé les résultats déjà obtenus sur le composé Bi-2212 pour différents dopages et ainsi démontré l'universalité du pic de résonance magnétique dans l'état supraconducteur dans les SHTc. L'étude a également montré la persistance des fluctuations AF dans l'état normal ($T_c < T < T^*$) et la redistribution du poids spectral de l'excitation à Ω_r lors du passage de la phase supraconductrice à l'état normal. Par ailleurs, l'apparition d'excitations de basse énergie (10 meV) associées à l'ouverture d'un gap de spin dans la phase normale, nous amène à nous interroger sur l'origine de ces fluctuations qui peuvent être interprétées à la fois par le modèle itinérant établi par Fauqué et *al.* où l'augmentation des excitations électrons-trous serait associée à l'augmentation de la taille des arcs de Fermi, et

Conclusion

par l'approche de spins localisés proposée par Xu et *al.* où les excitations pourraient être compatibles avec des stripes verticales ou diagonales.

Dans une dernière partie, l'étude par diffraction des neutrons polarisés sur notre échantillon UD85 a mis en évidence une phase ordonnée AF à $\mathbf{Q}=0$ qui présente les mêmes éléments de symétrie que la phase CC- θ_{II} proposée par Varma. Le signal observé apparaît à une température T_{mag} proche de la température T^* déduite par des mesures de résistivité réalisées par Kaminski et *al.* et est modulé en \cos^2 selon l'axe c avec une périodicité impliquant les oxygènes apicaux. L'existence de cette phase ordonnée qui brise l'invariance par renversement du temps est en accord avec les résultats ARPES qui révèlent un signal dichroïque compatible avec la phase CC- θ_{II} .

Cette étude a surmonté plusieurs grandes difficultés. La première a été la difficulté de croissance de grands cristaux du composé Bi-2212. Les mesures de DIN sont rendues plus délicates à cause de la présence d'un bruit de fond important intrinsèque au matériau. Néanmoins, l'objectif volumique des échantillons a été atteint et les mesures ont pu être réalisées grâce à des temps de comptage longs et en consacrant autant de temps à la mesure du signal lui-même qu'à la mesure du bruit de fond. Pour une étude encore plus complète du pic de résonance magnétique, des mesures en neutrons polarisés qui sont coûteuses en temps à cause de la perte de flux, sont à réaliser telles que l'étude de la dépendance en vecteurs d'onde et de la dépendance en température.

Par ailleurs, même si il y a peu de doute sur l'origine magnétique des excitations de basse énergie à \mathbf{Q}_{AF} d'après l'évolution en température de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique, il conviendrait de réaliser des mesures supplémentaires en neutrons polarisés. De plus, il serait très intéressant d'étudier ce même échantillon (Bi-2212 UD85) par des techniques expérimentales qui sondent les propriétés des charges et ainsi mettre en évidence la perte de poids spectral dans la phase de pseudogap et ainsi l'associer à l'ouverture du gap de spin.

D'autre part, l'observation de nouvelles excitations à $\mathbf{Q}=0$ à 6 meV en dessous de Ω_r qui se développent en dessous de T_{mag} ($\sim T^*$) est un résultat tout à fait original. Ces excitations n'avaient été jusqu'à présent observées que dans le composé monoplan Hg-1201. Le même type de mesures lors de notre étude a permis de révéler l'existence de telles excitations dans une autre famille de cuprates : Bi-2212. Une même étude en neutrons polarisés serait

nécessaire pour prouver la nature magnétique du signal, cependant la grande similitude avec le composé Hg-1201 semble en cette faveur. Ces nouveaux résultats permettent ainsi d'ouvrir de nouvelles perspectives d'études par DIN et par d'autres techniques expérimentales sur ces mêmes familles de composés, ainsi que sur d'autres familles de SHTc.

Enfin, l'étude de l'ordre caché dans la phase de pseudogap a permis de mettre en évidence pour la première fois l'existence d'un ordre présentant les mêmes éléments de symétrie que la phase CC- θ_{II} dans le composé Bi-2212 comme déjà observée dans les composés YBCO et Hg-1201. Toutefois, pour déterminer de façon plus précise l'orientation des moments et ainsi déduire la structure magnétique de la phase ordonnée observée à $Q=0$ dans la phase de pseudogap et la comparer aux autres systèmes, des analyses de polarisation plus complètes sont à faire.

Le composé Bi-2212 étant le système de référence des techniques de spectroscopie de charges (STM, ARPES...), de nombreuses études ont déjà été réalisées. Cependant, il serait intéressant d'étudier à la fois le spectre de spin et de charges sur un même échantillon. En effet, la structure du composé Bi-2212 est très complexe et il peut exister des différences structurales selon l'échantillon qui peuvent perturber les interprétations. L'étude par plusieurs spectroscopies sur un même échantillon permettrait donc de s'affranchir de ce problème et fournir des résultats physiques plus pertinents. Des mesures par la technique Raman sont actuellement en cours sur notre échantillon.

Par ailleurs, les études du sous-dopage sur nos derniers échantillons ont permis de diminuer la T_c jusqu'à 55K. Une dernière perspective serait donc de réaliser les mêmes études de DIN sur des échantillons de Bi-2212 sous-dopés à différents dopages et ainsi étudier plusieurs points dans cette région sous-dopée du diagramme de phases. Les mêmes études sur ces autres échantillons à plus faible dopage en trous permettraient de vérifier si le pic de résonance magnétique persiste et suit toujours $\Omega_r=5.4k_B T_c$, s'il existe un signal incommensurable à Q_{AF} à basse énergie qui se superpose au spectre des excitations magnétiques (énergie en fonction du paramètre d'incommensurabilité δ), si les nouvelles excitations à $Q=0$ à 6 meV en dessous de Ω_r existent, et enfin si l'évolution de T_{mag} est la même que celle de T^* en fonction du dopage en trous

Bibliographie

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Phys. B*, vol. 64, p. 189, 1986.
- [2] M. Nunez-regueiro et al., *Science*, vol. 262, p. 97, 1993.
- [3] L. Gao et al., *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 4260, 1994.
- [4] L. Gao et al., *Physica C*, vol. 235-240, p. 1493, 1994.
- [5] D.T. Jover et al., *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 4265, 1996.
- [6] Y. Li, V. Balédent, N. Barisic, Y. Cho, B. Fauqué, Y. Sisis, G. Yu, X. Zhao, P. Bourges and M. Greven, "Unusual magnetic order in the pseudogap region of the superconductor HgBa₂CuO_{4+d}," *Nature*, vol. 455, no. 07251, pp. 372-375, Sept 2008.
- [7] T. Fukuda, J. Mizuki, K. Ikeuchi, K. Yamada, A. Q. R. Baron, and S. Tsutsui, *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 060501, 2005.
- [8] S. Krey. (2006) [Online]. <http://www.kreynet.de/asc/ybco.html>
- [9] H. Shaked, P.M.Keane, J.C. Rodriguez, F.F. Owen, R.L. Hitterman, and J.D. Jorgensen, "Crystal Structures of the High-Tc Superconducting Copper-Oxides," *Elsevier Science*, 1994.
- [10] R.M. Hazen, "Crystal Structure of High-temperature superconductors," in *Physical Properties of High-Temperature Superconductors II*, Donald M. Ginsberg, Ed. Singapore: World Scientific, 1990, pp. 121-198.
- [11] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, B. G. Bagley, L. H. Greene, P. Barboux, D.M. Hwang, G. W. Hull, Y. LePage, N. Storel, and M. Giroud, *Phys. Rev. B*, vol. 38, p. 8885, 1988.
- [12] N. P. Armitage, P. Fournier, and R. L. Greene, "Progress and perspectives on the electron-doped cuprates," 2009.
- [13] Timusk T. and Statt B., "The pseudogap in high-temperature superconductors : an experimental survey," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 62, pp. 61-122, 1999.
- [14] D. Poilblanc and T.M. Rice, *Phys. Rev. B*, vol. 39, p. 9749, 1989.
- [15] J. Zaanen and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B*, vol. 40, p. 7391, 1989.
- [16] S. A. Kivelson, E. Fradkin, and V.J. Emery, *Nature*, vol. 393, p. 550, 1998.

- [17] Rullier-Albenque, H. Alloul, F. Balakirev and C. Proust, *EPL*, vol. 81, p. 37008, 2008.
- [18] D.B. Tanner and T. Timusk, *Physical Properties of High-Temperature Superconductors III*, Donald M. Ginsberg, Ed. Singapore: World Scientific, 1990, pp. 363-469.
- [19] P.W. Anderson, *Phys. Rev.*, vol. 115, p. 2, 1959.
- [20] V.J. Emery, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, p. 2794, 1987.
- [21] J. Hubbard, *Royal Society of London Proceedings Series A*, vol. 276, p. 238, 1963.
- [22] P.W. Anderson, *Science*, vol. 235, p. 1196, 1987.
- [23] F.C. Zhang et T.M. Rice, "Effective hamiltonian for the superconducting Cu oxides," *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 3759-3761, 1988.
- [24] P.Lee, N. Nagaosa, et X.G. Wen, "Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity," *Rev.Mod. Phys.*, vol. 78, pp. 17-84, 2006.
- [25] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 12911, 1995.
- [26] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. , "Theory of superconductivity.," *Phys. Rev.*, vol. 108, no. 5, pp. 1175-1204, Dec 1957.
- [27] C. Gough, M. Colclough, E. Forgan, R. Jordan, M. Keene, C. Muirhead, R. A.I.M., N. Thomas, and S. Sutton, *Nature*, vol. 326, p. 855, 1987.
- [28] M. Sigrist and T. M. Rice. *Z., Phys. B*, vol. 68, p. 9, 1987.
- [29] T. Imai et al., "Anomalous Temperature Dependence of Cu Nuclear Spin- Lattice Relaxation in YBa₂Cu₃O_{6.91} ," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 57, p. 2280, 1988.
- [30] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, Ruixing Liang, and Kuan Zhang, "Precision measurements of the temperature dependence of lambda in YBa₂Cu₃O_{6.95} : Strong evidence for nodes in the gap function;," *Phys. Rev.Lett.*, vol. 70, pp. 3999-4002, 1993.
- [31] Andrea Damascelli, Zahid Hussain, and Zhi-Xun Shen, "Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. ," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, no. 2, pp. 473-541, 2003.
- [32] M. Sutherland, D. G. Hawthorn, R. W. Hill, F. Ronning, S. Wakimoto, H. Zhang, C. Proust, Etienne Boaknin, C. Lupien, Louis Taillefer, Ruixing Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, Robert Gagnon, N. E. Hussey, T. Kimura, M. Nohara, and H. Takagi, "Thermal conductivity across the phase diagram of cuprates : Low-energy quasiparticles and

- doping dependence of the superconducting gap.," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 17, p. 174520, 2003.
- [33] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley, "Pairing symmetry in cuprate superconductors.," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 72, no. 4, p. 969, 2000.
- [34] B. Batlogg, H. Y. Hwang, H. Takagi, R. J. Cava, H. L. Kao et J. Kwo, *Physica C*, vol. 235-240, p. 130, 1994.
- [35] Ch. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki, and Fischer, "Pseudogap precursor of the superconducting gap in under- and overdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 1, pp. 149-152, Jan 1998.
- [36] N. Miyakawa et al., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, p. 157, 1998.
- [37] J. Mezot et al., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, p. 840, 1999.
- [38] J. C. Campuzano et al., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, p. 3709, 1999.
- [39] J. W. Loram et al., *Physica C*, vol. 282-287, p. 1405, 1997.
- [40] O. Fischer, M. Kulgler, I. Maggio-Aprile & C. Berthod, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, p. 353, 2007.
- [41] D. Scalapino, *Phys. Rep.*, vol. 250, p. 329, 1995.
- [42] M.R. Norman, *Contribution to the Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, vol. 5, no. cond-mat/0611422.
- [43] H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels., " ^{89}Y nmr evidence for a fermi-liquid behavior in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, no. 16, pp. 1700-1703, Oct 1989.
- [44] C. C. Homes, T. Timusk, R. Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, p. 1645, 1993.
- [45] T. Watanabe et al., "Anisotropic Resistivities of Precisely Oxygen Controlled Single-Crystal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$: Systematic Study on "Spin Gap" Effect.," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, p. 2113, 1997.
- [46] M. R. Norman et al., "Destruction of the Fermi surface in underdoped high- T_c superconductors.," *Nature*, vol. 392, p. 2113, 1997.
- [47] P. Coleman, *Nature*, vol. 392, no. 6672, pp. 134-135, 1998.
- [48] J. Rossat-Mignod, L.P. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burlet, J. Bossy, et al., *Physica C*, vol. 86, pp. 185-189, 1991.

Bibliographie

- [49] H.A. Mook, M. Yethiraj, G. Aeppli, T.E. Mason, and T. Armstrong, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, p. 3490, 1993.
- [50] H. F. Fong, B. Keimer, P.W. Anderson, et al., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, p. 316, 1995.
- [51] H. F. Fong, B. Keimer, P.W. Anderson, et al., *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 6708, 1996.
- [52] P. Bourges, L. P. Regnault, Y. Sidis and C. Vettier, "Inelastic neutron scattering study of antiferromagnetic fluctuations in YBa₂Cu₃O_{6.97}," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 2, pp. 876-885, Jan 1996.
- [53] H.F. Fong, P. Bourges, Y. Sidis, L.P. Regnault, A.S. Ivanov, G.D. Gu, N. Koshizuka, B. Keimer, *Nature*, vol. 398, p. 588, 1999.
- [54] H. He, P. Bourges, Y. Sidis, C. Ulrich L.P. Regnault, S. Pailhès, N.S. Berzigiarova, N.N. Kolesnikov, B. Keimer, *Science*, vol. 295, p. 1045, 2002.
- [55] S. Pailhès, Y. Sidis, P. Bourges, C. Ulrich, V. Hinkov, L.P. Regnault, A. Ivanov, C. Bernhard, B. Liang, C.T. Lin, and B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* , vol. 91, p. 237002, 2003.
- [56] S. Pailhès, Y. Sidis, P. Bourges, V. Hinkov, A. Ivanov, C. Ulrich, L. P. Regnault, and B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 167001, 2004.
- [57] S. Pailhès, C. Ulrich, B. Fauqué, V. Hinkov, Y. Sidis, A. Ivanov, C.T. Lin, B. Keimer, and P. Bourges, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 257001, 2006.
- [58] L. Capogna, B. Fauqué Y. Sidis, C. Ulrich, P. Bourges, S. Pailhès, A. Ivanov, J. L. Tallon, B. Liang, C. T. Lin, A. Rykov, and B. Keimer, *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 060502, 2007.
- [59] P. Bourges, *The gap Symmetry and Fluctuations in High Temperature Superconductors*, Plenum Press ed., G. Deutscher, D. Pavuna and S.A. Wolf. J. Bok, Ed., 1998.
- [60] P. Dai, H. A. Mook, and F. Dogan, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, p. 1738, 1998.
- [61] H. A. Mook, P. Dai, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring, and F. Dogan, *Nature*, vol. 395, p. 580, 1998.
- [62] M. Arai, T. Nishijima, Y. Endoh, T. Egami, S. Tajima, K. Tomimoto, et al., *Phys. Rev. Lett.* , vol. 83, p. 608, 1999.
- [63] H. A. Mook, P. Dai, F. Dogan and R. D. Hunt, *Nature* , vol. 404, p. 729 , 2000.
- [64] P. Bourges, Y.Sidis, H.F. Fong, L.P. Regnault, J. Bossy, A.S. Ivanov, and B. Keimer, *Science* , vol. 288, p. 1234 , 2000.

- [65] C. Stock, W. J. L. Buyers, R. Liang, D. Peets, Z. Tun, D. Bonn, W. N. Hardy and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 014502, 2004.
- [66] P. Bourges, H.F. Fong, L.P. Regnault, J. Bossy, C. Vettier, D.L. Milius, I.A. Aksay and B. Keimer, *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. R11439, 1997.
- [67] S.M. Hayden, H. A. Mook, P. Dai, T.G. Perring and F. Dogan, *Nature*, vol. 429, p. 531, 2004.
- [68] V. Hinkov, S. Pailhès, P. Bourges, Y. Sidis, A. Ivanov, A. Kulakov, C. T. Lin, D. P. Chen, C. Bernhard, B. Keimer, *Nature*, vol. 430, p. 650, 2004.
- [69] V. Hinkov, P. Bourges, S. Pailhès, Y. Sidis, A.S. Ivanov, C.D. Frost, T.G. Perring, C.T. Lin, D.P. Chen, B. Keimer, "Spin dynamics in the pseudogap state of a high-temperature superconductor," *Nature Physics*, vol. 3, p. 780, 2007.
- [70] W. L. McMillan and J. M. Rowell, *Superconductivity*, Dekker ed., R. D. Parks, Ed. New York, 1969.
- [71] J. F. Zasadzinski, L. Ozyuzer, N. Miyakawa, K. E. Gray, D. G. Hinks, and C. Kendziora, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 067005, 2001.
- [72] F. Onufrieva et P. Pfeuty, *Phys. Rev.*, vol. 65, no. 014502, 2002.
- [73] H.F. Fong, P. Bourges, Y. Sidis, L.P. Regnault, J. Bossy, A.S. Ivanov et al, *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 14774, 2000.
- [74] P. Dai, H.A. Mook, R. D. Hunt, F. DogAan, *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 054525, 2001.
- [75] P. Dai, H. A. Mook, S. M. Hayden, G. Aeppli, T.G. Perring, R. D. Hunt, F. DogAan, *Science*, vol. 289, p. 1344, 1999.
- [76] B. Vignolle et al., *Nature Physics*, vol. 3, p. 163, 2007.
- [77] F. Onufrieva et J. Rossat-Mignot, *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. 7572, 1995.
- [78] M. V. Eremin et al., *JETP Lett.*, vol. 84, p. 167, 2006.
- [79] E. Frakin et al., *Science*, vol. 315, p. 196, 2007.
- [80] S. A. Kivelson et al., *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, p. 1201, 2003.
- [81] J. M. Tranquada, H. Woo, T. G. Perring, H. Goka, G. D. Gu, G. Xu, M. Fujita and K. Yamada, "Quantum magnetic excitations from stripes in copper oxide superconductors," *Nature*, vol. 429, p. 534, 2004.
- [82] J. M. Tranquada, *Proc. SPIE*, vol. 5932, p. 59320C, 2005.

- [83] Eds. J. Robert Schrieffer, "Treatise of High Temperature Superconductivity".
- [84] V. Hinkov et al., *Science*, vol. 319, p. 597, 2008.
- [85] D. Haug D, V. Hinkov, A. Suchaneck, D. S. Inosov, N. B. Christensen et al., "Magnetic-Field-Enhanced Incommensurate Magnetic Order in the Underdoped High-Temperature Superconductor YBa₂Cu₃O_{6.45}," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 017001, Jul 2009.
- [86] A. Suchaneck et al., *à paraître dans Phys. Rev. Lett.*, 2010.
- [87] S. Chakravarty, R. B. Laughlin, D. K. Morr, and C. Nayak, "Hidden order in the cuprates," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 9, Jan 2001.
- [88] C. M. Varma, "Theory of the pseudogap state of the cuprates," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 15, Apr 2006.
- [89] H. A. Mook, Pengcheng Dai, S. M. Hayden, A. Hiess, S-H Lee, and F. Dogan, "Polarized neutron measurement of magnetic order in YBa₂Cu₃O_{6.45}," *Phys. Rev. B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 69, no. 13, p. 134509, 2004.
- [90] B. Fauqué, Y. Sidis, V. Hinkov, S. Pailhès, C.T. Lin, X. Chaud, P. Bourges, *Phys Rev. Lett.*, vol. 96, no. 197001, 2006.
- [91] H. A. Mook et al., *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 020506, 2008.
- [92] G. L. Squires, "Theory of neutron scattering from condensed matter," *Oxford Science Publications*, vol. I, 1984.
- [93] G. L. Squires, "Theory of neutron scattering from condensed matter," *Oxford Science Publications*, vol. II, 1984.
- [94] G. L. Squires, "Thermal neutron scattering," *Cambridge University Press*, 1973.
- [95] S. Shamoto et al., *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 13817, 1993.
- [96] R. M. Moon, T. Riste and W. C. Koehler, "Polarization analysis of thermal neutron scattering," *Phys. Rev.*, vol. 181, pp. 920-931, May 1969.
- [97] C. Boullier, "Diffusion inélastique et polarimétrie neutronique," Université Joseph Fourier, Thèse de doctorat 2003.
- [98] L. P. Regnault, B. Geffray, P. Fouilloux, B. Longuet, F. Mantegazza, F. Tasset, E. Lelièvre Berna, S. Pujol, E. Bougeat-Lami, N. Kernavanois, M. Thomas, and Y. Gibert, "Spherical neutron polarization analysis on the three-axis spectrometer IN22," *Physica B*, vol. 350, pp. 811-814.

- [99] M.J. Cooper et R. Nathans, *Acta Crystallogr.*, vol. 23, p. 357, 1967.
- [100] C. Kendziora, L. Forro, D. Mandrus, J. Hartge, P. Stephens and L. Mihaly, *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 22, pp. 13025-13034, 1992.
- [101] C. Kendziora, M.C. Martin, J. Hartge, L. Mihaly, L. Forro, *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 5, pp. 3531-3533, 1993.
- [102] H. Imao, S. Kishida, *Physica C*, vol. 426, p. 573, 2005.
- [103] P. Kumar, B. Kumar, D.N. Kumar, G.K. Chadha, *Physica C*, vol. 411, pp. 180-188, 2004.
- [104] Y. Echizen, H. Tanaka, S. Adachi, T. Ishigaki, S. Kishida, *Physica C*, vol. 445, p. 455, 2006.
- [105] M. Nakamura, S. Kishida, *Physica C*, vol. 357-360, pp. 821-823, 2001.
- [106] H. Hobou, S. Ishida, K. Fujita, M. Ishikado, K. M. Kojima, H. Eisaki, S. Uchida, *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 064507, 2009.
- [107] Y. Tominari, T. Kiwa, H. Murakami, M. Tonouchi, T. Arai, T. Aomine, *Physica C*, vol. 367, pp. 332-336, 2002.
- [108] X. Zhao, X.F. Sun, L. Wang, Q.F. Zhou, W.B. Wu, X-G. Li, *Physica C*, vol. 336, pp. 131-136, 2000.
- [109] X.F. Zhang, G. Van Tendeloo, D.W. Hu, V.A.M. Brabers, *Physica C*, vol. 278, pp. 31-38, 1997.
- [110] G.D. Gu, K. Takamuku, N. Koshizuka and S. Tanaka, *J. Cryst. Growth*, vol. 130, p. 325, 1993.
- [111] A. Revcolevschi and J. Jegoudez, *Progress Mat. Sc.*, vol. 42, p. 321, 1997.
- [112] I.K. Bdikin, A.N. Maljuk, A.B. Kulakov, C.T. Lin, P. Kumar, B. Kumar, G.C. Triguñayal, G.A. Emel'chenko, *Physica C*, vol. 383, p. 431, 2003.
- [113] J.S. Wen, Z.J. Xu, G.Y. Xu, M. Hücker, J.M. Tranquada, G.D. Gu, *J. Cryst. Growth*, vol. 310, p. 1401, 2008.
- [114] B. Liang, C.T. Lin, A. Maljuk, Y. Yan, *J. Cryst. Growth*, vol. 366, p. 254, 2002.
- [115] P. Majewski, "Bismuth based High Temperature superconductors," p. 129, 1996.
- [116] Y. Gao et al., *Science*, vol. 241, p. 954, 1988.
- [117] A. Q. Pham et al., *Physica C*, vol. 194, p. 243, 1994.

Bibliographie

- [118] A. Ruyter, Université de Caen , Thèse de Doctorat 1994.
- [119] M. Subramanian et al., *Science* , vol. 239, p. 1015, 1998.
- [120] J. M. Tarascon et Y. L. Page, "Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$," *Phys. Rev. B*, vol. 9382, p. 37, 1988.
- [121] A. K. Cheetham et al. , "Control of copper valence in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_8$," *Nature*, vol. 333, p. 21, 1988.
- [122] Y. Le Page et al., *Phys. Rev. B*, vol. 40, p. 6810, 1989.
- [123] A. Yamamoto et al., *Phys. Rev. B*, vol. 42, p. 4228, 1990.
- [124] G. Calestani et al., *Physica C*, vol. 161, p. 598, 1989.
- [125] S. Kambe et al., *Physica C: Superconductivity*, vol. 250, p. 50, 1995.
- [126] X. B. Kan et S. C. Moss, *Acta Cryst. B*, vol. 48, p. 122, 1992.
- [127] M.C. Flemings, "Solidification processing," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 5, no. 10, pp. 2121-2134 , 1974.
- [128] M.J. Cima et al., *J. Mater. Res.*, vol. 5, no. 9, p. 1834, 1990.
- [129] T. Suzuki, K-I Yumoto, M. Mamiya, M. Hasegawa, H. Takei, *Physica C*, vol. 301, pp. 173-184, 1998.
- [130] A. Douy, "Polyacrylamide gel: an efficient tool for easy synthesis of multicomponent oxide precursors of ceramics and glasses," *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, p. 699, 2001.
- [131] M.J.V. Menken, A.J.M. Winkelman et A.A. Menovsky, *J. Cryst. Growth*, vol. 113, pp. 9-15, 1991.
- [132] G.D. Gu, G.J. Russell et N. Koshizuka, *Physica C*, vol. 282-287, pp. 865-866, 1997.
- [133] G.D. Gu, T. Egi, N. Koshizuka, P. Miles, G.J. Russell et S.J. Kennedy, *Physica C*, vol. 263, pp. 180-184, 1996.
- [134] T. W. Li, P. H. Kes, N. T. Hien, J.J.M. Franse and A.A. Menovsky, *J. Cryst. Growth*, vol. 135, p. 481, 1994.
- [135] B. Pignon, "Contribution à l'étude de l'influence du dopage sur les propriétés électroniques des cuprates supraconducteurs," Tours, Thèse de doctorat 2005.
- [136] K. W. Yeh, Y. Huang, J. Y. Gan, Y. S. Chang, *J. Cryst. Growth*, vol. 268, pp. 108-117, 2004.

- [137] T. Fujii, T. Watanabe, A. Matsuda, *J. Cryst. Growth*, vol. 223, pp. 175-180, 2001.
- [138] A. Croll, M. Schweizer, A. Tegetmeier, K.W. Benz, *J. Cryst. Growth*, vol. 166 , pp. 239-244, 1996.
- [139] K. W. Yeh, J. Y. Gan, Y. Huang, *J. of Cryst. Growth*, vol. 269, pp. 505-511, 2004.
- [140] T. Mochiku and K. Kadowaki, *Physica C*, vol. 235, p. 523, 1994.
- [141] K. Takamuku, K. Ikeda, T. Takata, T. Miyatake, I. Tomeno, S. Gotoh, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Physica C*, vol. 185-189, pp. 451-452, 1991.
- [142] H. Eisaki, N. Kaneko, D.L. Feng, A. Damascelli, P. K. Mang, K. M. Shen, Z-X. Shen and M. Greven, *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 064512, 2004.
- [143] D. B. Mitzi, L. W. Lombardo, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B*, vol. 41, p. 6564, 1990.
- [144] G. Villard, D. Pelloquin, A. Maignan and A. Wahl, *Physica C*, vol. 278, p. 11, 1997.
- [145] G. Villard, D. Pelloquin, A. Maignan, *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 22, pp. 15231-15237, 1998.
- [146] K. W. Yeh, J. Y. Gan, Y. Huang, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 86, p. 382, 2004.
- [147] S. Sun, X. Zhao, W. Wu, X. Fan, X-G. Li, *Physica C*, vol. 305, p. 227, 1998, dopé Pr, Bi-rich melts, RX, c et Tc en fct Pr.
- [148] S. Sun, X. Zhao, W. Wu, X. Fan, X-G. Li, H.C. Ku, *Physica C*, vol. 307, p. 227, 1998.
- [149] A. Maljuk, B. Liang, C.T. Lin and G.A. Emelchenko, *Physica C*, vol. 355, p. 140, 2001.
- [150] S.H. Han, G. D. Gu, Y. Shao, G.J. Russell, N. Koshizuka, *Physica C*, vol. 246, p. 22, 1995.
- [151] B. Liang, C.T. Lin, *J. Cryst. Growth*, vol. 237, pp. 756-761, 2002.
- [152] M. Babei pour, D. K. Ross, *Physica C*, vol. 425, p. 130, 2005.
- [153] J.H.P.M. Emmen, S.K.J. Lenczowski, J.H.J. Dalderop and V.A.M. Brabers, *J. Cryst. Growth*, vol. 118, p. 477, 1992.
- [154] A. Pham, A. Maigna, M. Hervicu, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, *Physica C*, vol. 191, p. 77, 1992.
- [155] T. Kanai and T. Kamo, *Supercond. Sci Technol.*, vol. 6, pp. 510-530, 1993.
- [156] T.G. Holesinger, D.S. Phillips, J.Y. Coulter, J.O. Willis, D.E. Peterson, *Physica C*, vol. 243, p. 93, 1995.

Bibliographie

- [157] S.M. Koochpayeh, D. Fort, A. Bradshaw, J.S. Abell, *J. Crystal Growth*, vol. 311, pp. 2513-2518, 2009.
- [158] P. Gigna, G. Spinolo, G. Flor, N. Morgante, *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 21, pp. 13426-13429, 1998.
- [159] X.R. Zhao, K. Kitazawa, T. Hasegawa, *Physica C*, vol. 370, pp. 44-52, 2002.
- [160] A. Goldoni, V. Corradini, L. Siller, U. del Pennino, F. Parmigiani, *Surface Science*, vol. 372, pp. 329-336, 1997.
- [161] B. Fauqué, "Etude des supraconducteurs à haute température critique par diffusion des neutrons," Université de Paris XI, Orsay, Thèse de doctorat 2007.
- [162] A. Pautrat, Ch. Simon, C. Goupil, P. Mathieu, A. Brûlet, C. D. Dewhurst, and A. I. Rykov, "Persistence of an ordered flux line lattice above the second peak in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d}," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 224512, 2007.
- [163] H. He, Y. Sidis, P. Bourges, G. D. Gu, A. Ivanov, N. Koshizuka, B. Liang, C. T. Lin, L.P. Regnault, E. Shoenherr, and B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, p. 1610, 2001.
- [164] B. Fauqué, Y. Sidis, L. Capogna, A. Ivanov, K. Hradil, C. Ulrich, A.I. Rykov, B. Keimer and P. Bourges, *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 214512, 2007.
- [165] J. M. Tranquada, G. Shirane, B. Keimer, S. Shamoto, and M. Sato, "Neutron scattering study of magnetic excitations in YBa₂Cu₃O_{6+x}," *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 7, pp. 4503-4516, Sep 1989.
- [166] A. Kaminski et al., *Phys. Rev. Lett.*, p. 207003, 2003.
- [167] G. Xu et al, *Nature Phys.*, vol. 5, p. 642, 2009.
- [168] P. Dai, H. A. Mook, S. M. Hayden, G. Aeppli, T.G. Perring, R. D. Hunt, F. Dogăan, *Science*, vol. 289, p. 1344.
- [169] Y. Sidis, P. Bourges, H. F. Fong, B. Keimer, L. P. Regnault, J. Bossy, A. Ivanov, B. Hennion, P. Gautier-Picard, G. Collin, D. L. Millius, and I. A. Aksay, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, p. 5900, 2000.
- [170] C. Howald, P. Fournier, and A. Kapitulnik., *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 100504, 2001.
- [171] K. McElroy, D.-H. Lee, J. E. Hoffman, K. M. Lang, J. Lee, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 197005, 2005.
- [172] J. Lee, K. Fujita, K. McElroy, J. A. Slezak, M. Wang, Y. Aiura, H. Bando, M. Ishikado, T. Masui, J.-X. Zhu, A. V. Balatsky, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis., *Nature*, vol.

- 442, p. 546, 2006.
- [173] P. Dai, M. Yethiraj, H. A. Mook, T. B. Lindemer, and F. Doğan, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 5425–5428, 1996.
- [174] A. Kanigel, M. R. Norman, M. Randeria, U. Chatterjee, S. Souma, A. Kaminski, H. M. Fretwell, S. Rosenkranz, M. Shi, T. Sato, T. Takahashi, Z. Z. Li, H. Raffy, K. Kadowaki, D. Hinks, L. Ozyuzer and J. C. Campuzano, *Nature Physics*, vol. 2, pp. 447 - 451, 2006.
- [175] M. Vojta and T. Ulbricht, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 127002, 2004.
- [176] G. S. Uhrig, K. P. Schmidt and M. Grüninger., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93 , p. 267003, 2004.
- [177] G. Seibold and J. Lorenzana, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 107006, 2005.
- [178] M. Vojta, T. Vojta, R.K. Kaul., *Phys Rev Lett.*, vol. 97, p. 097001, 2006.
- [179] N. B. Christensen, D. F. McMorrow, H. M. Rønnow, B. Lake, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring, M. Mangkorntong, M. Nohara, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 147002, 2004.
- [180] C. Stock, W. J. L. Buyers, R. A. Cowley, P. S. Clegg, R. Coldea, C. D. Frost, R. Liang, D. Peets, D. Bonn, W. N. Hardy, and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 024522, 2005.
- [181] P.A. Lee, *Physica C*, vol. 317-318, pp. 194-204, 1999.
- [182] V.J. Emery and S.A. Kivelson, *Nature*, vol. 374, p. 434, 1995.
- [183] J. Orenstein and A.J. Millis, *Science*, vol. 288, p. 468, 2000.
- [184] C.M. Varma, *Phys.Rev. B*, vol. 55, p. 14554, 1997.
- [185] M. E. Simon and C. Varma, "Detection and implications of a time-reversal breaking state in underdoped cuprates," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 24, Nov 2002.
- [186] C. Castellani et al., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, p. 4650, 1995.
- [187] H.C. Chen et al., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 187002, 2004.
- [188] D. Poilblanc, *cond-mat/0503249*.
- [189] T. Ito, K. Takenaka, and S. Uchida. , "Systematic deviation from t-linear behavior in the in-plane resistivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$: Evidence for dominant spin scattering.," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 25, pp. 3995-3998, 1993.

Bibliographie

- [190] A. Yamamoto et al., "Thermoelectric power and resistivity of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ over a wide doping range.," *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 0224504, 2001.
- [191] V. Aji and C. Varma. , "Spin order accompanying loop-current order in cuprates. ," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 224511 , 2007.
- [192] A. Shechter and C. M. Varma, "Considerations on the symmetry of loop order in cuprates and some effets," *Phys. Rev.B*, vol. 80, no. 214501, 2009.
- [193] C. Weber, A. Lauchli , F. Mila et al., "Orbital Currents in Extended Hubbard Models of High-T-c Cuprate Superconductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 017005, 2009.
- [194] G. Yu, Y. Li, E.M. Motoyama et al., *Phys. rev. B*, vol. 81, no. 064518 , 2010.
- [195] Li et al., "in production,".
- [196] A. Kaminski et al., *Nature*, vol. 416 , 2002.
- [197] Boriensko et al., "Spontaneous breaking of time reversal symmetry in the pseudogap state of a high-Tc superconductor," *Nature*, vol. 416, pp. 610-613, Apr 2002.
- [198] J. L. Tallon and J. W. Loram, "The doping dependence of T^* -what is the real high-Tc phase diagram," *Physica C*, vol. 349, pp. 53-68, Jan 2001.
- [199] J. F. Zasadzinski D. G. Hinks N. Miyakawa, P. Guptasarma and K. E. Gray, *Phys. Rev. B*, pp. 80-157, 1997.
- [200] D. Poilblanc, "Stability of inhomogeneous superstructures from renormalized mean-field theory of t-j model," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 6, 2005.

