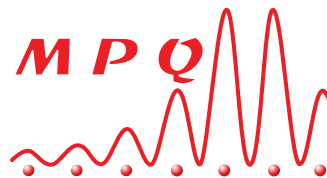




Université
de Paris



Université de Paris

École doctorale 564 — Physique en Île-de-France

Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques — UMR 7162

ORDRES ÉLECTRONIQUES SOUS-JACENTS DU DIAGRAMME DE PHASES DES CUPRATES ÉTUDIÉS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

par NICOLAS AUVRAY

Thèse de doctorat de Physique

dirigée par ALAIN SACUTO

présentée et soutenue publiquement le 9 octobre 2020

Devant un jury composé de :

Dr. VÉRONIQUE BROUET	Université Paris-Saclay	Présidente du jury
Dr. SÉBASTIEN BURDIN	Université de Bordeaux	Examinateur
Dr. DOROTHÉE COLSON	CEA	Examinatrice
Pr. YANN GALLAIS	Université de Paris	Membre invité
Dr. CYRIL PROUST	Université Toulouse III - Paul Sabatier	Rapporteur
Dr. PASCALE ROY	Synchrotron SOLEIL	Rapportrice
Pr. ALAIN SACUTO	Université de Paris	Directeur de thèse



Cette œuvre est mise à disposition sous la licence
Creative Commons Attribution - Partage dans les Mêmes Conditions 4.0 International
(CC BY-SA 4.0)

Résumé

La supraconductivité est un état de la matière dans lequel les matériaux ne présentent plus de résistance électrique. Cette propriété est à la source de nombreux développements technologiques et pourrait révolutionner le transport et le stockage de l'énergie. Malheureusement, cet état ne se manifeste qu'à très basse température.

Pour contourner cette limitation, une meilleure compréhension des mécanismes microscopiques à l'origine de la supraconductivité est nécessaire. Malheureusement, les théories élaborées dans les années 1950 ne s'appliquent pas à certains supraconducteurs, dits non-conventionnels.

Parmi ces supraconducteurs non-conventionnels, les cuprates, découverts en 1986, font l'objet de cette thèse. Ils possèdent une température de transition supraconductrice relativement élevée, et présentent de nombreux ordres électroniques qui interagissent ou entrent en compétition avec la supraconductivité.

Grâce à la spectroscopie Raman électronique, une technique de mesure optique permettant de sonder les excitations électroniques d'un matériau et de déterminer leur symétrie, nous étudions plusieurs ordres du diagramme de phases des cuprates.

Dans Bi-2212, un cuprate à base de bismuth, nous étudions les fluctuations nématiques découvertes récemment dans l'état normal, et nous cherchons à savoir si un ordre nématique est à l'origine de la phase de pseudogap des cuprates. Nos résultats semblent indiquer que ce n'est pas le cas, mais que les fluctuations nématiques sont néanmoins renforcées à la fermeture de la phase pseudogap, qui coïncide avec une transition de Lifshitz dans Bi-2212.

Dans les cuprates à base de mercure Hg-1201 et Hg-1223, nous mesurons pour la première fois l'évolution de l'énergie du gap supraconducteur sous pression hydrostatique. Nous mettons en évidence une chute inattendue de cette énergie aux anti-nœuds. Nos mesures nous éclairent sur les liens entre dopage et pression dans les cuprates, ainsi que sur le contrôle du dopage dans Hg-1223, et sur l'effet de la pression sur les modes de vibration mécanique dans les mercurates.

Mots-clés : Supraconductivité, Cuprates, Spectroscopie Raman électronique, Nématicité, Pression hydrostatique, Pseudogap

Abstract

Superconductivity is a state of matter in which materials stop displaying electrical resistance. This property forms the basis to numerous technological advances and it could revolutionize the way we carry and store energy. Unfortunately, this state only reveals itself at very low temperatures.

In order to avoid this limitation, a better understanding of the microscopic processes giving rise to superconductivity is needed. Unfortunately, the theories that were devised in the 50s do not apply to a certain class of superconductors, dubbed as non-conventional.

Among those non-conventional superconductors, cuprates, discovered in 1986, form the subject of this thesis. They possess a rather high superconducting transition temperature, and they display numerous electronic orders which interact or compete with superconductivity.

Thanks to electronic Raman spectroscopy, an optical measurement technique allowing one to probe the electronic excitations of a material and to determine their symmetry, we study several orders of the cuprate phase diagram.

In Bi-2212, a bismuth-based cuprate, we study the nematic fluctuations that were recently discovered in the normal state, and we try to assess whether a nematic order is behind the pseudogap phase of cuprates. Our results seem to indicate that it is not the case, though nematic fluctuations are enhanced at the closing of the pseudogap phase, which coincides with a Lifshitz transition in Bi-2212.

In the mercury-based cuprates Hg-1201 and Hg-1223, we measure for the first time the evolution of the energy of the superconducting gap under hydrostatic pressure. We highlight an unexpected collapse of this energy at the anti-nodes. Our measurements shed light on the relationship between doping and pressure in cuprates, as well as on the doping control in Hg-1223, and on the effect of pressure upon the modes of mechanic vibration in mercurates.

Keywords : Superconductivity, Cuprates, Electronic Raman spectroscopy, Nematicity, Hydrostatic pressure, Pseudogap

Remerciements

L'écriture de ce manuscrit est venue conclure trois ans de travail acharné qui ne peuvent pas être résumés dans un compte-rendu, même épais. Dans les quelques deux cents pages suivantes, je ne parlerai pas au singulier car ce travail est avant tout un travail de groupe : je ne serais pas parvenu à le mener à bien sans l'aide et le soutien de toutes les personnes ci-dessous.

En premier lieu, je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse, qui ont accepté de juger mon travail.

Je remercie tout d'abord Cyril Proust et Pascale Roy, rapporteur et rapportrice, qui ont relu mon manuscrit les premiers, et m'ont fait part de remarques constructives et d'un grand enthousiasme rassurant. Un grand merci en particulier à Cyril qui a accepté la lourde tâche de rapporter, non pas une, mais deux thèses cette année (quel succès).

Je remercie ensuite Véronique Brouet pour avoir bien voulu présider ce jury de thèse, et Sébastien Burdin pour avoir apporté son expertise théorique à la séance de questions.

Bien évidemment, cette thèse doit tout à Alain Sacuto, mon directeur, qui m'a accueilli chaleureusement dans le monde de la recherche et dans la communauté des cuprates, d'abord au cours de mon stage de master, puis lors d'une école d'été idyllique et passionnante. Après ces débuts ensoleillés, se sont succédés les mesures et difficultés expérimentales dans le sous-sol obscur du laboratoire : et Alain a toujours été présent pour m'aider, me pousser et me permettre de les mener à bien. Enfin, je le remercie pour ses conseils avisés qui ont rendu ce manuscrit à peu près organisé.

Mes résultats doivent aussi beaucoup à Yann Gallais, qui m'a co-encadré sur la première partie de mon travail de thèse : l'étude de la nématicité, dont il est un spécialiste dans les supraconducteurs à base de fer. À vrai dire, Yann est un spécialiste dans beaucoup de domaines de la physique et je le remercie pour son aide précieuse, que ce soit dans les méandres de la théorie ou dans la salle de manips. Merci également d'avoir fait partie du jury.

Le triumvirat de l'équipe SQUAP ne serait pas complet sans la présence réconfortante de Maximilien Cazayous. Maximilien, merci pour ton humour et tes grandes qualités humaines. Attention cependant aux étiquettes des produits chimiques !

Bien que tu sois arrivée après mon départ, bienvenue à Sarah Houver dans l'équipe. Merci beaucoup pour ton aide lors de la préparation de ma soutenance !

Hors de notre équipe, j'ai pu travailler avec d'autres personnes sans qui mes résultats n'auraient pas vu le jour.

D'abord, un merci qui n'est absolument pas suffisant pour Dorothée Colson et Anne Forget sans la collaboration desquelles notre équipe n'aurait aucun échantillon à mesurer. Merci à Dorothée d'avoir fait partie de mon jury de thèse mais aussi des trois années précédentes, entre allers et retours à la gare du Guichet, nos échanges de ~~drogues~~ cristaux sur le parking, ton infinie patience lorsque je laisse échapper de précieux échantillons, etc. Merci à Anne pour ton travail de l'ombre qui nous permet à tous les coups d'obtenir de magnifiques résultats.

Merci également à l'équipe de Genda Gu que je n'ai pas eu le plaisir de rencontrer, mais qui nous a fait parvenir des échantillons en complément de ceux de Dorothée et Anne.

Tout mon travail de mesures sous pression a été rendu possible grâce à Yoann Guarnelli, Perceur de Joints, Colleur de Diamants et infatigable Chargeur de Cellules. Merci pour ta disponibilité, pour ta bonne humeur quand je débarquais à Jussieu sans prévenir, dans un état de stress poussé, pour charger une cellule avant que l'échantillon à l'intérieur ne se dégrade. Merci d'avoir égayé la préparation des cellules par toutes ces discussions autour de films et autres geekeries qui me permettaient de relâcher un peu la pression, dans tous les sens du terme.

Merci à Paris Parisiades de nous avoir permis d'utiliser le matériel de l'IMPMC.

Merci enfin à Catherine Pépin et Louis Taillefer pour des discussions passionnantes ; et à Indranil Paul et Tristan Cren pour s'être intéressés sincèrement à mon travail durant ces trois ans, et pour avoir répondu à nombre de mes questions.

Hors du domaine scientifique, un grand merci au personnel du laboratoire MPQ, en particulier à Anne Servouze puis Nathalie Merlet, de permettre à notre travail de recherche d'avancer, et pour le soutien moral essentiel que vous prodiguez aux doctorant-e-s.

Mon travail de thèse a été accompagné de plusieurs expériences extrêmement enrichissantes pour moi, et qui resteront au moins aussi importantes que mes mesures dans mes souvenirs.

Tout d'abord, mon expérience d'enseignement dans le département de Mesures Physiques de l'IUT Paris Diderot a été déterminante dans la décision d'en faire mon métier. Au fil de mes trois ans de thèse, mes séances de TD et de TP à l'IUT ont été les moments les plus agréables de mon travail.

Je remercie chaleureusement Michel Perreau qui m'a confié ses étudiants des cours d'Optique Ondulatoire et de Mécanique. Il a été un encadrant idéal et a eu entière confiance en mes choix pédagogiques, tout en me prodiguant de précieux conseils.

J'ai eu la chance d'interagir avec les étudiant-e-s passionnant-e-s des quatre promotions que j'ai suivies, et j'en conserverai d'excellents souvenirs pour tout le reste de ma carrière.

Je remercie également Yacine Boufkhad pour l'organisation des cours du DUT et pour son retour enthousiaste envers mon travail.

Par ailleurs, j'ai pu partager mon intérêt pour la physique quantique avec le (très) grand public, grâce au concours de médiation scientifique *Ma thèse en 180 secondes*. Grâce à la formation dispensée par Odile Blanchet et Clara Marchetti, et encadrée par Cécile Draï et Marlon Troyas, j'ai pu atteindre la finale nationale du concours et parler de ma thèse à l'extérieur du laboratoire. J'y ai rencontré de très nombreuses personnes et passé d'excellents moments. Merci à tou-te-s les participant-e-s, trop nombreux-ses pour être listé-e-s, dans feu l'USPC et au niveau national, de faire de ce concours un moment de répit dans la thèse, plutôt qu'une compétition !

Il me reste à remercier tou-te-s mes ami-e-s et mes proches, sans qui je n'aurais pas eu la force de terminer cette thèse.

D'abord, au quotidien dans l'équipe SQUAP, je remercie Bastien de m'avoir accueilli et formé : j'espère que ton saut dans la carrière de prof te convient aussi bien qu'à moi ! J'ai mené mes premières mesures en compagnie de Soumaya, qui termine sa thèse en même temps que moi : merci pour tout, ton aide, tes encouragements, et l'élargissement de ma culture en mangas. La présence de Jean-Côme et de Pierre a également été une source inépuisable de motivation : l'un en étant toujours présent quand il le fallait pour sauver mon timing d'une CCD chaude, l'autre en me donnant la réplique dans un tout autre contexte. Bien entendu, il faudrait un chapitre de thèse entier (avec figures et citations) pour énumérer vos qualités et ce que cette thèse vous doit.

Parmi les plus anciens de l'équipe, j'ai été accueilli au labo par Romain, qui m'a tout appris des mesures sous pression, Pierre et Elisa, que j'ai vus soutenir en arrivant, et Ian qui

a égayé nos journées de ses coups de gueule pendant un peu plus longtemps ! Notre équipe a accueilli Marco qui a découvert les joies de la spectroscopie Raman en nous apportant un flegme toulousain inimitable et très appréciable. Nous avons aussi accueilli quelques stagiaires, en particulier Alexis qui m'a épaulé pendant d'exténuantes mesures sous pression.

Au-delà de l'équipe SQUAP, c'est l'ensemble du *thésarium* que je salue ici : Cynthia, Dimitri, Chloé, Adrian, Roméo, Massil, Quentin, merci pour votre accueil et votre soutien (même après l'obtention de votre titre et votre départ). Bon courage pour la fin à Cornéliu, Abdallah et Salvo et merci d'avoir participé à la bonne ambiance même dans les moments durs. Hors de la salle 645B, merci à Louis, Nicolas, Théo, Félicien, Grégoire, Cassia, Kevin, Samantha, Carlo, Vincent et à bien d'autres.

J'ai eu le bonheur de mener ce travail de thèse en parallèle de Gaël et de Jacko, avec qui nous avons accumulé trois ans de déboires et de fous rires. Les membres de notre trio ont le bon goût de faire semblant d'apprécier l'humour des deux autres, ce qui est le gage d'une amitié durable. J'ai hâte de fêter votre soutenance, et j'essaierai d'éviter à la fois les tests COVID et la blessure de Neymar (il faut avouer qu'il y a peu de risques : en ce qui me concerne, la comparaison s'arrête très vite).

En dehors du labo, j'ai pu compter sur le soutien de mes ami-e-s : quelque soit leur niveau de connaissances en physique, tou-te-s m'ont apporté ce dont j'avais besoin pour continuer.

Merci à tou-te-s les ancien-ne-s de Trensistor, en particulier à Pierre et à Aurore pour leurs accueils en vacances (très) loin de Paris. Merci aux deux troupes de théâtre de ces deux ans et à Sophie au contact de qui j'ai énormément appris, et pas seulement en tant qu'acteur.

Merci à Victoria pour ton soutien constant et inébranlable depuis maintenant treize ans (tout ça ne nous rajeunit pas) ; à Jean-Baptiste, Victor, Quentin et Thomas (quelle équipe de choc) ; et à toutes les personnes très importantes pour moi, dont l'énumération des noms ne ferait que fatiguer les lecteur-ice-s de ce manuscrit (je n'ai même pas encore parlé d'électrons).

Merci à ma famille, et en particulier à ma maman que j'ai toujours pu appeler en cas de besoin.

Enfin, mon remerciement le plus important va à Céline, qui m'accompagne à tous les instants, surtout lors de la rédaction de ce manuscrit en période de confinement. J'espère que tous les surnoms et expressions que nous avons élaborées pendant ces mois ensemble nous poursuivront même lorsque cette thèse ne sera plus qu'un lointain souvenir !

Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Remerciements	v
Table des matières	ix
Abréviations et notations	xiii
Table des figures	xiv
Introduction	1
1 Propriétés des cuprates supraconducteurs	3
1.1 Historique de la supraconductivité	4
1.1.1 Découverte de la supraconductivité	4
1.1.2 Modèles phénoménologiques	7
1.1.3 Modèle microscopique BCS	8
1.1.4 Supraconductivité conventionnelle et non-conventionnelle	9
1.2 Chimie et structure des cuprates	12
1.2.1 Structure cristalline	12
1.2.2 Structure électronique	13
1.3 Dopage et diagramme de phases	15
1.4 Phase supraconductrice	17
1.4.1 Dôme supraconducteur	17
1.4.2 Plans de conduction	17
1.4.3 Anisotropie du gap supraconducteur	17
1.4.4 Influence de la pression	19
1.5 État normal des cuprates	21
1.5.1 Transition avec l'isolant de Mott	22
1.5.2 Phase de pseudogap	22
1.5.3 Métal étrange	29
1.5.4 Deux visions du diagramme de phases	30
1.6 Ondes de densité de charge	32
2 Spectroscopie Raman électronique	37
2.1 Théorie de la diffusion Raman	39
2.1.1 Interaction entre le matériau et les photons	39
2.1.2 Réponse Raman	47
2.1.3 Symétries du vertex Raman	48
2.1.4 Résonances Raman	51
2.1.5 Excitations non-électroniques visibles en Raman	51

2.2	Réponse Raman des métaux	52
2.2.1	Réponse d'un gaz d'électrons libres	52
2.2.2	Réponse dans un modèle de Drude	52
2.2.3	Réponse d'un supraconducteur	54
2.3	Réalisation expérimentale	57
2.3.1	Circuit optique	57
2.3.2	Spectres Raman	58
2.3.3	Optimisation de l'intensité Raman	59
2.3.4	Cryogénie	63
2.3.5	Traitement des données brutes	65
3	Échantillons étudiés	69
3.1	Bi-2212	70
3.1.1	Présentation du matériau	70
3.1.2	Synthèse des échantillons	72
3.1.3	Température critique	72
3.1.4	Préparation de la surface par clivage	77
3.2	Hg-1223	80
3.2.1	Présentation du matériau	80
3.2.2	Synthèse des échantillons	81
3.2.3	Température critique	81
3.2.4	Double pic B1g dans Hg-1223	83
3.3	Hg-1201	85
3.3.1	Présentation du matériau	85
3.3.2	Synthèse des échantillons	86
3.3.3	Température critique	86
3.3.4	Échantillon OP93	88
3.4	Qualité optique des mercurates	90
3.4.1	Préparation de la surface par polissage	90
3.4.2	Irisations de surface de Hg-1201	91
3.4.3	Choix d'échantillons pour la mesure pression	92
4	Nématicité dans Bi-2212	93
4.1	Fluctuations nématiques et réponse Raman	94
4.1.1	Nématicité électronique	94
4.1.2	Signature Raman	98
4.2	Étude de la susceptibilité nématique dans Bi-2212	100
4.2.1	Conditions de mesure	100
4.2.2	Évolution du continuum électronique avec le dopage	103
4.2.3	Susceptibilité nématique	105
4.2.4	Dépendance en symétrie	108
4.2.5	Recherche d'une transition de phase nématique	110
4.2.6	Influence de la coupure d'intégration	112
4.3	Liens entre nématicité et diagramme de phases	114
4.3.1	Comparaison avec les supraconducteurs au fer	115
4.3.2	Point critique quantique nématique	118
4.3.3	Ordre nématique	119
4.3.4	Singularité de van Hove	119
5	Mercurates sous pression hydrostatique	121
5.1	Mesures Raman sous pression hydrostatique	122
5.1.1	Techniques expérimentales	122
5.1.2	Installation des échantillons en cellule pression	125
5.1.3	Préparation du cryostat	126

5.1.4	Descente à froid et mesures	128
5.1.5	Conditions de mesure	130
5.2	Présentation des résultats expérimentaux	132
5.3	Étude des phonons	134
5.3.1	Phonons mesurés sous pression dans les mercurates	134
5.3.2	Modes de vibration caractéristiques	136
5.3.3	Évolution des propriétés mécaniques des mercurates sous pression hydrostatique	137
5.3.4	Phonons parasites extrinsèques	140
5.3.5	Effets de résonance sous pression hydrostatique	143
5.4	Étude du continuum électronique	146
5.4.1	Réponse Raman purement électronique	146
5.4.2	Hg-1223 sous pression hydrostatique	148
5.4.3	Hg-1201 sous pression hydrostatique	154
5.4.4	Bilan de l'évolution des gaps	159
5.4.5	Liens entre dopage et pression	161
Conclusion		165
A Traitement informatique des données avec Python		169
A.1	Environnement Python pour la physique	170
A.1.1	Installation	171
A.1.2	Premier carnet	172
A.1.3	Interactivité	172
A.2	Codes fréquemment utiles	173
A.2.1	Chargement d'un fichier de données	173
A.2.2	Enregistrement d'un fichier de données	174
A.2.3	Chargement de tous les fichiers de données d'un répertoire	174
A.2.4	Calcul de l'échauffement laser	174
A.3	Traitement des données brutes du spectromètre	175
A.3.1	Suppression du bruit de fond	175
A.3.2	Suppression des <i>spikes</i>	175
A.3.3	Raccordement de plages	177
A.3.4	Correction du facteur de Bose et de la réponse du spectromètre	179
A.3.5	Normalisation des spectres	179
A.4	Analyse de la réponse nématique dans Bi-2212	180
A.4.1	Prolongement linéaire à basse énergie	180
A.4.2	Calcul de la susceptibilité nématique	180
A.4.3	Suppression grossière de phonons	181
A.5	Analyse des mesures de mercurates sous pression	181
A.5.1	Suppression rigoureuse de phonons	181
A.5.2	Soustraction entre B1g et B2g	182
A.5.3	Lissage de courbes (filtre passe-bas)	182
Bibliographie		185

Abréviations et notations

BCS est l'acronyme de Bardeen, Cooper et Schrieffer, auteurs de l'article [Bardeen et al., 1957] qui établit un modèle microscopique de la supraconductivité basée sur les interactions électron-phonon. Leur théorie décrit les supraconducteurs dits conventionnels, qu'on appelle parfois supraconducteurs BCS.

ARPES est l'acronyme de *Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy*, en français “spectroscopie photoélectronique résolue en angle”. Cette technique de mesure est complémentaire de la spectroscopie Raman.

ψ_{GL} désigne la fonction d'onde de Ginsburg et Landau, qui décrit phénoménologiquement le fluide supraconducteur (page 7).

T_c désigne la température de transition supraconductrice.

Δ désigne l'énergie du gap supraconducteur (page 9).

En optique, on désignera par λ les longueurs d'onde. ω désigne en général la pulsation $2\pi\lambda/c$ d'une onde, mais très souvent, on l'utilisera pour désigner le déplacement Raman, qui est homogène au nombre d'onde $1/\lambda$. De plus amples explications sont données en tête du chapitre 2.

En cristallographie, on désignera par a, b, c les axes cristallins, avec $a = b$ dans les structures tétraogonales. V désigne le volume de la maille cristalline.

On utilise la notation de Schoenflies pour décrire les différents groupes de symétrie et les symboles de Mulliken pour décrire leurs représentations irréductibles.

Enfin, on désignera les différents cuprates étudiés, non pas par leur formule chimique complète, mais par des abréviations qui sont définies dans la partie 1.2.

Table des figures

1.1	Détail du dispositif mis au point par l'équipe de Kamerlingh Onnes afin de liquéfier l'hélium, tirée de [Kamerlingh Onnes, 1909]	5
1.2	Les deux manifestations caractéristiques de la supraconductivité	6
1.3	Historique des T_c obtenues dans les supraconducteurs conventionnels et dans les principales familles de supraconducteurs non-conventionnels, tirée de [Keimer et al., 2015]	10
1.4	Évolution sous pression de la température critique record de H_3S , tirée de [Drozdov et al., 2015]	11
1.5	Structure générale des cuprates	12
1.6	Structure électronique des cuprates	13
1.7	Ordre anti-ferromagnétique de la phase d'isolant de Mott des cuprates	14
1.8	Diagramme de phases des cuprates dopés en trous, tirée de [Keimer et al., 2015]	15
1.9	Anisotropie du gap supraconducteur dans les cuprates : zones nodales et anti-nodales du gap sur la surface de Fermi, adaptée de [Ding et al., 1996] et [Keimer et al., 2015]	18
1.10	Évolution de l'énergie Δ du gap aux anti-nœuds et de T_c en fonction du dopage, tirée de [Miyakawa et al., 1998]	18
1.11	Corps purs où la supraconductivité a été observée à pression ambiante ou sous pression, adaptée de [Flores-Livas et al., 2020]	19
1.12	Évolution de la température critique des mercurates sous pression, tirée de [Gao et al., 1994]	20
1.13	Différence entre l'évolution de la T_c de cuprates initialement sous-dopés ($\Delta p < 0$) et sur-dopés ($\Delta p > 0$)	21
1.14	Rétablissement de la conductivité dans l'isolant anti-ferromagnétique grâce à l'apparition de rubans de charge	22
1.15	Effets de la présence du pseudogap sur le déplacement Knight ΔK et sur le taux de relaxation des spins $(T_1 T)^{-1}$, tirée de [Alloul et al., 1989]	23
1.16	Suppression des états électroniques par le pseudogap dans les zones anti-nodales, tirée de [Keimer et al., 2015]	23
1.17	Observation du pseudogap par spectroscopie tunnel dans l'état normal, similaire au gap supraconducteur à basse température, adaptée de [Renner et al., 1998]	24
1.18	Évolution de T^* mesurée par différentes sondes, dont deux sondes indiquant une brisure de la symétrie de rotation, tirée de [Sato et al., 2017]	25
1.19	Structure pic-creux caractéristique du pseudogap dans l'état supraconducteur	26
1.20	Fermeture verticale de la phase de pseudogap sous le dôme supraconducteur à $p^* \simeq 0.222$ dans Bi-2212, tirée de [Loret et al., 2017b]	27
1.21	Évolution de la topologie de la surface de Fermi des cuprates lors de la traversée d'une transition de Lifshitz	28
1.22	Transformation de la surface de Fermi entre les régions sous-dopées et sur-dopées du diagramme de phases, adaptée de [Doiron-Leyraud et al., 2015]	28
1.23	Évolution de la densité de porteurs de charge à la sortie de la phase de pseudogap, tirée de [Laliberté et al., 2016, non publié], données publiées dans [Badoux et al., 2016, Collignon et al., 2017]	29

1.24 Deux visions du diagramme de phases, d'après [Norman et Pépin, 2003]	30
1.25 Localisation de la phase d'ondes de densité de charge dans le diagramme de phases des cuprates, tirée de [Comin et Damascelli, 2016]	32
1.26 Reconstitution du dôme supraconducteur par suppression de la phase d'ondes de densité de charge sous pression hydrostatique, tirée de [Cyr-Choinière et al., 2018]	33
1.27 Reconstruction de la surface de Fermi en poches d'électrons aux nœuds, par repliement (selon les vecteurs Q_X et Q_Y associés à l'ordre de charge) des arcs de Fermi laissés par le pseudogap.	34
1.28 Évolution des températures d'apparition de la supraconductivité et des ondes de densité de charge, et des énergies du gap supraconducteur, du pseudogap et du gap de l'ordre de charge, dans Hg-1223 et YBCO, tirée de [Loret et al., 2019] .	35
2.1 Principe de la diffusion Raman	38
2.2 Processus Raman à deux photons	43
2.3 Processus Raman à un photon, au second ordre du développement perturbatif .	45
2.4 Sélection des symétries en Raman	50
2.5 Processus à un photon (voir figure 2.3(c)) avec diffusion d'un phonon d'énergie ω_P par l'état intermédiaire	51
2.6 Réponse d'un gaz d'électrons libres à basse température [Platzman, 1965] . . .	52
2.7 Réponse dans un modèle de Drude [Zawadowski et Cardona, 1990]	53
2.8 Brisure d'une paire de Cooper dans un supraconducteur de gap Δ , par un processus Stokes	54
2.9 Réponse d'un supraconducteur BCS de symétrie s [Monien et Zawadowski, 1990]	54
2.10 Réponse d'un supraconducteur BCS de symétrie $d_{x^2-y^2}$ [Devereaux et Einzel, 1995]	55
2.11 Évolution des trois échelles d'énergie du gap supraconducteur des cuprates . . .	56
2.12 Chemin optique suivi par la lumière lors de l'expérience, de la source laser à la fente d'entrée du spectromètre, adaptée de [Benhabib, 2016]	57
2.13 Spectre Raman brut typique, ici dans Hg-1201, mesuré par [Loret, 2017]	58
2.14 Photographies de surfaces d'échantillons	59
2.15 Signal mesuré au niveau de la CCD après séparation de la lumière	60
2.16 Schéma de principe de la configuration en triple soustractif, où les deux premiers étages font office de pré-monochromateur, adaptée de [Loret, 2017]	62
2.17 Porte-échantillon pivotant du cryostat ARS	63
2.18 Photographies des cryostats et directions des faisceaux incident et diffusé, sur l'échantillon en rouge, avec réflexion spéculaire en pointillés	64
2.19 Suppression des <i>spikes</i> et du bruit de fond	66
2.20 Raccordement des pages	66
2.21 Correction du facteur de Bose et de la réponse intrinsèque du spectromètre (cas d'un spectre à 300 K avec un facteur de Bose important)	67
3.1 Structure cristalline de Bi-2212, les plans en bleu sont les plans de conduction .	71
3.2 Modulation structurale de Bi-2212, tirée de [Kambe et al., 1995]	71
3.3 Échantillons de Bi-2212 étudiés dans cette thèse, repérés sur un diagramme de phases simplifié	73
3.4 Évolution de la susceptibilité magnétique des échantillons de Bi-2212 mesurés, en fonction de la température	74
3.5 Dérivées des courbes de susceptibilité magnétique de la figure 3.4	74
3.6 Réponse Raman B_{1g} de Bi-2212 pour OD80, à la traversée de T_c	75
3.7 Différence entre les réponses Raman B_{1g} de OD80 dans l'état normal et dans l'état supraconducteur — le pic de paires brisées et l'ouverture du gap à basse énergie sont bien visibles, tandis que le phonon, visible dans les réponses en insert, est éliminé	76

3.8	Clivage d'un échantillon de Bi-2212 (la couleur provient de l'éclairage et n'est pas liée à la qualité de la surface)	77
3.9	Modification de la température critique d'un échantillon très sur-dopé en raison du clivage	78
3.10	Pic de paires brisées B_{1g} de OD52	79
3.11	Structure cristalline de Hg-1223, les plans en bleu sont les plans de conduction	80
3.12	Synthèse des échantillons de Hg-1223 mesurés	81
3.13	Mesure de T_c d'un ensemble d'échantillons de Hg-1223 par la susceptibilité magnétique	82
3.14	Mesures Raman en B_{1g} à la traversée de T_c pour Hg-1223	82
3.15	Double pic de paires brisées observé dans Hg-1223	83
3.16	Apparition du double pic de paires brisées dans Hg-1223 dans l'état supraconducteur	84
3.17	Structure cristalline de Hg-1201, le plan en bleu est le plan de conduction	85
3.18	Synthèse des échantillons de Hg-1201 mesurés	86
3.19	Mesure de T_c d'un ensemble d'échantillons de Hg-1201 par la susceptibilité magnétique	87
3.20	Mesure du gap supraconducteur pour Hg-1201 à basse pression	87
3.21	Transition en susceptibilité magnétique de OP93, mesuré par Soumaya Chibani, et comparaison des dérivées avec OP92, mesuré sous pression	88
3.22	Comparaison des réponses Raman $A_{1g} + B_{1g}$ entre OP93, mesuré par Soumaya Chibani puis soustrait de l'état normal, et OP92, mesuré sous pression	89
3.23	Polissage de la surface d'un cristal de Hg-1223	90
3.24	Irisations géométriques caractéristiques à la surface de deux échantillons de Hg-1201	91
3.25	Photographies de l'état de surface d'échantillons non polis, provenant des lots mesurés sous pression	92
4.1	Phases de cristaux liquides exhibant des brisures successives de symétrie	95
4.2	Phase de métal étrange formée par la présence d'un point critique quantique, correspondant ici à la fermeture du pseudogap, adaptée de [Shibauchi et al., 2014]	96
4.3	Diagramme de phases nématiques proposé par [Kivelson et al., 1998] pour relier les ordres de rubans à bas dopage et le point critique quantique théorique sous le dôme supraconducteur	96
4.4	Instabilité de Pomeranchuk de la surface de Fermi brisant la symétrie C_4 , et facteur de forme de la symétrie B_{1g}	97
4.5	Spectre de OD55 à 73 K avec un réseau de 600 traits par mm et une coupure à 50 cm^{-1} — La réponse est prolongée linéairement en dessous de la coupure, ce qui correspond bien à un fit plus élaboré, de type Drude, qui décrit bien la réponse jusqu'à 150 cm^{-1}	101
4.6	Spectres de OD55 à 73 K avec les deux réseaux, respectivement de 1800 et 600 traits par mm	102
4.7	Spectres B_{1g} dans l'état normal pour les six dopages étudiés, en fonction de la température	103
4.8	Mode de vibration B_{1g} à 285 cm^{-1} dans Bi-2212	104
4.9	Susceptibilité nématique χ^0 de OD55 dans la symétrie B_{1g} en fonction de la température : évolution dans l'état supraconducteur et dans l'état normal	105
4.10	Susceptibilité nématique χ^0 dans la symétrie B_{1g} en fonction de la température, pour tous les dopages étudiés	106
4.11	Susceptibilité nématique χ^0 de UD85 dans la symétrie B_{1g} en fonction de la température : évolution dans l'état supraconducteur et dans l'état normal en présence de la phase de pseudogap	107

4.12 Spectres B_{2g} et A_{1g} dans l'état normal pour OD55, OD80 et UD85, en fonction de la température	108
4.13 Susceptibilité nématique χ^0 dans les trois symétries en fonction de la température, pour tous les dopages étudiés	109
4.14 Régression linéaire des inverses de χ^0 en fonction de T , dans la symétrie B_{1g} et dans l'état normal	110
4.15 Régressions linéaires de la figure 4.14 et valeurs de T_0	111
4.16 Valeurs de T_0 obtenues par régression linéaire sur $1/\chi^0$, en fonction du dopage	111
4.17 Influence de la fréquence de coupure Λ sur $1/\chi^0$ et son fit linéaire dans OD55	112
4.18 Influence de la fréquence de coupure Λ sur T_0	113
4.19 Évolution conjointe de χ^0 (en B_{1g}) en fonction du dopage et de la température, et de T_0 en fonction du dopage	114
4.20 Présentation du matériau Co-Ba122	115
4.21 Réponse Raman de Co-Ba122 divisée par le déplacement Raman, en fonction de la température, pour différents dopages	116
4.22 Évolution de la susceptibilité nématique dans le diagramme de phases de Co-Ba122	117
4.23 Comportement critique de l'inverse de la susceptibilité nématique dans Co-Ba122	117
4.24 Évolution de la température de transition T_0 dans le diagramme de phases de Co-Ba122	118
4.25 Changement de topologie de la surface de Fermi à la traversée de la singularité de van Hove au dopage $p^* \sim 0.22$, tiré de [Benhabib et al., 2015b]	120
4.26 Instabilité de Pomeranchuk lors du changement de topologie de la surface de Fermi de Bi-2212	120
5.1 Cellule à enclume de diamants	123
5.2 Réponse fluorescente des rubis sous pression	124
5.3 Dimensions de la cellule à enclume de diamants, fermeture et chargement	125
5.4 Photographie d'un échantillon placé dans la cellule pression, accompagné de rubis	126
5.5 Installation de la cellule pression dans le cryostat	127
5.6 Température et pression au fil d'une série de mesures typique (les marqueurs pleins correspondent aux étapes où une mesure est effectuée)	128
5.7 Spectres bruts de la réponse Raman de Hg-1201 sous pression, à basse température $T \ll T_c$	132
5.8 Spectres bruts de la réponse Raman de Hg-1223 sous pression, à basse température $T \ll T_c$	132
5.9 Phonons dans Hg-1201 sous pression	134
5.10 Phonons dans Hg-1223 sous pression	135
5.11 Modes de vibration visibles caractéristiques de Hg-1201, d'après [Krantz et al., 1994, Popov et Hadjiev, 1995]	136
5.12 Modes de vibration visibles caractéristiques de Hg-1223, d'après [Sacuto et al., 1996]	137
5.13 Évolution sous pression de l'énergie des phonons caractéristiques de Hg-1201 et Hg-1223	138
5.14 Évolution relative de l'énergie du phonon apical sous pression (gauche), et comparaison avec [Yang et al., 1995, figure 3] (droite)	139
5.15 Spectres Raman des oxydes de Hg, Ba, Ca, Cu pouvant être présents dans les mercurates, tirée de [Sacuto et al., 2000]	140
5.16 Photographie de la surface d'échantillons de Hg-1201, mesurés en micro-Raman après la mesure sous pression — Les points verts correspondent aux zones listées dans la figure 5.17, le point rouge correspond à la zone de mesure sous pression	141
5.17 Spectres Raman obtenus à la surface d'échantillons de Hg-1201 du lot mesuré sous pression	142

5.18 Renforcement et apparition de phonons sous haute pression et basse température (les spectres sont décalés pour la clarté de la figure)	143
5.19 Résonance des phonons de Hg-1201	144
5.20 Influence de la longueur d'onde sur l'intensité de la réponse Raman de Hg-1201, sur les mesures en micro-Raman	144
5.21 Spectres de réponse Raman purement électronique de Hg-1201 sous pression, à basse température $T \ll T_c$	146
5.22 Spectres de réponse Raman purement électronique de Hg-1223 sous pression, à basse température $T \ll T_c$	147
5.23 Évolution du gap B_{1g} sous pression dans Hg-1223	148
5.24 Évolution du poids spectral B_{1g} sous pression dans Hg-1223	149
5.25 Évolution du gap B_{2g} sous pression dans Hg-1223	150
5.26 Évolution du poids spectral B_{2g} sous pression dans Hg-1223	151
5.27 Signal A_{1g} dans Hg-1223, déduit des signaux $A_{1g} + B_{1g}$ et B_{1g} , évolution sous pression	152
5.28 Mesures Raman en B_{1g} à la traversée de T_c pour Hg-1223 à 10 GPa	153
5.29 Évolution du gap A_{1g} visible dans le canal $A_{1g} + B_{1g}$ pour Hg-1201	154
5.30 Évolution du poids spectral $A_{1g} + B_{1g}$ pour Hg-1201	155
5.31 Réponse Raman $A_{1g} + B_{1g}$ pour Hg-1201, à pression maximale et à pression nulle : différence entre l'état normal et l'état supraconducteur	156
5.32 Évolution du gap B_{1g} après soustraction du continuum B_{2g} pour Hg-1201	157
5.33 Traversée de T_c en $A_{1g} + B_{1g}$ pour Hg-1201 à 9 GPa	157
5.34 Comparaison de l'évolution des gaps anti-nodaux entre Hg-1201 et Hg-1223	159
5.35 Évolution sous pression des trois échelles d'énergie dans Hg-1201 et Hg-1223	160
5.36 Évolution de la température critique de quelques cuprates sous pression	161
5.37 Évolution des énergies des gaps A_{1g} et B_{1g} dans YBCO sous pression, tiré de [Goncharov et Struzhkin, 2003]	162

Introduction

« J’croisais que les cercles apparaissaient seulement dans les champs, des trucs comme ça, dit Ridculle. Un phénomène naturel parfaitement normal.

– Si le niveau de flux atteint la hauteur adéquate, la pression de l’inter-continuum arrive sans doute à l’emporter sur un quotient élevé de réalité fondamentale », expliqua le lecteur des écrits sympathiques.

La conversation s’arrêta. Tout le monde se tourna pour regarder le plus pitoyable et le moins ancien des membres de la faculté.

L’archichancelier fulminait.

« J’veux même pas que vous essayiez de commencer à expliquer ça, dit-il. Vous allez sans doute encore dégoiser sur l’univers qu’est une feuille de caoutchouc avec des poids dessus, hein ?

– Pas vraiment une. . .

– Et le mot “quantum” attend encore qu’une occasion de vous sortir de la bouche.

– Ben, je. . .

– Pareil pour “continuuuuum”, j’présume. »

TERRY PRATCHETT, **Nobliaux et sorcières**, trad. PATRICK COUTON

La supraconductivité, découverte en 1911, est un état de la matière dans lequel les matériaux ne présentent plus de résistance électrique. Les possibilités offertes par cette disparition de l’effet Joule sont infiniment nombreuses. Tout d’abord, le transport électrique dans les fils à des intensités très importantes permettent de générer des champs magnétiques intenses aux applications tant industrielles que médicales. De plus, l’absence de dissipation thermique permettrait de réaliser des économies d’énergie importantes lors du transport et du stockage de l’énergie électrique. De nombreux esprits imaginatifs ont proposé des applications à la supraconductivité, loin des grandes applications économiques et techniques, dans notre vie quotidienne.

Cependant, la supraconductivité n’apparaît qu’à très basse température. Elle a été découverte dans le mercure aux alentours de 4 K, soit $-269,15^{\circ}\text{C}$. En quelques décennies, on a réussi à découvrir des matériaux supraconducteurs jusqu’à 18 K, ce qui est loin de permettre des applications pratiques à température ambiante.

Cette température de transition supraconductrice, aussi appelée température critique et notée T_c , concentre donc l’attention d’une partie de la communauté scientifique depuis plus d’un siècle. L’élévation des températures critiques des métaux est notre objectif affiché. Cependant, cette recherche a profité à l’ensemble de la physique et à d’autres disciplines. De nombreuses théories et de nombreux outils mathématiques ont été développés spécialement dans le but de modéliser la supraconductivité, et ont donné naissance à des pans entiers de la physique moderne.

En 1986, une nouvelle famille de supraconducteurs, les cuprates, fut découverte. Ces cuprates ont une température critique comprise entre 30 et 135 K à pression ambiante : des records inouïs à l’époque, et qui n’ont été dépassés que très récemment, et seulement sous haute pression.

Toutefois, ces cuprates, plus de trente ans après leur découverte, et malgré l’intérêt majeur dont ils ont fait l’objet, ne sont toujours pas très bien compris. De nombreux phénomènes s’y déroulent, à basse ou à haute température, et en fonction de leur composition chimique. Tous ces phénomènes interagissent entre eux et avec la supraconductivité. Les

comprendre pourrait ensuite nous permettre de comprendre la supraconductivité à haute température critique, et peut-être de la maîtriser.

Dans cette thèse, nous allons tenter de faire avancer l'état de la connaissance sur les phénomènes qui se déroulent dans les cuprates. Ils peuvent être résumés sur un diagramme de phases, que nous présenterons dans le premier chapitre de cette thèse, et que nous tenterons de mieux comprendre. En particulier, notre objectif sera d'étudier les comportements des électrons qui sont sous-jacents à ces différentes phases.

Nos résultats expérimentaux pourront alors nourrir l'effort de la communauté pour proposer des modèles capables de décrire les cuprates.

Pour cela, nous utilisons une technique de mesure particulière : la spectroscopie Raman électronique. Cet outil, que nous présenterons dans le deuxième chapitre, est une sonde optique qui nous permet de mesurer les excitations des électrons et leurs états quantiques. En éclairant des échantillons de cuprates avec de la lumière laser, et en analysant la lumière rediffusée par ces échantillons, nous pouvons étudier les électrons et leur comportement à l'intérieur du matériau.

La spectroscopie Raman est un outil puissant qui permet, entre autres, de sélectionner la symétrie des excitations mesurées, grâce à un simple choix de polarisation de la lumière laser.

Nous nous intéresserons alors à trois cuprates qui seront présentés en détail dans le troisième chapitre.

Le premier est $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, ou Bi-2212, un cuprate à base de bismuth dans lequel nous étudierons l'état normal et la phase dite de pseudogap. Nous enquêterons sur la présence de fluctuations dites nématiques qui ont été observées récemment, par d'autres techniques, dans Bi-2212, et que notre équipe a déjà étudiées dans d'autres supraconducteurs. Notre objectif sera de déterminer si cet ordre nématique pourrait être l'ordre sous-jacent de la phase de pseudogap ; et si sa disparition pourrait expliquer l'organisation du diagramme de phases des cuprates.

Les deux autres sont les cuprates à base de mercure $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, ou Hg-1201, et $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, ou Hg-1223. Dans ces composés, nous mesurerons, de manière inédite, les énergies caractéristiques de la phase supraconductrice lorsqu'une pression hydrostatique de plusieurs GPa est appliquée sur eux. En effet, nous savons déjà que la pression augmente la température critique de ces composés, mais nous ne connaissons pas son influence sur leurs propriétés électroniques. Dans cette étude, nous chercherons également à démêler les liens qui existent entre la pression et la composition chimique, qui a également une influence sur la valeur de T_c . Enfin, cette mesure sous pression sera l'occasion d'observer l'influence de la pression sur les propriétés mécaniques des composés étudiés.

Propriétés des cuprates supraconducteurs

Détritus tira sur les sangles de son plastron. Cinq disques de métal s'échappèrent au niveau de la ceinture. « Si elle ne les avait pas ralentis, je serais sérieusement excorié.

– Qu'est-ce qui t'arrive ? Pourquoi tu parles comme ça ?

– Comme quoi, je te prie ?

– Où est passée ta façon de parler à la “moi grand troll” ? Sans vouloir t'offenser. »

Détritus cligna des yeux. De la glace tomba en tintant. Il se passait de drôles de choses sous son crâne.

Les idées qui déambulaient d'ordinaire paresseusement dans son cerveau s'animaient soudain d'une vie trépidante, pétaradante. Des idées qui se multipliaient, semblait-il. D'autres morceaux de glace cascadèrent lorsque Détritus se gratta la tête.

« Bon sang, mais c'est bien sûr ! fit-il en se frappant du poing la paume de la main. Supraconductivité !

– Hein ?

– Tu vois ? Cerveau de silicium impur. Problème de dissipation de la chaleur. Température en journée trop forte, vitesse de traitement décroît, temps plus chaud, cerveau s'arrête complètement, trolls se pétrifient jusqu'à la tombée de la nuit, mais alors température plus froide, et si température assez basse, cerveau fonctionne plus vite. . .

– Je crois que je vais bientôt mourir de froid », dit Bourrico.

TERRY PRATCHETT, *Le Guet des Orfèvres*, trad. PATRICK COUTON

Depuis sa découverte en 1911, le phénomène de supraconductivité a vu sa compréhension éclairée par plusieurs théories, mais, dans le même temps, de nouvelles observations ont montré que ce sujet de recherche majeur de la physique des solides présentait une immense complexité.

Dans ce premier chapitre à visée introductive, nous présenterons la supraconductivité et son histoire, puis nous nous intéresserons aux cuprates, une famille de matériaux dans lesquels la température d'apparition de la supraconductivité est particulièrement élevée. Ces matériaux constituent le sujet d'étude de cette thèse. En particulier, on cherchera à mieux comprendre le diagramme de phases des cuprates et ses ordres sous-jacents : on présentera donc ce diagramme de phases, la compréhension que nous en avons actuellement, et les zones d'ombre qui restent à éclairer.

Au vu de la richesse de la physique des cuprates, ce chapitre n'a pas les moyens d'être exhaustif, mais nous permettra de définir les objectifs de cette thèse.

Sommaire

1.1	Historique de la supraconductivité	4
1.1.1	Découverte de la supraconductivité	4
1.1.2	Modèles phénoménologiques	7
1.1.3	Modèle microscopique BCS	8
1.1.4	Supraconductivité conventionnelle et non-conventionnelle	9
1.2	Chimie et structure des cuprates	12
1.2.1	Structure cristalline	12
1.2.2	Structure électronique	13
1.3	Dopage et diagramme de phases	15
1.4	Phase supraconductrice	17
1.4.1	Dôme supraconducteur	17
1.4.2	Plans de conduction	17
1.4.3	Anisotropie du gap supraconducteur	17
1.4.4	Influence de la pression	19
1.5	État normal des cuprates	21
1.5.1	Transition avec l'isolant de Mott	22
1.5.2	Phase de pseudogap	22
1.5.3	Métal étrange	29
1.5.4	Deux visions du diagramme de phases	30
1.6	Ondes de densité de charge	32

1.1 Historique de la supraconductivité

1.1.1 Découverte de la supraconductivité

En 1909, Kamerlingh Onnes et son équipe parvinrent à liquéfier l'hélium pour la première fois [Kamerlingh Onnes, 1909]. Cette percée technologique ouvrit la voie à de nombreuses expériences à très basses températures (de l'ordre de quelques K).

En particulier, il devenait possible d'étudier le comportement de la conductivité électrique des métaux à basse température. Dix ans plus tôt, après la découverte de l'électron, Drude avait présenté son modèle de la conduction électrique [Drude, 1900a, Drude, 1900b], dans lequel la résistivité des matériaux était liée au temps de vie τ des électrons libres entre deux collisions en leur sein.

Ainsi, la diminution de la température menant à des collisions moins fréquentes, ce modèle expliquait pourquoi la résistivité des métaux diminuait à basse température. Mais ce point de vue classique ne permettait pas de prédire le comportement de la résistivité à température nulle. Drude postulait que la résistivité devenait progressivement nulle à $T = 0$, tandis que Matthiessen pensait que les impuretés des cristaux seraient à l'origine d'une résistivité résiduelle en l'absence d'agitation thermique.

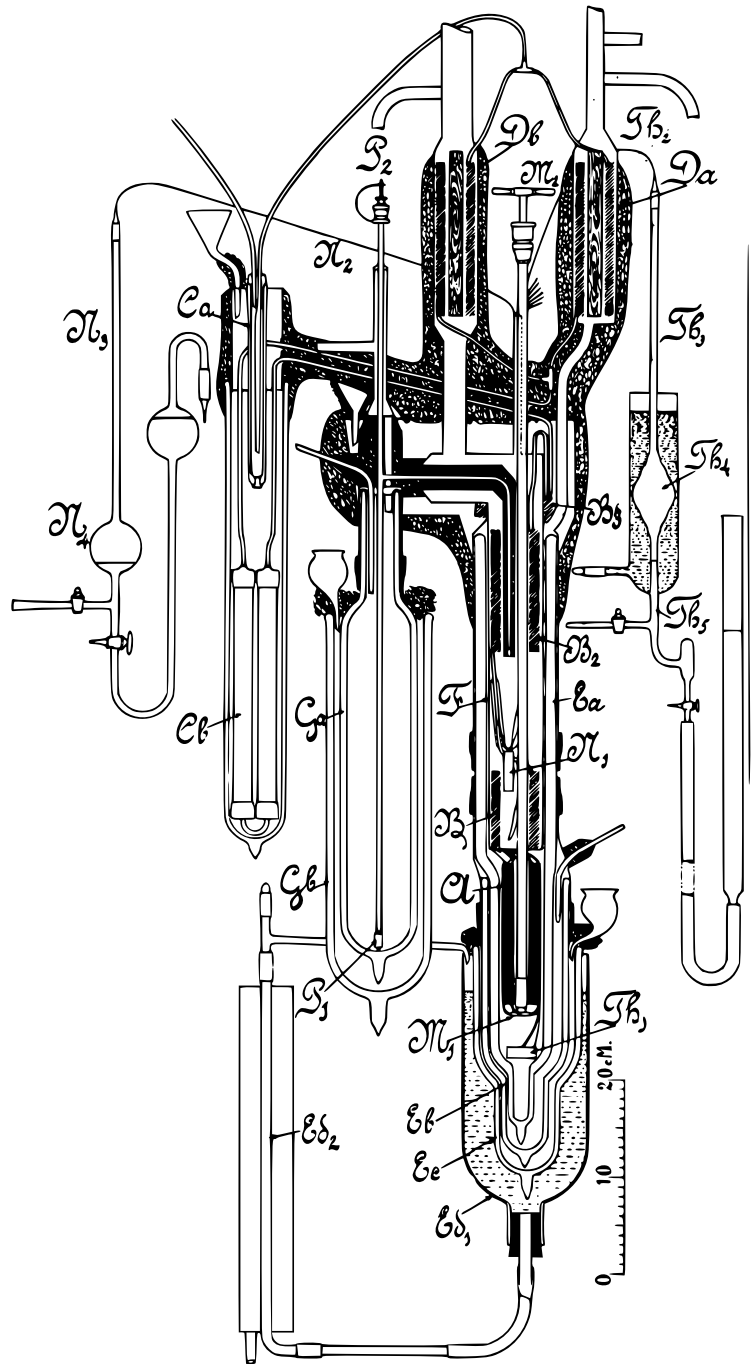
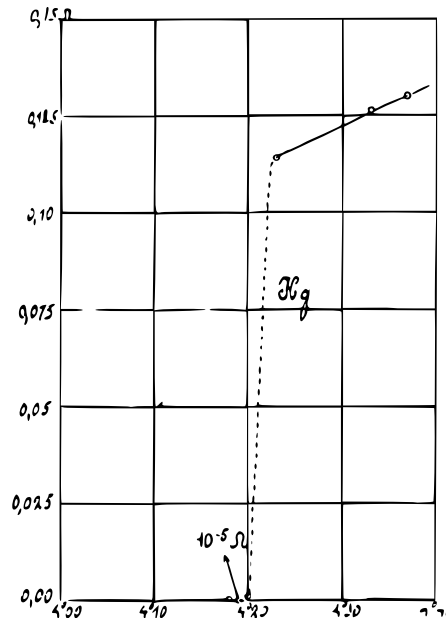


FIGURE 1.1 – Détail du dispositif mis au point par l'équipe de Kamerlingh Onnes afin de liquéfier l'hélium, tirée de [Kamerlingh Onnes, 1909]

Trois vases de Dewar de taille croissante sont visibles au milieu de la figure. De gauche à droite, ils contiennent de l'air liquide (77 K, éléments C), de l'hydrogène liquide (15 K, éléments G) et enfin l'hélium liquide. Pour obtenir ce dernier, de l'hélium sous pression est refroidi à travers les vapeurs d'air liquide (C_a), puis les tubes réfrigérants dans lesquels circulent l'hydrogène et l'hélium évaporés (tubes D_a et D_b en haut de la figure). Il passe ensuite dans l'air liquide (C_b) et est refroidi dans le vase principal par l'hydrogène liquide circulant dans les tubes B . Il se dilate ensuite en s'échappant par la vanne M et devient liquide. Le vase principal est transparent pour permettre l'observation de l'hélium liquide : le système ε sert alors d'isolation thermique transparente. Les éléments N et T_h de part et d'autre de la figure sont des thermomètres à mercure.

Les mesures de [Kamerlingh Onnes, 1911] montrèrent qu’aucune des deux hypothèses ne s’appliquait au mercure. En mesurant la résistivité de cet élément à très basse température, il découvrit que celle-ci devient brutalement nulle à une température positive d’environ 4,2 K (figure 1.2(a)). Ceci constituait la découverte d’un nouvel état de la matière, la supraconductivité.



(a) Disparition de la résistivité du mercure observée par Kamerlingh Onnes



(b) Lévitation supraconductrice liée à l'effet Meissner (crédits Julien Bobroff, LPS Orsay)

FIGURE 1.2 – Les deux manifestations caractéristiques de la supraconductivité

Par ailleurs, les supraconducteurs présentent une propriété magnétique unique : ils sont parfaitement diamagnétiques. Cet effet, découvert par [Meissner et Ochsenfeld, 1933], est à l'origine du phénomène très ludique de lévitation supraconductrice (figure 1.2(b)). Il permet également de mesurer des températures de transition supraconductrice de manière très précise, par une mesure de susceptibilité magnétique, moins invasive qu'une mesure de conductivité.

Les champs magnétiques ont, réciproquement, un effet néfaste sur la supraconductivité. Ils ont pour effet de diminuer la température de transition entre état normal et état supraconducteur, jusqu'à empêcher l'apparition de ce dernier pour des champs intenses.

Au cours du XX^{ème} siècle, la supraconductivité a été mise en évidence dans de nombreux corps purs (mercure, étain, plomb, ...), tandis que d'autres, y compris les excellents conducteurs comme le cuivre, l'argent et l'or, ne sont pas supraconducteurs et possèdent une résistivité non nulle à $T = 0$. Dans de nombreux cas (par exemple dans le fer), la supraconductivité apparaît lorsque le matériau est soumis à une certaine pression.

L'obtention de supraconductivité à des températures un peu plus élevées (un peu moins de 20 K dans les supraconducteurs A15) permettaient d'espérer une révolution technologique basée sur cet état de la matière. Grâce à ces alliages, il est possible de transporter et de stocker l'énergie électrique sans pertes, et sans occasionner d'échauffement et d'usure des métaux conducteurs. L'intensité du courant qui peut être transporté par un supraconducteur est extrêmement importante, ce qui permet de concevoir des électro-aimants générant des champs magnétiques intenses, aux diverses applications industrielles et médicales.

1.1.2 Modèles phénoménologiques

En parallèle de ces découvertes expérimentales, se développait la jeune physique quantique. Il est rapidement apparu que celle-ci était nécessaire pour modéliser correctement la conductivité, et a fortiori la supraconductivité, dans les métaux. Cependant, ce n'est qu'en 1957 qu'une première théorie microscopique de la supraconductivité a été proposée.

Entre temps, ce sont les modélisations phénoménologiques qui ont permis d'appréhender cet état et de mieux comprendre la supraconductivité. Dès 1935, [London et al., 1935] ont proposé une équation décrivant l'influence des courants électriques dans les supraconducteurs sur le champ électromagnétique.

En effet, les supraconducteurs sont des conducteurs parfaits. La loi d'Ohm, qui s'écrit à partir de la densité de courant $\vec{j}$ et du champ électrique $\vec{E}$,

$$\vec{j} = \sigma \vec{E},$$

n'est plus pertinente quand $\sigma = \infty$.

Une première idée consistait à diviser les électrons de densité n entre électrons supraconducteurs, de densité n_s , et électrons normaux, qui continuent à subir les effets de la résistance électrique. Les électrons supraconducteurs sont alors simplement soumis à la force de Lorentz et sont accélérés par le champ électrique, ce qui donne

$$\frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E}, \quad (1.1)$$

où e et m sont la charge et la masse d'un électron. Le courant électrique est alors entièrement décrit par les électrons supraconducteurs, auxquels le matériau n'oppose pas de résistance, ce qui leur permet de court-circuiter les électrons normaux.

Cependant, l'équation 1.1 n'est pas suffisante pour décrire l'autre propriété centrale de la supraconductivité, qui est l'effet Meissner. Elle ne décrit que les conducteurs parfaits, qui piègent les champs magnétiques grâce aux courants à leur surface. Pour rendre compte du fait que le champ magnétique au cœur d'un supraconducteur est nul, [London et al., 1935] ont relié le courant au potentiel vecteur $\vec{A}$, par l'équation dite de London :

$$\vec{j} = -\frac{n_s e^2}{m} \vec{A}. \quad (1.2)$$

En combinant l'équation 1.2 aux équations de Maxwell, on trouve

$$-\Delta \vec{B} = -\frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}, \quad (1.3)$$

où on a introduit la longueur de pénétration de London

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}}.$$

L'équation 1.3 montre que le champ magnétique $\vec{B}$ s'atténue exponentiellement à la traversée de la surface d'un supraconducteur, sur une distance typique λ_L . λ_L est de plus en plus fine lorsque la densité d'électrons supraconducteurs n_s augmente.

En 1950, dans la communauté scientifique soviétique, [Ginsburg et Landau, 1950] proposèrent un modèle phénoménologique complet de la supraconductivité, et de la transition de phase entre l'état normal à haute température et l'état supraconducteur à basse température.

Ce modèle est basé sur un paramètre d'ordre complexe ψ_{GL} , inspiré des fonctions d'onde complexes de la physique quantique. Ce paramètre d'ordre minimise l'énergie libre du système. Au-dessus de la température de transition T_c , cette énergie libre est minimale quand

$\psi_{GL} = 0$. En revanche, à basse température, le paramètre d'ordre doit être non nul pour minimiser cette énergie.

Physiquement, le module carré $|\psi_{GL}|^2$ du paramètre d'ordre correspond à la densité n_s d'électrons supraconducteurs. Cette quantité passe continûment de 0 dans l'état normal à une valeur non-nulle dans l'état supraconducteur. À mesure que la température diminue, n_s augmente et le matériau se rapproche de plus en plus d'un supraconducteur parfait. Mais c'est le caractère complexe de ψ_{GL} , autrement dit l'adjonction d'une phase au module carré n_s , qui permet de modéliser complètement les phénomènes physiques observés dans les supraconducteurs.

À titre d'exemple, dans les jonctions Josephson, imaginées par [Josephson, 1962], deux supraconducteurs sont séparés par une barrière isolante. Ces jonctions modélisent plusieurs situations que nous évoquerons dans cette thèse.

Dans la phénoménologie de Ginsburg et Landau, nous pouvons décrire les jonctions Josephson comme des barrières que les électrons supraconducteurs peuvent traverser par effet tunnel. Cela équilibre la densité électronique supraconductrice $|\psi_{GL}|^2 = n_s$ à travers la jonction.

Cependant, les phases θ_1 et θ_2 des paramètres d'ordre, de part et d'autre de la discontinuité, ont une influence majeure sur le transport électrique à travers la jonction. L'intensité du courant traversant la jonction est en effet

$$j = j_c \sin(\theta_1 - \theta_2).$$

Il existe donc une valeur maximale de courant j_c , qu'on appelle le courant critique de la jonction. Lorsque des courants moins intenses sont imposés à la jonction, les phases des deux côtés s'y adaptent. En revanche, lorsque le courant critique est dépassé, une différence de phase entre les deux côtés s'accumule au cours du temps et produit un courant alternatif au niveau de la jonction.

Malgré la puissance de la description de Ginsburg et Landau, celle-ci ne précise pas quelle est l'origine microscopique du paramètre d'ordre ψ_{GL} , ni ce qui fait la différence entre les électrons normaux et les électrons supraconducteurs.

Josephson lui-même n'a imaginé le principe des jonctions qui portent son nom qu'en se basant sur une théorie microscopique qui avait été proposée quelques années plus tôt. C'est ensuite [Jacobson, 1965] qui a montré que la phénoménologie de Ginsburg et Landau était suffisante pour modéliser les jonctions Josephson.

1.1.3 Modèle microscopique BCS

Ce sont Bardeen, Cooper et Schrieffer qui proposèrent un modèle microscopique de la supraconductivité (qu'on appellera "modèle BCS" par la suite), dans l'article [Bardeen et al., 1957].

Cette théorie est basée sur deux ingrédients :

- Tout d'abord, l'article de [Cooper, 1956] a mis le doigt sur le fait que la surface de Fermi d'un métal est instable. La présence d'une interaction attractive entre les électrons, aussi faible soit-elle, dans le hamiltonien du système, mène à la formation d'états liés de deux électrons. Ces états liés, plus connus sous le nom de paires de Cooper, sont alors des bosons qui n'obéissent pas au principe d'exclusion de Pauli et peuvent partager un même état quantique.
- La théorie BCS postule alors que ce sont les interactions entre électrons et phonons qui sont à l'origine de la création de paires de Cooper.

Nous pouvons donner une interprétation imagée de l'interaction électron-phonon qui permet la supraconductivité. Lorsqu'un électron se déplace au sein d'un matériau, les ions du cristal sont légèrement attirés par lui mais se déplacent beaucoup plus lentement en raison de leur masse. Ils créent alors une zone de charge positive à l'endroit dont ils se sont

rapprochés, et qui était précédemment occupé par l'électron en mouvement. Cette zone chargée peut alors attirer un autre électron. Ainsi, par l'intermédiaire du déplacement des ions, dont les modes de vibration sont modélisés par des phonons, le premier électron attire le second, créant une instabilité de Cooper.

Une fois que cette théorie eut traversé le rideau de fer et atteint la communauté scientifique soviétique, [Gor'kov, 1959] montra que la phénoménologie de Ginsburg et Landau pouvait être retrouvée à partir du modèle BCS. Il montra ainsi que le paramètre d'ordre ψ_{GL} correspond en réalité à la fonction d'onde des paires de Cooper.

Les électrons supraconducteurs sont en fait des électrons appariés. Ces derniers étant bosoniques, ils peuvent se condenser dans le même état quantique à basse température, et former une onde cohérente macroscopique. La première paire se forme à la température critique T_c , et la densité de paires augmente continûment à mesure que la température diminue.

La distance typique entre les deux électrons d'une paire est une longueur de cohérence du fluide supraconducteur, et elle correspond à la longueur typique sur laquelle le paramètre d'ordre ψ_{GL} évolue.

Un élément essentiel du modèle BCS est l'apparition d'un gap d'énergie autour du niveau de Fermi dans la phase supraconductrice. Ce sont les électrons proches de la surface de Fermi qui peuvent s'apparier, et donc les états autour de l'énergie de Fermi qui se vident dans la phase supraconductrice. Ce gap se manifeste expérimentalement dans tous les supraconducteurs et formera un sujet d'étude central de cette thèse.

Dans le modèle BCS, il existe une relation de proportionnalité entre l'énergie Δ du gap et la température de transition T_c . Nous y reviendrons plus loin.

1.1.4 Supraconductivité conventionnelle et non-conventionnelle

Le triomphe de la théorie BCS, qui expliquait un phénomène d'intérêt majeur un demi-siècle après sa découverte, valut le prix Nobel à ses auteurs. Cependant, elle ne disait rien sur la possible existence de la supraconductivité à haute température, voire à température ambiante, qui ouvrirait la voie à une révolution technologique.

Les perspectives d'augmentation des records de valeur de T_c n'étaient pas abondantes. En 1964, [Anderson et Matthias, 1964] se lamentaient que la température critique de 18 K avait été souvent atteinte, mais jamais dépassée, dans les milliers de matériaux étudiés¹.

En se basant sur la théorie BCS, et sur le fait que les supraconducteurs A15 présentaient une transition structurale voisine de leur transition supraconductrice, [Cohen et Anderson, 1972] ont avancé que les valeurs de T_c étaient sûrement limitées par les interactions électrons-phonons, qui rendraient le cristal instable si la température critique augmentait au-delà d'une trentaine de K.

Les recherches d'un matériau supraconducteur à plus haute température se poursuivirent néanmoins, sans grand succès, jusqu'à l'année 1986 où [Bednorz et Müller, 1986] observèrent une température critique de 30 K dans l'oxyde de cuivre La/Ba/Cu/O. Cette température constituait d'ores et déjà un record, mais aussi une surprise car ces oxydes de cuivre sont des céramiques très peu conductrices à température ambiante.

La grande famille des oxydes de cuivre, ou cuprates, devint alors le centre de l'attention de la communauté scientifique. On étudia en détail leur composition chimique et leur structure, et on y observa des températures critiques atteignant jusqu'à 135 K en l'espace de quelques années. Les applications technologiques se multiplièrent dès que les températures critiques dépassèrent la température de liquéfaction du diazote (78 K soit -195°C).

Les cuprates sont l'objet de cette thèse. Il peut paraître surprenant que ces composés fassent encore l'objet de thèses plus de trente ans après leur découverte, mais nous allons

1. "Why has it been relatively easy, within the last 10 years, to reach transition temperatures of 17 to 18 K in many inter-metallic systems and impossible to raise this value even by as little as half a degree? It is not that we have not tried. More than 6000 metals have been checked; 18 K has been reached very often but never exceeded."

voir que les phénomènes en jeu dans ces matériaux sont extrêmement complexes et que nous ne comprenons pas encore comment ces ordres exotiques interagissent et quels sont leurs liens exacts avec la supraconductivité à haute température. Par ailleurs, le record de 135 K à pression ambiante n'a toujours pas été dépassé en 2020, et les cuprates n'ont pour l'instant pas permis d'espérer la découverte de la supraconductivité à température ambiante.

Très rapidement, il apparut que la théorie BCS ne pouvait pas modéliser correctement la supraconductivité dans les cuprates [Anderson et Abrahams, 1987]. En particulier, cette théorie devait beaucoup à l'observation d'un effet isotopique dans les supraconducteurs : en substituant des atomes du cristal par des isotopes de masse M différente, la T_c évolue comme

$$\frac{\delta T_c}{T_c} \simeq -\frac{1}{2} \frac{\delta M}{M}. \quad (1.4)$$

Cette règle empirique avait mis Bardeen, Cooper et Schrieffer sur la piste d'un couplage entre les phonons (influencés par la masse M des atomes) et les électrons.

Dans les cuprates, l'effet isotopique est difficilement observable ou bien présente un facteur différent de 1/2 [Batlogg et al., 1987, Faltens et al., 1987].

D'autres supraconducteurs, par exemple les supraconducteurs à fermions lourds, dont la température critique est très basse, et les supraconducteurs à base de fer, découverts en 2006 [Kamihara et al., 2006], font également exception à la théorie BCS. Pour cette raison, on les regroupe sous l'appellation de supraconducteurs non-conventionnels (figure 1.3).

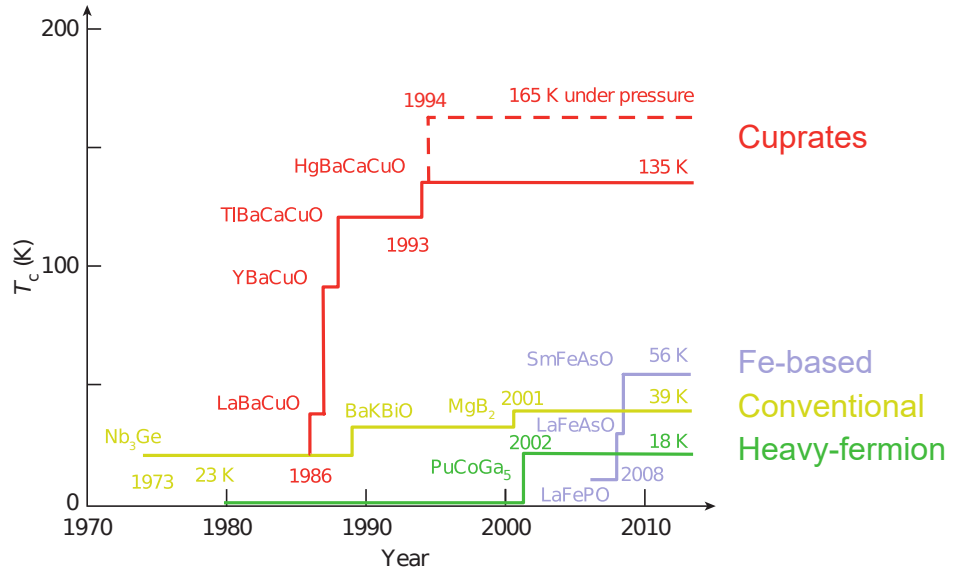


FIGURE 1.3 – Historique des T_c obtenues dans les supraconducteurs conventionnels et dans les principales familles de supraconducteurs non-conventionnels, tirée de [Keimer et al., 2015]

À ce jour, malgré les nombreuses études expérimentales et théoriques couvrant la supraconductivité non-BCS, aucune théorie ne propose une vision unifiée de la supraconductivité. Il ne fait pas de doute que le mécanisme derrière la supraconductivité est la formation de paires de Cooper qui se condensent à basse température, mais l'interaction permettant leur formation ne fait pas consensus.

Il est important de remarquer que, sous cet angle, le modèle de Ginsburg et Landau est toujours pertinent pour décrire les supraconducteurs où la théorie BCS n'est pas valide.

Par ailleurs, cette théorie BCS, même si elle n'est pas applicable à l'ensemble des supraconducteurs, est toujours un outil essentiel de la physique moderne. La proposition selon laquelle la T_c d'un supraconducteur conventionnel était limitée à 30 K fut réfutée théoriquement par [Dolgov et al., 1981], et définitivement enterrée lorsque [Nagamatsu et al., 2001] découvrirent que le diborure de magnésium MgB_2 était un supraconducteur conventionnel à 39 K. Ce matériau est facile à produire et à manipuler et a permis d'améliorer nombre de dispositifs supraconducteurs.

Le plus grand espoir de découvrir la supraconductivité à température ambiante repose d'ailleurs aujourd'hui sur la théorie BCS. Vers la fin des années 60, [Ashcroft, 1968] et [Ginsburg, 1969] ont prédit que l'hydrogène métallique, qui n'existe que sous des pressions démesurées, devrait être un supraconducteur conventionnel. Des expériences sur des composés hydrogénés soumis à des pressions de plus en plus extrêmes ont permis de pulvériser les records de température critique détenus par les cuprates. [Drozdov et al., 2015] ont mesuré une T_c de 203 K dans H_3S sous 200 GPa (figure 1.4), puis, dans l'article [Drozdov et al., 2019], de 250 K dans LaH_{10} sous 170 GPa.

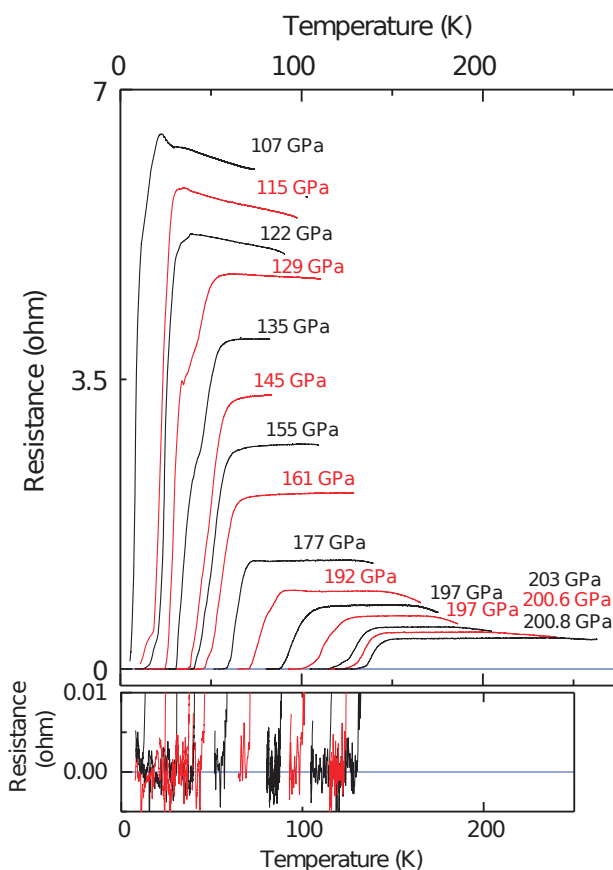


FIGURE 1.4 – Évolution sous pression de la température critique record de H_3S , tirée de [Drozdov et al., 2015]

Ces températures sont aisément atteignables : 250 K, c'est-à-dire -23°C , sont régulièrement mesurés sur Terre même sous nos latitudes. Cependant, la pression extrême nécessaire pour rendre ces composés métalliques limite sévèrement les applications pratiques de cette supraconductivité à très haute température.

Nous pouvons parier qu'il sera bientôt possible de vérifier le caractère supraconducteur de l'hydrogène métallique, qui a probablement été observé il y a quelques mois par [Lou-

beyre et al., 2020], vers 425 GPa.

1.2 Chimie et structure des cuprates

Nous allons maintenant, et pour le reste de cette thèse, nous concentrer sur les cuprates, ces oxydes de cuivre à haute température critique, dans lesquels les mécanismes de la supraconductivité ne sont pas élucidés.

1.2.1 Structure cristalline

Comme nous l'avons dit, ce sont [Bednorz et Müller, 1986] qui ont mis en évidence la supraconductivité exceptionnelle des cuprates dans le système polycristallin La/Ba/Cu/O. Ce sont ensuite [Wu et al., 1987] qui, l'année suivante, en remplaçant le lanthane par l'yttrium dans ce composé, ont fait passer la température critique des cuprates au-dessus de la température de liquéfaction de l'azote.

La structure cristalline de ces deux cuprates fut immédiatement comprise, même s'il fallut attendre dix ans pour régler le conflit concernant la paternité de la découverte, qui pouvait octroyer un brevet aux conséquences économiques majeures à IBM ou Bell Labs [Feder, 2000].

Les cuprates possèdent une structure en plans, qui sont de deux types : des plans de conduction CuO_2 au sein desquels les électrons se déplacent, et des plans structurants formant l'armature cristalline du composé. Ces plans structurants font parfois office de réservoirs de charge pour les plans conducteurs.

De très nombreuses variantes de cette structure, schématisée figure 1.5, sont possibles. Le cuprate le plus simple est probablement La_2CuO_4 , composé d'une alternance de deux plans LaO et d'un plan CuO_2 . Le point commun entre tous les cuprates, qui explique probablement leurs propriétés, est que la conduction électrique s'y déroule au sein des plans CuO_2 .

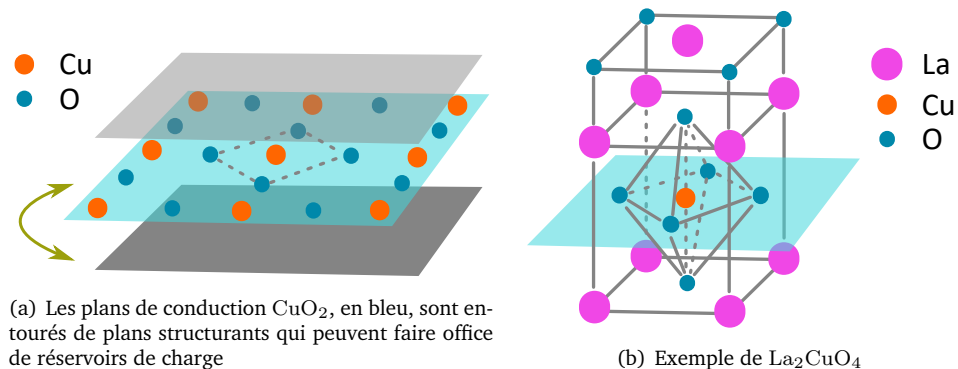


FIGURE 1.5 – Structure générale des cuprates

Parmi les cuprates les plus célèbres, on peut citer le cuprate historique découvert par Bednorz et Müller, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, que nous appellerons dans la suite LBCO.

Son homologue à base d'yttrium, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ou YBCO, possède la même stoechiométrie mais une structure cristalline plus complexe possédant plusieurs variantes auxquelles on ne s'intéressera pas ici.

Un autre cuprate mentionné dans cette thèse est $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO), dans lequel les atomes de lanthane peuvent être remplacés partiellement ou entièrement par le néodyme (Nd-LSCO) ou l'euprium (Eu-LSCO).

Il existe trois familles de cuprates au sein desquelles le nombre de plans de conduction par maille unitaire est variable.

Par ordre chronologique de découverte, ce sont :

- Les cuprates à base de thallium, de formule générale $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, où n correspond au nombre de plans de conduction CuO_2 . Les composés à 1, 2, ou 3 plans seront appelés Tl-2201, Tl-2212 et Tl-2223.
- Les cuprates à base de bismuth, qui sont les premiers cuprates à ne pas comporter de terres rares dans leur composition chimique.
Leur formule générale est $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$. Pour $n = 1, 2, 3$ plans, on parle de Bi-2201, Bi-2212 et Bi-2223.
- Les cuprates à base de mercure, aussi appelés mercurates, qui détiennent le record de température critique dans la famille.
Leur formule générale est $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$. Pour $n = 1, 2, 3$, on parle de Hg-1201, Hg-1212 et Hg-1223.

Nous n'allons pas aller plus loin dans la description de la structure des cuprates. Dans le chapitre 3, nous donnerons plus de détails sur les composés qui ont été étudiés dans cette thèse, qui sont Bi-2212, Hg-1201 et Hg-1223.

Pour l'instant, nous allons nous intéresser à la structure électronique des cuprates dans le but de présenter leur diagramme de phases.

1.2.2 Structure électronique

La structure électronique des cuprates est essentiellement due à la structure électronique des plans CuO_2 . Dans ceux-ci, les ions Cu^{2+} sont dans une configuration $[\text{Ar}]3d^9$, c'est-à-dire que le niveau $3d$ présente un trou : une des cinq orbitales d ne présente qu'un seul électron. Les ions O^{2-} sont dans une configuration $1s^22s^22p^6$ dans laquelle les orbitales p sont remplies.

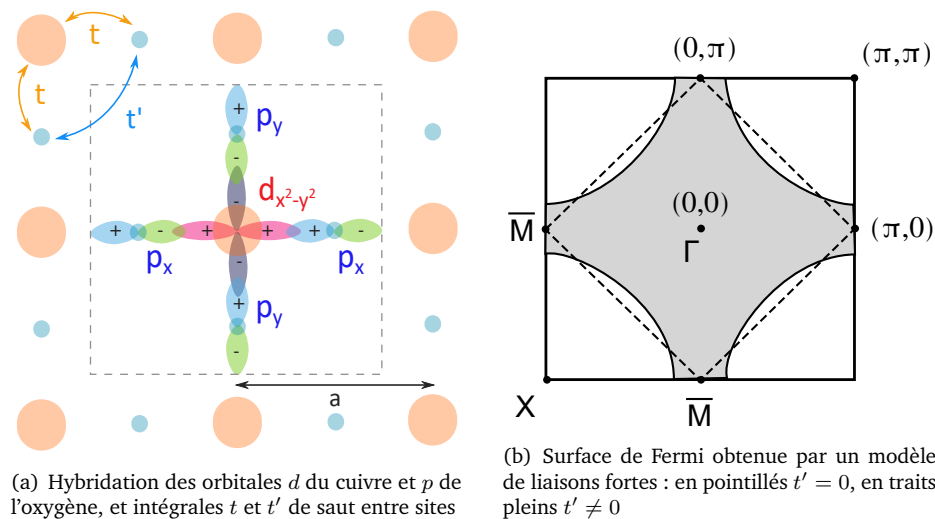


FIGURE 1.6 – Structure électronique des cuprates

Compte tenu de la symétrie tétragonale des plans CuO_2 , l'orbitale d la plus énergétique, qui se retrouve à-demi remplie, est l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Celle-ci s'hybride avec les orbitales p_x et p_y des oxygènes, formant une bande liante remplie et une bande anti-liante à-demi remplie. Le niveau de Fermi est alors situé sur cette bande et on s'attend à ce que le composé soit métallique.

Dans cette hypothèse, on peut calculer la forme de la surface de Fermi à l'aide d'un modèle de liaisons fortes [Friedel, 1989, Gallais, 2003]. Si on appelle t l'intégrale de saut entre les orbitales d et p et t' l'intégrale de saut entre les orbitales p d'oxygènes voisins, sur un réseau de côté a (figure 1.6(a)), la relation de dispersion des électrons dans la bande anti-liante est

$$\epsilon(k) = 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) + 4t' \cos(k_x a) \cos(k_y a) - \mu,$$

au potentiel chimique μ près.

La surface de Fermi associée est représentée figure 1.6(b). En l'absence de saut t' entre les oxygènes, elle présente des singularités de van Hove aux points $(\pi, 0)$ et $(0, \pi)$. En introduisant t' , elle prend une forme de type trous. Malgré la simplicité du modèle choisi, il s'agit effectivement de la forme générale de la surface de Fermi observée expérimentalement : voir par exemple [Ronning et al., 1998] pour une mesure de Bi-2212 par spectroscopie résolue en angle. De nombreux phénomènes que nous allons présenter peuvent toutefois la déformer.

Cependant, la répulsion coulombienne entre les électrons occupant la bande anti-liante est très importante. Elle prend le pas sur l'interaction de saut qui permettrait aux électrons de passer d'un site de cuivre à un autre : ils se retrouvent fortement localisés sur chaque site [Pickett, 1989].

Du point de vue de la structure de bandes, la répulsion coulombienne a pour effet de scinder la bande anti-liante en deux bandes : une bande de Hubbard inférieure, remplie, et une bande de Hubbard supérieure, vide. Elles sont éloignées de l'ordre de 2 eV [Norman et Pépin, 2003]. Le composé est alors un isolant de Mott, où le potentiel chimique se situe à mi-chemin entre les deux bandes de Hubbard.

Il existe une interaction, dite de super-échange, entre les sites voisins de l'isolant. Si la répulsion coulombienne était absente, un site pourrait être occupé par deux électrons de spins anti-parallèles (le principe d'exclusion de Pauli interdit la présence de deux spins parallèles sur un même site). Il existe donc des transitions virtuelles via ces états de double occupation, qui permettent à l'isolant de Mott d'adopter un ordre anti-ferromagnétique [Anderson, 1959]. Les spins des électrons sur deux sites de cuivre voisins sont alors anti-parallèles, comme nous l'avons représenté sur la figure 1.7.

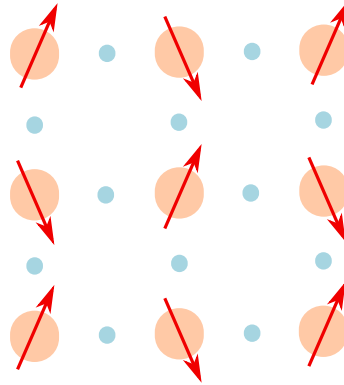


FIGURE 1.7 – Ordre anti-ferromagnétique de la phase d'isolant de Mott des cuprates

Comment cet isolant peut-il donc présenter un ordre supraconducteur, qui plus est à une température critique si élevée ? C'est en réalité en dopant les cuprates, c'est-à-dire en ajoutant ou en enlevant des électrons à leur structure, qu'il est possible de briser l'ordre anti-ferromagnétique et de rétablir la conduction électrique.

La variation du dopage est au cœur de cette thèse : c'est en faisant varier la densité de porteurs de charge que les différentes phases électroniques des cuprates, et leurs propriétés, peuvent être observées. Nous allons maintenant pouvoir présenter le diagramme de phases des cuprates.

1.3 Dopage et diagramme de phases

Afin de rompre l'ordre anti-ferromagnétique isolant que nous avons décrit, il suffit d'ajouter des électrons qui remplissent la bande de Hubbard supérieure, ou bien d'ajouter des trous qui libèrent des états dans la bande de conduction. Ce dopage en électrons ou en trous est possible grâce à la substitution de cations ou l'ajout d'oxygène dans les plans réservoirs de charge. On note p l'excès de trous par site de cuivre.

Le dopage en trous rétablit très rapidement la conductivité dans le matériau : l'ordre anti-ferromagnétique disparaît dès $p \sim 0.02$. Il persiste un peu plus du côté dopé en électrons (jusqu'à $p \sim -0.1$). En augmentant encore le dopage, la fameuse phase supraconductrice des cuprates apparaît. Leur température critique est maximale autour de $p \sim \pm 0.16$.

Dans cette thèse, nous nous intéresserons exclusivement à la partie du diagramme de phases dopée en trous. Elle est la plus étudiée pour plusieurs raisons. Historiquement, ce sont les cuprates dopés en trous qui ont été synthétisés et ont mené à la découverte de la supraconductivité à haute température critique. Du point de vue des applications et de l'étude de la supraconductivité, c'est le côté dopé en trous qui présente les températures critiques les plus élevées. Enfin, nous allons voir que le dopage en trous fait également émerger une multitude de phases et de comportements électroniques qui ne sont toujours pas élucidés.

Les composés mesurés dans ce travail sont tous dopés en trous par l'ajout d'oxygène dans les plans réservoirs de charge. Nous donnerons de plus amples détails sur ce procédé dans le chapitre 3.

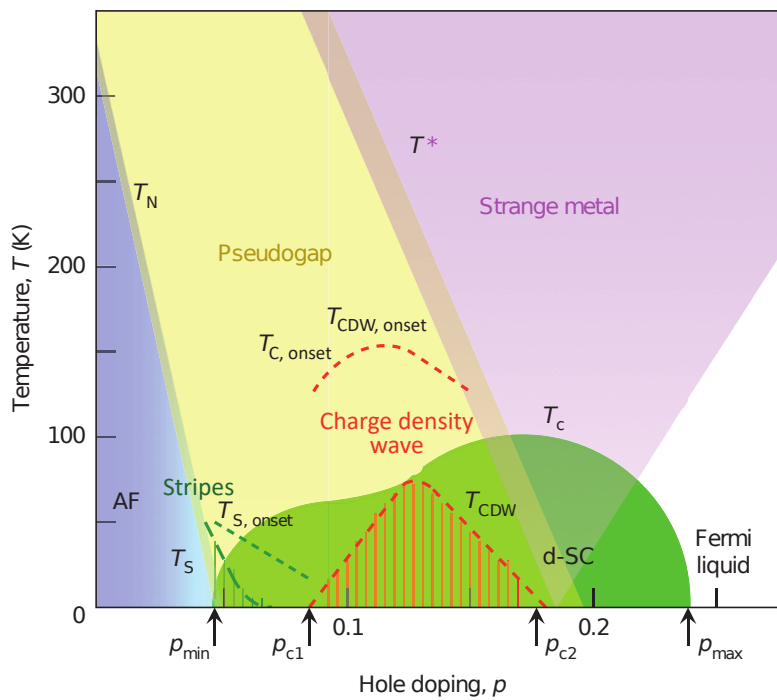


FIGURE 1.8 – Diagramme de phases des cuprates dopés en trous, tirée de [Keimer et al., 2015]

Le diagramme de phases général des cuprates dopés en trous proposé par [Keimer et al., 2015] est reproduit sur la figure 1.8. Nous allons d'abord explorer rapidement ce diagramme avant d'entrer plus en détail dans la description des différentes phases qui y sont présentées.

À dopage nul, nous pouvons voir l'ordre anti-ferromagnétique qui est borné par la température de Néel T_N . Lorsque le dopage augmente, cet ordre laisse place à un autre ordre de spin à basse température : il s'agit d'un ordre de *stripes*, ou rubans de charge, qu'on décrira dans la partie 1.5.1.

À plus haut dopage, la phase supraconductrice apparaît. Elle possède une forme de dôme caractéristique : autour de $p \sim 0.05$, la supraconductivité apparaît à une température proche du zéro absolu, et se renforce avec une augmentation de T_c jusqu'à un dopage dit optimal où T_c est maximale. Ce dopage optimal est aux alentours de $p \sim 0.16$ trous par site. Lorsque le dopage est encore augmenté, la température critique diminue à nouveau, et la phase supraconductrice se referme un peu avant $p \sim 0.25$.

Le maximum de T_c en fonction du dopage sert de point de repère dans le diagramme de phases des cuprates : on parle de sous-dopage lorsque le dopage est inférieur à l'optimal, et de sur-dopage lorsqu'il lui est supérieur.

Le dôme supraconducteur de certains cuprates présente, comme représenté sur la figure 1.8, un plateau de T_c du côté sous-dopé. Ce plateau est particulièrement marqué dans YBCO [Liang et al., 2006]. Il s'explique par la présence d'une phase d'ordre de charge dans cette zone, qui entre en compétition avec la supraconductivité et abaisse légèrement la T_c dans cette gamme de dopage [Ghiringhelli et al., 2012]. Nous consacrerons une partie à cet ordre de charge (appelé onde de densité de charge), dont l'étude est très active, à la fin de ce chapitre.

Même si la phase supraconductrice est bien évidemment la phase majeure de ce diagramme, la complexité des cuprates provient de leur état normal, qui reste extrêmement mystérieux.

Du côté sous-dopé du dôme, la structure électronique des cuprates à haute température est inhabituelle. La surface de Fermi des cuprates se transforme, et la densité d'états au-dessus du niveau de Fermi devient très faible, comme si nous étions en présence d'un gap. C'est pour cela que cet état est appelé pseudogap. Nous décrirons plus loin, et en détail, ses très nombreuses manifestations expérimentales. Le pseudogap disparaît au-dessus d'une température notée T^* qui est relativement mal définie suivant les sondes utilisées pour le mesurer. Sa disparition du côté sur-dopé et son comportement en-dessous de T_c ont fait l'objet de controverses, sur lesquelles nous reviendrons.

Au-dessus du dopage optimal, l'état normal des cuprates est également surprenant : alors que le pseudogap n'est plus présent, le matériau ne présente toujours pas le comportement attendu pour un liquide de Fermi. Sa résistivité est linéaire en fonction de la température, et non quadratique, et ne sature pas à haute température. De plus, sa conductivité thermique ne suit pas la loi de Wiedemann et Franz.

C'est seulement à très fort dopage que les cuprates se comportent comme un métal normal, mais on sort alors du domaine d'existence de la supraconductivité. Dans toute la zone qui nous préoccupe, la majorité des électrons est encore fortement corrélée comme dans la phase isolante, même si le dopage leur permet désormais de se déplacer.

Après cette présentation rapide du diagramme de phases très riche des cuprates, nous allons mener une description plus détaillée de ses trois grandes régions.

Nous parlerons d'abord de la phase supraconductrice. Nous avons déjà évoqué son caractère non-conventionnel, que nous décrirons. Nous montrerons alors que l'énergie du gap supraconducteur des cuprates est d'intérêt majeur, mais qu'il n'est pas connu sous pression, alors que la pression a un effet bien documenté sur la température critique des cuprates. Cela fournira le contexte de notre étude des mercurates sous pression, qui fera l'objet du chapitre 5.

Nous nous intéresserons ensuite à l'état normal des cuprates, et plus particulièrement à la disparition de la phase de pseudogap. Nous évoquerons les différents scénarios qui pourraient expliquer cette phase, et ses liens avec la supraconductivité et avec la phase de métal étrange. Cela nous permettra d'énoncer une hypothèse que nous tenterons de vérifier dans le composé Bi-2212 dans le chapitre 4.

Enfin, nous proposerons un court exposé concernant les ondes de densité de charge, dans lequel nous décrirons cette phase et nous présenterons nos résultats, publiés dans les articles [Loret et al., 2019, Loret et al., 2020], pour lequel nous avons effectué quelques mesures complémentaires au cours de cette thèse.

1.4 Phase supraconductrice

La phase supraconductrice reste au cœur de l'étude des cuprates, et malgré notre large connaissance de son comportement, on rappelle que nous ignorons toujours l'origine de l'appariement des électrons en paires supraconductrices dans cette famille de matériaux.

1.4.1 Dôme supraconducteur

Le dôme supraconducteur, visible dans le diagramme de phases, a été étudié par exemple par [Tallon et al., 1995]. Nous voyons que le dopage est le moyen principal de contrôler la température critique des cuprates.

Cela signifie déjà que la théorie BCS ne peut pas suffire à modéliser simplement les cuprates. En effet, dans cette théorie, la température critique évolue de manière monotone avec la densité d'états électroniques et la force de l'interaction d'appariement entre électrons [Ashcroft et Mermin, 2002]. Si les cuprates étaient des supraconducteurs conventionnels, il faudrait alors comprendre, en plus des écarts observés à l'effet isotopique, quels sont les deux effets antagonistes du dopage qui augmentent d'abord T_c avant de la diminuer.

1.4.2 Plans de conduction

Il est important de mentionner que la supraconductivité dans la structure quasi-2D des plans de conduction n'est pas répandue (on pourra consulter [Brun et al., 2016] pour une review de la supraconductivité en deux dimensions, en particulier dans les films minces).

Dans les cuprates, ceci s'accompagne d'une très faible longueur de cohérence : la longueur typique de variation du paramètre d'ordre ψ_{GL} est d'environ 20 Å dans le plan et de seulement 2 Å selon l'axe cristallographique c , perpendiculaire aux plans CuO_2 . Comme montré par [Kleiner et Müller, 1994], cela signifie que les différents plans de conduction se comportent comme des supraconducteurs individuels, formant des jonctions Josephson avec leurs voisins.

L'effet des plans sur la température critique T_c est sujet à débat. Dans les cuprates à nombre de plans n variables, à base de thallium, de bismuth ou de mercure, on observe une tendance commune : la T_c maximale est atteinte dans ces composés lorsque $n = 3$ [Chakravarty et al., 2004].

D'après [Wheatley et al., 1988], le couplage Josephson entre les plans devrait théoriquement augmenter la température critique quand les plans sont nombreux. Un grand nombre de plans peut cependant avoir un effet néfaste sur le dopage, les porteurs de charge des plans réservoirs de charge ayant plus de mal à se diffuser dans la structure. [Chakravarty et al., 2004] pensent que le compromis entre les deux effets est atteint lorsque $n = 3$, ce qui expliquerait la tendance générale.

1.4.3 Anisotropie du gap supraconducteur

Les cuprates se distinguent des supraconducteurs connus à l'époque de leur découverte, par leur température critique élevée, mais aussi par la symétrie de leur gap supraconducteur.

Les mesures d'ARPES (spectroscopie résolue en angle, qui permet de scanner la surface de Fermi) menées par [Shen et al., 1993] ont montré que l'énergie du gap était maximale dans les directions $k_x = 0$ et $k_y = 0$, que l'on appellera pour cette raison anti-nœuds. Elle est minimale aux nœuds, qui correspondent aux directions $k_x = \pm k_y$ [Ding et al., 1996].

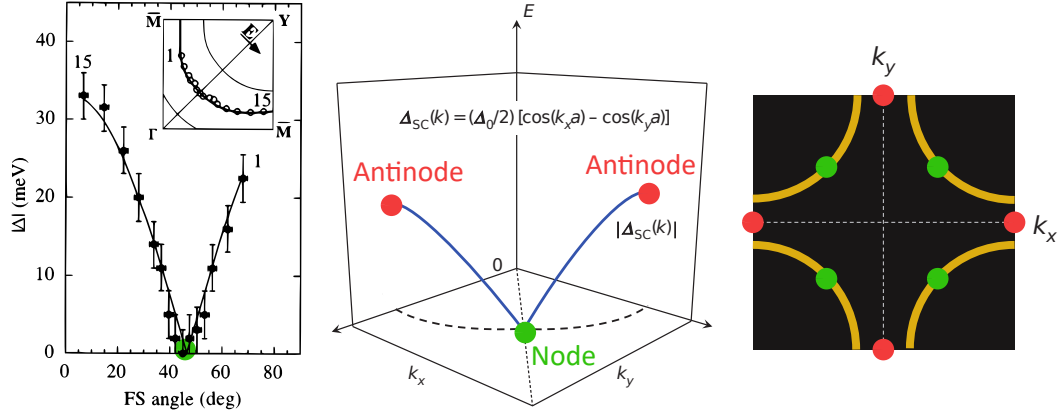


FIGURE 1.9 – Anisotropie du gap supraconducteur dans les cuprates : zones nodales et anti-nodales du gap sur la surface de Fermi, adaptée de [Ding et al., 1996] et [Keimer et al., 2015]

Sur la figure 1.9, on peut voir comment évolue l'énergie du gap en valeur absolue vis-à-vis de la surface de Fermi, sur laquelle on a indiqué les zones nodales et anti-nodales.

Des mesures de phase ont ensuite confirmé que le paramètre d'ordre ψ_{GL} lui-même était anisotrope, et partageait la symétrie $d_{x^2-y^2}$ avec l'énergie du gap [Tsuei et al., 1996].

Naturellement, quelques modèles théoriques ont été proposés pour adapter la théorie BCS, qui prévoit un gap isotrope de symétrie s , dans le cas d'un gap anisotrope.

Cependant, les mesures de conductivité tunnel, et d'ARPES dans la région anti-nodale, rassemblées par [Miyakawa et al., 1998] sur la figure 1.10, mettent en évidence un comportement profondément non-conventionnel de l'énergie du gap. Dans la théorie BCS, la température critique est proportionnelle à cette énergie Δ . Or, dans les cuprates, il semble que l'énergie du gap soit monotone et décroissante avec le dopage, et ne suive absolument pas l'évolution en dôme de la T_c .

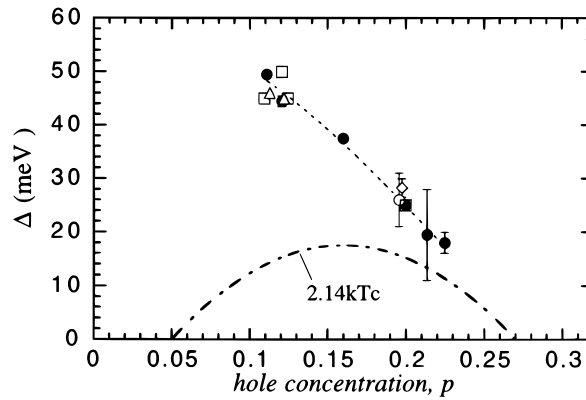


FIGURE 1.10 – Évolution de l'énergie Δ du gap aux anti-nœuds et de T_c en fonction du dopage, tirée de [Miyakawa et al., 1998]

La résolution en angle qui fait la puissance de l'ARPES a permis de suivre l'évolution de l'énergie du gap aux anti-nœuds mais aussi aux nœuds. Dans le chapitre 2, nous présenterons la spectroscopie Raman et nous verrons que celle-ci est également capable de discriminer les zones nodales et anti-nodales.

Ces deux sondes spectroscopiques ont permis de montrer que le gap aux anti-nœuds évolue effectivement de manière monotone avec le dopage, mais que l'énergie du gap nodal évolue de la même manière que la T_c , et forme un dôme en fonction du dopage [Mesot et al., 1999, Damascelli et al., 2003, Le Tacon et al., 2006].

Cela semble indiquer que c'est le gap anti-nodal qui contrôle les manifestations de la supraconductivité en conductivité tunnel. C'est ce gap anti-nodal, non explicable par la théorie BCS, qui est en général considéré comme le gap d'intérêt dans la supraconductivité des cuprates.

1.4.4 Influence de la pression

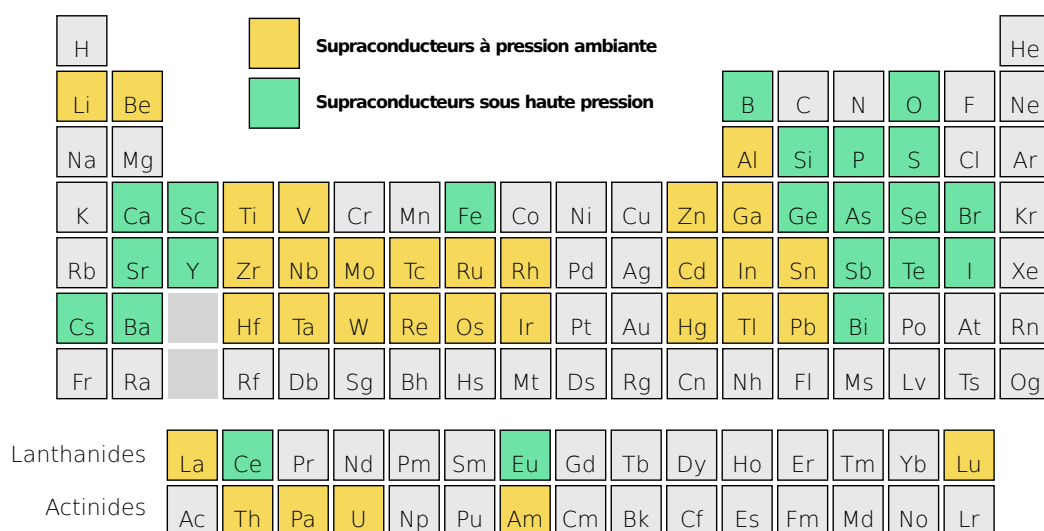


FIGURE 1.11 – Corps purs où la supraconductivité a été observée à pression ambiante ou sous pression, adaptée de [Flores-Livas et al., 2020]

Dans les supraconducteurs conventionnels, l'influence de la pression sur les phonons a, en général, pour effet de diminuer la force des interactions entre électrons et phonons, et donc de diminuer la T_c [Schilling, 2007].

Cependant, de nombreux corps purs sont supraconducteurs uniquement sous pression. Dans certains cas comme le fer, c'est parce que la pression supprime l'ordre ferromagnétique qui empêchait la supraconductivité d'apparaître [Shimizu et al., 2011]. Sur la figure 1.11, adaptée de la review de [Flores-Livas et al., 2020], nous voyons quels éléments du tableau périodique sont supraconducteurs à pression ambiante ou sous pression.

Si les températures critiques des corps purs sont modestes (le record étant détenu par le calcium, avec 25 K sous 160 GPa [Yabuuchi et al., 2006]), nous rappelons que les records actuels de T_c sont détenus par les hydrures sous pression, et que la pression constitue le meilleur espoir d'observer la supraconductivité à température ambiante, certes dans des conditions drastiques.

Mais la pression a également joué un rôle majeur dans l’historique des cuprates. Immédiatement après la découverte de la supraconductivité dans LBCO par Bednorz et Müller, [Chu et al., 1987] montrèrent que la T_c de ce composé pouvait être augmentée au-dessus

de 40 K, un record à ce moment. Chu et son équipe cherchèrent alors à imiter l'effet de la pression au niveau chimique en remplaçant le lanthane par de l'yttrium, d'après [Feder, 2000] : c'est ainsi qu'ils découvrirent YBCO, le premier cuprate dont la T_c excède 78 K [Wu et al., 1987].

Après l'observation de supraconductivité à très haute température dans Hg-1223, qui détient encore le record de T_c à pression ambiante, [Nuñez-Regueiro et al., 1993], puis [Chu et al., 1993] montrèrent que ce record pouvait encore être battu de 15 K environ grâce à la pression. La T_c des mercurates sous pression est alors restée inégalée, jusqu'à l'avènement des mesures sous les pressions colossales qui permettent de rendre les hydrures métalliques.

L'étude systématique menée par [Gao et al., 1994] dans les mercurates met en évidence le comportement général de la T_c sous pression, que nous présentons sur la figure 1.12.

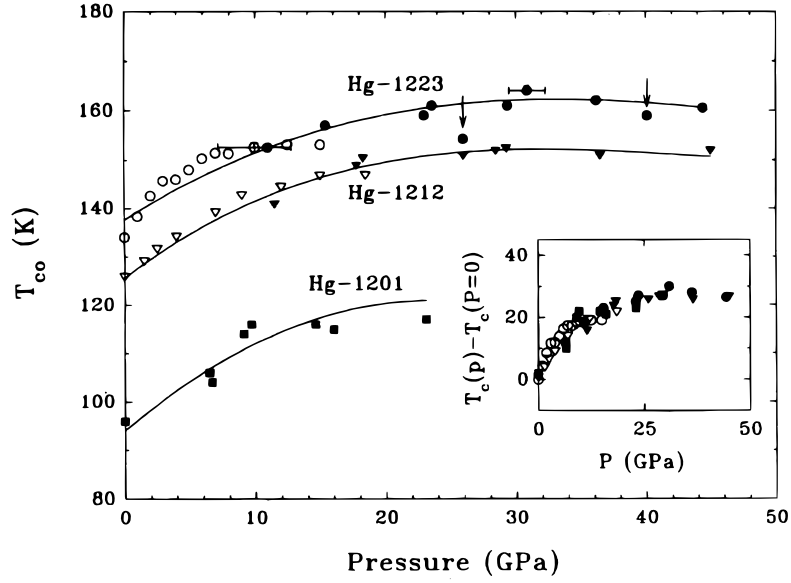


FIGURE 1.12 – Évolution de la température critique des mercurates sous pression, tirée de [Gao et al., 1994]

Sur cette figure, nous voyons que l'application de quelques GPa permet d'augmenter la température critique de ces cuprates, d'environ $1 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ en dessous de 15 GPa. L'augmentation de la température critique semble ensuite saturer, avec peut-être une légère diminution à haute pression.

D'autres effets de la pression sur la supraconductivité ont été suggérés, comme par exemple une transition de phase dans la structure électronique de $\text{Bi}_{1.98}\text{Sr}_{2.06}\text{Y}_{0.68}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (une variante de Bi-2212) vers 21 GPa, observée par [Cuk et al., 2008].

Comme l'intuition de Chu l'illustre, la pression mécanique est souvent liée à la pression chimique dans la physique des matériaux.

Une étude assez récente de [Yamamoto et al., 2015] montre que les effets du dopage et de la pression sont intimement liés. En mesurant plusieurs échantillons de Hg-1212, de dopages variables, sous pression, ils mettent en évidence une différence de comportement entre les échantillons sous-dopés, dont la T_c augmente, et les sur-dopés, dont la T_c diminue. Dans Hg-1223, ils n'observent qu'une augmentation de T_c sous pression, qui semble indiquer que tous les échantillons de ce composé sont sous-dopés. Cette différence notable a également été observée dans YBCO par [Goncharov et Struzhkin, 2003]. Nous reproduisons les résultats de ces deux études sur la figure 1.13.

Le dopage est le paramètre de contrôle majeur permettant d'explorer le diagramme de phases riche des cuprates : nous l'avons vu dans l'état supraconducteur et nous allons le

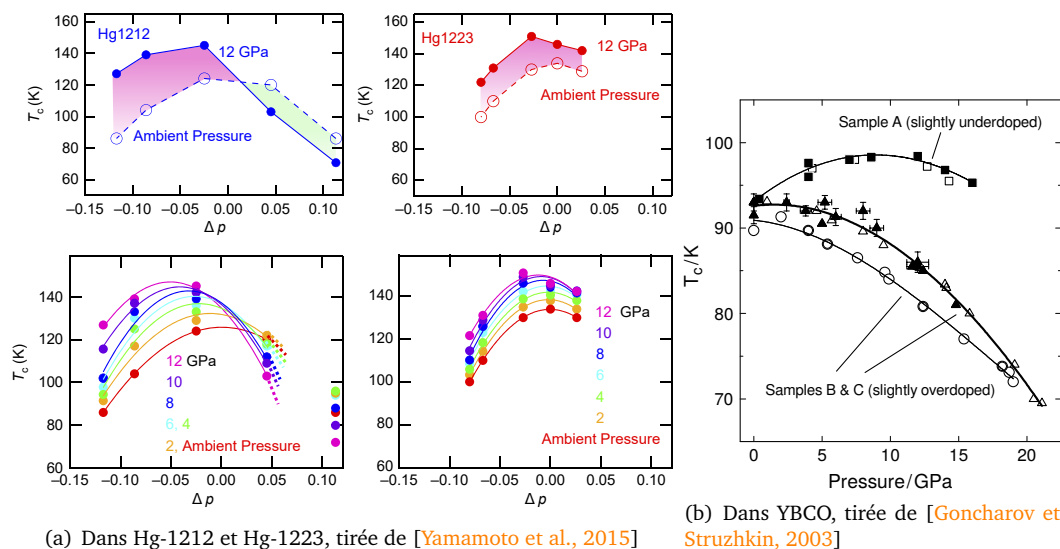


FIGURE 1.13 – Différence entre l'évolution de la T_c de cuprates initialement sous-dopés ($\Delta p < 0$) et sur-dopés ($\Delta p > 0$)

confirmer dans l'état normal à plus haute température. Compte tenu de cette importance du dopage, et de l'effet de la pression mécanique sur la T_c , il paraît essentiel de faire la lumière sur les liens entre pression et dopage dans les cuprates.

Pour contribuer à cette recherche, notre objectif sera d'étudier l'évolution des composantes du gap supraconducteur sous pression, et non uniquement celle de la température T_c . En effet, comme nous l'avons vu, ce sont les caractéristiques du gap qui vont à l'encontre d'une supraconductivité BCS dans les cuprates.

En l'absence de modèle qui puisse décrire cette supraconductivité, les études que la spectroscopie Raman nous permettent d'effectuer apporteront des informations cruciales pour parvenir à comprendre ces matériaux. Notre étude du gap des mercurates sous pression fera l'objet du chapitre 5.

1.5 État normal des cuprates

Après cette présentation de la phase supraconductrice des cuprates, nous nous tournons vers l'état normal des cuprates. Comme nous l'avons mentionné en parcourant le diagramme de phases, cet état est particulièrement complexe et présente de nombreux ordres électro-

niques. Nous allons parcourir cet état des bas dopages vers les hauts dopages, en présentant d'abord les ordres de spin à la transition entre l'isolant de Mott et la phase conductrice ; puis la célèbre phase de pseudogap qui couvre la partie sous-dopée de l'état normal ; enfin nous décrirons la phase dite de métal étrange dans la zone de dopage optimal.

Nous terminerons cette partie par une présentation de deux grandes visions du diagramme de phases, qui pourraient permettre d'expliquer sa richesse. Dans le cadre de l'une d'elles, les fluctuations dites nématiques, qui ont été observées dans plusieurs cuprates, pourraient être la clé de la compréhension de la phase de pseudogap. Pour confronter cette idée à l'expérience, nous avons effectué des mesures par spectroscopie Raman dans Bi-2212, qui seront exposées dans le chapitre 4.

1.5.1 Transition avec l'isolant de Mott

Lorsque l'isolant de Mott est dopé en trous, des états sont libérés dans la bande de Hubbard inférieure, ce qui ramène le niveau de Fermi dans la bande : le matériau devient alors conducteur.

Cependant, l'ordre anti-ferromagnétique s'oppose à la mobilité des charges. Malgré la présence d'états de conduction dans la bande, quelques trous isolés ne permettront pas aux électrons de se déplacer sur de longues distances. Malgré tout, nous avons vu qu'un dopage extrêmement faible était suffisant pour sortir de la phase isolante des cuprates ($p \sim 0.05$ trous par site).

Pour expliquer le rétablissement de la conductivité dans les cuprates, le modèle généralement avancé est celui des *stripes*, ou rubans de charge en français. Dès que le nombre de sites libres est suffisamment important, ces sites s'organisent en rubans, qui servent d'avenues de conduction à longue distance pour le déplacement des électrons (figure 1.14).

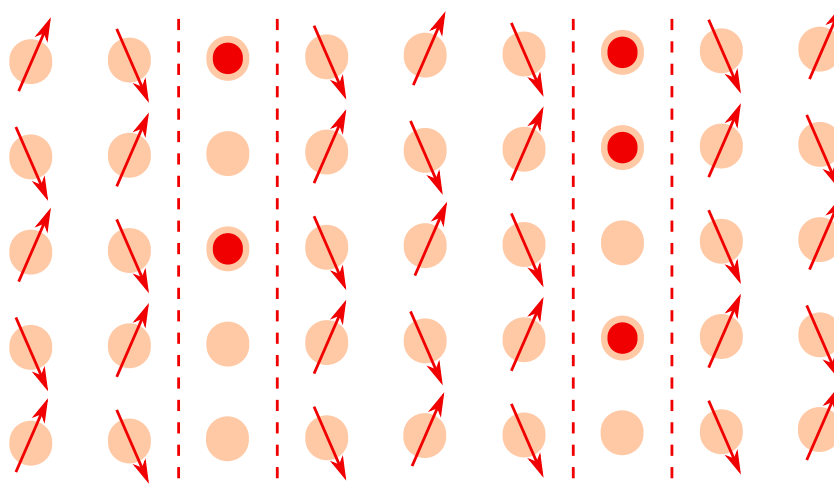


FIGURE 1.14 – Rétablissement de la conductivité dans l'isolant anti-ferromagnétique grâce à l'apparition de rubans de charge

Ces rubans de charge ont été observés par [Tranquada et al., 1995] dans Nd-LSCO, et activement étudiés. Cependant, cet ordre ne semble pas être présent dans la plupart des cuprates. Seuls d'autres dérivés de LSCO, tels que Eu-LSCO, semblent présenter des rubans [Cyr-Choinière et al., 2009], ainsi que YBCO [Mook et al., 2002]. En revanche, nous verrons plus loin qu'un autre ordre de charge, ne faisant pas intervenir les spins contrairement aux rubans, est visible dans la majorité des cuprates, et est activement étudié.

1.5.2 Phase de pseudogap

Découverte et propriétés

La phase de pseudogap a pratiquement volé la vedette à la phase supraconductrice des cuprates, depuis ses premières observations en RMN par [Warren et al., 1989] et [Alloul et al., 1989].

Cette phase, vue à l'origine comme un précurseur de la supraconductivité, apparaît à une température T^* qui diminue avec le dopage. En dessous de cette température, la densité d'états au-dessus du niveau de Fermi est réduite, comme si un "pseudo-gap" s'installait avant que le gap supraconducteur n'apparaisse.

Les manifestations expérimentales du pseudogap sont extrêmement nombreuses. Sans entrer dans les détails de chaque technique expérimentale, nous donnons ici un aperçu de l'omniprésence de la phase de pseudogap dans les mesures effectuées sur les cuprates.

Résonance Magnétique Nucléaire — Historiquement, c'est cette technique qui a permis d'observer pour la première fois le pseudogap dans YBCO. Sur la figure 1.15, nous voyons que le déplacement Knight, ainsi que le taux $(T_1 T)^{-1}$ de relaxation des spins, diminuent de concert en-dessous d'une température qui diminue avec le dopage. Le déplacement Knight correspond à une mesure de densité d'états.

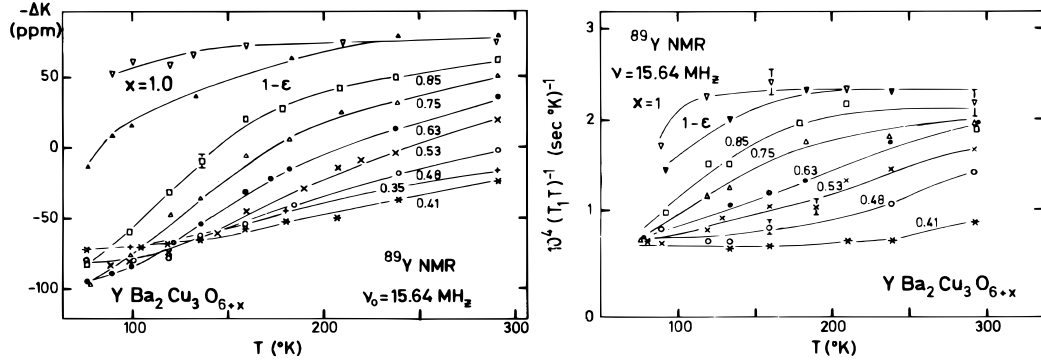


FIGURE 1.15 – Effets de la présence du pseudogap sur le déplacement Knight ΔK et sur le taux de relaxation des spins $(T_1 T)^{-1}$, tirée de [Alloul et al., 1989]

Spectroscopie photoélectronique résolue en angle (ARPES) — L'ARPES est une technique résolue en angle qui permet de sonder la surface de Fermi. Elle permet d'obtenir une cartographie des états occupés dans l'espace des k . L'amélioration des techniques expérimentales des dernières décennies a permis à l'ARPES de devenir un des outils principaux de l'étude des cuprates.

La présence du pseudogap a été révélée en ARPES par [Marshall et al., 1996]. Depuis, l'ARPES a permis de mieux comprendre la structure et la symétrie du pseudogap (voir par exemple [Hashimoto et al., 2014]). Tout d'abord, comme nous l'avons vu, le pseudogap a pour effet de détruire des états électroniques. Par ailleurs, il est présent aux anti-nœuds du gap électronique, il laisse donc intacts les états de la zone nodale. Ceci est représenté sur la figure 1.16.

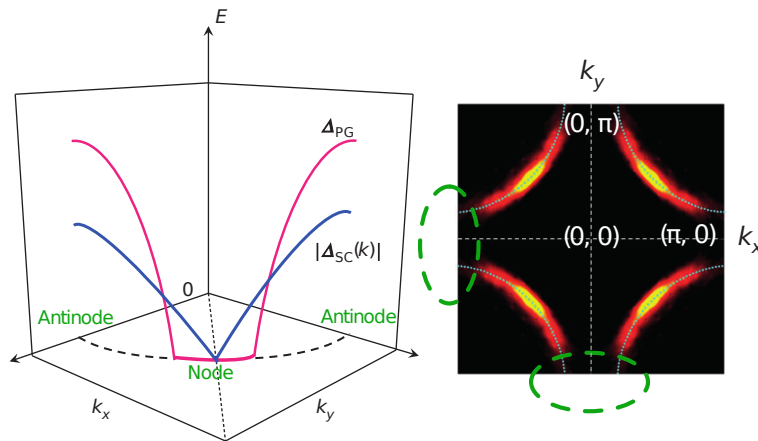


FIGURE 1.16 – Suppression des états électroniques par le pseudogap dans les zones antinodales, tirée de [Keimer et al., 2015]

Spectroscopie tunnel — Comme l'ARPES, cette technique permet de sonder la densité d'états, mais elle n'est pas résolue en angle. Elle confirme que la perte d'états autour de la surface de Fermi n'est pas caractéristique du gap supraconducteur, mais persiste dans l'état normal jusqu'à T^* (figure 1.17).

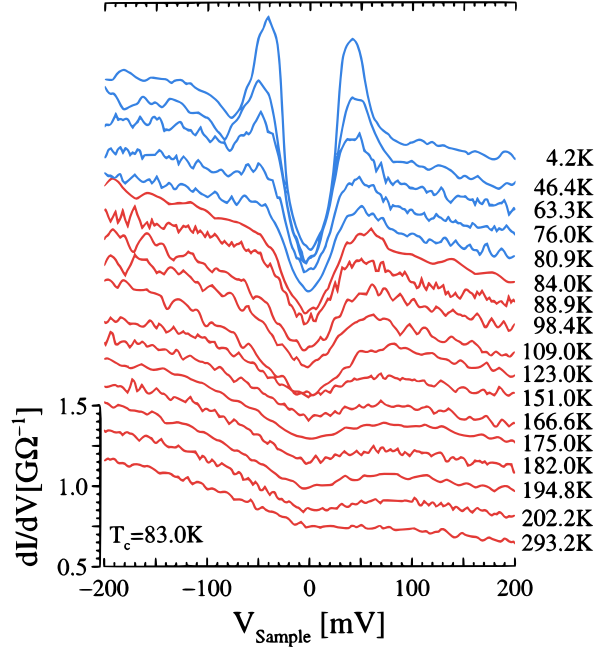


FIGURE 1.17 – Observation du pseudogap par spectroscopie tunnel dans l'état normal, similaire au gap supraconducteur à basse température, adaptée de [Renner et al., 1998]

Mesures thermodynamiques — La densité d'états électroniques peut également être étudiée par des mesures thermodynamiques, comme par exemple les mesures récentes de chaleur spécifique menées par [Michon et al., 2019], qui ont mis en évidence une augmentation de la masse effective des électrons, localisée autour de p^* .

Mesures de transport — L'étude du transport électrique dans les cuprates est également une source d'information sur le comportement des électrons dans la phase de pseudogap. Par la mesure de la résistivité du matériau [Watanabe et al., 1997] ou de son coefficient Hall [Hwang et al., 1994, Wuyts et al., 1995], il est possible de mettre en évidence des anomalies dans l'état normal des cuprates sous-dopés. Toutes ces mesures concordent pour mettre en évidence l'ouverture d'un pseudogap dans cette région du diagramme de phases.

Il est à noter que la résistivité selon l'axe c témoigne d'une contribution provenant des zones anti-nodales. On parle dans la littérature de *hot spots* pour désigner les points de la surface de Fermi qui semblent avoir une influence sur le transport perpendiculairement aux plans, malgré la présence du pseudogap [Watanabe et al., 1997].

Spectroscopie par diffusion de neutrons — Par diffusion de neutrons, il est possible de mesurer la susceptibilité de spin du matériau. Cette susceptibilité chute dans la phase de pseudogap [Fong et al., 2000]. De plus, en utilisant des neutrons polarisés en spin, [Mangin-Thro et al., 2015] ont observé une réponse qui pourrait correspondre au modèle microscopique du pseudogap proposé par [Varma, 2006].

Effet Nernst et mesures de couple magnétique — Plus récemment, des mesures ont suggéré que la symétrie de rotation était brisée à l'entrée dans la phase de pseudogap : d'abord par [Daou et al., 2010], par une mesure de l'effet Nernst, puis par une mesure de couple magnétique par [Sato et al., 2017]. Un diagramme de phases des cuprates faisant apparaître ces deux ensembles de mesures est reproduit figure 1.18. Un article récent de [Ishida et al., 2020] semble confirmer ce lien.

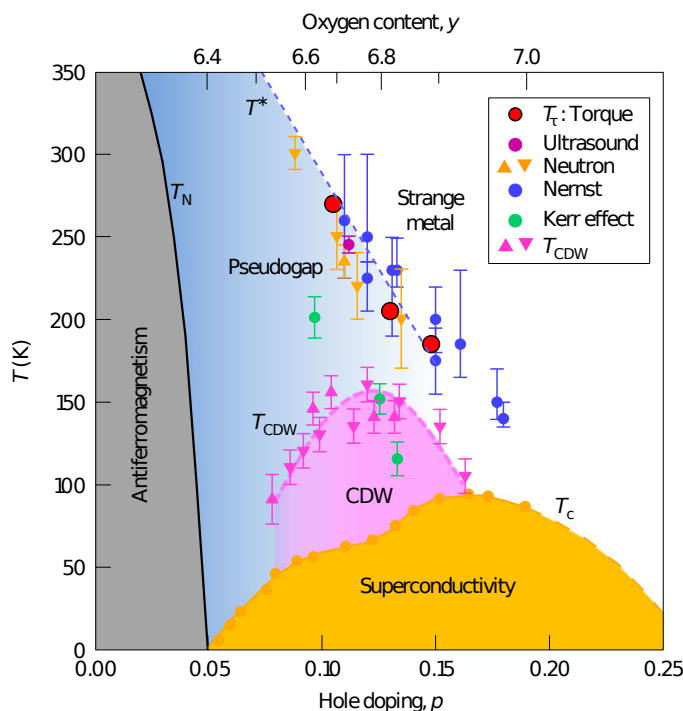


FIGURE 1.18 – Évolution de T^* mesurée par différentes sondes, dont deux sondes indiquant une brisure de la symétrie de rotation, tirée de [Sato et al., 2017]

Cette brisure de symétrie de rotation est aussi appelée “nématicité” par analogie avec les phases des cristaux liquides. La présence d’une phase nématique sous T^* , voire l’hypothèse selon laquelle la disparition du pseudogap serait en réalité une transition de phase nématique, pourraient répondre à de nombreuses questions.

L’origine de la nématicité pourrait être reliée à l’ordre de rubans de charge, comme l’ont proposé [Kivelson et al., 1998] : la phase nématique serait alors une phase intermédiaire entre la phase de rubans et la phase métallique des cuprates sur-dopés. Dans le chapitre 4, nous présenterons avec plus de détails les différentes origines possibles de la nématicité, avant d’étudier ce phénomène dans Bi-2212.

Quant à la **spectroscopie Raman**, qui est la technique de mesure que nous utiliserons dans cette thèse, elle permet également d’étudier la phase de pseudogap. Tout comme l’ARPES, elle est capable de mettre en évidence la symétrie d du pseudogap, grâce à une résolution en vecteur d’onde que nous décrirons dans le prochain chapitre. À ce sujet, on pourra se référer à l’étude conjointe entre Raman et ARPES menée par [Loret et al., 2018].

La spectroscopie Raman est très proche de la **spectroscopie infrarouge**, qui sonde des excitations de symétrie complémentaire. Du point de vue de l’étude du pseudogap, elle permet de mesurer la conductivité des cuprates dans laquelle on peut observer un comportement précurseur de la supraconductivité dans l’état normal [Dubroka et al., 2011].

Échelles d'énergie du pseudogap

Parmi toutes ces techniques de mesure, nombre d'entre elles ont cependant mis en évidence que le pseudogap opère à deux échelles d'énergie distinctes.

D'une part, le pseudogap montre un comportement précurseur de la supraconductivité : comme on l'a vu par exemple dans la figure 1.17, il provoque une perte de poids spectral dans la même gamme d'énergie que le gap supraconducteur, dans l'état normal.

D'autre part, il semblerait qu'une redistribution du poids spectral soit visible à plus haute énergie dans la phase de pseudogap. Cette seconde signature spectroscopique du pseudogap a été observée en spectroscopie tunnel [Kugler et al., 2001, Dipasupil et al., 2002] ou en ellipsométrie par spectroscopie infrarouge [Bernhard et al., 2008, Dubroka et al., 2011] ; et également en ARPES, où on observe une structure pic-creux-bosse (en anglais *peak-dip-hump*) où la bosse se manifeste à une échelle d'énergie plus haute que celle du gap supraconducteur [Campuzano et al., 1999, Vishik et al., 2010].

Du point de vue théorique, [Hashimoto et al., 2014] ont montré que ce comportement était compatible avec un modèle de compétition entre la supraconductivité et le pseudogap.

En spectroscopie Raman, [Loret et al., 2016] ont montré que, dans l'état supraconducteur, un creux est observable jusqu'à haute énergie dans l'état supraconducteur aux dopages où le pseudogap est présent. Ce creux est analogue au creux de la structure d'ARPES, et nous permet d'étudier la présence du pseudogap en-dessous de T_c [Loret et al., 2017b].

Les deux structures analogues en ARPES et en Raman sont présentées sur la figure 1.19. Nous voyons dans les deux cas que l'énergie de la fin du creux (respectivement $-0,12$ eV et 1800 cm^{-1}) correspond au triple de l'énergie du pic (respectivement $-0,04$ eV et 600 cm^{-1}).

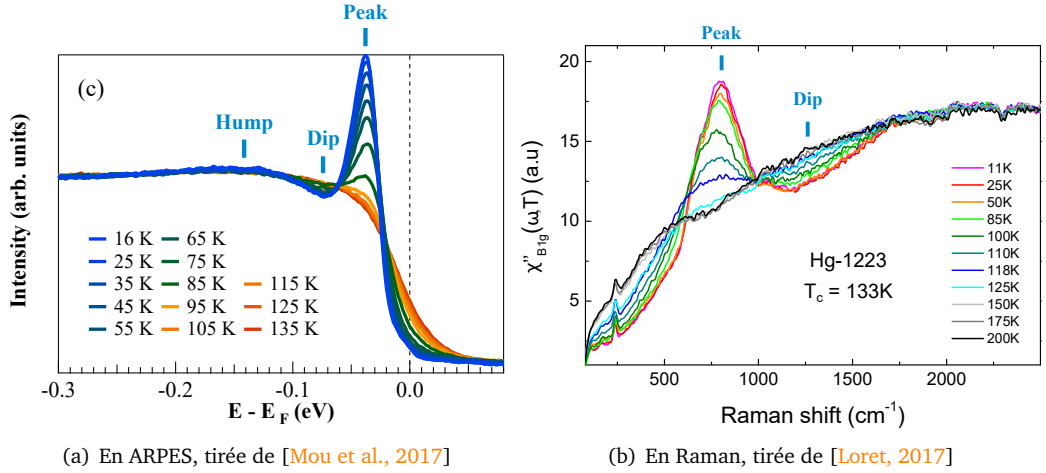


FIGURE 1.19 – Structure pic-creux caractéristique du pseudogap dans l'état supraconducteur

D'après [Lee et al., 2006], ces deux types de pseudogap sont associés à deux ordres microscopiques différents :

- La signature à basse énergie, surnommée *small/strong pseudogap* dans l'article de [Dipasupil et al., 2002], correspond à une phase précurseure de la supraconductivité. Elle est à l'origine d'un pic très net qui persiste à haute température.
- La signature à haute énergie, surnommée *large/weak pseudogap*, correspondrait à la formation d'états singulets de spin. Elle est faiblement visible dans les sondes spectroscopiques, formant un creux et/ou une légère bosse, et est mesurée directement par d'autres sondes liées au spin. Ce type de pseudogap semble être en compétition avec la supraconductivité.

Fermeture du pseudogap

Malgré cette pléthore d'observations expérimentales, la transition à T^* entre la phase de pseudogap et la phase métallique est l'objet de controverses intenses [Tallon et Loram, 2001]. Il n'est pas certain qu'il s'agisse d'une véritable transition de phase à une température bien définie : à ce sujet, on pourra consulter les deux articles antagonistes de [Shekhter et al., 2013] et [Cooper et al., 2014].

D'après [Lee et al., 2006], il est possible que les divergences entre les valeurs de T^* mesurées proviennent de la distinction entre deux types de pseudogap qui sont mesurés par les différentes sondes.

Par ailleurs, la transition entre la zone sous-dopée, où le pseudogap existe en dessous d'une température T^* positive, et la zone sur-dopée où le pseudogap n'existe pas, a également fait l'objet de discussions. Dans la suite de cette thèse, nous noterons p^* le dopage de fermeture de la phase de pseudogap, que nous pouvons aussi voir comme le dopage où T^* tombe à 0.

Nous nous intéressons ici à Bi-2212 dopé à l'oxygène, qui est le cuprate dans lequel nous étudierons la phase de pseudogap dans cette thèse.

Dans l'état normal de ce composé, le pseudogap existe jusqu'à $p = 0.22$, dopage où T^* et T_c coïncident. Sous cette température, trois hypothèses ont été proposées : la diminution progressive de T^* jusqu'à $p^* \sim 0.23$, la chute brutale de T^* à $p^* \sim 0.22$, ou bien une ré-entrée de la phase de pseudogap sous le dôme supraconducteur, jusqu'à $p^* \sim 0.19$.

Dans cette thèse, nous suivrons l'étude de [Loret et al., 2017b] (figure 1.20), dont les mesures de spectroscopie Raman soutiennent l'hypothèse d'une fermeture verticale du pseudogap à $p^* \simeq 0.222$. Le comportement vertical de la transition sous le dôme semble aujourd'hui faire consensus, même si la valeur de p^* reste sujette à discussions [Tallon et al., 2020].

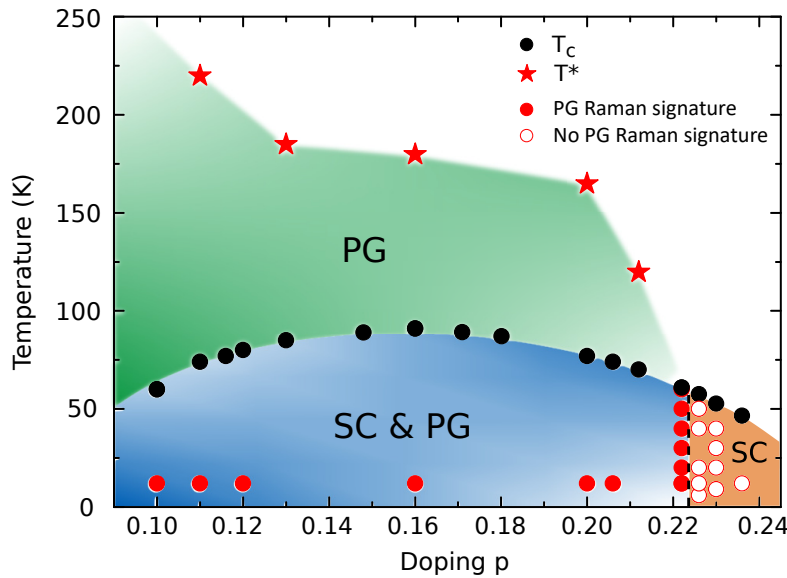


FIGURE 1.20 – Fermeture verticale de la phase de pseudogap sous le dôme supraconducteur à $p^* \simeq 0.222$ dans Bi-2212, tirée de [Loret et al., 2017b]

Il est intéressant de mentionner que dans plusieurs cuprates comme Bi-2212, la fermeture du pseudogap coïncide avec une transition de Lifshitz [Benhabib et al., 2015b]. Sous l'effet de l'augmentation du dopage, la surface de Fermi théorique que nous avons tracée figure 1.6(b) peut passer d'une surface de type trous à une surface de type électrons, en traversant une transition de Lifshitz où des singularités de van Hove apparaissent alors dans

les zones anti-nodales de la surface de Fermi (figure 1.21). Cette transition survient dans Bi-2212 au dopage $p = 0.22$ [Kaminski et al., 2006], ce qui correspond à la fermeture du pseudogap.

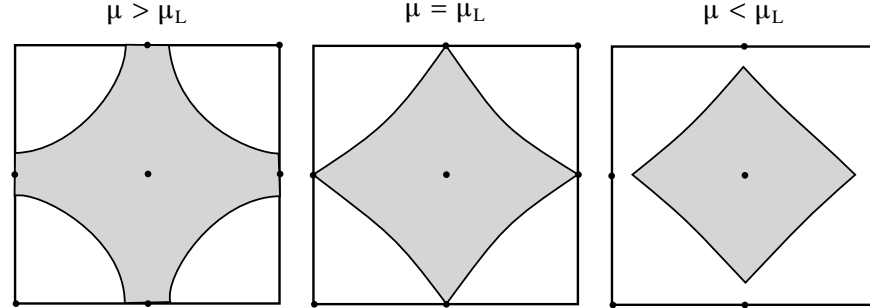


FIGURE 1.21 – Évolution de la topologie de la surface de Fermi des cuprates lors de la traversée d'une transition de Lifshitz

La topologie de la surface de Fermi semble donc être liée au phénomène de pseudogap. Il faut cependant modérer ce propos en précisant que la transition de Lifshitz ne semble pas coïncider avec la fermeture du pseudogap dans certains cuprates comme Tl-2201 [Proust et al., 2002, Platé et al., 2005] ou YBCO [Tallon et Loram, 2001, Fournier et al., 2010].

Transformation de la surface de Fermi

Réciproquement, en dessous du dopage p^* , l'influence du pseudogap sur la surface de Fermi est d'intérêt majeur. Comme nous l'avons dit, la présence du pseudogap dans les régions anti-nodales supprime les états électroniques dans ces régions (figure 1.16).

Lorsque la surface de Fermi est mesurée en ARPES à faible dopage, seule une partie de la surface est alors visible, autour des nœuds du gap supraconducteur (figure 1.22, gauche). On parle d'arcs de Fermi [Norman et al., 1998]. En revanche, lorsque le dopage augmente, la surface de Fermi prend bien la forme visible figure 1.22 (droite) [Platé et al., 2005].

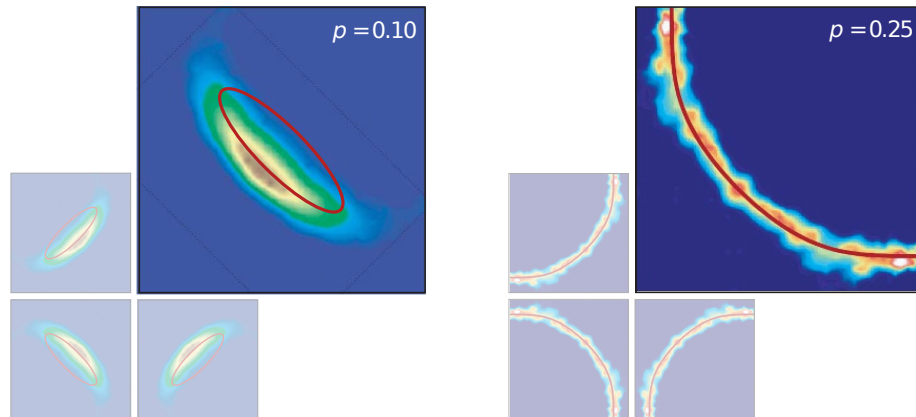


FIGURE 1.22 – Transformation de la surface de Fermi entre les régions sous-dopées et sur-dopées du diagramme de phases, adaptée de [Doiron-Leyraud et al., 2015]

Une transition de phase électronique a donc lieu entre le régime sous-dopé où le pseudogap est présent, et le régime sur-dopé métallique, où la surface de Fermi correspond à une modélisation théorique simple. Il semblerait que dans la phase de pseudogap, les parties de

la surface de Fermi qui subsistent aux nœuds sont des poches de type trous de taille très réduite, tracées en rouge sur la figure 1.22 [Doiron-Leyraud et al., 2015]. La différence entre ces petites poches déconnectées et les grandes poches du régime sur-dopé est majeure : elle montre que la présence du pseudogap modifie profondément la structure électronique de l'état normal.

Cette modification profonde est également visible dans les mesures de transport. Dans ces dernières, la transition entre les deux types de surface de Fermi s'accompagne d'une évolution notable, présentée sur la figure 1.23, de la densité de porteurs de charge observée par effet Hall ou par une mesure de résistivité [Badoux et al., 2016, Collignon et al., 2017].

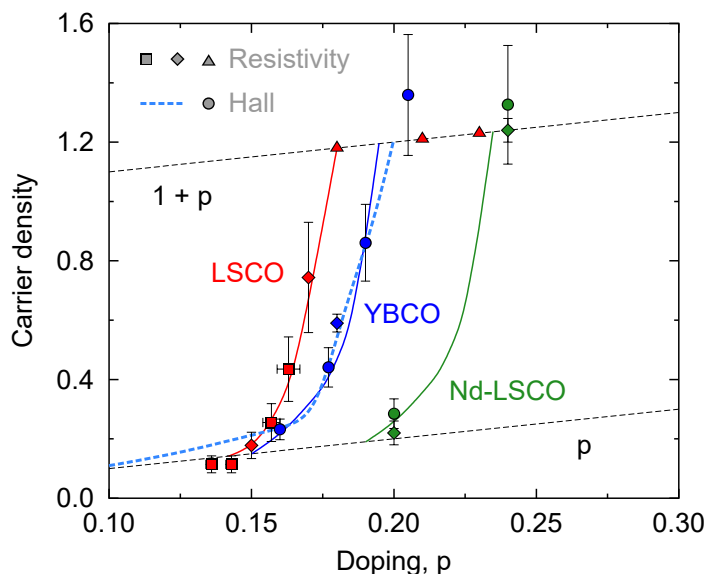


FIGURE 1.23 – Évolution de la densité de porteurs de charge à la sortie de la phase de pseudogap, tirée de [Laliberté et al., 2016, non publié], données publiées dans [Badoux et al., 2016, Collignon et al., 2017]

Sur cette figure, nous pouvons voir que la densité de porteurs passe de p (c'est-à-dire le dopage en trous) dans la phase de pseudogap à $1 + p$ à la sortie de cette phase. Ce lien direct entre le dopage et les propriétés électroniques des deux phases devrait permettre de soutenir ou d'infirmer certains modèles microscopiques.

Une étude récente de [Putzke et al., 2019, non encore publiée] semble indiquer que l'évolution entre les densités p et $1 + p$ n'est pas abrupte à la sortie de la phase de pseudogap, mais change doucement à travers la phase dite de métal étrange, qui sépare la phase de pseudogap de la phase véritablement métallique à très haut dopage.

En effet, dans la zone optimalement dopée des cuprates, même en l'absence de pseudogap, le métal n'est pas parfaitement compatible avec le modèle du liquide de Fermi. Dans cette dernière partie de l'exploration de l'état normal, nous allons brièvement présenter les caractéristiques du métal étrange.

1.5.3 Métal étrange

Du côté sur-dopé du dôme supraconducteur, pour $p > p^*$, le pseudogap ainsi que ses manifestations disparaissent : en particulier, nous avons vu que la surface de Fermi est constituée de larges poches de trous, centrées sur les coins de la première zone de Brillouin.

Pourtant, les propriétés métalliques de cette phase sont surprenantes et ne cadrent pas avec une modélisation de type liquide de Fermi. En principe, l'augmentation de la résistivité

devrait être quadratique (en T^2) à basse température, puis saturer à haute température lorsque le parcours moyen des électrons se rapproche de la distance inter-atomique. En réalité, la résistivité du métal étrange est linéaire en T à basse température [Legros et al., 2019a], et cette augmentation sans saturation semble se poursuivre jusqu'à 400 K [Barišić et al., 2019].

Par ailleurs, les propriétés thermo-électriques du métal étrange montrent une déviation à la loi de Wiedemann-Franz [Bel et al., 2004].

Pour les dopages suffisamment importants, les cuprates présentent une phase beaucoup plus traditionnelle de liquide de Fermi, où la résistivité augmente bien comme le carré de la température avant de saturer.

La présence de cette phase de métal étrange, encore très mal comprise, s'intègre cependant dans les deux grandes visions du diagramme de phases des cuprates. Nous allons présenter ces deux visions afin de conclure notre tour d'horizon de l'état normal des cuprates et présenter notre second objectif dans cette thèse.

1.5.4 Deux visions du diagramme de phases

Comme on peut l'imaginer, les différentes théories de la supraconductivité dans les cuprates ont tenté d'expliquer également ce diagramme de phases très riche. La compréhension du diagramme dans son ensemble pourrait donner des clés pour comprendre les spécificités de la supraconductivité à haute température, et, pourquoi pas, permettre d'augmenter la T_c vers l'ambiante sans pour autant s'appuyer sur d'autres paramètres comme la pression.

Deux grandes visions du diagramme ont été proposées [Norman et Pépin, 2003]. Elles sont schématisées sur la figure 1.24.

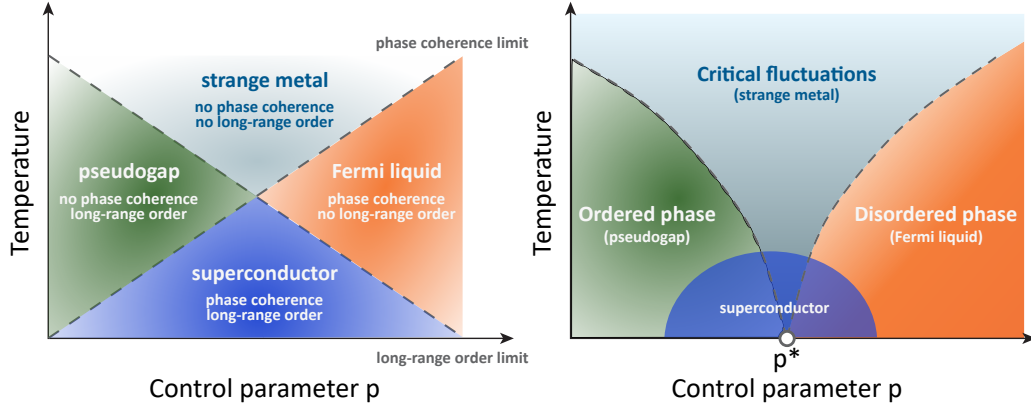


FIGURE 1.24 – Deux visions du diagramme de phases, d'après [Norman et Pépin, 2003]

Dans la première, la phase supraconductrice est envisagée comme la coexistence de deux conditions : la cohérence de phase et l'ordre à longue distance. La vérification, ou non, de ces deux conditions mène alors à quatre phases, qui sont la supraconductivité, le pseudogap, le métal étrange et le liquide de Fermi. Cette vision du diagramme de phases hérite de la vision d'Anderson et de sa théorie RVB (*Resonating Valence Bond*) [Anderson, 1987, Kotliar, 1988].

Dans la seconde, les trois phases de pseudogap, de métal étrange et de liquide de Fermi se déploient autour d'un point critique quantique correspondant à la fermeture du pseudogap [Varma, 1997, Sachdev, 2010]. Le métal étrange correspond à une phase de fluctuations critiques au-dessus du point critique, tandis que le pseudogap et le liquide de Fermi correspondent respectivement à la phase ordonnée et désordonnée de chaque côté de la transition.

Dans cette vision, le dôme supraconducteur entoure le point critique. En fonction des théories, il peut posséder un lien de cause à effet avec le point critique ou seulement coïncider, et éventuellement entrer en compétition, avec lui.

L'ensemble des mesures menées sur les nombreuses phases du diagramme de phases des cuprates devrait nous permettre de comprendre son organisation sous-jacente. En particulier, l'hypothèse du point critique quantique peut être étudiée du point de vue de l'état fondamental à $T = 0$, que les techniques expérimentales modernes permettent d'explorer. On pourra consulter, à ce sujet, la review de [Proust et Taillefer, 2019].

Comment pouvons-nous, dans cette thèse, apporter une pierre à cet édifice théorique et expérimental ?

Nématicité

Comme nous l'avons mentionné plus haut, de nombreuses mesures récentes mettent en évidence la brisure de la symétrie de rotation dans les cuprates et la relie à la phase de pseudogap. Cette brisure de symétrie pourrait donc correspondre à la phase ordonnée des modèles à point critique quantique.

Nous allons donc utiliser la spectroscopie Raman pour sonder les fluctuations nématiques autour de p^* et tenter de vérifier si la phase sous-jacente de la phase de pseudogap pourrait être un ordre de type nématique. Si cette hypothèse s'avère exacte, elle permettra de nous rapprocher d'un modèle microscopique du pseudogap, et, in fine, de mieux comprendre le diagramme de phases des cuprates.

Notre étude des fluctuations nématiques est exposée dans le chapitre 4. Dans la première partie de ce chapitre, nous donnerons plus de détails sur les différentes modélisations microscopiques de la phase nématique.

Nous avons donc exposé le contexte dans lequel nous avons mené les différentes études de cette thèse, et à quelles questions nous allons tenter de répondre. Est-il possible d'identifier némativité et pseudogap dans les cuprates et ainsi de donner une explication sous-jacente à l'organisation du diagramme de phases de ces matériaux ? Et pouvons-nous approfondir notre connaissance de la phase supraconductrice de ces composés à la température critique exceptionnelle, dans des conditions extrêmes de pression hydrostatique ?

Cependant, avant de présenter la technique de mesure que nous utiliserons, et les résultats de cette thèse, nous nous proposons de compléter la présentation du diagramme de phases des cuprates. Nous donnons ici un aperçu de la recherche active autour des ondes de densité de charge (en anglais CDW pour *charge density waves*). En effet, lors de cette thèse, nous avons contribué par quelques mesures à l'obtention des résultats publiés dans [Loret et al., 2019, Loret et al., 2020].

1.6 Ondes de densité de charge

Une onde de densité de charge correspond à une modulation spatiale de la densité électronique. Cette modulation, de plus grande périodicité que celle du réseau, a pour effet de créer un gap Δ_{CDW} dans la structure électronique du matériau. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, la spectroscopie Raman est particulièrement adaptée à l'étude et à la mesure de gaps, qu'ils soient liés à la supraconductivité, au pseudogap ou aux ondes de densité de charge.

On trouvera une présentation détaillée et pédagogique des ondes de densité de charge dans la thèse de [Grasset, 2017], dans le cadre des dichalcogénures à métaux de transition.

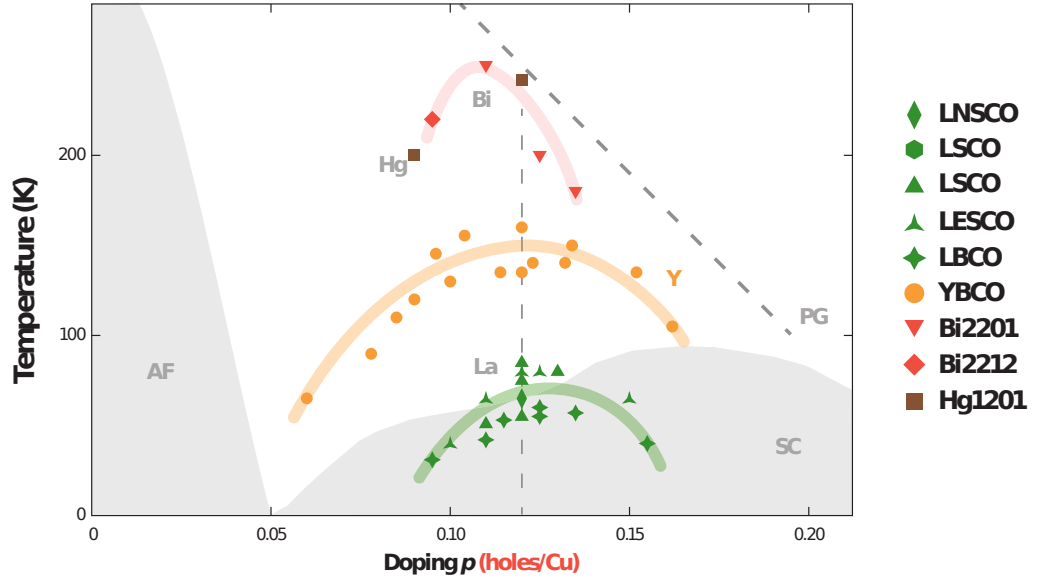


FIGURE 1.25 – Localisation de la phase d'ondes de densité de charge dans le diagramme de phases des cuprates, tirée de [Comin et Damascelli, 2016]

Dans les cuprates, l'étude des ordres de charge est ancienne et a commencé avec la découverte des rubans de charge dans Nd-LSCO [Tranquada et al., 1995]. Cependant, les ondes de densité de charge sont un ordre distinct des rubans, ne présentant pas d'ordre de spin. Observées par [Wu et al., 2011, Ghiringhelli et al., 2012, Chang et al., 2012] dans YBCO, elles se sont révélées omniprésentes dans les cuprates [da Silva Neto et al., 2014, Comin et Damascelli, 2016]. Dans Eu-LSCO, [Wang et al., 2020] indiquent que les rubans et les ondes de densité de charge semblent corrélées.

Compte tenu de notre connaissance du diagramme de phases déjà riche des cuprates, l'objectif de la communauté est d'étudier les liens entre les ondes de densité de charge et les autres phases du diagramme.

Supraconductivité, ondes de densité de charge et pseudogap

Dans la zone de dopage où les ondes de densité de charge existent, les autres phases qui pourraient y être liées sont la phase supraconductrice et la phase de pseudogap.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'ordre de charge semble entrer en compétition avec la supraconductivité, et abaisse la température critique de YBCO, ce qui crée un plateau dans le dôme de la phase supraconductrice. Les raisons sous-jacentes de cette compétition entre les deux phases ont été étudiées par [Choi et al., 2020] dans un article récent.

Dans le cadre de cette compétition entre ondes de densité de charge et supraconductivité, [Cyr-Choinière et al., 2018] ont montré que l'ordre de charge était détruit par la pression, ce qui a pour effet de reconstituer un dôme classique dans YBCO (figure 1.26).

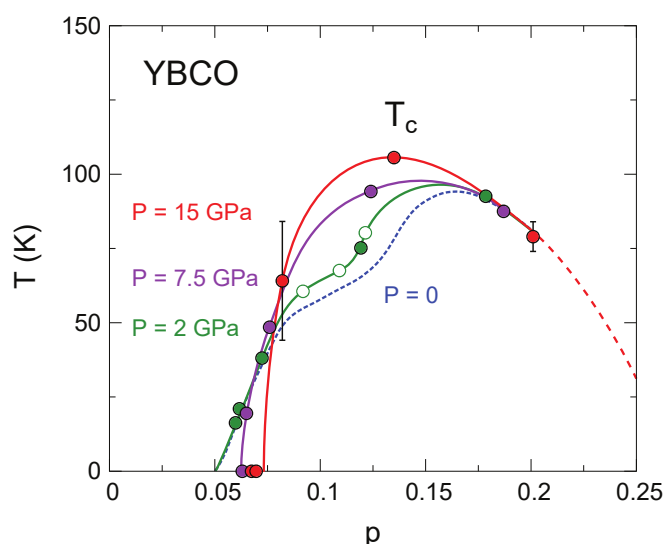


FIGURE 1.26 – Reconstitution du dôme supraconducteur par suppression de la phase d'ondes de densité de charge sous pression hydrostatique, tirée de [Cyr-Choinière et al., 2018]

Du côté du pseudogap, une compétition entre le pseudogap et les ondes de densité de charge a été suggérée par [Peng et al., 2018], qui observe une réapparition de l'ordre de charge à haut dopage, après la disparition du pseudogap.

L'étude de [Arpaia et al., 2019] va plus loin et avance que des fluctuations de densité de charge sont présentes dans l'ensemble du diagramme de phases. Ces fluctuations semblent former une onde de densité de charge 2D dans la phase pseudogap, puis 3D à basse température dans la phase supraconductrice.

De plus, grâce à des mesures d'oscillations magnétiques quantiques, [Doiron-Leyraud et al., 2007] ont mis en évidence une reconstruction de la surface de Fermi due aux ondes de densité de charge.

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.5.2, la présence du pseudogap a pour effet de détruire les états électroniques aux anti-nœuds : la surface de Fermi est donc constituée de poches de trous dans la zone nodale, et le signe de l'effet Hall est positif.

Mais en présence des ondes de densité de charge, l'effet Hall change de signe, ce qui indique que la surface de Fermi devient de type électrons. Cela pourrait s'expliquer par un

repliement de la surface de Fermi, causé par l'ordre de charge, qui reconstituerait des petites poches de type électrons dans les zones nodales, à partir des restes de la surface de Fermi laissés par le pseudogap (figure 1.27) [LeBoeuf et al., 2007, Wu et al., 2011, Tabis et al., 2014].

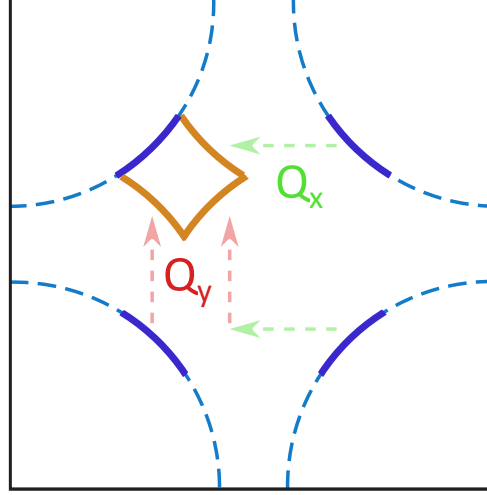


FIGURE 1.27 – Reconstruction de la surface de Fermi en poches d'électrons aux nœuds, par repliement (selon les vecteurs Q_X et Q_Y associés à l'ordre de charge) des arcs de Fermi laissés par le pseudogap.

L'étude de la reconstruction de la surface de Fermi [Norman, 2010, et les articles qui y sont cités] a été, comme nous l'avons dit, initiée par la mesure des oscillations magnétiques quantiques [Doiron-Leyraud et al., 2007, Hartstein et al., 2020], puis poursuivie en conjonction avec d'autres sondes comme l'ARPES [Hossain et al., 2008] ou la microscopie à effet tunnel [He et al., 2014].

Grâce à la spectroscopie Raman, nous avons pu observer les ondes de densité de charge dans le mercure Hg-1223 à différents dopages, ainsi que dans YBCO. Dans l'article [Loret et al., 2019], nous présentons ainsi les évolutions conjointes des températures de transition T_c et T_{CDW} , ainsi que des trois énergies de gap Δ (associée à la supraconductivité aux antinœuds), Δ_{PG} (associée au pseudogap, plus précisément à sa contribution à haute énergie) et Δ_{CDW} (associée aux ondes de densité de charge), dans ces matériaux.

Nos résultats, reproduits figure 1.28, montrent une évolution conjointe des trois énergies qui suggère un lien profond entre les trois ordres étudiés.

Nous voyons en effet que l'évolution des trois énergies de gap sont similaires et monotones, alors que les températures de transition forment un dôme. Ce que nous avons identifié comme la caractéristique principale de la supraconductivité non-conventionnelle des cuprates se retrouve dans l'ordre de charge. Qui plus est, les échelles d'énergie du gap supraconducteur et du gap des ondes de densité de charge sont identiques, et ces gaps évoluent de concert avec le "grand pseudogap", ou pseudogap faible, que nous avons évoqué dans la partie 1.5.2.

Cette découverte s'inscrit dans un ensemble de théories qui relient l'ordre de charge et l'ordre supraconducteur de paires de Cooper en un ordre dit d'ondes de densité de paires [Fradkin et al., 2015]. Cet ordre intriqué pourrait permettre de modéliser microscopiquement la phase de pseudogap [Chakraborty et al., 2019, Grandadam et al., 2020, ce dernier non encore publié] et d'expliquer le diagramme de phases des cuprates dans l'optique d'un point critique quantique à p^* [Efetov et al., 2013].

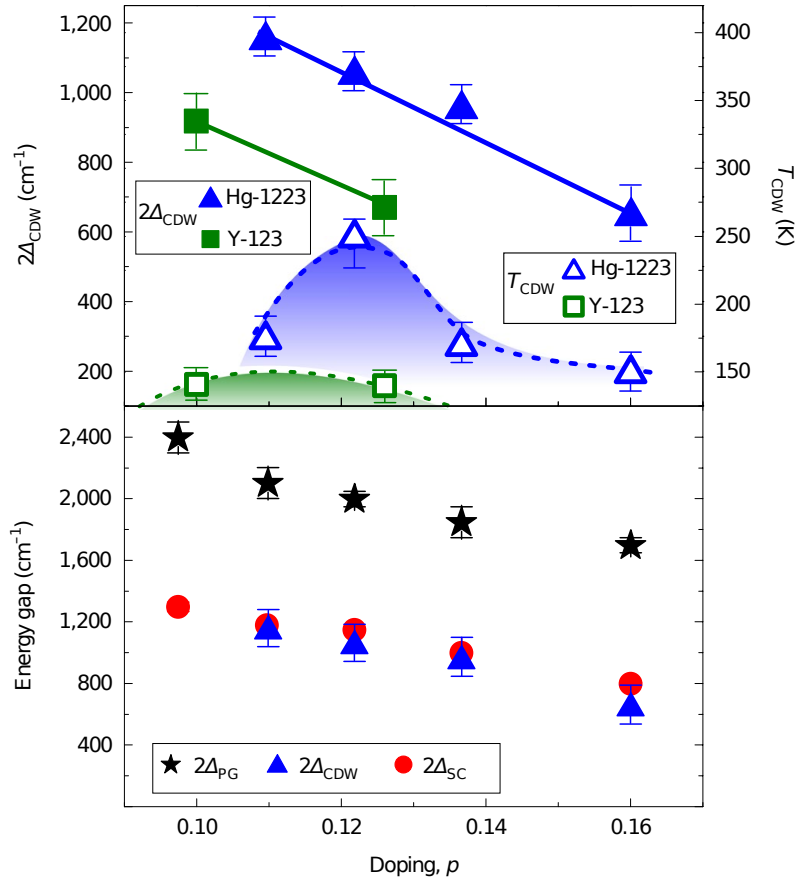
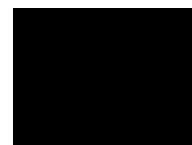


FIGURE 1.28 – Évolution des températures d'apparition de la supraconductivité et des ondes de densité de charge, et des énergies du gap supraconducteur, du pseudogap et du gap de l'ordre de charge, dans Hg-1223 et YBCO, tirée de [Loret et al., 2019]

Cette parenthèse sur les ondes de densité de charge, et sur nos résultats, étant fermée, nous allons pouvoir présenter les résultats de notre thèse. Nous commençons par présenter la technique expérimentale qui nous a permis de les obtenir, et que nous avons déjà évoquée à plusieurs reprises : la spectroscopie Raman.



Spectroscopie Raman électronique

Suspendu dans les brumes à quelques longueurs au-delà du bord du monde, l'Arc-en-Bord n'apparaissait que le matin et le soir quand la lumière du petit soleil en orbite autour du Disque émergeait de derrière la masse de la Grande A'Tuin, la Tortue du Monde, et frappait le champ magique discal exactement sous le bon angle.

Un double arc-en-ciel irisé se formait. Près du bord de la Cataracte, les sept couleurs mineures étincelaient et dansaient dans les embruns des mers expirantes.

Mais elles paraissaient pâles auprès de la bande plus large qui flottait à l'écart, sans daigner partager le même spectre.

C'était la couleur reine, dont toutes les autres ne sont que des reflets partiels et délavés. C'était l'octarine, la couleur de la magie. Vivante, flamboyante, vibrante, c'était le pigment incontesté de l'imagination, car là où elle apparaissait, on savait que la matière ordinaire se mettait humblement au service des puissances de l'esprit magique. Elle incarnait l'enchantement même.

Mais Rincevent avait toujours trouvé qu'elle tirait sur une espèce de mauve verdâtre.

TERRY PRATCHETT, **La huitième couleur**, trad. PATRICK COUTON

Afin d'étudier les cuprates et les excitations électroniques dans ces matériaux, nous utilisons une technique expérimentale particulière : la spectroscopie Raman électronique. Dans ce chapitre, nous proposons une explication des principes de base de cette technique. Après une description théorique de la diffusion Raman, nous présentons le dispositif expérimental permettant d'en tirer profit ; puis nous détaillons les résultats théoriques qu'elle permet d'obtenir dans les métaux et les supraconducteurs.

Sommaire

2.1	Théorie de la diffusion Raman	39
2.1.1	Interaction entre le matériau et les photons	39
2.1.2	Réponse Raman	47
2.1.3	Symétries du vertex Raman	48
2.1.4	Résonances Raman	51
2.1.5	Excitations non-électroniques visibles en Raman	51
2.2	Réponse Raman des métaux	52
2.2.1	Réponse d'un gaz d'électrons libres	52
2.2.2	Réponse dans un modèle de Drude	52
2.2.3	Réponse d'un supraconducteur	54
2.3	Réalisation expérimentale	57
2.3.1	Circuit optique	57
2.3.2	Spectres Raman	58
2.3.3	Optimisation de l'intensité Raman	59
2.3.4	Cryogénie	63
2.3.5	Traitement des données brutes	65

La diffusion Raman, découverte indépendamment en 1928 par [Raman et Krishnan, 1928] (en Inde britannique) et [Landsberg et Mandelstam, 1928] (en URSS), est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Un rayonnement incident de pulsation ω_I éclaire un échantillon, et une partie du rayonnement est alors diffusée par l'échantillon à une pulsation légèrement différente que l'on notera ω_S (pour l'anglais *scattered*). La différence de pulsation $\omega = \omega_I - \omega_S$ est appelée "déplacement Raman".

Ce déplacement Raman peut être interprété comme l'énergie cédée au diffuseur par la lumière. Lorsque ω est positif, on parle de processus Stokes ; lorsqu'il est négatif, on parle de processus anti-Stokes. On s'attend naturellement à ce que le processus Stokes soit favorisé, en particulier lorsque la température de l'échantillon est basse et qu'il possède peu d'énergie thermique à céder au rayonnement.

Cette diffusion inélastique s'oppose à la diffusion élastique, ou diffusion Rayleigh, beaucoup plus courante, dans laquelle $\omega_I = \omega_S$. La diffusion Rayleigh est toujours présente, y compris dans nos expériences, et elle est beaucoup plus intense que la diffusion Raman (d'un facteur 10^6 à 10^8). L'élimination de la réponse Rayleigh sera donc un objectif primordial du dispositif expérimental.

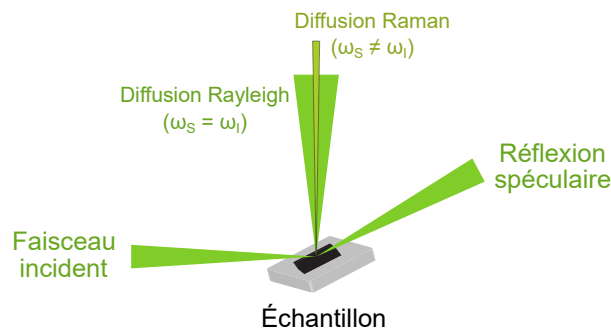


FIGURE 2.1 – Principe de la diffusion Raman

Au niveau microscopique, pour pouvoir céder une énergie $\hbar\omega$ au système, ce dernier doit posséder des niveaux d'énergie distants de $\hbar\omega$. La spectroscopie Raman permet donc

de sonder les différents états d'énergie d'un système. Pour donner un exemple simple, dans un métal à basse température, tous les états sous le niveau de Fermi sont occupés par des électrons. Le flux de photons diffusés par le métal à un déplacement Raman ω donné sera alors proportionnel à la densité d'états électroniques disponibles à une énergie $\hbar\omega$ au-dessus du niveau de Fermi.

L'étude de la densité d'états électroniques est de première importance lorsque l'on étudie un matériau supraconducteur. Au-dessus du niveau de Fermi, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, un gap s'ouvre dans cette densité d'états, et nous verrons comment la spectroscopie Raman nous permet d'étudier ce gap ainsi que ses symétries. Dès 1961, quelques années après la modélisation complète du gap supraconducteur par Bardeen, Cooper et Schrieffer, [Abrikosov et Fal'kovskii, 1961] prédisaient la réponse Raman des matériaux que nous étudions et ouvraient la voie à notre champ d'étude.

En général, nous parlerons indifféremment de pulsation ou d'énergie. L'usage fait que les énergies mesurées lors d'une expérience de spectroscopie Raman sont exprimées en cm^{-1} . De plus, en comparant nos résultats avec ceux d'autres techniques expérimentales ou avec des grandeurs théoriques, nous serons amenés à utiliser d'autres grandeurs équivalentes et leurs unités. Le tableau 2.1 fournit les facteurs utiles à la conversion entre ces unités, à partir de la fréquence $\nu = \omega/2\pi$.

Température $\hbar\nu/k_B$	Nombre d'onde ν/c	Énergie $\hbar\nu$	Fréquence ν
1 K	$0,695 \text{ cm}^{-1}$	$0,086 \text{ meV}$	$20,84 \text{ GHz}$
1,44 K	1 cm^{-1}	$0,124 \text{ meV}$	$29,98 \text{ GHz}$
11,6 K	$8,06 \text{ cm}^{-1}$	1 meV	$241,8 \text{ GHz}$
48,0 K	$33,4 \text{ cm}^{-1}$	$4,14 \text{ meV}$	1 THz

TABLE 2.1 – Conversion entre unités d'énergie usuelles

En diffusion Raman électronique, l'énergie apportée par la lumière incidente est faible par rapport aux énergies typiques en jeu dans les matériaux étudiés.

Par exemple, dans les cuprates, pour des excitations de quasi-particules proches du niveau de Fermi, on peut s'attendre à des vecteurs d'onde de l'ordre de la taille de la première zone de Brillouin, qui est entre 10^7 et $10^8 \text{ rad} \cdot \text{cm}^{-1}$ de côté. En revanche, pour les longueurs d'onde de la lumière visible, les vecteurs d'onde $q_I = \omega_I/c$ des photons incidents seront au maximum de $10^5 \text{ rad} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Cette différence d'échelle entre la quantité de mouvement amenée par les photons et la taille de la première zone de Brillouin nous permettra d'effectuer plusieurs approximations. Elle permet à la spectroscopie Raman de sonder des zones précises de l'espace des $\vec{k}$.

2.1 Théorie de la diffusion Raman

Dans cette partie, on propose une modélisation théorique de la diffusion Raman au niveau quantique. On restera à un niveau théorique modeste et on détaillera autant que possible les calculs dans un souci de pédagogie.

2.1.1 Interaction entre le matériau et les photons

Hamiltonien et interaction

Le matériau étudié est composé de particules chargées : les noyaux atomiques et les électrons. Ces particules ont chacune leur énergie cinétique, et elles interagissent entre elles via l'interaction coulombienne. L'étude de ce système très riche n'est pas aisée. On est conduit à

modéliser le système avec un ensemble d'approximations bien choisies, en fonction du matériau considéré et des phénomènes auxquels on s'intéresse. Un ouvrage de référence pour l'étude de ce système et de ses modèles est [Ashcroft et Mermin, 2002].

Dans cette étude, nous considérerons que certains électrons sont libres de se déplacer parmi les ions formés par les noyaux atomiques et par les électrons qui y restent associés. Comme leurs masses respectives sont très différentes, la vitesse des électrons est trois ordres de grandeur plus importante que celle des ions du réseau cristallin. Dans l'approximation dite adiabatique (ou de Born-Oppenheimer), on considère donc qu'à tout instant, les électrons se déplacent dans le champ créé par les ions fixes. Les perturbations extérieures (dans notre cas, le champ électromagnétique) vont influencer sur l'ensemble du système mais les électrons réagiront plus rapidement et leur réarrangement aura pour effet de masquer la perturbation extérieure pour les ions (on parle d'effet d'écran, ou d'écrantage).

Les électrons évoluent alors dans un potentiel effectif V qui dépend de leur position $\vec{r}_i$. Ils possèdent une impulsion $\vec{p}_i$, un spin $\vec{s}_i$, une charge $-e$ et une masse m_i . Cette masse est une masse effective dans le potentiel V . Elle dépend des interactions entre chaque électron et les autres particules (les ions du réseau et les autres électrons).

Le hamiltonien du système isolé est alors de la forme

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}_i). \quad (2.1)$$

De par la périodicité du potentiel ionique dans lequel évoluent les électrons, les états propres électroniques du hamiltonien 2.1 sont des électrons dits de Bloch, et sont définis par leur vecteur d'onde $\vec{k}$, leur bande α et leur spin s . Ils interagissent avec un potentiel effectif créé par les ions du réseau cristallin. La fonction d'onde qui leur est associée est notée $\varphi_{\vec{k},\alpha,s}$:

$$\mathcal{H}_0 \varphi_{\vec{k},\alpha,s} = \mathcal{E}_{\vec{k},\alpha} \varphi_{\vec{k},\alpha,s}.$$

En présence du rayonnement laser qui est utilisé lors des expériences de spectroscopie Raman, le hamiltonien 2.1 est modifié par la présence d'un champ électromagnétique, que l'on décrit à l'aide du potentiel vecteur $\vec{A}$, duquel nous pouvons déduire les champs électrique $\vec{E}$ et magnétique $\vec{B}$.

Ce champ a trois effets sur le hamiltonien du système :

- En jauge de Coulomb, le champ a pour effet de remplacer l'opérateur $\vec{p}$ par $\vec{p} + q\vec{A}(\vec{r})$, et les opérateurs $\vec{p}$ et $\vec{A}(\vec{r})$ commutent dans cette jauge. Pour les états électroniques de charge $-e$, le terme d'énergie cinétique du hamiltonien devient donc

$$\frac{(\vec{p} - e\vec{A}(\vec{r}))^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} + \frac{e^2}{2m} A^2(\vec{r}) - \frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}),$$

ce qui revient à ajouter deux nouveaux termes, l'un en A^2 , l'autre en A .

- L'énergie propre du champ s'ajoute au hamiltonien du système complet. On la note

$$\mathcal{H}_c = \frac{\epsilon_0}{2} \int d^3r (E^2 + c^2 B^2).$$

- Le champ magnétique se couple au système via le spin de ses particules. Si on note g_i le facteur de Landé de chaque particule, on ajoute au hamiltonien $\mathcal{H}_0$ le terme

$$\mathcal{H}_s = - \sum_i \frac{g_i q_i}{2m_i} \vec{s}_i \cdot \vec{B}(\vec{r}_i).$$

Nous pouvons comparer les deux termes qui couplent le champ aux particules, via une rapide analyse dimensionnelle. Dans le terme de spin, pour les électrons, g est sans dimension, s a pour valeurs propres $\pm\hbar/2$, et B est de l'ordre de A/λ . Par conséquent, ce terme

de spin évolue comme $ehA/\lambda m$; tandis que le terme qui découle de la modification de l'opérateur impulsion a pour ordre de grandeur epA/m .

Puisque, comme on l'a vu, l'impulsion h/λ des photons est petite devant celle p des électrons considérés, nous pouvons négliger la contribution de spin dans les effets du champ sur le système. On ignorera l'influence du spin dans toute la suite et on omettra les indices liés au spin dans les états $\varphi_{\vec{k},\alpha(s)}$ étudiés.

Seconde quantification

Afin d'étudier l'influence du rayonnement sur le matériau, qui contient un grand nombre d'électrons, on va utiliser le formalisme de la seconde quantification. On a noté $\varphi_{\vec{k},\alpha}$ les états électroniques individuels pour le hamiltonien 2.1. Si on note $c_{\vec{k},\alpha}^\dagger$ l'opérateur qui crée un électron de Bloch dans la bande α avec le vecteur d'onde $\vec{k}$, alors on peut noter

$$\psi^\dagger(\vec{r}) = \sum_{\vec{k},\alpha} \varphi_{\vec{k},\alpha}^*(\vec{r}) c_{\vec{k},\alpha}^\dagger \quad (2.2)$$

l'opérateur qui crée un électron au point $\vec{r}$. Son adjoint

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k},\alpha} \varphi_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}) c_{\vec{k},\alpha}$$

détruit un électron au point $\vec{r}$.

Le champ peut également être décrit de manière quantique en termes de photons et des opérateurs de création et d'annihilation associés. Ces opérateurs seront notés $a_{\vec{q},\hat{e}}^\dagger$ et $a_{\vec{q},\hat{e}}$: ils créent ou détruisent respectivement un photon d'impulsion $\vec{q}$ et de polarisation $\hat{e}$. L'énergie d'un tel photon est $\hbar\omega_q = \hbar c|\vec{q}|$.

Sur un volume V , le potentiel vecteur au point $\vec{r}$ peut alors être décomposé dans l'espace des impulsions de la manière suivante :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q},\hat{e}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_q}} (\hat{e} a_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + \hat{e}^* a_{\vec{q}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}). \quad (2.3)$$

En termes de photons, l'énergie propre du champ est

$$H_c = \sum_{\vec{q},\hat{e}} \hbar\omega_q (a_{\vec{q}}^\dagger a_{\vec{q}} + 1/2).$$

On peut alors écrire le hamiltonien du système en seconde quantification, à l'aide des opérateurs de champ ψ et $\psi^\dagger$. Intéressons-nous aux deux termes d'interaction ajoutés précédemment. Celui en A^2 devient

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{e^2}{2m} A^2(\vec{r}) &\longrightarrow \frac{e^2}{2m} \int d^3r \psi^\dagger A^2 \psi \\ &= \frac{e^2}{2m} \int d^3r \sum_{\vec{k},\alpha,\vec{k}',\beta} \varphi_{\vec{k}',\beta}^* c_{\vec{k}',\beta}^\dagger A^2 \varphi_{\vec{k},\alpha} c_{\vec{k},\alpha}, \end{aligned}$$

avec

$$A^2 = \sum_{\vec{q},\hat{e},\vec{q}',\hat{e}'} \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \sqrt{\omega_q \omega_{q'}}} (\hat{e} a_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + \hat{e}^* a_{\vec{q}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}) (\hat{e}' a_{\vec{q}'} e^{i\vec{q}'\cdot\vec{r}} + \hat{e}'^* a_{\vec{q}'}^\dagger e^{-i\vec{q}'\cdot\vec{r}}).$$

L'intégration nous permet de contracter cette expression : les termes $\varphi_{\vec{k}',\beta}^* e^{i\vec{u}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{v}\cdot\vec{r}} \varphi_{\vec{k},\alpha}$ deviennent $\delta(\vec{k} + \vec{u} + \vec{v} - \vec{k}')$. On effectue les changements d'indice nécessaires pour toujours avoir $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} - \vec{q}'$, et on obtient alors

$$H_{I2} \triangleq \frac{e^2}{2m} \sum_{\substack{\vec{k},\alpha,\beta \\ \vec{q},\hat{e},\vec{q}',\hat{e}'}} \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \sqrt{\omega_q \omega_{q'}}} (\hat{e} a_{\vec{q}} + \hat{e}^* a_{-\vec{q}}^\dagger) (\hat{e}' a_{-\vec{q}'} + \hat{e}'^* a_{\vec{q}'}^\dagger) c_{\vec{k}+\vec{q}-\vec{q}',\beta}^\dagger c_{\vec{k},\alpha} \quad (2.4)$$

L'autre terme en $\vec{p} \cdot \vec{A}$ devient

$$\begin{aligned} \sum_i -\frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}) &\longrightarrow -\frac{e}{m} \int d^3r \psi^\dagger \vec{p} \cdot \vec{A} \psi \\ &= -\frac{e}{m} \int d^3r \sum_{\vec{k},\alpha,\vec{k}',\beta} \varphi_{\vec{k}',\beta}^* c_{\vec{k}',\beta}^\dagger \vec{p} \cdot \vec{A} \varphi_{\vec{k},\alpha} c_{\vec{k},\alpha} \\ &= -\frac{e}{m} \int d^3r \sum_{\substack{\vec{k},\alpha,\vec{k}',\beta \\ \vec{q},\hat{e}}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_q}} \varphi_{\vec{k}',\beta}^* c_{\vec{k}',\beta}^\dagger \vec{p} \cdot (\hat{e} a_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + \hat{e}^* a_{-\vec{q}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}) \varphi_{\vec{k},\alpha} c_{\vec{k},\alpha}. \end{aligned}$$

Cette fois encore, on contracte cette expression sur les indices d'impulsion, en effectuant les changements d'indice qui permettent d'avoir $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$, et on obtient

$$H_{I1} \triangleq -\frac{e}{m} \sum_{\substack{\vec{k},\alpha,\beta \\ \vec{q},\hat{e}}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_q}} (\hat{e} a_{\vec{q}} + \hat{e}^* a_{-\vec{q}}^\dagger) \cdot c_{\vec{k}+\vec{q},\beta}^\dagger \vec{p} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} c_{\vec{k},\alpha}. \quad (2.5)$$

Au total, le hamiltonien total du système sans spins est

$$H = H_0 + H_c + V = H_0 + H_c + H_{I2} + H_{I1}, \quad (2.6)$$

où $H_0 + H_c$ est le hamiltonien du système entier (matériau et rayonnement) sans interaction, et où l'interaction V se divise en deux termes $H_{I2} + H_{I1}$ qui couplent les électrons et les photons.

Les états propres de $H_0 + H_c$ sont des états de Fock à N électrons, chacun dans un état $(\vec{k}, \alpha)$ et n photons, chacun dans un état $(\vec{q}, \hat{e})$.

Amplitude de transition de la diffusion Raman

On modélise maintenant la diffusion d'un ensemble de photons par le matériau. On part d'un état initial qui est un état propre de $H_0 + H_c$: on le notera $|I, i\rangle$ où I correspond à l'état du matériau et i à celui du champ, et on notera son énergie $E_{I,i}$. Pendant la diffusion, durant laquelle il y a interaction entre le matériau et le champ, le système évolue sous l'action de H . Une fois l'interaction terminée, l'état final est à nouveau un état propre de $H_0 + H_c$, qu'on note $|F, s\rangle$, avec la valeur propre $E_{F,s}$.

Dans cette situation, la probabilité de passer de cet état initial à cet état final est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\mathcal{P}_{I,i \rightarrow F,s} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{T}_{I,i \rightarrow F,s}|^2 \delta(E_{F,s} - E_{I,i}) \quad (2.7)$$

Dans l'équation 2.7, la différence d'énergie entre les états initial et final admet une incertitude de Heisenberg si la durée d'interaction t est faible : on pourra alors remplacer δ par $\delta^{(t)}$ qui est un delta élargi en lorentzienne de largeur $\hbar/t$.

Quant à $\mathcal{T}_{I,i \rightarrow F,s}$, il s'agit de l'amplitude de transition entre les deux états, qui peut être calculée par un développement perturbatif à partir du terme de couplage $V = H_{I2} + H_{I1}$ du hamiltonien :

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{I,i \rightarrow F,s} = & \langle F, s | V | I, i \rangle + \langle F, s | V \frac{1}{E_{I,i} - (H_0 + H_c)} V | I, i \rangle \\ & + \langle F, s | V \frac{1}{E_{I,i} - (H_0 + H_c)} V \frac{1}{E_{I,i} - (H_0 + H_c)} V | I, i \rangle + \dots \quad (2.8) \end{aligned}$$

Pour la diffusion Raman, les termes de l'amplitude de transition 2.8 qui nous intéressent sont ceux qui font intervenir deux photons (l'un incident, l'autre diffusé). Pour le terme H_{I2} en A^2 , on prendra le premier ordre. Pour le terme H_{I1} en A (un seul photon), on utilisera le deuxième ordre.

Interprétation physique

À cette étape de la discussion, il devient difficile de se représenter les phénomènes physiques en action. Heureusement, en reconnaissant les opérateurs de création et de destruction dans les expressions parfois lourdes des amplitudes de transition, nous pouvons représenter de manière diagrammatique les différents termes du développement perturbatif.

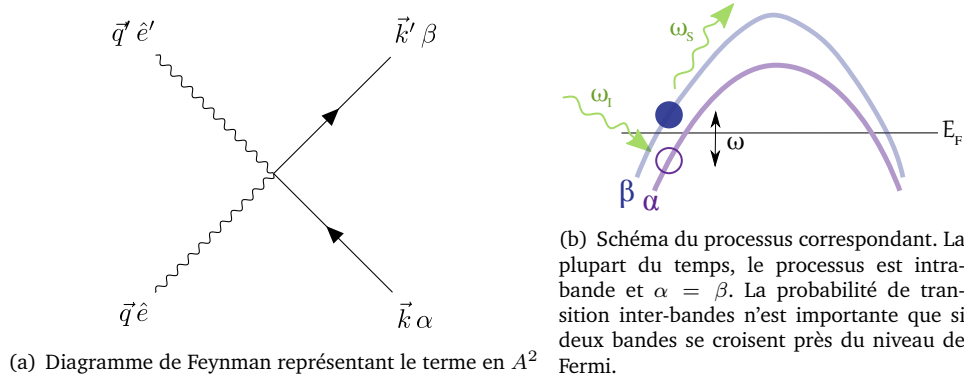


FIGURE 2.2 – Processus Raman à deux photons

Commençons par le premier terme en A^2 , représenté figure 2.2(a) : si nous reprenons l'expression 2.4, nous voyons que ce terme d'interaction détruit un électron de vecteur $\vec{k}$ dans la bande α et crée un électron de vecteur $\vec{k} + \vec{q} - \vec{q}'$ dans la bande β . Du côté du champ, les opérateurs sont plus difficiles à lire car il s'agit de bosons : le premier opérateur ($\hat{e}a_{\vec{q}} + \hat{e}^*a_{-\vec{q}}^\dagger$) détruit un photon de vecteur $\vec{q}$ et de polarisation $\hat{e}$ ou bien en crée un de vecteur $-\vec{q}$ et de polarisation $\hat{e}^*$, ce qui est équivalent ; le deuxième crée un photon de vecteur $\vec{q}'$ et de polarisation $\hat{e}'$ (ou détruit son complexe conjugué). Cette symétrie des photons se traduit par l'absence de flèche sur les lignes associées. Nous avons naturellement tendance à interpréter l'interaction de manière “chronologique” de bas en haut, avec la destruction du premier photon et la création du second.

Dans le cadre d'une expérience de diffusion inélastique, on peut interpréter ce terme comme la contribution microscopique à la diffusion qui est schématisée figure 2.2(b). Un électron est détruit dans la bande α et un autre est créé dans la bande β , tandis que le photon diffusé a perdu une énergie ω qui a été directement transmise à l'électron. Si on se place dans une modélisation de liquide de Fermi, on va plutôt considérer que l'état initial était un liquide non perturbé, vide de quasi-particules, et que la diffusion a créé deux quasi-particules : un trou dans la bande α sous le niveau de Fermi et un électron dans la bande β au-dessus.

En réalité, la probabilité de passer ainsi dans une autre bande est très faible. Les processus à deux photons sont majoritairement intra-bande ($\alpha = \beta$). Des processus inter-bandes sont cependant possibles, par exemple dans YBCO, où les bandes provenant des plans CuO_2 et des chaînes CuO se croisent près du niveau de Fermi.

Comme nous l'avons déjà dit, le vecteur d'onde transféré $\vec{q}$ est très petit devant celui de l'électron. La transition est donc quasiment verticale. Les transitions intra-bande sont alors difficiles à représenter dans un schéma, les états initial et final étant très proches.

On s'intéresse uniquement aux photons incidents de polarisation $\hat{e} = \hat{e}_I$ et aux photons diffusés de vecteur d'onde $\hat{e}' = \hat{e}_S$. Les termes non nuls de la forme $\langle F, s | H_{I2} | I, i \rangle$ que nous garderons sont ceux pour lesquels l'état $|i\rangle$ comprend $n_I \geq 1$ photons de polarisation $\hat{e}_I$ et de vecteur d'onde $\vec{q}_I$ et $n_S = 0$ photon ($\hat{e}_S, \vec{q}_S$), et pour lesquels l'état $|s\rangle$ comprend $n_I - 1$ photons ($\hat{e}_I, \vec{q}_I$) et $n_S = 1$ photon ($\hat{e}_S, \vec{q}_S$).

Pour rappel, pour un état $|n\rangle$ comprenant n photons d'un mode donné et a l'opérateur de destruction pour ce mode, $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$.

On note enfin $q = q_I - q_S$, et la pulsation associée est le déplacement Raman $\omega = \omega_I - \omega_S$. Ainsi

$$\langle F, s | H_{I2} | I, i \rangle = \frac{e^2}{2m} \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \sqrt{\omega_I \omega_S}} \sqrt{n_I} \hat{e}_S^* \hat{e}_I \sum_{\vec{k}, \alpha, \beta} \langle F | c_{\vec{k}+\vec{q}, \beta}^\dagger c_{\vec{k}, \alpha} | I \rangle. \quad (2.9)$$

Pour le second terme, on cherche à représenter le deuxième ordre du développement de H_{I1}

$$\langle F, s | H_{I1} \frac{1}{E_{I,i} - (H_0 + H_c)} H_{I1} | I, i \rangle = \langle F, s | H_{I1} \sum_{M, m} \frac{M, m}{E_{I,i} - E_{M, m}} H_{I1} | I, i \rangle.$$

Ce terme fait intervenir une somme sur des états de Fock intermédiaires $|M, m\rangle$. On décrit l'état du matériau $|M\rangle$ à l'aide de vecteurs d'onde notés $\vec{k}''$ (qui n'apparaîtront pas dans les intégrales que nous avons déjà contractées) et d'indices de bande γ . Comme précédemment, nous allons nous baser sur le diagramme associé à H_{I1} pour trouver les états initiaux, intermédiaires, et finals possibles.

Comme on l'a dit, ce terme d'interaction linéaire en A ne fait intervenir qu'un photon, ce n'est qu'au second ordre qu'il correspond à un processus Raman (au premier ordre, ce serait un processus d'absorption ou d'émission spontanée). Il est représenté figure 2.3(a). Il couple l'état $|I, i\rangle$ avec l'état $|M, m\rangle$ et cet état $|M, m\rangle$ avec l'état $|F, s\rangle$. Lors de ces deux couplages successifs, un photon interagit avec l'état du matériau, dont une particule change de vecteur d'onde et de bande.

Nous nous intéressons toujours uniquement aux termes pour lesquels $|i\rangle$ comprend $n_I \geq 1$ photons ($\hat{e}_I, \vec{q}_I$) et $n_S = 0$ photon ($\hat{e}_S, \vec{q}_S$), et $|s\rangle$ comprend $n_I - 1$ photons ($\hat{e}_I, \vec{q}_I$) et $n_S = 1$ photon ($\hat{e}_S, \vec{q}_S$). L'état intermédiaire $|m\rangle$ peut donc avoir :

- soit $n_I - 1$ et n_S photons respectivement, c'est à dire que la première interaction est une destruction de photon incident et un gain de vecteur d'onde $\vec{q}_I$ pour le matériau ; la deuxième interaction est une création de photon diffusé et une perte de vecteur d'onde $\vec{q}_S$ pour le matériau, ce qui amène le champ dans l'état $|s\rangle$
- soit n_I et $n_S + 1$ photons respectivement, c'est à dire que la première interaction est la création du photon diffusé et la deuxième interaction est la destruction du photon incident, ce qui amène toujours le champ dans l'état $|s\rangle$.

Dans les deux cas, le bilan pour le matériau est un gain de vecteur d'onde $\vec{q} = \vec{q}_I - \vec{q}_S$. Les deux possibilités sont représentées figure 2.3(b).

Cette fois encore, on peut interpréter physiquement ce terme du développement comme une contribution microscopique au phénomène de diffusion inélastique. Sur la figure 2.3(c), on représente le premier terme où l'absorption précède, dans le cas de la diffusion Stokes.

Grâce à la transition via un état intermédiaire virtuel sur une bande γ , on crée une paire électron-trou avec une différence de vecteur d'onde très petite devant le vecteur d'onde de

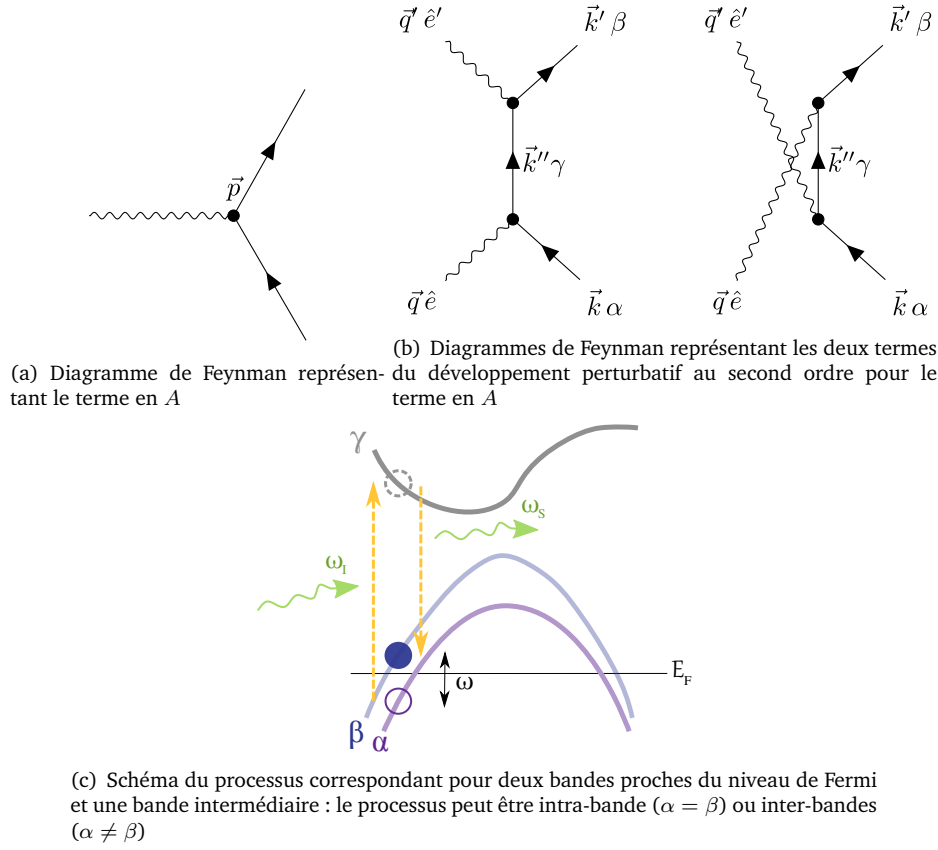


FIGURE 2.3 – Processus Raman à un photon, au second ordre du développement perturbatif

chaque quasi-particule. Ici, la différence d'énergie entre l'état initial et l'état intermédiaire est très importante (ω_I et ω_S sont de l'ordre de 10^4 cm^{-1}) ce qui permet sans problème de considérer des transitions inter-bandes $\alpha \neq \beta$.

Les seuls termes non nuls qui nous intéressent sont donc :

$$\begin{aligned}
 \langle F, s | H_{I1} | I, i \rangle = & \frac{e^2}{m^2} \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \sqrt{\omega_I \omega_S}} \sqrt{n_I} \hat{e}_S^* \hat{e}_I \sum_{\vec{k}, \alpha, \beta, \gamma} \\
 & \frac{1}{2} \left[\frac{\langle \vec{k} + \vec{q}, \beta | \vec{p} e^{-i\vec{q}_S \cdot \vec{r}} | \vec{k} + \vec{q}_I, \gamma \rangle \langle \vec{k} + \vec{q}_I, \gamma | \vec{p} e^{i\vec{q}_I \cdot \vec{r}} | \vec{k}, \alpha \rangle}{\mathcal{E}_{\vec{k}, \alpha} + \hbar\omega_I - \mathcal{E}_{\vec{k} + \vec{q}_I, \gamma}} \right. \\
 & \left. + \frac{\langle \vec{k} + \vec{q}, \beta | \vec{p} e^{i\vec{q}_I \cdot \vec{r}} | \vec{k} - \vec{q}_S, \gamma \rangle \langle \vec{k} - \vec{q}_S, \gamma | \vec{p} e^{-i\vec{q}_S \cdot \vec{r}} | \vec{k}, \alpha \rangle}{\mathcal{E}_{\vec{k}, \alpha} + \hbar\omega_I - (\mathcal{E}_{\vec{k} - \vec{q}_S, \gamma} + \hbar\omega_I + \hbar\omega_S)} \right] \\
 & \langle F | c_{\vec{k} + \vec{q}, \beta}^\dagger c_{\vec{k}, \alpha} | I \rangle.
 \end{aligned}$$

Et dans cette expression, on peut négliger les vecteurs d'onde $\vec{q}_{I,S}$ devant $\vec{k}$ pour les états

mesurés, ce qui donne

$$\begin{aligned} \langle F, s | H_{I1} | I, i \rangle &\simeq \frac{e^2}{m^2} \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \sqrt{\omega_I \omega_S}} \sqrt{n_I} \hat{e}_S^* \hat{e}_I \sum_{\vec{k}, \alpha, \beta, \gamma} \\ &\frac{1}{2} \left[\frac{\langle \vec{k}, \beta | \vec{p} | \vec{k}, \gamma \rangle \langle \vec{k}, \gamma | \vec{p} | \vec{k}, \alpha \rangle}{\mathcal{E}_{\vec{k}, \alpha} - \mathcal{E}_{\vec{k}, \gamma} + \hbar \omega_I} + \frac{\langle \vec{k}, \beta | \vec{p} | \vec{k}, \gamma \rangle \langle \vec{k}, \gamma | \vec{p} | \vec{k}, \alpha \rangle}{\mathcal{E}_{\vec{k}, \alpha} - \mathcal{E}_{\vec{k}, \gamma} - \hbar \omega_S} \right] \\ &\langle F | c_{\vec{k}+\vec{q}, \beta}^\dagger c_{\vec{k}, \alpha} | I \rangle. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Vertex Raman

Nous pouvons résumer les calculs ci-dessus : en définissant le vertex Raman $\gamma_{\vec{k}, \alpha, \beta}(\hat{e}_S, \hat{e}_I)$

$$\gamma_{\vec{k}, \alpha, \beta}(\hat{e}_S, \hat{e}_I) \triangleq \hat{e}_S^* \hat{e}_I + \frac{1}{m} \hat{e}_S^* \hat{e}_I \sum_{\gamma} \left[\frac{\langle \vec{k}, \beta | \vec{p} | \vec{k}, \gamma \rangle \langle \vec{k}, \gamma | \vec{p} | \vec{k}, \alpha \rangle}{\mathcal{E}_{\vec{k}, \alpha} - \mathcal{E}_{\vec{k}, \gamma} + \hbar \omega_I} + \frac{\langle \vec{k}, \beta | \vec{p} | \vec{k}, \gamma \rangle \langle \vec{k}, \gamma | \vec{p} | \vec{k}, \alpha \rangle}{\mathcal{E}_{\vec{k}, \alpha} - \mathcal{E}_{\vec{k}, \gamma} - \hbar \omega_S} \right], \quad (2.11)$$

on peut réécrire l'équation 2.7 comme

$$\mathcal{P}_{I, i \rightarrow F, s} = \frac{\pi \hbar e^4 n_I}{2\epsilon_0^2 m^2 V^2 \omega_I \omega_S} |\langle F | \tilde{\rho}_{\vec{q}} | I \rangle|^2 \delta(E_{F, s} - E_{I, i}), \quad (2.12)$$

où on a introduit la densité effective

$$\tilde{\rho}_{\vec{q}} \triangleq \sum_{\vec{k}, \alpha, \beta} \gamma_{\vec{k}, \alpha, \beta} c_{\vec{k}+\vec{q}, \beta}^\dagger c_{\vec{k}, \alpha}. \quad (2.13)$$

Le vertex Raman a pour effet de moduler la densité électronique ρ en une densité $\tilde{\rho}_{\vec{q}}$.

Section efficace de diffusion

Lors d'une expérience de diffusion Raman, nous envoyons un flux ϕ_I de photons incidents de vecteur d'onde $\vec{q}_I$ et de polarisation $\hat{e}_I$ et nous mesurons les photons diffusés dans une polarisation donnée $\hat{e}_S$. Ce que nous mesurons peut alors être exprimé à l'aide d'une section efficace de diffusion, égale à ϕ_S/ϕ_I , où ϕ_S est le flux de photons diffusés dans un petit angle solide $\partial\Omega$ et une gamme d'énergie de largeur $\partial\omega_S$ autour de ω_S .

Le flux total de photons dans ce volume de l'espace des phases est

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \partial\Omega \partial\vec{q}_S = \frac{V}{(2\pi)^3} \partial\Omega q_S^2 \partial q_S = \frac{V}{(2\pi c)^3} \partial\Omega \omega_S^2 \partial\omega_S.$$

Le flux de photons réellement diffusés est égal au flux total multiplié par la probabilité de diffusion. Cette probabilité de diffusion s'exprime à partir de la probabilité de transition que nous avons calculée, sommée sur les durées possibles de transition t et moyennée thermodynamiquement.

$$\begin{aligned} \phi_S &= \frac{V}{(2\pi c)^3} \partial\Omega \omega_S^2 \partial\omega_S \int dt e^{i\omega_S t} \langle \mathcal{P}_{I, i \rightarrow F, s}^{(t)} \rangle_Z \\ &= \frac{V}{(2\pi c)^3} \partial\Omega \omega_S^2 \partial\omega_S \frac{e^4 n_I}{4\epsilon_0^2 m^2 V^2 \omega_I \omega_S} \int dt e^{i\omega_S t} \langle \tilde{\rho}_{\vec{q}}(t) \tilde{\rho}_{-\vec{q}}(0) \rangle_Z \\ &= \partial\Omega \partial\omega_S \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{e^4}{4\epsilon_0^2 m^2 c^4} \frac{c n_I}{V} \frac{\omega_S}{\omega_I} \int dt e^{i\omega_S t} \langle \tilde{\rho}_{\vec{q}}(t) \tilde{\rho}_{-\vec{q}}(0) \rangle_Z \end{aligned}$$

Ceci fait apparaître la fonction de corrélation de la densité électronique effective, que l'on appelle également “facteur de structure dynamique” :

$$S(\vec{q}, \omega) \triangleq \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}_{\vec{q}}(t) \tilde{\rho}_{-\vec{q}}(0) \rangle_Z. \quad (2.14)$$

On reconnaît le flux de photons incidents $\phi_I = cn_I/V$ et le “rayon classique” de l'électron $r_0 = e^2/2\epsilon_0 mc^2$. La section efficace de diffusion différentielle pour le volume infinitésimal de l'espace des phases que nous considérons est donc :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_S} = \frac{\phi_S}{\phi_I} = \frac{r_0^2}{(2\pi)^2} \frac{\omega_S}{\omega_I} S(\vec{q}, \omega_S). \quad (2.15)$$

2.1.2 Réponse Raman

Malheureusement, il n'est pas simple de calculer théoriquement le facteur de structure dynamique S que nous mesurons, ni même de lui donner une interprétation qualitative. Ce facteur correspond à la fonction de corrélation de la densité électronique effective, qu'il est difficile de décrire de manière imagée. En revanche, on peut aisément relier cette quantité à la réponse Raman. Cette dernière est beaucoup plus facile à concevoir mais aussi à calculer théoriquement.

Réponse Raman

La réponse Raman χ , est, comme la réponse linéaire en mécanique ou en électromagnétisme, une quantité complexe reliant les fluctuations du système aux perturbations extérieures qui les causent.

Ici on se concentre sur la réponse provenant de la densité électronique effective $\tilde{\rho}$. Dans le domaine temporel, si on considère une perturbation à l'instant zéro, $\chi(\vec{q}, t)$ est définie à partir de l'évolution de $\tilde{\rho}(0)$ en $\tilde{\rho}(t)$. Cette fonction de réponse doit être causale.

On peut alors construire la réponse Raman $\chi(\vec{q}, \omega)$ dans le domaine spectral. Dans ce domaine, la partie imaginaire notée $\chi''(\vec{q}, \omega)$ de la réponse correspond à la dissipation de l'énergie dans le système après une perturbation. De par la causalité de la fonction de réponse, ses parties réelles χ' et imaginaire χ'' dans le domaine spectral sont reliées entre elles par les relations de Kramers-Kronig :

$$\begin{aligned} \chi'(\vec{q}, \omega) &= \int \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\vec{q}, \omega')}{\omega' - \omega} \\ \chi''(\vec{q}, \omega) &= \int \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi'(\vec{q}, \omega')}{\omega - \omega'} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Par abus de langage, on parle la plupart du temps de la réponse Raman pour désigner sa partie imaginaire χ'' .

Théorème de fluctuation-dissipation

La partie imaginaire χ'' de la réponse Raman est reliée à la fonction de corrélation de la densité électronique effective via le théorème de fluctuation-dissipation. D'un point de vue classique, les fluctuations d'un système autour de l'équilibre peuvent être vues comme la réponse dissipative de ce système à un bruit. On peut alors relier la partie imaginaire de la fonction de réponse à la fonction de corrélation du bruit, qui s'exprime en fonction de la fonction de corrélation du système.

La version quantique de ce théorème a été établie par [Callen et Greene, 1952]. Elle fait intervenir la distribution de Bose-Einstein pour les photons d'énergie $\hbar\omega$:

$$\chi''(\vec{q}, \omega) \propto \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right) S(\vec{q}, \omega). \quad (2.17)$$

Dans la suite, nous multiplierons à chaque fois l'intensité Raman que nous mesurons, qui est proportionnelle à $S(\vec{q}, \omega)$, par le facteur de Bose, afin d'obtenir la réponse Raman. Nous ignorerons les pré-facteurs et donnerons les résultats en unités arbitraires.

Fonctions de Green

L'intérêt de la réponse Raman est bien sûr que cette quantité est une propriété intrinsèque du matériau que nous étudions. Les fluctuations que nous mesurons, elles, sont aussi reliées à la statistique des photons via le facteur de Bose.

De plus, d'un point de vue théorique, la réponse Raman peut être calculée grâce au formalisme des fonctions de Green. On pourra alors confronter la théorie à l'expérience sur cette base commune.

Le formalisme des fonctions de Green ne sera pas explicité dans cette thèse. On a choisi de détailler la théorie de l'interaction lumière-matière dans une expérience de spectroscopie Raman, afin de mieux comprendre les phénomènes physiques en jeu ; mais les détails du calcul des réponses Raman des matériaux étudiés seront simplement référencés dans la partie 2.2.

L'ouvrage de référence présentant ce formalisme dans le cadre de la physique des solides est l'ouvrage de [Mahan, 2000]. Pour les détails des calculs dans le cas du Raman et des cuprates, on pourra se référer aux thèses de [Gallais, 2003], [Le Tacon, 2006] et [Benhabib, 2016].

2.1.3 Symétries du vertex Raman

La puissance de la spectroscopie Raman, par rapport à d'autres techniques proches comme la diffusion de rayons X, provient essentiellement du choix des polarisations incidente $\hat{e}_I$ et diffusée $\hat{e}_S$.

Nous avons vu, par exemple dans l'équation 2.11, que le vertex Raman $\gamma_{\vec{k}, \alpha, \beta}$ s'exprimait en fonction de ces deux vecteurs polarisation. On peut définir le tenseur Raman $\overleftrightarrow{\gamma}_{\vec{k}, \alpha, \beta}$ qui associe le vertex Raman aux polarisations incidente et diffusée :

$$\gamma_{\vec{k}, \alpha, \beta} = \hat{e}_S^* \overleftrightarrow{\gamma}_{\vec{k}, \alpha, \beta} \hat{e}_I. \quad (2.18)$$

De la même façon on peut définir un tenseur densité électronique effective $\overleftrightarrow{\rho}_{\vec{q}}$ qui correspond à la somme du tenseur Raman sur les différents opérateurs $c_{\vec{k}+\vec{q}, \beta}^\dagger c_{\vec{k}, \alpha}$ (voir équation 2.13).

Le tenseur Raman est donc une matrice dont chaque élément correspond au vertex Raman pour une composante de la polarisation incidente et une composante de la polarisation diffusée. Cette matrice doit avoir les mêmes symétries que le système qu'elle décrit. On peut donc la décomposer sur la base des représentations irréductibles du groupe ponctuel du cristal mesuré (toutes les matrices qui possèdent les mêmes symétries que le cristal peuvent être écrites dans cette base).

Par exemple, la structure cristalline des cuprates appartient au groupe D_{4h} , à quelques déviations près (il existe une légère distorsion orthorhombique dans YBCO et Bi-2212 dopés). Le groupe D_{4h} se décompose en 10 représentations irréductibles. La moitié d'entre elles correspondent à des transformations anti-symétriques par rapport au centre d'inversion du cristal, alors que le tenseur Raman est symétrique par rapport au centre d'inversion : les composantes de $\overleftrightarrow{\gamma}$ dans ces représentations sont nulles.

Pour un exposé complet de la théorie des groupes appliquée à la physique des solides, on pourra se référer à l'ouvrage de [Dresselhaus et al., 2008].

Les représentations restantes sont A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} , et E_g . Le tenseur Raman peut alors s'écrire

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\gamma} &= \overleftrightarrow{\gamma}_{A_{1g}} + \overleftrightarrow{\gamma}_{A_{2g}} + \overleftrightarrow{\gamma}_{B_{1g}} + \overleftrightarrow{\gamma}_{B_{2g}} + \overleftrightarrow{\gamma}_{E_g} \\ &= \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & f \\ g & g & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux excitations dans le plan de conduction (x, y) des cuprates : nous remarquons que la représentation E_g et le terme selon z de A_{1g} ne nous seront donc pas utiles. Nous pouvons décrire entièrement le tenseur Raman dans le plan à partir des quatre grandeurs a, c, d, e de la formule 2.19, que nous appellerons dans la suite $\gamma_{A_{1g}}$, $\gamma_{A_{2g}}$, $\gamma_{B_{1g}}$ et $\gamma_{B_{2g}}$.

Ainsi, en choisissant les polarisations de l'expérience, on pourra sélectionner des composantes particulières du tenseur Raman. Par exemple, si les polarisations d'entrée et de sortie sont parallèles et selon l'axe a du cristal, $\hat{e}_I = \hat{e}_S = \hat{e}_x$, on peut calculer que

$$\hat{e}_x^* \overleftrightarrow{\gamma} \hat{e}_x = \gamma_{A_{1g}} + \gamma_{B_{1g}},$$

les autres termes étant nuls.

Dans le tableau 2.2, nous listons les différentes possibilités pour le choix des polarisations de mesure, et les composantes visibles pour chaque combinaison (on parle de canal de diffusion Raman). Les axes a et b sont équivalents dans D_{4h} et le choix des polarisations se fait à 90° près. Les polarisations croisées et parallèles, ou d'hélicités opposées, forment des paires de canaux complémentaires.

Géométrie	$\hat{e}_I$	$\hat{e}_S$	Canal sélectionné
Polarisations parallèles selon les axes	(1, 0)	(1, 0)	$A_{1g} + B_{1g}$
Polarisations croisées selon les axes	(1, 0)	(0, 1)	$A_{2g} + B_{2g}$
Polarisations parallèles à 45° des axes	(1, 1)	(1, 1)	$A_{1g} + B_{2g}$
Polarisations croisées à 45° des axes	(1, 1)	(1, -1)	$A_{2g} + B_{1g}$
Polarisations circulaires identiques	(1, i)	(1, i)	$A_{1g} + A_{2g}$
Polarisations circulaires opposées	(1, i)	(1, $-i$)	$B_{1g} + B_{2g}$

TABLE 2.2 – Règles de sélection des différents canaux de diffusion Raman dans le plan (x, y) (la réponse A_{2g} est en général négligée)

La symétrie A_{2g} permet de sonder les excitations chirales, qui brisent l'invariance par retournement du temps [Shastri et Shraiman, 1990]. Expérimentalement, dans les cuprates, la réponse A_{2g} est extrêmement faible et est habituellement négligée (on parle alors simplement de canaux B_{1g} et B_{2g} pour les jeux de polarisations croisées). Il est à noter qu'une réponse A_{2g} à haute énergie a été observée par [Venturini, 2003]. Théoriquement, certains modèles de la phase de pseudogap pourraient impliquer des excitations de symétrie A_{2g} [Chakravarty et al., 2001, Simon et Varma, 2002].

On peut effectuer une autre décomposition : les fonctions d'onde des électrons sont périodiques, et peuvent donc se décomposer sur la base des harmoniques de la première zone de Brillouin. Lorsque l'on décompose également ces harmoniques sur la base des représentations irréductibles du cristal, la puissance de la sélection des différentes symétries par le Raman apparaît. En effet, si on se limite aux harmoniques d'ordre $L \leq 2$, qui suffisent pour

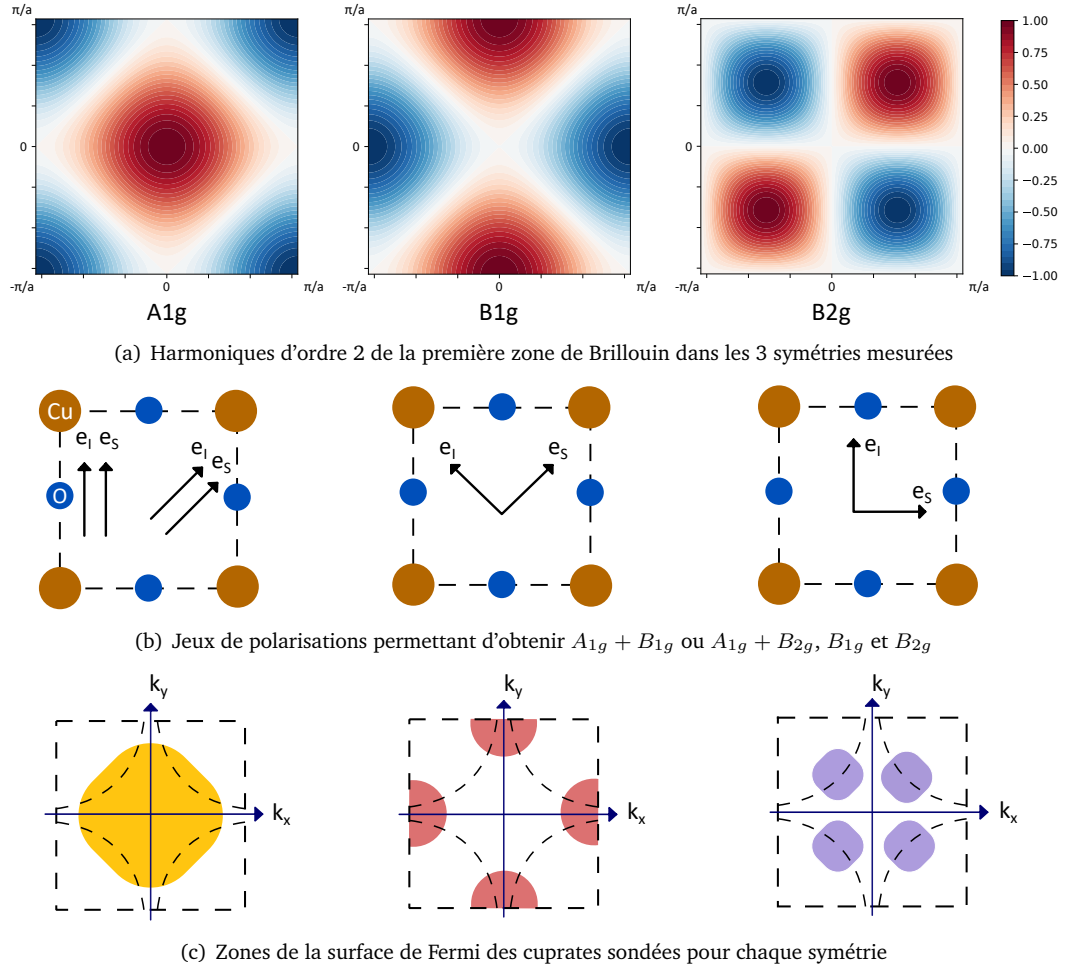


FIGURE 2.4 – Sélection des symétries en Raman

décrire en bonne approximation la surface de Fermi des cuprates, on peut décomposer les composantes du vertex Raman comme suit :

$$\begin{aligned}\gamma_{A_{1g}} &= \gamma_{A_{1g}}^{L=0} + \gamma_{A_{1g}}^{L=2} [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] + \dots \\ \gamma_{B_{1g}} &= \gamma_{B_{1g}}^{L=2} [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)] + \dots \\ \gamma_{B_{2g}} &= \gamma_{B_{2g}}^{L=2} [\sin(k_x a) \sin(k_y a)] + \dots\end{aligned}$$

Cela signifie que le choix des polarisations, et donc des symétries sondées, permet d'étudier des parties bien précises de la première zone de Brillouin.

On a représenté, figure 2.4(a), les termes des harmoniques de la première zone de Brillouin qui composent chacune des trois symétries que nous étudions. Les figures 2.4(b) et 2.4(c) montrent alors, pour chaque jeu de polarisations choisies dans l'espace direct, quelles zones de la surface de Fermi des cuprates seront sondées. La surface de Fermi représentée est une surface typique au dopage optimal, estimée à partir d'un modèle de liaisons fortes (voir partie 1.2.2).

À noter que le signe des harmoniques, visible figure 2.4(a), n'a pas d'importance puisque la quantité mesurée $S(\vec{q}, \omega)$ dépend du carré de $\hat{e}_x^* \hat{\rho}_{\vec{q}} \hat{e}_x$ (voir équation 2.14).

Dans le cas des cuprates, nous voyons immédiatement que la symétrie B_{1g} va sonder les

zones de la surface de Fermi qui correspondent aux anti-nœuds du gap supraconducteur, tandis que la symétrie B_{2g} va sonder les zones correspondant aux nœuds (voir la partie 1.4.3). Nous y reviendrons.

2.1.4 Résonances Raman

Jusqu'ici, nous avons décrit la réponse Raman en fonction du déplacement Raman $\omega = \omega_I - \omega_S$, comme si l'énergie de la lumière incidente n'avait pas d'influence. De fait, quelque soit la longueur d'onde choisie, chaque attribut du spectre Raman sera toujours associé à la même valeur de ω , qui est caractéristique de l'énergie de l'excitation mesurée.

Cependant, on peut remarquer dans l'équation 2.11 que lorsque l'énergie des photons incidents $\hbar\omega_I$ ou d'un des photons diffusés $\hbar\omega_S$ correspond exactement à la différence d'énergie $\mathcal{E}_{\vec{k},\alpha} - \mathcal{E}_{\vec{k},\gamma}$ entre deux états électroniques du matériau, la réponse Raman diverge.

Par conséquent, nous pouvons observer des phénomènes de résonance dus aux états de transition virtuels mis en jeu dans la diffusion Raman : en changeant la longueur d'onde incidente, certains pics ou attributs du spectre peuvent être réduits ou au contraire magnifiés.

2.1.5 Excitations non-électroniques visibles en Raman

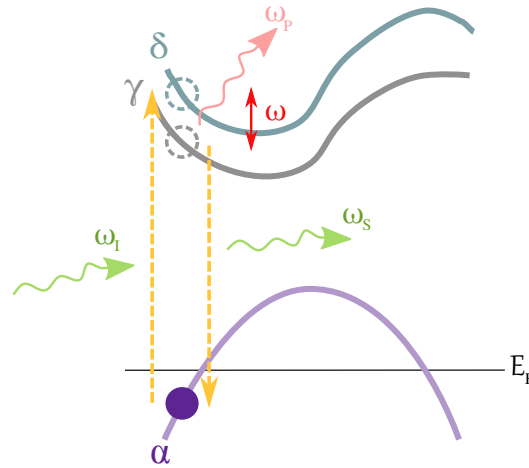


FIGURE 2.5 – Processus à un photon (voir figure 2.3(c)) avec diffusion d'un phonon d'énergie ω_P par l'état intermédiaire

De manière indirecte, la diffusion Raman électronique nous permet également de voir des excitations non-électroniques. Comme schématisé sur la figure 2.5, l'état intermédiaire de la diffusion peut lui-même interagir avec une excitation non-électronique, par exemple un mode de vibration du réseau cristallin, aussi appelé phonon.

Sur cette figure, on remarque que l'état électronique sondé par ce processus n'importe pas : toutes les diffusions où l'état intermédiaire peut lui-même diffuser un phonon vont donc contribuer à un pic à ω . De plus, les niveaux d'énergie des phonons sont discrets. Par conséquent, les phonons seront visibles dans les spectres Raman sous la forme de pics intenses et fins à une énergie bien précise.

Comme dans la fonction de réponse d'un oscillateur harmonique, les pics liés aux phonons sont des lorentziennes. Les modes de vibration associés sont amortis et se dissipent dans le matériau au bout d'une durée de vie caractéristique τ , et la largeur à mi-hauteur du pic est $\Gamma = 1/\tau$.

En fonction des vibrations atomiques concernées, par rapport au groupe ponctuel du réseau, les phonons seront visibles dans une symétrie caractéristique A_{1g} , B_{1g} ou B_{2g} .

Sur la figure 2.5, on a pris les états final et initial identiques pour l'électron, mais l'état intermédiaire peut aussi interagir avec un phonon au sein d'une diffusion Raman de l'électron entre deux états. Les réponses électronique et phononique s'influencent donc mutuellement : sur un spectre Raman, les pics liés aux phonons peuvent déformer la réponse électronique aux énergies voisines, et les pics peuvent dévier d'un profil purement lorentzien.

De la même façon, d'autres excitations non-électroniques peuvent être vues grâce à la spectroscopie Raman (typiquement les magnons et électro-magnons des matériaux magnétiques). Dans cette thèse, nous ne nous sommes intéressés qu'aux phonons.

2.2 Réponse Raman des métaux

Afin de pouvoir analyser les réponses Raman des matériaux étudiés, nous présentons leurs réponses théoriques dans certaines conditions. Les calculs permettant de les obtenir, effectués la plupart du temps dans le formalisme des fonctions de Green, ne seront pas présentés ici ; on pourra se référer aux thèses de [Gallais, 2003] et de [Le Tacon, 2006], ainsi qu'à l'article de référence de [Devereaux et Hackl, 2007].

2.2.1 Réponse d'un gaz d'électrons libres

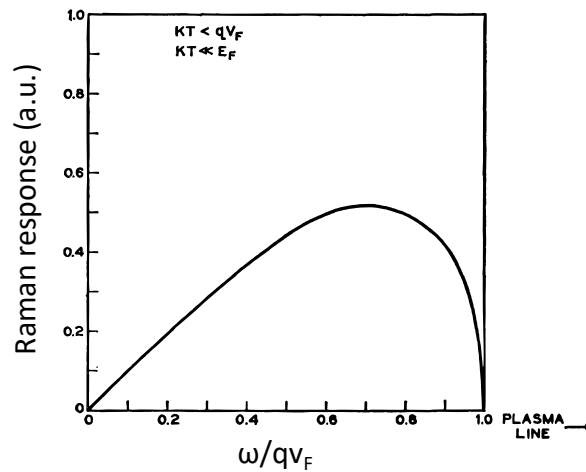


FIGURE 2.6 – Réponse d'un gaz d'électrons libres à basse température [Platzman, 1965]

La modélisation la plus simpliste d'un métal est celle du gaz d'électrons libres. On néglige à la fois l'influence du réseau cristallin et les interactions entre électrons.

Dans ce cas, la réponse Raman est limitée : la vitesse maximale des électrons est la vitesse de Fermi v_F , et le déplacement Raman maximal est alors $\omega_{\max} = qv_F$. Dans le cas des cuprates éclairés par de la lumière visible, $\omega_{\max}$ ne pourrait pas dépasser une cinquantaine de cm^{-1} . À plus haute énergie, on observe une résonance plasmon.

La réponse à basse température calculée par [Platzman, 1965] est reproduite figure 2.6.

En pratique, la réponse Raman qui serait observée dans les cuprates serait quasiment nulle en raison de la faible valeur de q .

Dans les semi-conducteurs, [Mooradian, 1968] sont parvenus à mesurer cette réponse pour la première fois sur les composés GaAs, InP et CdTe.

2.2.2 Réponse dans un modèle de Drude

Un modèle plus réaliste est celui de Drude, où les collisions entre électrons et impuretés ont lieu régulièrement. Si la durée typique entre deux collisions (la durée de vie des élec-

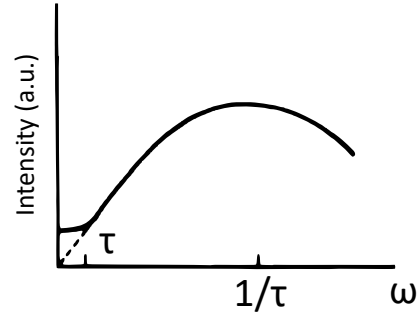


FIGURE 2.7 – Réponse dans un modèle de Drude [Zawadowski et Cardona, 1990]

trons libres) est τ , alors l'approximation des électrons libres n'est valable que sur des durées τ . Pour $\tau \ll 1/qv_F$, on peut reprendre le résultat précédent dans la limite $q \rightarrow 0$.

L'intensité théorique calculée par [Zawadowski et Cardona, 1990] est reproduite figure 2.7. Elle prend en compte le facteur de Bose qui devient dominant en dessous de $\omega = k_B T / \hbar$, et la réponse Raman sans ce facteur est en pointillés.

En posant $\Gamma = 1/\tau$, cette réponse a la forme

$$\chi''(\vec{q} \rightarrow 0, \omega) \propto \frac{\omega \Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2}.$$

La pente de la réponse à basse énergie est proportionnelle à τ , et elle atteint un maximum près de Γ . Il faut cependant noter que la valeur de τ ici n'est pas une véritable mesure du temps de vie des électrons libres, mais de celui des quasi-particules en interaction avec le rayonnement de la diffusion Raman.

Dans le chapitre 4, nous étudierons le continuum électronique du cuprate Bi-2212 dans l'état "normal" (non supraconducteur) de ce matériau. Nous verrons comment le continuum de type Drude est affecté par le dopage et comment cette évolution peut être reliée à la nématicité électronique et à la phase de pseudogap.

2.2.3 Réponse d'un supraconducteur

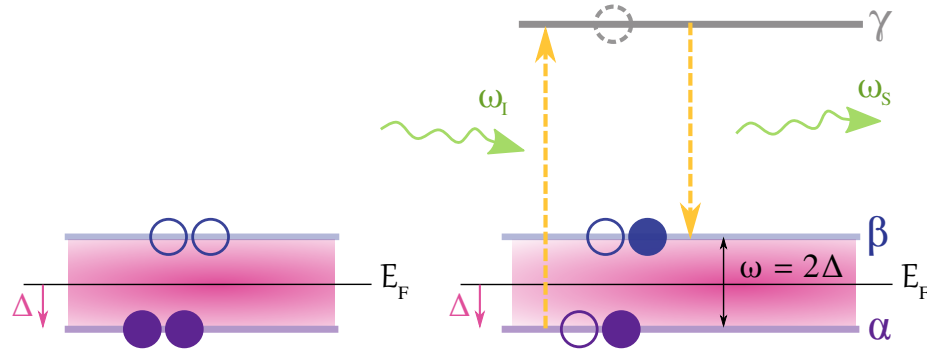


FIGURE 2.8 – Brisure d'une paire de Cooper dans un supraconducteur de gap Δ , par un processus Stokes

Dans un supraconducteur, un gap Δ s'ouvre autour du niveau de Fermi. Les électrons qui occupaient les états vidés par le gap forment des paires de Cooper et condensent à l'énergie $\mathcal{E}_F - \Delta$. Un processus de diffusion Raman peut alors briser une paire de Cooper, en faisant passer un des électrons au-dessus du gap. Ce processus mène à la division de la paire de Cooper en deux quasi-particules de Bogoliubov. Cette brisure de paires est schématisée figure 2.8.

On s'attend alors à voir, en spectroscopie Raman, un pic dit "de paires brisées" à $\omega = 2\Delta$, d'intensité liée à la densité de paires de Cooper.

Supraconducteur BCS de symétrie s

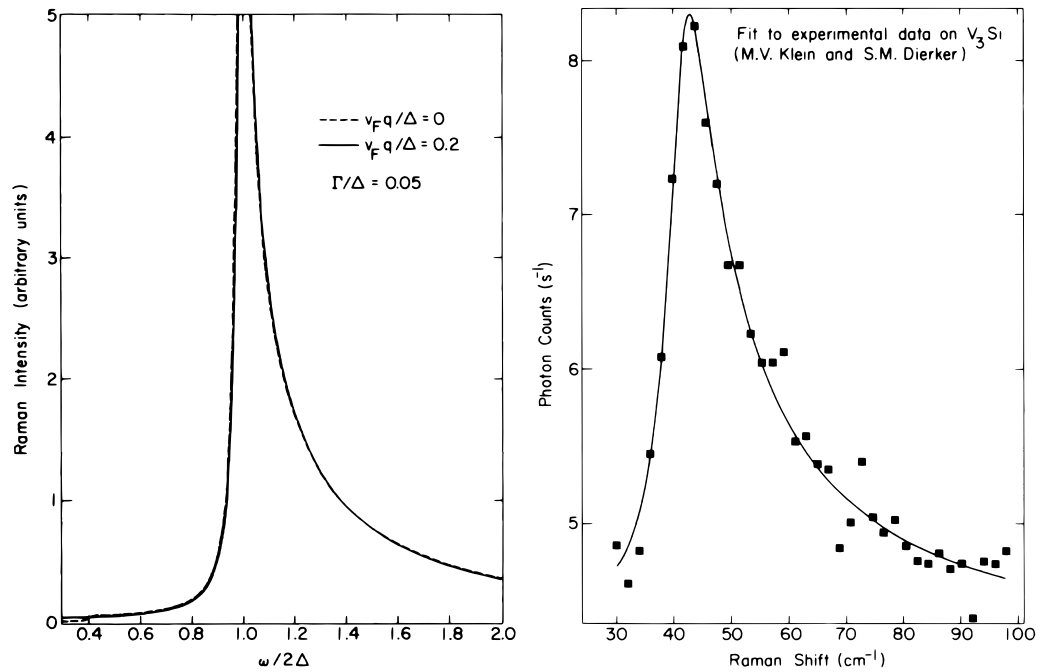


FIGURE 2.9 – Réponse d'un supraconducteur BCS de symétrie s [Monien et Zawadowski, 1990]

Les supraconducteurs dits conventionnels sont ceux décrits par la théorie BCS. Dans ces supraconducteurs, l'énergie du gap Δ est proportionnelle à T_c .

Cette théorie permet de décrire des supraconducteurs où le gap est isotrope (de symétrie s). [Monien et Zawadowski, 1990] ont calculé la réponse théorique d'un tel supraconducteur, et confrontent ce modèle à l'expérience de [Klein et Dierker, 1984] : leurs résultats sont reproduits figure 2.9. Nous y voyons que le pic de paires brisées est effectivement visible.

Supraconducteur BCS de symétrie $d_{x^2-y^2}$

La théorie BCS permet également de décrire des supraconducteurs de gap anisotrope : on s'intéressera ici à des supraconducteurs dont le gap est de symétrie $d_{x^2-y^2}$. La spectroscopie Raman devient particulièrement intéressante pour étudier ces anisotropies, puisque grâce à la sélection des symétries par la polarisation, nous pouvons sonder les différentes parties du gap.

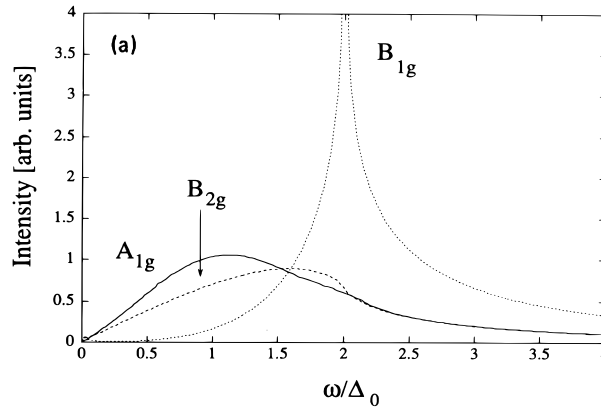


FIGURE 2.10 – Réponse d'un supraconducteur BCS de symétrie $d_{x^2-y^2}$ [Devereaux et Einzel, 1995]

La réponse d'un supraconducteur de symétrie $d_{x^2-y^2}$ a été calculée par [Devereaux et Einzel, 1995] et est reproduite figure 2.10. Ce type de gap anisotrope possède une direction anti-nodale, où l'énergie du gap est maximale, et une direction nodale, où son énergie est minimale. Pour le gap représenté ici, les centres des bords de zone (sondés en B_{1g}) ont été choisis pour les anti-nœuds, et les coins de zone (sondés en B_{2g}) pour les nœuds. On voit alors que le pic B_{1g} est à plus haute énergie que le pic B_{2g} .

Cas des cuprates

Les cuprates sont des supraconducteurs de symétrie $d_{x^2-y^2}$: les trois gaps y sont visibles et forment trois échelles d'énergie typiques. Comme dans la modélisation précédente, les nœuds du gap sont associés à la symétrie B_{2g} et les anti-nœuds à la symétrie B_{1g} .

L'évolution de ces trois échelles d'énergie en fonction du dopage a été étudiée dans plusieurs cuprates : nous regroupons quelques résultats synthétisés dans la figure 2.11.

Dans cette figure, nous voyons que les gaps se comportent de manière universelle dans les cuprates, mais ne suivent pas du tout les prédictions de la théorie BCS. Il est nécessaire d'aller au-delà de cette théorie pour expliquer les comportements observés.

En effet, le gap B_{2g} est le seul des trois gaps à suivre l'évolution de T_c avec le dopage : son énergie augmente jusqu'au dopage optimal puis diminue, formant un dôme. De son côté, le gap B_{1g} évolue de manière monotone, décroissante et quasiment linéaire, avec le dopage.

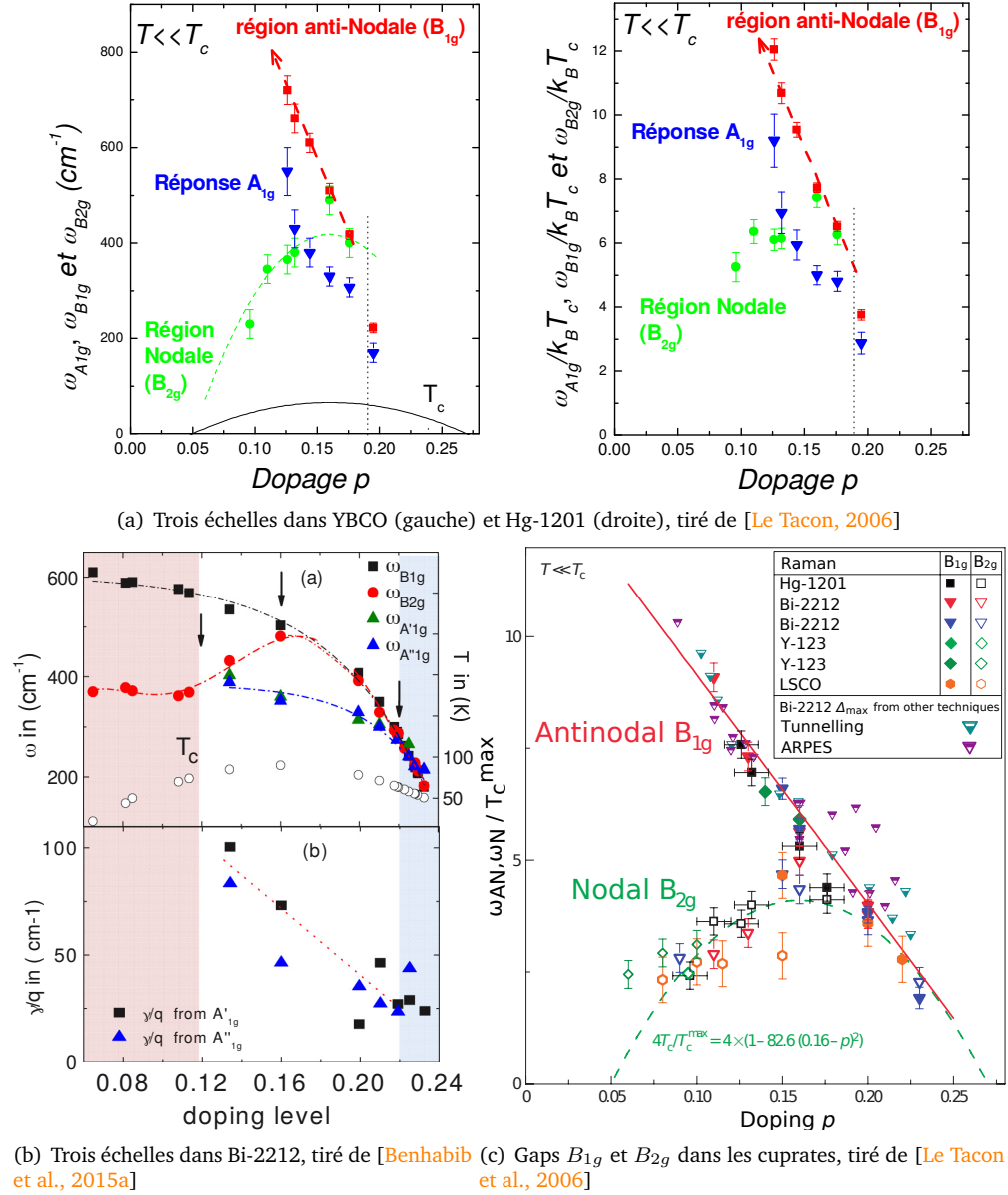


FIGURE 2.11 – Évolution des trois échelles d'énergie du gap supraconducteur des cuprates

Enfin, le gap A_{1g} qui est observé expérimentalement ne correspond pas à celui du modèle de la figure 2.10 : nous observons plutôt un pic d'énergie intermédiaire entre celles des pics B_{1g} et B_{2g} . L'origine du pic de paires brisées en A_{1g} n'est pas parfaitement élucidée. Il semble être attribuable à un mode collectif présent dans la zone du diagramme de phases où supraconductivité et ondes de densité de charge coexistent [Montiel et al., 2016]. Pour simplifier, on peut se contenter de voir le pic A_{1g} comme un effet moyen des deux pics, nodal et anti-nodal, lorsque l'on sonde toute la surface de Fermi de manière isotrope.

Les trois gaps semblent se rejoindre au-dessus du dopage p^* où le pseudogap disparaît. Ce dopage p^* sera largement étudié dans le chapitre 4. Dans le chapitre 5, nous suivrons l'évolution des trois échelles d'énergie sous pression hydrostatique. Cela pourra nous fournir de nouvelles informations afin de mieux comprendre les liens entre pression et dopage.

2.3 Réalisation expérimentale

Après cette étude théorique de la diffusion inélastique de la lumière par les électrons des matériaux que nous étudions, nous allons présenter le dispositif expérimental nous permettant de mesurer l'intensité Raman. Ce dispositif est conçu pour tirer profit des avantages du Raman (notamment sa capacité à sélectionner certaines symétries grâce à la polarisation de la lumière) tout en s'affranchissant des problèmes techniques que pose l'étude de la diffusion inélastique de la lumière.

Nous décrivons d'abord le circuit optique suivi par la lumière, puis les techniques permettant de distinguer le signal inélastique dans la lumière diffusée. Ensuite, nous verrons de quelle manière nous pouvons contrôler les conditions de mesure des échantillons, en particulier leur température.

2.3.1 Circuit optique

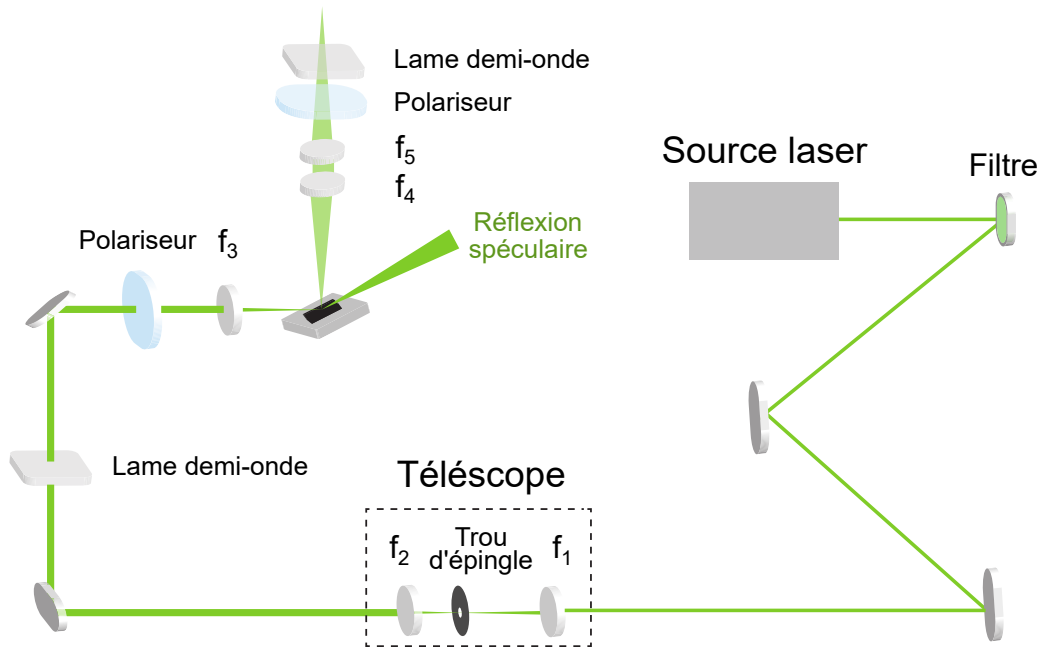


FIGURE 2.12 – Chemin optique suivi par la lumière lors de l'expérience, de la source laser à la fente d'entrée du spectromètre, adaptée de [Benhabib, 2016]

La figure 2.12 présente, en un schéma de principe, le chemin suivi par la lumière lors d'une expérience de spectroscopie Raman.

La source d'excitation lumineuse utilisée est une lumière laser, pour laquelle on peut choisir différentes sources de longueurs d'ondes différentes. Dans cette thèse, nous avons utilisé un laser solide *Quantum Torus* vert à 532 nm, un laser solide *Cobolt Flamenco* rouge à 660 nm, un laser solide *Azur Light Systems* bleu à 488 nm, et un laser à gaz *Ar-Kr Spectra Physics* réglable à 488 nm et 647,1 nm. Ces sources sont polarisées verticalement. La lumière est filtrée en réflexion par un filtre de Bragg à la sortie du laser : ceci permet d'obtenir une source véritablement monochromatique (ou en tout cas avec un seul pic d'émission raisonnablement fin) que nous pourrions prendre comme référence pour ω_I .

Le faisceau émis par la source est ensuite élargi à l'aide d'un télescope composé de lentilles de focales f_1 et f_2 . Un trou d'épingle peut être placé à son point focal pour nettoyer le faisceau.

La lumière est ensuite polarisée pour choisir la polarisation $\hat{e}_I$ de la lumière incidente. Une lame demi-onde placée avant le polariseur permet de limiter la perte de puissance laser.

Le faisceau est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille f_3 . La majeure partie de la lumière subit une réflexion spéculaire, tandis qu'une partie est diffusée. Cette dernière est collectée par un objectif f_4 puis focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre par une lentille f_5 . Le réglage de ces trois optiques peut être effectué grâce à une caméra amovible à l'entrée du spectromètre ; il est également possible d'observer le faisceau à l'intérieur du spectromètre pour un réglage précis.

Le choix des lentilles f_1 et f_2 du télescope et de la lentille de focalisation f_3 permettent de régler la taille du spot laser sur la surface de l'échantillon. Le choix des optiques est contraint par l'encombrement autour de l'échantillon. Nous verrons plus loin quelles tailles de spot nous pouvons atteindre avec quel dispositif de cryogénie.

Un second polariseur est placé devant l'entrée du spectromètre afin de choisir les photons de polarisation $\hat{e}_S$ dans le faisceau diffusé. Ceci complète le choix du canal Raman. Les réseaux de diffraction des spectromètres utilisés sont sensibles à une polarisation linéaire particulière : il est donc parfois nécessaire d'ajouter une lame demi-onde après le second polariseur, pour maximiser la réponse du spectromètre.

2.3.2 Spectres Raman

La lumière diffusée est alors collectée dans un spectromètre qui sépare la lumière en fonction de sa longueur d'onde. Les photons sont "triés" en fonction de leur déplacement Raman, et pour "compter" les photons à un ω donné, on mesure l'intensité lumineuse associée à ω .

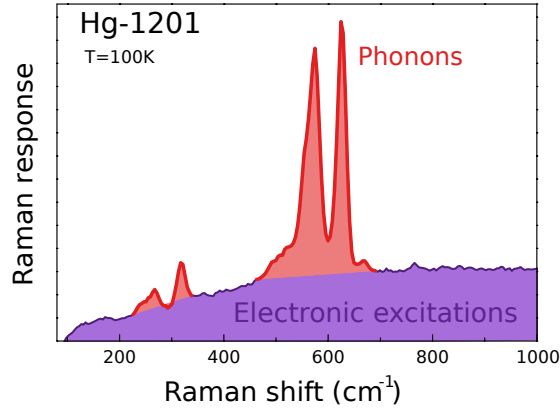


FIGURE 2.13 – Spectre Raman brut typique, ici dans Hg-1201, mesuré par [Loret, 2017]

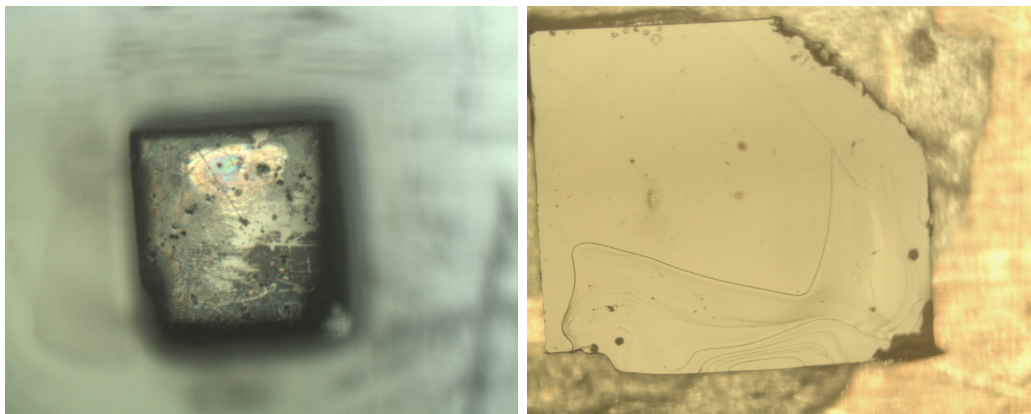
Un spectre Raman typique est représenté figure 2.13. On y voit la réponse électronique qui forme un continuum, et les phonons qui forment des pics à des énergies discrètes. Dans la suite, on étudiera ces phonons à quelques reprises, mais nous nous intéressons principalement à la réponse électronique du matériau, afin de mieux comprendre les états électroniques du diagramme de phases des cuprates.

On sait que le facteur de Bose est défavorable à la réponse anti-Stokes $\omega < 0$, en particulier à basse température (voir l'équation 2.17). Tous les spectres étudiés sont donc des spectres Stokes, du côté $\omega > 0$. Il est possible d'utiliser les spectres anti-Stokes et Stokes conjointement, afin de mesurer directement le facteur de Bose et donc la température de l'échantillon, mais cette technique n'a pas été utilisée dans cette thèse.

2.3.3 Optimisation de l'intensité Raman

Les difficultés expérimentales liées à une telle expérience sont nombreuses. Notre première ennemie est la diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh) qui est 10^6 à 10^8 fois plus intense que la diffusion Raman. Notre deuxième ennemi est le temps : une mesure plus longue peut nous aider à augmenter le rapport signal-sur-bruit, mais rend l'expérience plus longue et difficile, et nous expose à des variations des conditions expérimentales dans la durée.

Qualité optique des échantillons



(a) Un échantillon dégradé, à la surface terne, accidentée et irisée (ici Hg-1223) (b) Un échantillon de bonne qualité optique, dont la surface est propre et réfléchissante (ici YBCO)

FIGURE 2.14 – Photographies de surfaces d'échantillons

Lorsque la surface des échantillons n'est pas de bonne qualité (voir figure 2.14), les impuretés à la surface seront une source de diffusion Rayleigh dans toutes les directions. Notre objectif est d'obtenir une surface la plus nette possible, pour que la majorité de la diffusion Rayleigh soit concentrée dans la direction de la réflexion spéculaire, que nous ne mesurons pas.

Pour améliorer la qualité de la surface, plusieurs techniques existent, en fonction du matériau étudié (clivage, polissage, ...). On présentera dans le chapitre 3 les techniques que nous avons utilisées.

La taille du spot laser à la surface de l'échantillon a, de ce point de vue, une importance majeure. Avec un spot plus petit, on peut se contenter d'une petite zone propre sur la surface. Les bords de l'échantillon ne sont jamais très nets et sont source de diffusion élastique : un spot plus petit permet aussi de mesurer des échantillons plus petits sans éclairer ses bords.

Spectrométrie

Le spectromètre utilisé pour analyser la lumière diffusée est un spectromètre Horiba Jobin-Yvon T64000. En jouant sur les différents paramètres à notre disposition sur ce spectromètre, nous pouvons l'adapter à l'échantillon étudié et aux différentes difficultés rencontrées.

Tout d'abord, au niveau de l'échantillon, nous voulons la plupart du temps contrôler la température et descendre près du zéro absolu afin d'étudier la supraconductivité. Nous décrirons plus loin le dispositif de cryogénie permettant ce contrôle. En revanche, si une mesure à température ambiante et à l'air libre est suffisante, nous pouvons utiliser la configuration dite "micro-Raman" (par opposition au "macro-Raman" présenté dans la figure 2.12).

En micro-Raman, la lumière laser passe à travers un microscope dont l'objectif focalise la lumière incidente et collecte la lumière diffusée, qui est ensuite envoyée au spectromètre. L'échantillon est placé sur le plateau du microscope et peut être facilement manipulé.

Le spot laser à la surface de l'échantillon est très petit (une dizaine de μm) et il est donc possible de trouver des zones exploitables même à la surface d'échantillons de mauvaise qualité optique, ou bien d'effectuer des mesures sur la tranche de cristaux.

À l'intérieur du spectromètre, un réseau de diffraction sépare la lumière en ses différentes longueurs d'onde. Une longueur d'onde donnée est diffractée à un angle donné. La lumière diffractée frappe alors une caméra CCD qui transmet à l'ordinateur une image des pixels illuminés de la caméra. À chaque pixel, nous pouvons associer un angle et donc une longueur d'onde donnée. On préfère raisonner en termes de déplacement Raman, il est donc possible de calibrer le logiciel de l'ordinateur en lui donnant une référence $\omega = 0$. Pour cela, on mesure le pic de diffusion Rayleigh.

On peut choisir un réseau à 600 traits par mm ou à 1800 traits par mm. Le second disperse trois fois plus la lumière que le premier, et permet donc de mesurer avec une résolution en ω trois fois plus importante, mais sur une plage de ω trois fois moindre.

La caméra CCD doit être maintenue à une température de 150 K environ, pour diminuer le bruit thermique. On remplit donc un réservoir d'azote liquide permettant de garder la caméra froide. Un système électronique de contrôle de température maintient la température de la CCD autour de 150 K.

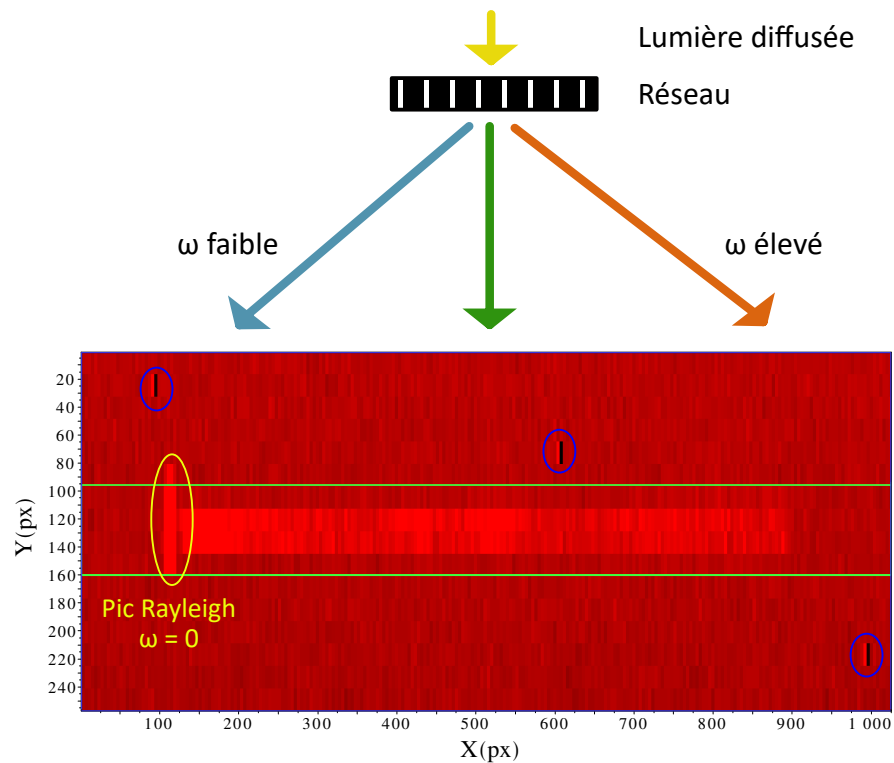


FIGURE 2.15 – Signal mesuré au niveau de la CCD après séparation de la lumière

Sur la figure 2.15, nous avons reproduit une image prise par la CCD lors d'une mesure. Pour chaque pixel selon X (qui correspond à une valeur de ω), la CCD intègre le signal pour tous les pixels selon Y et envoie le résultat à l'ordinateur. On peut remarquer des anomalies entourées en bleu : ce sont les impacts de rayons cosmiques sur la caméra. Ces impacts créent un signal électrique qui sature un pixel de la CCD. Ceci se traduit par un pic intense

à un X donné (on parle de *spike*), qu'on doit ensuite éliminer. On cherche à éviter les *spikes* qui peuvent masquer un élément important du spectre Raman. On intègre donc uniquement sur les pixels Y d'intérêt, où le signal Raman arrive : sur la figure, on a indiqué en vert les bornes choisies pour Y . Ici, aucun des trois *spikes* visibles ne sera présent sur les spectres.

La résolution du spectromètre est conditionnée par deux paramètres : la largeur de la fente d'entrée du spectromètre et la largeur des pixels de la caméra CCD. La taille des pixels est fixe et impose une limite de résolution fondamentale pour un réseau donné. En revanche, la fente d'entrée est réglable.

Cette fente crée une dispersion spatiale supplémentaire, en plus de la dispersion du réseau. Même un faisceau monochromatique aura une certaine largeur au niveau de la CCD, en raison de la largeur de la fente à l'entrée. Il semblera alors avoir été élargi spectralement.

Il est important de remarquer qu'il ne s'agit pas d'un effet de diffraction. Au contraire, on cherche à diminuer la largeur de la fente d'entrée au maximum, en fonction de la largeur du faisceau provenant de l'échantillon. Il ne faut pas bloquer le faisceau au niveau de la fente, sous peine de faire chuter de manière importante le rapport signal-sur-bruit.

En général, c'est la largeur de la fente d'entrée qui limite la résolution du spectromètre. Dans ce cas, il peut être avantageux de rassembler le signal de plusieurs pixels X contigus : on parle de *binning*. Cela permet d'augmenter le signal mesuré. En général, nous utilisons un *binning* de 2 à 4 pixels. Si le *binning* est trop important, c'est la taille de l'ensemble des pixels mis en commun qui limitera la résolution.

Nos deux spectromètres ont deux caméras CCD différentes, l'une avec des pixels de $13,5\mu\text{m}$, l'autre avec des pixels de $26\mu\text{m}$. Un *binning* de 4 pixels pour la première sera donc équivalent à un *binning* de 2 pixels pour la seconde.

Pour éliminer la diffusion Rayleigh, on peut utiliser un filtre à l'entrée du spectromètre, qui coupe les longueurs d'onde sous $\omega \sim 80 \text{ cm}^{-1}$ environ. Mais si nous voulons mesurer la réponse Raman à ω faible (jusqu'à environ 10 cm^{-1}), nous pouvons utiliser la configuration "triple soustractif" du spectromètre (par opposition à la configuration "simple" par défaut). Cette configuration est schématisée figure 2.16. En triple, deux réseaux sont ajoutés au système : ils permettent de séparer la lumière une première fois pour en filtrer une partie puis de la recombinaison pour l'envoyer dans l'étage simple habituel.

Nous éliminons ainsi avec précision les longueurs d'ondes proches de celle de la lumière incidente. La résolution est également multipliée par trois. En contrepartie, l'intensité lumineuse mesurée est divisée par trois.

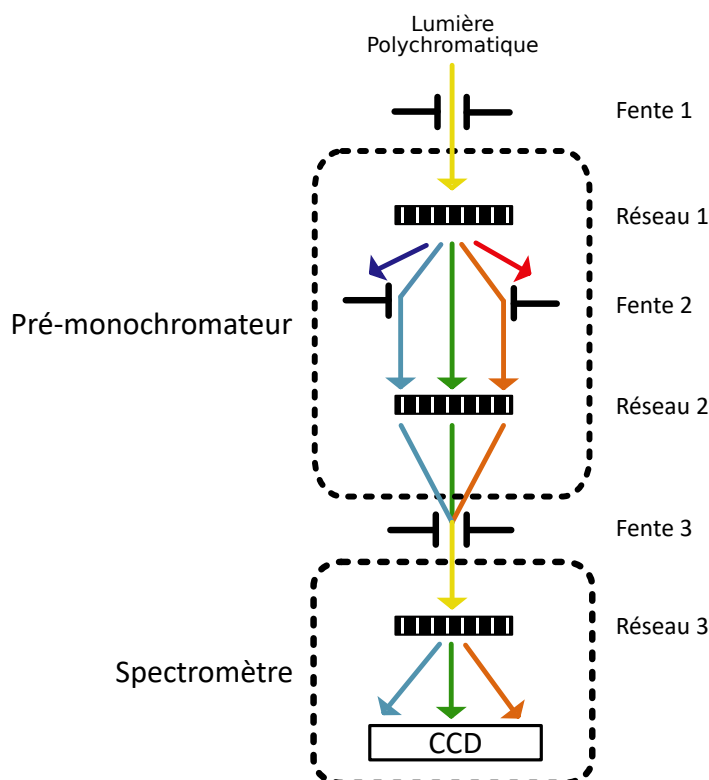


FIGURE 2.16 – Schéma de principe de la configuration en triple soustractif, où les deux premiers étages font office de pré-monochromateur, adaptée de [Loret, 2017]

Enfin, notre dernier paramètre de contrôle est le temps. Nous pouvons choisir la durée de l'acquisition pour augmenter le rapport signal-sur-bruit. Ce rapport augmente comme la racine carrée de la durée d'acquisition : il est donc facile d'améliorer significativement nos spectres en passant de quelques dizaines de secondes à quelques minutes, mais plus les durées augmentent, plus l'amélioration est faible. Les mesures sont en général répétées afin d'éliminer automatiquement les *spikes* : puisque ces pics sont aléatoires, sur deux mesures successives, il n'apparaîtront pas au même endroit du spectre. Le logiciel du spectromètre les élimine en suivant cette heuristique.

Nous notons alors la durée des mesures comme par exemple $2 \times 20 \text{ min}$, ce qui correspond à une acquisition de 20 min (cette durée conditionne le rapport signal-sur-bruit) répétée deux fois pour éliminer les *spikes* et confirmer nos résultats.

Les mesures longues permettent d'améliorer la qualité du signal, mais en contrepartie, elles nous exposent à des évolutions des conditions expérimentales, qui peuvent compromettre la série de mesures dans son ensemble.

2.3.4 Cryogénie

La plupart des échantillons étudiés dans cette thèse l'ont été à pression nulle (moins de 10^{-5} mbar) et à des températures variables entre 4 K et 300 K. Pour pouvoir contrôler la température jusqu'à ces valeurs extrêmement basses, nous avons placé les échantillons dans un cryostat et adopté la disposition macro-Raman. Nous présenterons, dans le chapitre 5, une mesure en micro-Raman à 1 atm et à 300 K, ainsi que les techniques expérimentales permettant de combiner les pressions extrêmes (jusqu'à 10 GPa) aux températures cryogéniques.

Pour les mesures à pression nulle en cryostat, la taille des échantillons étudiés dans cette thèse varie entre 500 μm et 4 mm de côté, pour une à quelques centaines de μm d'épaisseur. Ils sont fixés sur une plaque de cuivre de 2 cm^2 à l'aide d'une laque d'argent qui assure, en plus de la fixation dans les conditions de température et de pression du cryostat, un bon contact thermique entre l'échantillon et la plaque de cuivre. Cette dernière est vissée sur un porte-échantillon, et le contact thermique entre les deux éléments est assuré par un film d'indium.

Nous disposons de deux cryostats, un de la marque *Advanced Research System* (ARS), et un de la marque *Absolut System* (AS). Il sont photographiés sur la page suivante, figure 2.18. Le porte-échantillon est fixé, au centre du cryostat, sur un bloc échangeur de chaleur qui évacue cette dernière en continu au cours de l'expérience. Les fenêtres du cryostat laissent passer la lumière, dans les directions représentées sur la figure. Nous utilisons une configuration optique différente pour chacun.

Pour le cryostat AS, la surface de l'échantillon est parallèle à la fenêtre, nous l'éclairons via cette même fenêtre avec une incidence d'environ 30° . Le faisceau diffusé est normal à la fenêtre. Le spot laser sur l'échantillon a un diamètre minimum de 80 μm .

Pour le cryostat ARS, la lumière entre par une fenêtre et la lumière diffusée est collectée à travers une autre fenêtre à 90° de la précédente. La surface de l'échantillon est à environ 60° du plan de la fenêtre d'entrée, ce qui empêche la réflexion spéculaire de ressortir par la fenêtre de collection. Le spot laser sur l'échantillon a un diamètre minimum de 200 μm .

L'inconvénient de la configuration du cryostat ARS est que l'angle d'incidence de la lumière sur l'échantillon est important. Si la lumière n'est pas polarisée verticalement par rapport à la fenêtre, on obtiendra un mélange de polarisations $\hat{e}_I$. On utilise donc un porte-échantillon capable de pivoter (figure 2.17) pour permettre de sonder le cristal sous différentes orientations. Le contact thermique avec l'échangeur de chaleur est fait à l'aide de tresses flexibles de cuivre, qui peuvent malheureusement entraver le porte-échantillon à basse température.

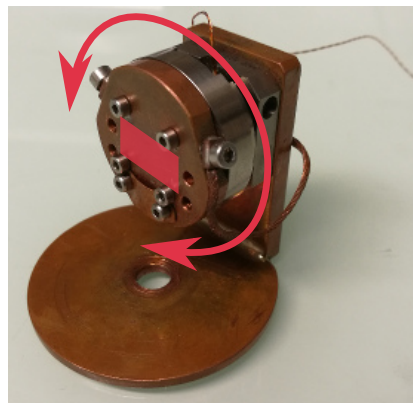
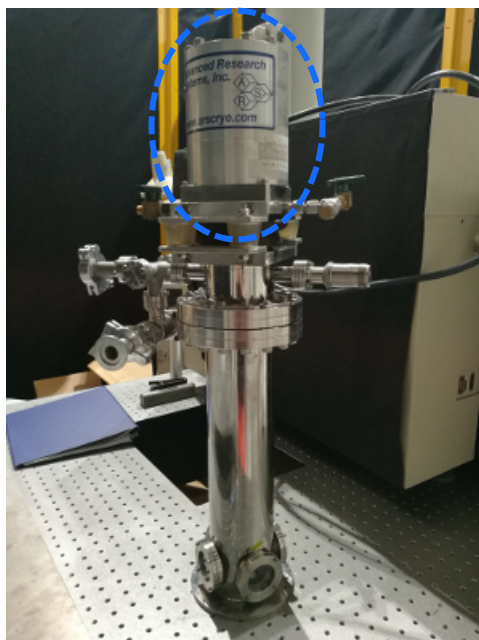
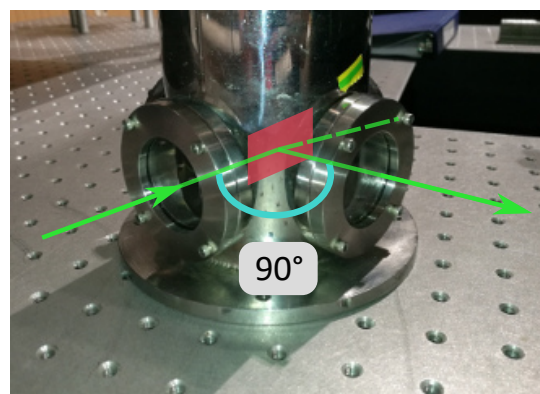


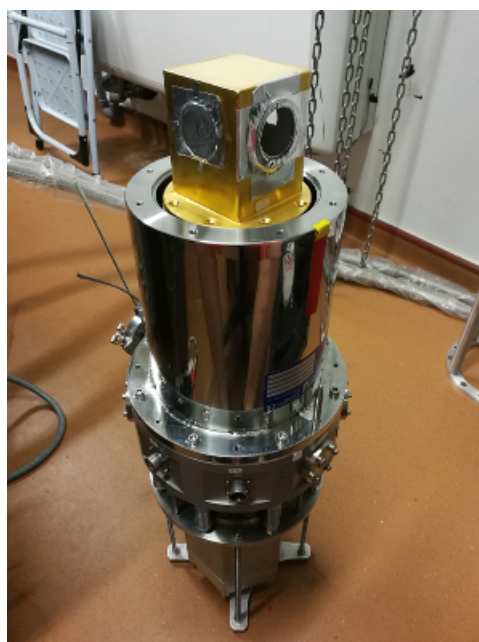
FIGURE 2.17 – Porte-échantillon pivotant du cryostat ARS



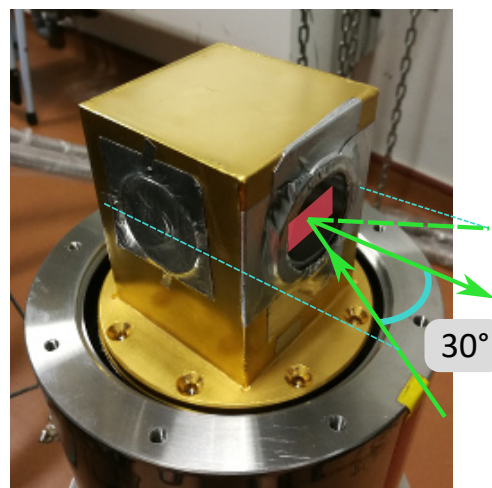
(a) Cryostat ARS



(b) Fenêtres du cryostat ARS



(c) Cryostat AS



(d) Fenêtre du cryostat AS

FIGURE 2.18 – Photographies des cryostats et directions des faisceaux incident et diffusé, sur l'échantillon en rouge, avec réflexion spéculaire en pointillés

L'échangeur de chaleur est refroidi par une tête cryogénique fonctionnant selon un cycle de Gifford-Mac Mahon, dans lequel le fluide caloporteur est l'hélium, d'une pureté de 99.9999%.

Sur le cryostat ARS, la tête cryogénique du système est visible sur la figure 2.18, entourée en bleu. Elle est montée sur des amortisseurs permettant d'atténuer les vibrations lors de la mesure. L'échange de chaleur entre la tête et le bloc interne du cryostat est assuré par un circuit de transmission dans lequel circule de l'hélium de pureté inférieure, qui est perdu au fil de l'expérience.

Le cryostat AS est conçu pour plus de précision, sa tête cryogénique est donc déportée loin du cryostat pour diminuer les vibrations au maximum. Il fonctionne sur circuit fermé d'hélium pur.

Avant de refroidir l'ensemble, il est nécessaire de faire le vide dans le cryostat. Nous utilisons un système de pompage à deux étages. Une pompe primaire établit un vide de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} mbar, puis on démarre une pompe turbo-moléculaire qui est capable de faire descendre la pression au sein du cryostat jusqu'à environ 10^{-6} mbar. La pression atteint en général 10^{-7} mbar lors d'une descente à basse température, par cryopompage.

Un vide de bonne qualité est indispensable pour éviter la condensation d'air à basse température sur les échantillons. Cette condensation peut être une source majeure de diffusion élastique et empêcher ainsi toute mesure. Par ailleurs, le vide, combiné à l'isolation entre le bloc central des cryostats et leur paroi, nous permet de bien maintenir la basse température de l'échantillon.

Le refroidissement depuis la température ambiante prend environ deux heures pour les mesures à pression nulle.

Une fois le froid établi dans le cryostat, le contrôle de la température se fait grâce à des résistances chauffantes et deux sondes de températures. La première sonde est située sur l'échangeur de chaleur et est utilisée par le système d'asservissement en température pour contrôler les résistances. La seconde sonde est passive et est située sur le porte-échantillon. Elle permet d'estimer la température du matériau étudié.

Le contrôle de la température souffre d'une inertie importante, en particulier dans la gamme de températures 150 K-250 K. L'arrivée au régime permanent au niveau de l'échantillon peut prendre jusqu'à une heure trente. Il est donc nécessaire de prévoir les séries de mesures de manière stratégique, pour éviter les changements inutiles de température. Ces choix se font parfois au détriment du nombre et de la durée des acquisitions.

2.3.5 Traitement des données brutes

Pour obtenir les spectres de réponse Raman tels que celui de la figure 2.13, nous devons effectuer plusieurs traitements à partir des intensités brutes mesurées. Nous présentons ces traitements ci-dessous, sur des spectres de Bi-2212.

Tous ces traitements de données sont effectués grâce au langage de programmation Python. Dans l'annexe A de cette thèse, je présente l'environnement de travail utilisé ainsi que l'implémentation des différents traitements effectués, pour référence.

Artefacts de la CCD

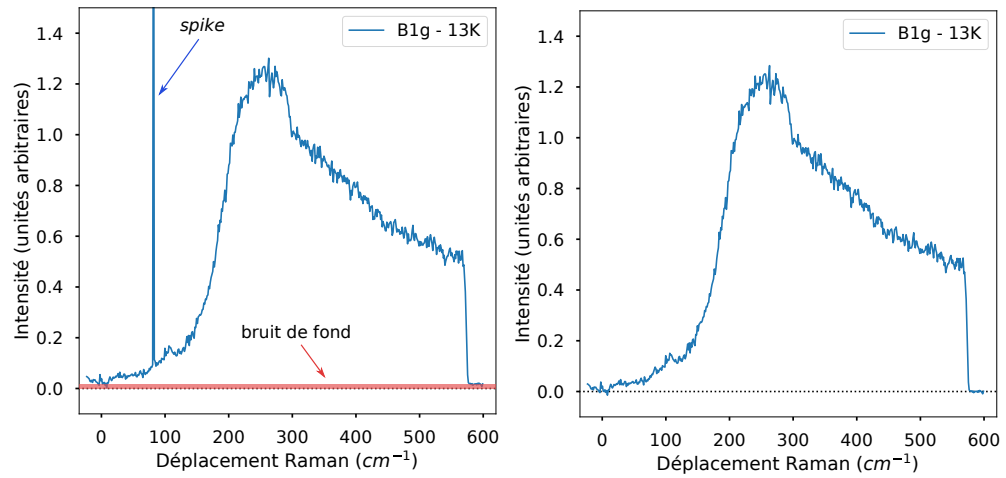


FIGURE 2.19 – Suppression des *spikes* et du bruit de fond

Tout d'abord, nous éliminons les deux artefacts produits par la caméra CCD : les quelques *spikes* qui peuvent avoir échappé au traitement automatique, et le bruit de fond électronique de la caméra, qui varie d'une acquisition à l'autre. Ce premier traitement est visible en figure 2.19.

Raccordement des pages

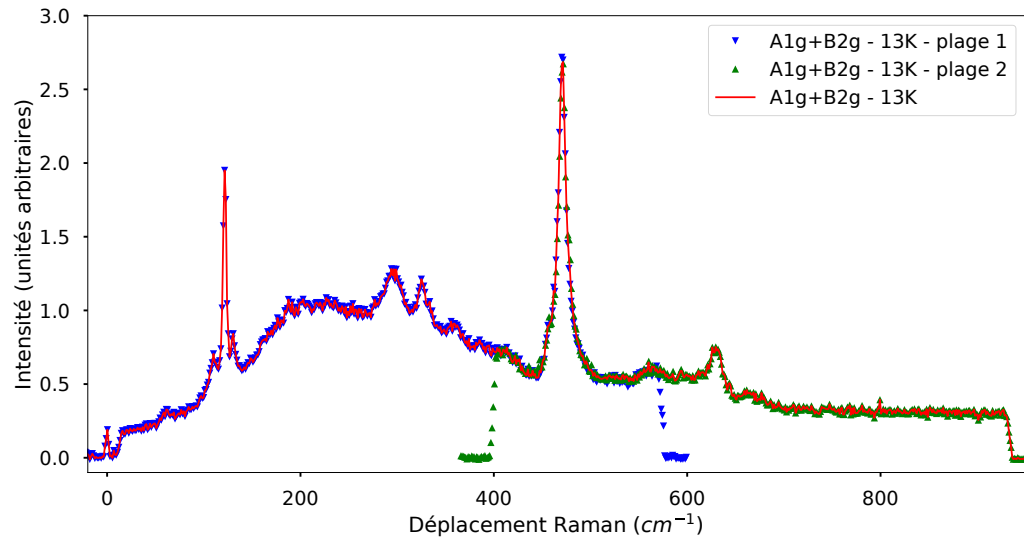


FIGURE 2.20 – Raccordement des pages

En fonction des mesures effectuées, il est souvent nécessaire de procéder à plusieurs acquisitions couvrant différentes pages de déplacements Raman, pour couvrir toute notre gamme d'intérêt. Cela arrive en particulier lorsque le réseau à 1800 traits par mm est choisi pour avoir une bonne résolution, ou lorsque la longueur d'onde de travail est élevée (une différence de ω est une différence d'inverses de λ , donc elle diminue quand λ augmente).

Il s'agit dans ce cas de raccorder les différentes plages de chaque spectre. La plupart du temps, deux plages successives se superposent presque parfaitement, mais il arrive que la plage à haute fréquence soit un peu plus intense : on doit alors la normaliser de manière à les superposer. Ensuite, on peut raccorder les plages : sur une zone tampon entre les plages successives, on effectue une moyenne pondérée $I = a \cdot I_1 + (1 - a) \cdot I_2$ où le coefficient a varie linéairement entre 0 et 1. Ce second traitement est visible en figure 2.20.

Facteur de Bose et sensibilité du spectromètre

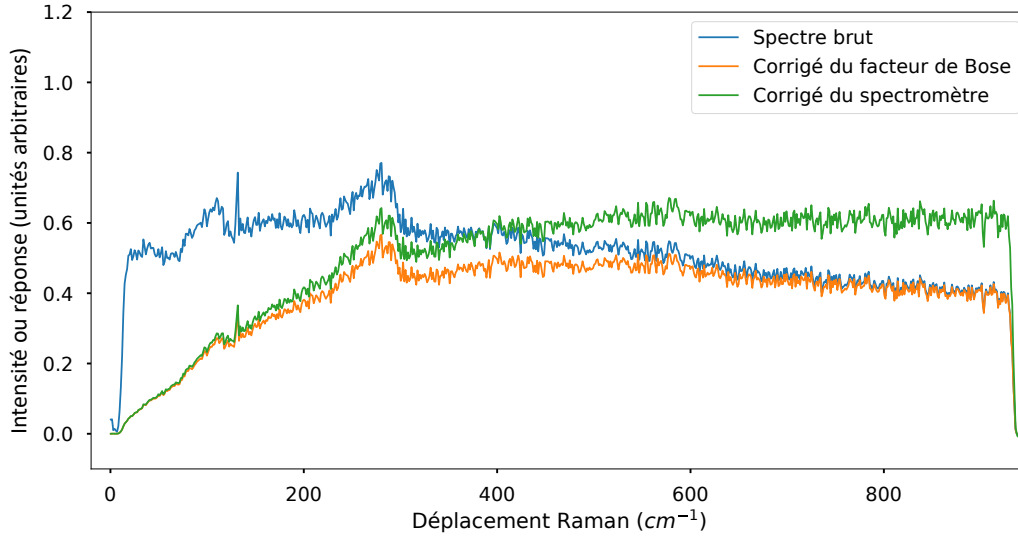


FIGURE 2.21 – Correction du facteur de Bose et de la réponse intrinsèque du spectromètre (cas d'un spectre à 300 K avec un facteur de Bose important)

Deux facteurs multiplicatifs doivent ensuite être pris en compte. On a vu dans la partie 2.1.2 que le facteur de structure dynamique mesuré était lié à la réponse Raman par un facteur de Bose dépendant de ω et de T . De plus, le spectromètre possède une réponse instrumentale dépendant de ω , ainsi que des réseaux et des polarisations choisies : nous devons corriger nos spectres de cette réponse.

Pour estimer la température de l'échantillon et calculer le facteur de Bose, on se base sur la température mesurée par la sonde du porte-échantillon, et on estime l'échauffement dû au rayonnement laser incident, de puissance connue. On a suivi les mesures et estimations de [Benhabib, 2016] et de [Massat, 2017], respectivement pour le porte-échantillon pivotant du cryostat ARS, et pour le cryostat AS (avec ou sans système de pression hydrostatique).

Ce dernier traitement est visible en figure 2.21.

Grâce à ce dispositif expérimental et au traitement de données subséquent, nous pouvons étudier la réponse Raman électronique de plusieurs cuprates, afin de mener à bien l'étude de phases majeures du diagramme que nous avons présenté dans le premier chapitre de cette thèse. Nous allons commencer par présenter les cuprates étudiés et les échantillons de ces composés que nous avons manipulés. On passera ensuite à l'exposé et à l'analyse des résultats obtenus sur ces matériaux.

Échantillons étudiés

Jérémie se tenait assis à la table, raide comme un piquet, les yeux brillants.

« Ah, docteur, dit-il. C'est gentil de passer. »

Le docteur Houblequin embrassa l'atelier du regard.

Il y avait eu du changement. Un grand carré de cloison de lattes et de plâtre prélevé quelque part, couvert de croquis au crayon, reposait sur un chevalet d'un côté du local. Les établis, où s'alignaient d'habitude des horloges à des stades divers d'assemblage, disparaissaient sous de gros morceaux de cristal et des éclats de verre. Il flottait aussi une puissante odeur d'acide.

« Mm. . . du nouveau ? hasarda le visiteur.

– Oui, docteur. Je me suis penché sur les propriétés de certains cristaux de haute densité », répondit Jérémie.

Le docteur Houblequin souffla de soulagement. « Ah, la géologie. Un passe-temps formidable ! Je suis tellement content. Ce n'est pas sain de penser tout le temps aux horloges, vous savez ! » ajouta-t-il d'un ton jovial et avec une pointe d'espoir.

Le front de Jérémie se plissa comme si le cerveau derrière s'efforçait d'assimiler un concept inhabituel.

« Oui, dit-il enfin. Saviez-vous, docteur, que l'octirate de cuivre vibre exactement deux millions quatre cent mille soixante-dix-huit fois par seconde ?

– Tant que ça, hein ? fit le docteur Houblequin. Ça alors.

– Parfaitement. Et que la lumière projetée à travers un prisme naturel de quartz d'octivium se décompose en trois couleurs seulement ?

– Passionnant », commenta le docteur Houblequin en se disant que ça pourrait être pire.

TERRY PRATCHETT, **Procrastination**, trad. PATRICK COUTON

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à trois cuprates : d'abord à Bi-2212, cuprate à base de bismuth à deux plans de conduction ; ensuite à Hg-1223 et Hg-1201, deux cuprates à base de mercure, à respectivement trois et un plan de conduction.

Dans le premier, nous avons étudié le phénomène de nématicité et ses liens avec la phase de pseudogap : ce travail sera présenté dans le chapitre 4. Dans les deux mercurates, nous nous sommes intéressés au gap supraconducteur et à son évolution sous pression hydrostatique : nos résultats seront présentés dans le chapitre 5.

Avant d'exposer ces résultats, nous allons présenter dans ce chapitre les échantillons de ces cuprates qui ont été mesurés. Nous présenterons leur synthèse, la caractérisation de leur dopage et de leur température critique T_c , et leur préparation en vue de leur mesure.

Nous présentons les trois composés par ordre chronologique de mesure (et par facilité de manipulation).

Sommaire

3.1	Bi-2212	70
3.1.1	Présentation du matériau	70
3.1.2	Synthèse des échantillons	72
3.1.3	Température critique	72
3.1.4	Préparation de la surface par clivage	77
3.2	Hg-1223	80
3.2.1	Présentation du matériau	80
3.2.2	Synthèse des échantillons	81
3.2.3	Température critique	81
3.2.4	Double pic B1g dans Hg-1223	83
3.3	Hg-1201	85
3.3.1	Présentation du matériau	85
3.3.2	Synthèse des échantillons	86
3.3.3	Température critique	86
3.3.4	Échantillon OP93	88
3.4	Qualité optique des mercurates	90
3.4.1	Préparation de la surface par polissage	90
3.4.2	Irisations de surface de Hg-1201	91
3.4.3	Choix d'échantillons pour la mesure pression	92

3.1 Bi-2212 — $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

3.1.1 Présentation du matériau

Le premier cuprate étudié dans cette thèse est Bi-2212, un cuprate à base de bismuth.

Avant sa découverte, tous les cuprates à haute température critique connus comportaient des atomes de terres rares. [Michel et al., 1987] avaient étudié des systèmes à base de Bi/Sr/CuO, mais n'avaient obtenu que des températures critiques inférieures à 20 K. Peu de temps après, [Maeda et al., 1988] mesurèrent une T_c de plus de 100 K en ajoutant du calcium au système.

La structure et la composition chimique précises de Bi-2212 furent ensuite déterminées par [Subramanian et al., 1988].

Cette structure est une structure à deux plans de conduction CuO_2 . Elle est représentée figure 3.1. La température critique de Bi-2212 lui-même ne dépasse pas 90 K. C'est Bi-2223, son pendant à trois plans, présent dans le système Bi/Sr/Ca/CuO, qui possède une T_c de 110 K.

Les deux plans de conduction sont séparés par un plan Ca, et entourés de deux plans SrO. Les oxygènes des plans de conduction et des plans SrO forment une structure de type pérovskite.

Les plans bismuth qui encadrent la structure ne contiennent pas tous un atome d'oxygène. Il y a en moyenne δ atomes d'oxygène par maille dans ces plans, qu'on notera BiO_δ . À dopage nul, $\delta = 0$.

Le dopage du composé en trous se fait en ajoutant de l'oxygène dans cette structure, qui vient occuper les sites libres des plans BiO_δ . Les plans BiO_δ et SrO se comportent alors comme des réservoirs de charge positive pour les plans de conduction, dont ils peuvent absorber les électrons.

La structure cristalline de Bi-2212 n'est pas une structure tétragonale parfaite.

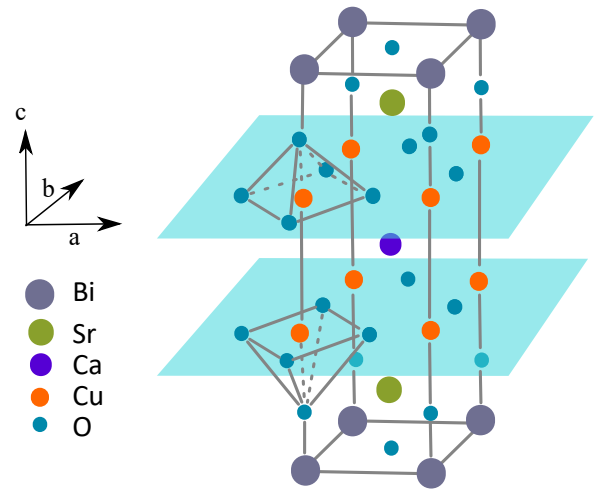


FIGURE 3.1 – Structure cristalline de Bi-2212, les plans en bleu sont les plans de conduction

D'une part, cette structure est légèrement orthorhombique. Les axes a et b sont légèrement différents : $a = 5,407 \text{ \AA}$, $b = 5,412 \text{ \AA}$ [Levin et al., 1994].

D'autre part, les blocs BiO sont un peu plus larges que les blocs CuO_2 , ils se décalent donc légèrement sur une distance de quelques mailles unitaires, ce qui module la structure selon l'axe b . Cette déformation est aggravée par le dopage en trous, pour lequel les atomes d'oxygène ajoutés vont s'intercaler entre les blocs BiO. La figure 3.2, tirée de [Kambe et al., 1995], illustre cette modulation structurelle. On l'observe également dans les cuprates à base de thallium.

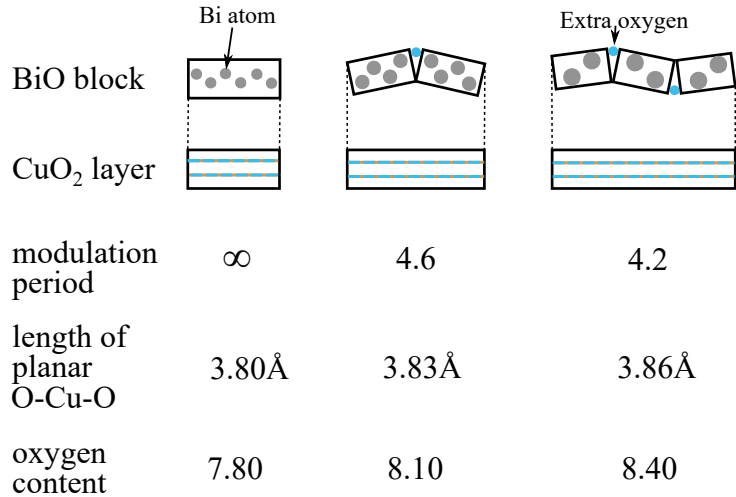


FIGURE 3.2 – Modulation structurelle de Bi-2212, tirée de [Kambe et al., 1995]

L'orthorhombicité de Bi-2212 classe sa structure cristalline dans le groupe D_{2h} plutôt que D_{4h} . Cependant, la déformation orthorhombique étant très faible, on pourra, en bonne approximation, utiliser le groupe de symétrie D_{4h} pour décrire le cristal : ceci nous permet de raisonner sur la décomposition du tenseur Raman dans les symétries A_{1g} , B_{1g} et B_{2g} , comme nous l'avons présentée dans la partie 2.1.3.

L'orthorhombicité peut alors avoir pour effet de provoquer des légères fuites entre les canaux Raman, qui ne décrivent plus exactement la symétrie du composé.

3.1.2 Synthèse des échantillons

Les échantillons de Bi-2212 ont été synthétisés par Genda Gu, Ruidan Zhong et John Schneeloch¹. La méthode de synthèse est celle dite de zone flottante, décrite dans l'article de [Wen et al., 2008]. Cette méthode permet d'obtenir des cristaux de dopage proche du dopage optimal $p = 0.16$, où la T_c est maximale et vaut environ 90 K.

À partir de ces cristaux, nous voulons obtenir des échantillons de dopages variés. Notre étude s'est plutôt concentrée sur le côté sur-dopé du dôme supraconducteur, autour du dopage $p^* \sim 0.22$ où le pseudogap disparaît.

Dorothée Colson et Anne Forget² ont recuit les cristaux sous atmosphère contrôlée pour modifier leur teneur en oxygène.

- Pour obtenir des cristaux sous-dopés, le recuit a été effectué sous un vide d'environ 10^{-6} mbar, à une température comprise entre 350 et 500 °C. On a alors atteint une T_c de 85 K encore assez proche de celle de l'optimal.
- Pour atteindre le régime sur-dopé, le recuit a été effectué sous oxygène dans une enceinte sous une pression d'un millier de bar, à une température comprise entre 350 et 500 °C pendant 3 jours. Ceci nous permet de descendre jusqu'à une T_c d'environ 60 K.
- Pour atteindre le régime très sur-dopé (nous sommes allés jusqu'à 52 K dans cette étude), le recuit est effectué sous 100 bar d'oxygène à 350 °C pendant 9 à 12 jours, après quoi on les ramène très rapidement à température ambiante tout en maintenant une pression de 100 bar d'oxygène.

Les différents échantillons mesurés sont repérés sur un diagramme de phases simplifié, sur la figure 3.3. Nous avons sélectionné un échantillon légèrement sous-dopé noté UD85, et cinq échantillons sur-dopés répartis autour du dopage $p^* = 0.222$.

3.1.3 Température critique

Dans les cuprates, le lien entre la T_c et le dopage p en trous est empirique. Il a été établi précisément dans LSCO, puis étendu par [Presland et al., 1991] en une relation générale :

$$1 - \frac{T_c}{T_{c,\max}} = 82.6 \times (p - p_{\text{opt}})^2. \quad (3.1)$$

Par convention, on considère que le dopage optimal correspond à $p_{\text{opt}} = 0.16$. Dans Bi-2212, il correspond à $T_{c,\max} = 90$ K.

Expérimentalement, ce sont les T_c des échantillons qui sont mesurées après leur synthèse et leur recuit, et on en déduit leur dopage p grâce à la formule 3.1.

Pour mesurer la température critique des échantillons immédiatement après le recuit, on mesure leur susceptibilité magnétique à différentes températures. Dans l'état supraconducteur, les échantillons sont parfaitement diamagnétiques, et quasiment paramagnétiques dans l'état normal. Leur susceptibilité change de manière abrupte à la transition métal-supraconducteur.

Les échantillons sont refroidis en-dessous de T_c en l'absence de champ, pour éviter un effet d'hystérésis (on parle de *zero-field cooling* ou ZFC). On augmente ensuite progressivement la température en effectuant des mesures de susceptibilité sous champ à intervalles réguliers. Ces mesures sont très rapides (moins d'une minute), la durée de l'expérience étant majoritairement imputable aux changements de température.

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux magnétomètres :

- un SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) qui est un magnétomètre très précis, capable de mesurer la variation de champ magnétique créée par l'échantillon lorsque ce dernier est arraché rapidement du champ magnétique.

1. Condensed Matter Physics and Materials Science Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, États-Unis

2. Service de Physique de l'État Condensé : SPEC — UMR 3680 CEA-CNRS, CEA Saclay

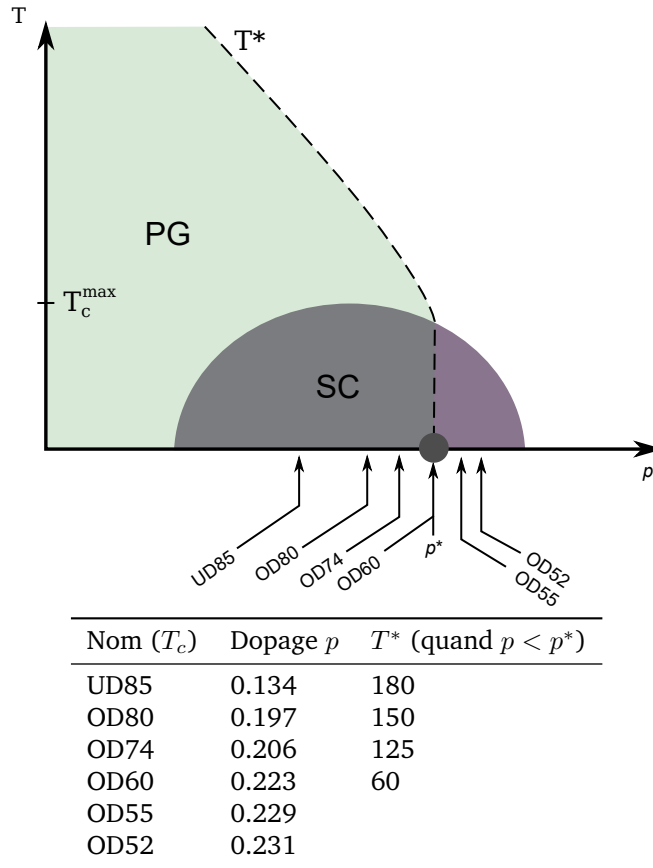


FIGURE 3.3 – Échantillons de Bi-2212 étudiés dans cette thèse, repérés sur un diagramme de phases simplifié

— un VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) au sein duquel on fait osciller l'échantillon périodiquement dans un champ, ce qui induit un courant alternatif qui peut être amplifié et mesuré.

Dans les deux cas, le principe consiste à mesurer l'effet d'induction produit par l'échantillon diamagnétique lorsqu'il est mis en mouvement.

Les mesures de susceptibilité magnétique pour les échantillons de Bi-2212 mesurés sont présentées sur la figure 3.4. L'échantillon très sur-dopé OD52 sera présenté plus loin.

Sur chaque courbe, nous observons, grâce à l'étude de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température, la transition entre la phase supraconductrice ($\chi = -1$) et la phase métallique ($\chi \simeq 0$). Cette transition est plus ou moins large, ce qui traduit une plus ou moins bonne homogénéité du dopage dans l'échantillon. On cherche à étudier des échantillons dont la transition est très raide, ce qui nous permet de connaître leur T_c et donc leur dopage avec une bonne précision.

On peut définir la T_c onset, c'est-à-dire au moment où l'échantillon est parfaitement métallique. Dans la réalité, l'apparition de la supraconductivité se fait à une température légèrement plus basse : on peut considérer par exemple que la température où $\chi = -1/2$ est une bonne estimation de la T_c moyenne sur l'ensemble de l'échantillon.

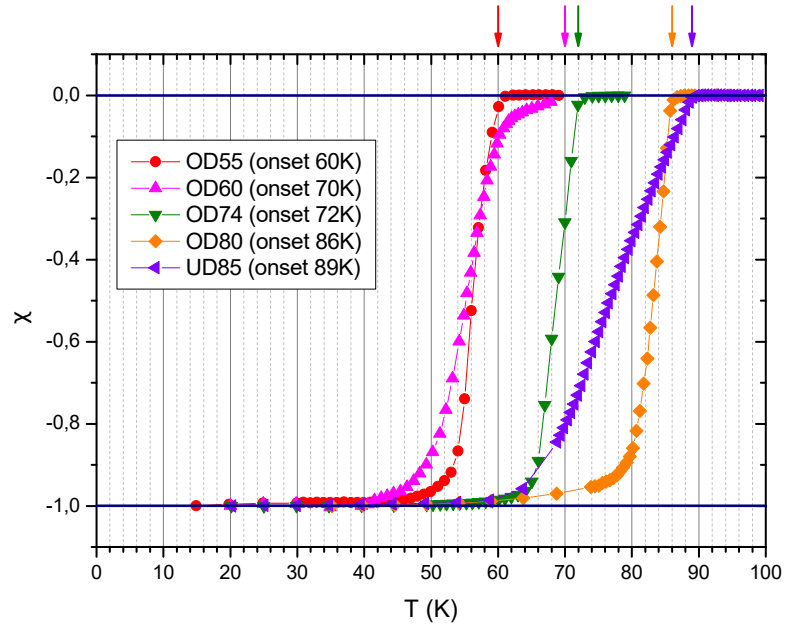


FIGURE 3.4 – Évolution de la susceptibilité magnétique des échantillons de Bi-2212 mesurés, en fonction de la température

Pour compléter une étude de transition diamagnétique, il est souvent utile de s'intéresser à la dérivée de la courbe de susceptibilité. Cette dérivée forme un pic, dont le centre correspond à la T_c moyenne et dont la largeur à mi-hauteur fournit une estimation de l'homogénéité du dopage (figure 3.5).

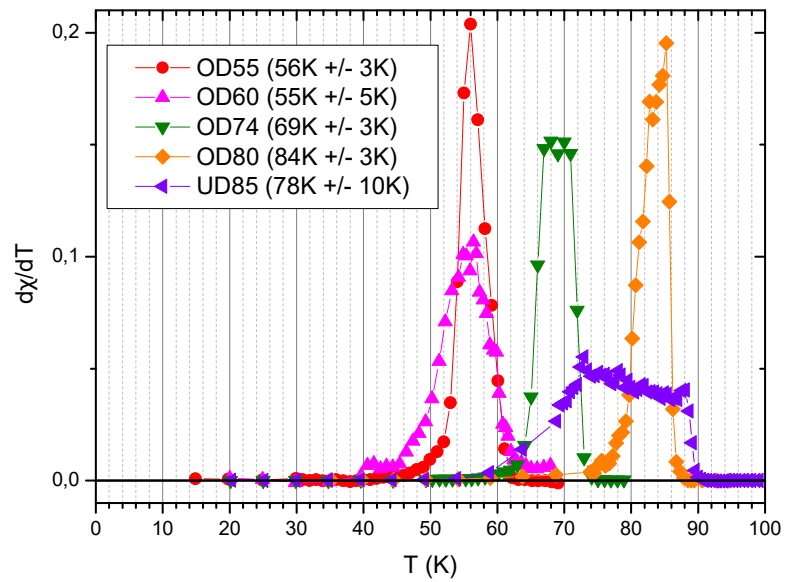


FIGURE 3.5 – Dérivées des courbes de susceptibilité magnétique de la figure 3.4

Cependant, la mesure Raman sonde une zone précise de l'échantillon, là où le spot laser éclaire la surface, et sur une épaisseur d'environ 0,1 μm . Après avoir évalué la T_c globale de l'échantillon pour sélectionner à peu près le dopage désiré, il est donc nécessaire d'utiliser la sonde spectroscopique pour connaître précisément le dopage associé à notre mesure.

Nous avons vu, dans la partie 2.2.3, que la présence d'un gap supraconducteur d'énergie Δ se traduit, dans la réponse Raman, par un pic de brisure de paires de Cooper à une énergie 2Δ . Ce pic est donc une signature de l'état supraconducteur, et il disparaît au-dessus de la température T_c , que nous pouvons ainsi mesurer.

Dans la figure 3.6, nous présentons plusieurs spectres de réponse B_{1g} de l'échantillon OD80 en fonction de la température, où le gap et sa disparition sont mis en évidence.

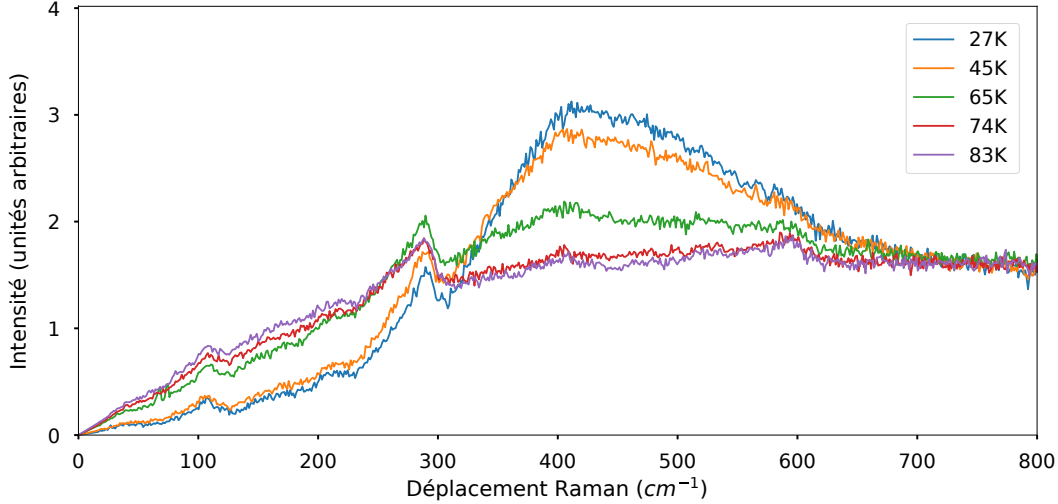


FIGURE 3.6 – Réponse Raman B_{1g} de Bi-2212 pour OD80, à la traversée de T_c

Nous voyons à basse température un pic autour de 450 cm^{-1} , qui correspond aux paires de Cooper. Nous voyons aussi une diminution du poids spectral entre 100 et 200 K, qui correspond à l'ouverture du gap et à la diminution de la densité électronique près du niveau de Fermi.

Le pic et le gap s'atténuent progressivement lorsque la température augmente. Ils disparaissent effectivement entre 74 K et 83 K. À plus haute température, les spectres Raman se superposent à celui à 83 K et on ne les a pas tracés, pour ne pas encombrer la figure.

Cette ensemble de mesures lorsque T évolue et traverse T_c nous donne donc une valeur pour la température critique au point de l'échantillon mesuré, mais elle est assez peu précise. En effet, le contrôle de la température sur notre échantillon est très lent, notre mesure de température est imprécise et doit prendre en compte l'échauffement dû au laser incident, et l'acquisition du spectre Raman lui-même est longue. On aura rarement un pas de température inférieur à 10 K lors d'une traversée de T_c .

Heureusement, la mesure de la réponse Raman peut nous permettre de mesurer très précisément le dopage, bien que de manière indirecte. En effet, expérimentalement, nous savons que l'énergie Δ_{AN} du gap aux anti-nœuds (c'est-à-dire dans la symétrie B_{1g}) évolue de manière monotone avec le dopage. La mesure de cette énergie peut donc nous permettre de connaître le dopage de l'échantillon. Cette fois encore, la largeur du pic supraconducteur peut être révélatrice de l'homogénéité du dopage dans la zone étudiée.

Dans la figure 3.7, nous reprenons deux spectres de réponse Raman de OD80 (figure 3.6) à basse température ainsi que juste au-dessus de T_c (en insert). On peut alors tracer la différence entre les deux réponses Raman, qui correspond à la modification du poids spectral entre l'état normal et l'état supraconducteur. Sur cette différence, il est facile de mesurer l'énergie du pic de paires brisées de manière précise : on peut se fier au maximum de la courbe ou effectuer un *fit* du pic pour une analyse précise.

Cette technique de soustraction a d'autres avantages. Elle peut permettre de s'affranchir des attributs des spectres qui compliquent l'analyse du gap : par exemple, elle élimine le

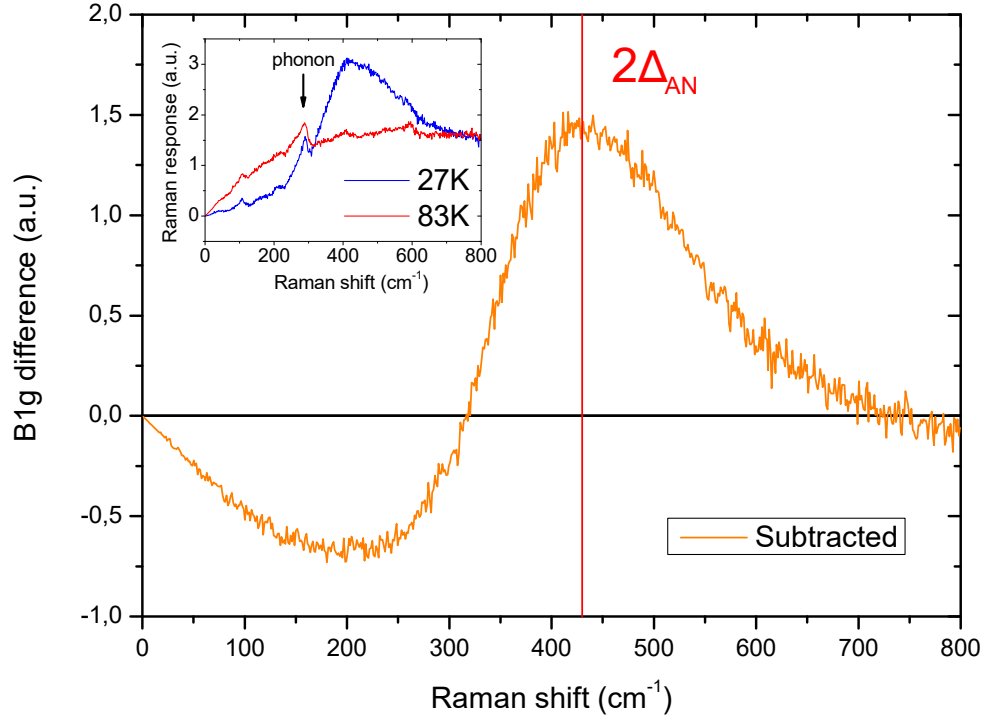


FIGURE 3.7 – Différence entre les réponses Raman B_{1g} de OD80 dans l'état normal et dans l'état supraconducteur — le pic de paires brisées et l'ouverture du gap à basse énergie sont bien visibles, tandis que le phonon, visible dans les réponses en insert, est éliminé

phonon caractéristique de Bi-2212, visible à 285 cm^{-1} quelque soit la température. Ce phonon déforme le pic de paires brisées dans les spectres bruts lorsque les deux pics se trouvent dans la même gamme d'énergie (cela arrive pour $p \sim 0.22$). Dans les spectres soustraits, le gap est isolé et plus simple à étudier.

La soustraction permet aussi de mettre en évidence d'autres modifications du poids spectral dans l'état supraconducteur : par exemple la perte de poids spectral à basse énergie, caractéristique de l'ouverture du gap ; ou la perte de poids spectral à haute énergie, aussi appelée *dip*, caractéristique de la phase pseudogap, étudiée en particulier par [Loret, 2017].

Dans Bi-2212, les mesures exhaustives effectuées par [Benhabib, 2016] nous fournissent un étalon de mesure de p à partir de l'énergie Δ_{AN} du gap anti-nodal. Grâce à la formule 3.1, on peut ensuite remonter à la valeur de T_c correspondante. En particulier, du côté sur-dopé ($p > 0.16$), il existe une relation empirique linéaire entre T_c (en K) et Δ_{AN} (en cm^{-1}) :

$$2\Delta_{AN} = 8.2 \times T_c - 235.$$

À titre d'exemple, sur la figure 3.7, on mesure $2\Delta_{AN} = 430 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond à $T_c = 81 \text{ K}$. On a cette fois une précision de l'ordre de 1 K (10 cm^{-1}). Nous ne voyons pas les inhomogénéités de dopage mesurées par susceptibilité magnétique, qui existent à l'échelle de l'échantillon complet, alors que la mesure Raman sonde un endroit précis de la surface du cristal.

Les mesures de T_c par sonde optique et par sonde magnétique sont donc complémentaires pour une bonne caractérisation du dopage des échantillons étudiés, qui nous permettra d'analyser nos résultats.

3.1.4 Préparation de la surface par clivage

Comme nous l'avons présenté dans la partie 2.3.3, l'obtention d'une surface de bonne qualité optique est indispensable pour les mesures Raman. Heureusement, Bi-2212 est un matériau idéal de ce point de vue.

En effet, les cristaux de Bi-2212 sont composés de feuillets selon l'axe c , maintenus entre eux par des liaisons de type van der Waals entre deux plans BiO_δ . Il est donc facile de retirer des feuillets d'un cristal pour révéler les couches inférieures dont la surface était protégée. Cette technique s'appelle le clivage. Le clivage d'un échantillon et son effet sur la surface sont présentés figure 3.8.



FIGURE 3.8 – Clivage d'un échantillon de Bi-2212 (la couleur provient de l'éclairage et n'est pas liée à la qualité de la surface)

Pour ce faire, on colle l'échantillon sur la plaque où il sera mesuré, à l'aide de laque d'argent. On vient ensuite coller un morceau de ruban adhésif à la surface de l'échantillon. En le décollant, les couches supérieures restent accrochées à l'adhésif tandis que l'échantillon est maintenu par la laque d'argent.

Cette technique peut parfois décoller entièrement l'échantillon, ou le briser. On utilise un ruban peu adhésif en Kapton — le nom commercial du poly- (4,4'-oxydiphénylène-pyromellitimide) — pour éviter ces problèmes. Les échantillons sont particulièrement fragiles à fort dopage, lorsque l'oxygène s'intercale entre les plans BiO_δ ; et ils sont difficiles à cliver à faible dopage pour la même raison.

Il est essentiel de mentionner que le clivage peut avoir pour effet de modifier le dopage. En effet, il élimine les couches qui étaient à la surface lors du recuit. On mesure ensuite des couches qui se trouvaient au cœur du cristal, et qui ont peut-être été différemment dopées.

Cela constitue une deuxième raison pour laquelle la mesure de T_c par spectroscopie Raman est nécessaire. Par exemple, sur la figure 3.9, nous présentons la courbe d'aimantation (proportionnelle à la susceptibilité magnétique) de l'échantillon dit 3R1 (que l'on nomme OD52 dans le reste de notre étude), avant et après clivage et mesure par Siham Benhabib.

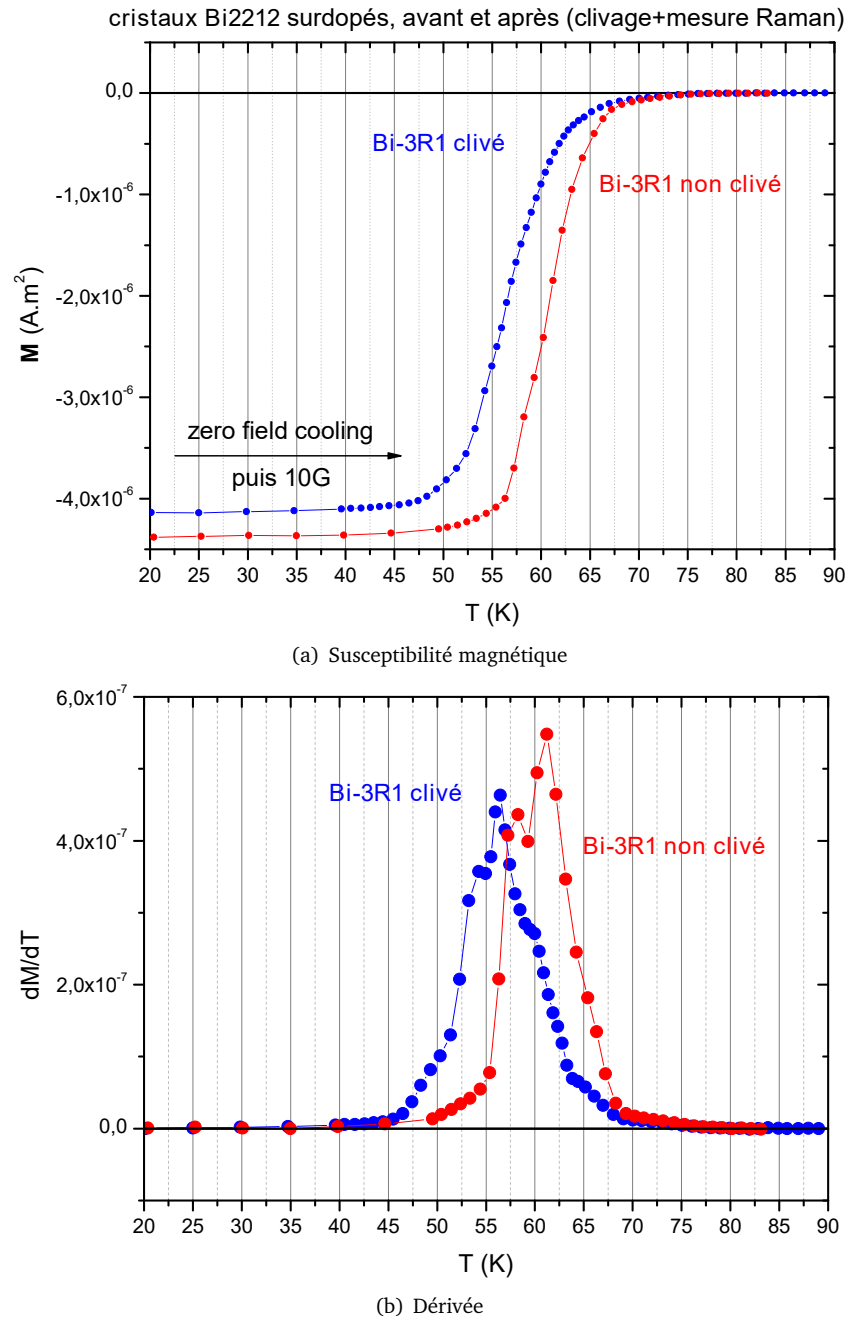


FIGURE 3.9 – Modification de la température critique d'un échantillon très sur-dopé en raison du clivage

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que cet échantillon présente un dopage très inhomogène, ce qui est normal compte tenu de son dopage très élevé, difficile à atteindre. La largeur de la transition est pratiquement de 20 K, avec une T_c onset approchant les 70 K.

Bien que cette T_c onset ne soit pas très affectée par le clivage et la mesure de l'échantillon, la T_c moyenne diminue d'environ 5 K entre les deux mesures de susceptibilité magnétique.

Pour obtenir une mesure de la T_c dans la zone mesurée, et confirmer cette diminution après le clivage, on peut s'intéresser au pic de paires brisées obtenu lors de la mesure Ra-

man : il est présenté figure 3.10.

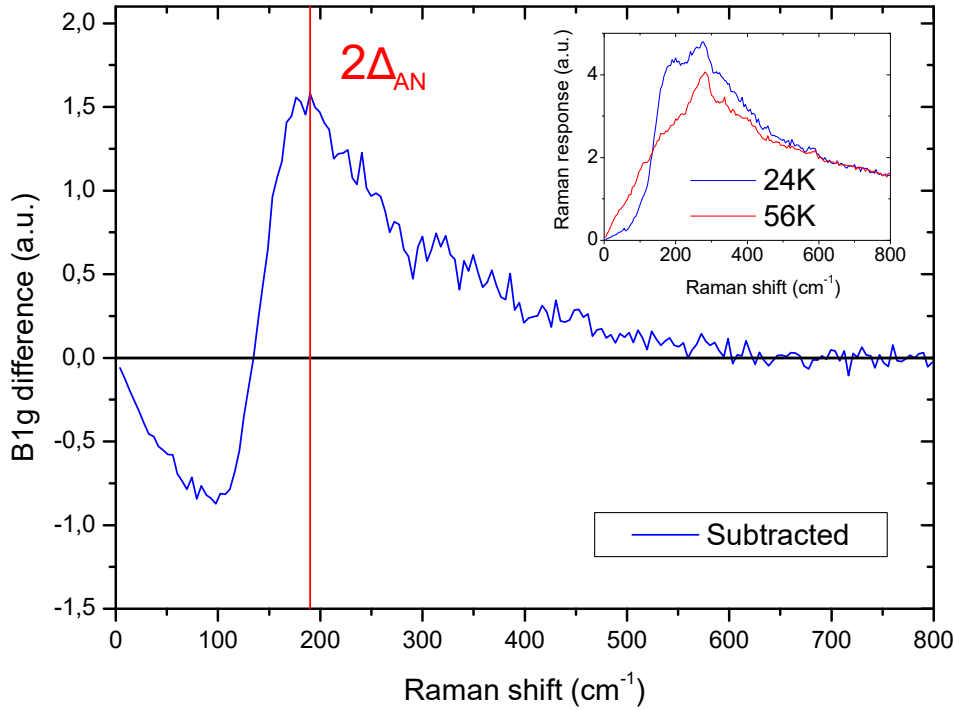


FIGURE 3.10 – Pic de paires brisées B_{1g} de OD52

On mesure sur cette figure $2\Delta_{AN} = 290 \text{ cm}^{-1}$, soit $T_c = 52 \text{ K}$. Cette valeur est encore inférieure à la T_c post-clivage mesurée par susceptibilité magnétique, ce qui indique que la zone mesurée en Raman a été très affectée par le sur-dopage et le clivage du cristal. Nous appelons donc cet échantillon OD52.

En résumé, la mesure de susceptibilité magnétique nous donne une mesure de la T_c moyenne et de son homogénéité sur l'ensemble de l'échantillon, après la synthèse et le recuit ; tandis que la mesure de T_c par spectroscopie Raman nous permet d'estimer le dopage précis de la zone du cristal mesurée, et ce après le clivage, qui influe sur le dopage.

Les deux mesures sont complémentaires, et nécessaires dans un matériau clivable tel que Bi-2212.

3.2 Hg-1223 — $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$

3.2.1 Présentation du matériau

Nous nous intéressons maintenant aux cuprates à base de mercure, aussi appelés mercurates. Tout d'abord, nous présentons Hg-1223, qui est le membre de cette famille possédant la température critique la plus élevée.

Après la découverte de Hg-1201 (que nous présenterons dans la partie 3.3), [Schilling et al., 1993] montrèrent que l'ajout de calcium au système permettait d'augmenter la T_c jusqu'à plus de 130 K, ce qui constituait un nouveau record de température critique, qui n'a toujours pas été dépassé à pression ambiante.

Peu de temps après, [Cantoni et al., 1993] déterminèrent la structure cristalline de Hg-1223, qui présente trois plans de conduction CuO_2 . Cette structure est représentée figure 3.11.

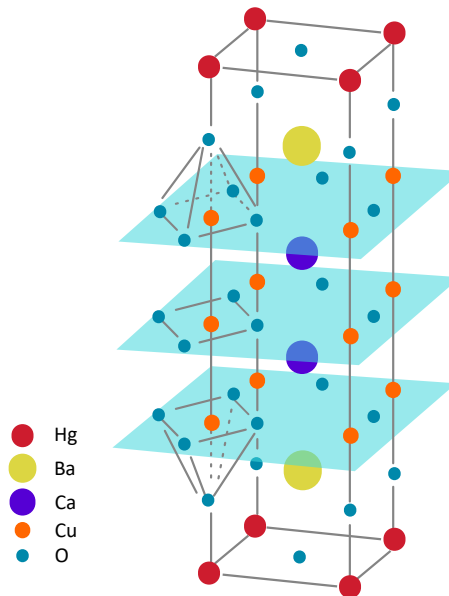


FIGURE 3.11 – Structure cristalline de Hg-1223, les plans en bleu sont les plans de conduction

Les trois plans de conduction sont séparés par deux plans Ca et entourés de deux plans BaO. Les oxygènes des deux plans de conduction externes et des plans BaO forment une structure de type pérovskite.

Les plans mercure qui encadrent la structure ne comportent pas tous un atome d'oxygène. Il y a en moyenne δ atomes d'oxygène par maille dans ces plans, qu'on notera HgO_δ . À dopage nul, $\delta = 0$.

Le dopage du composé en trous se fait en ajoutant de l'oxygène dans cette structure, qui vient occuper les sites libres des plans HgO_δ . Les plans HgO_δ et BaO se comportent alors comme des réservoirs de charge pour les plans de conduction.

Les oxygènes des plans BaO sont aussi appelés oxygènes apicaux du fait de leur position par rapport aux plans de conduction.

3.2.2 Synthèse des échantillons

Les cristaux de Hg-1223 ont été préparés par Dorothée Colson et Anne Forget³. Ils ont été synthétisés selon la technique décrite dans l'article de [Loret et al., 2017a] et dans la thèse de [Loret, 2017]. La composition nominale dans l'ampoule était la composition H dans la figure 3.12(a). Une fois cette composition en réactifs rassemblée dans l'ampoule, cette dernière subit un traitement thermique permettant d'obtenir $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. Ce traitement thermique est détaillé figure 3.12(b).

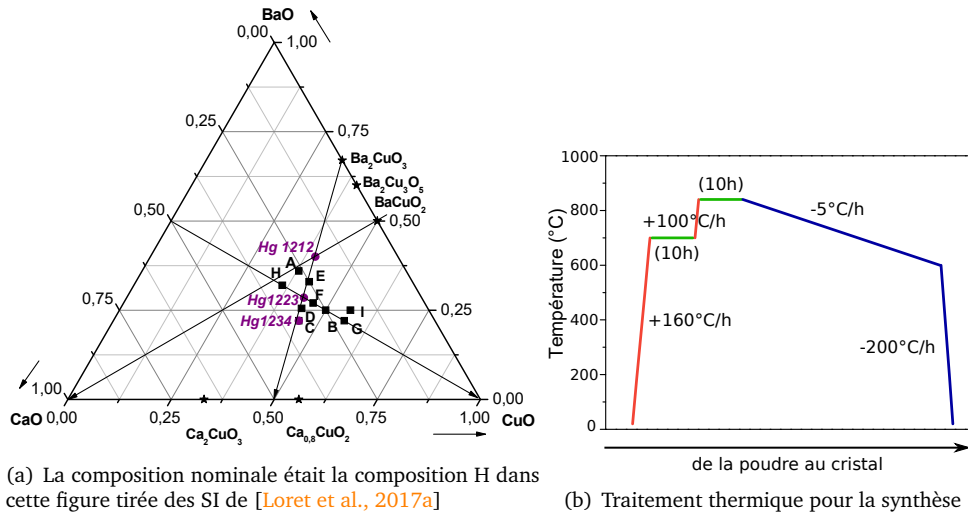


FIGURE 3.12 – Synthèse des échantillons de Hg-1223 mesurés

Les cristaux ont ensuite été extraits mécaniquement du flux, puis recuits sous flux d'oxygène moléculaire pendant 1 mois à 300°C. Le recuit permet d'obtenir le dopage le plus élevé qui soit accessible dans Hg-1223, qui correspond à une température critique de 135 K.

Cependant, il est important de noter qu'à l'heure actuelle, il n'est pas possible de surdoper Hg-1223 et de vérifier que la T_c maximale actuellement connue correspond au véritable dopage optimal.

3.2.3 Température critique

Après la synthèse et le recuit des cristaux, comme dans Bi-2212, il nous est possible d'utiliser les mesures de susceptibilité magnétique ainsi que la spectroscopie Raman pour mesurer la température critique des échantillons.

Le cristal synthétisé est brisé en échantillons de taille variable. Les mesures sous pression nous obligent à sélectionner ceux de petite taille, trop petits pour pouvoir mesurer la susceptibilité magnétique d'un échantillon unique. Par conséquent, nous mesurons la susceptibilité magnétique d'un groupe d'échantillons. La pente de la transition, dont la largeur donne habituellement une information sur la qualité du dopage de l'échantillon, est plutôt, ici, une mesure de l'homogénéité du dopage entre les différents cristaux du lot synthétisé. Cette mesure est présentée figure 3.13.

On mesure donc $T_c = (132 \pm 2)$ K, avec un pied de transition très large. Ce pied est imputable au grand nombre de petits échantillons mesurés.

Nous mesurons en revanche la réponse Raman sur un échantillon unique. Nous présentons, sur la figure 3.14, plusieurs spectres acquis lors d'une descente en température de 160 à 100 K, dans la symétrie B_{1g} .

3. Service de Physique de l'État Condensé : SPEC — UMR 3680 CEA-CNRS, CEA Saclay

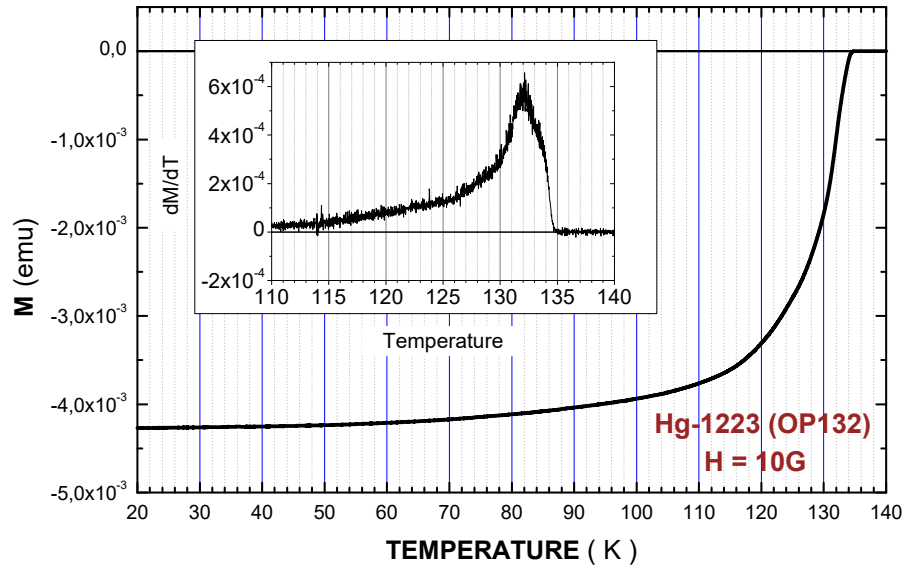


FIGURE 3.13 – Mesure de T_c d'un ensemble d'échantillons de Hg-1223 par la susceptibilité magnétique

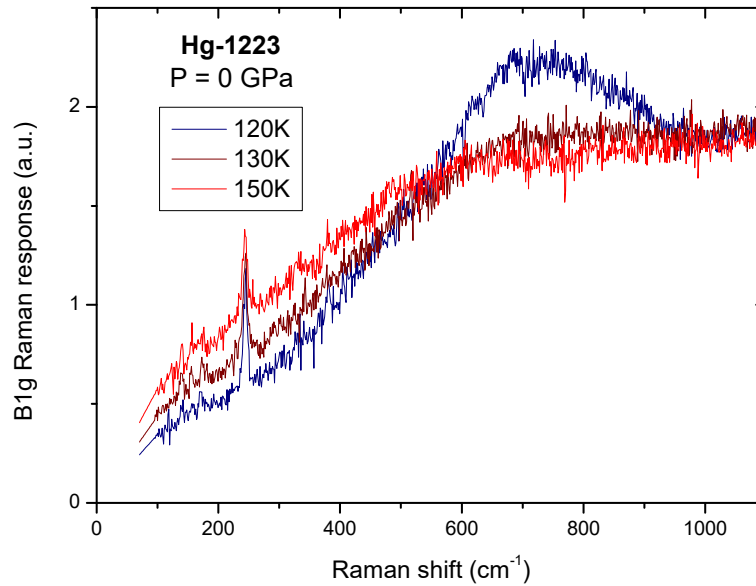


FIGURE 3.14 – Mesures Raman en B_{1g} à la traversée de T_c pour Hg-1223

À 130 K, nous voyons une légère augmentation de la réponse Raman vers 800 cm^{-1} et une perte de poids spectral à basse énergie. Cette structure devient plus prononcée lorsque la température diminue, et forme un pic de paires brisées net, qui correspond au gap antinodal. Cette transition autour de 130 K correspond bien à la mesure de T_c présentée figure 3.13.

La mesure de T_c par spectroscopie Raman est bien entendu moins précise que via la susceptibilité magnétique : notre pas de température, choisi le plus bas possible dans la limite d'une durée raisonnable des expériences, conditionne la précision de la mesure. Ici nous avons effectué une acquisition tous les 10 K (les mesures à 100, 110, 140 et 160 K ne

sont pas tracées pour ne pas encombrer la figure) : notre mesure de T_c est donc effectuée à ± 5 K.

3.2.4 Double pic B_{1g} dans Hg-1223

Cependant, si nous continuons la descente en température jusqu'à 4 K dans ce même échantillon, le pic de paires brisées prend une forme inhabituelle. Un pic secondaire apparaît à plus haute énergie. Nous présentons cette structure sur la figure 3.15, avec la réponse Raman au-dessus de T_c pour comparaison.

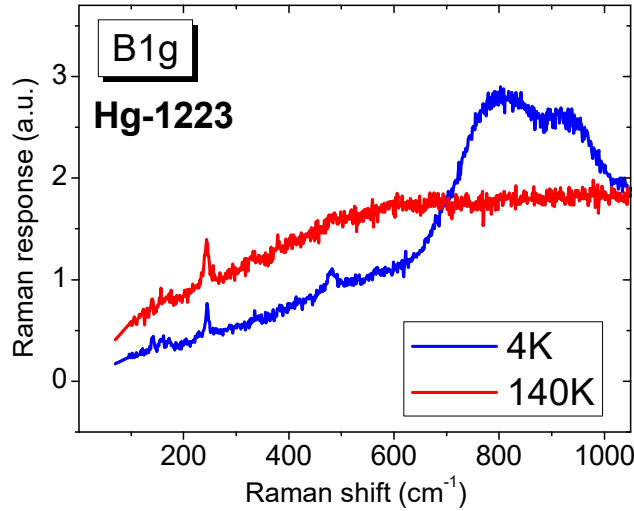


FIGURE 3.15 – Double pic de paires brisées observé dans Hg-1223

Dans cette partie, nous allons étudier ce double pic et en proposer une explication. Nous rencontrerons à nouveau celui-ci lors de l'analyse de nos résultats sous pression.

Tout d'abord, nous avons effectué une descente en température en-dessous de T_c pour étudier l'apparition progressive du double pic. Les spectres de cette série sont présentés sur la figure 3.16.

Cet ensemble de mesures a été effectué sur un autre échantillon du même lot, dans des conditions différentes : en particulier on a utilisé un réseau moins dispersif, qui possède une moins bonne résolution mais un meilleur rapport signal-sur-bruit, et qui nous permet d'effectuer les acquisitions en une seule plage.

Nous voyons ici que le pic à 800 cm^{-1} apparaît à 132 K, ce qui correspond toujours aux mesures précédentes. C'est vers 95 K que le pic secondaire semble apparaître à son tour vers 950 cm^{-1} . Il se renforce ensuite, de même que le premier pic, lorsque la température diminue.

Ici le pic secondaire semble être plus intense que le pic principal à la température minimale de 26 K, mais cette impression est probablement due au signal de base croissant (visible dans l'état normal à 142 K) qui réhausse le pic de plus haute énergie. Comme nous le voyions dans la figure 3.15, les deux pics sont comparables, mais le plus intense des deux est celui à basse énergie.

Ce double pic est connu et a été observé en Raman par [Loret, 2017, section 5.1.1], mais également via d'autres sondes et dans d'autres cuprates à trois plans de conduction : via spectroscopie tunnel ([Jeong et al., 1994, Miyakawa et al., 2006, Hg-1223], [Miyakawa et al., 2005, Sekine et al., 2015, Tl-1223], [Sekine et al., 2014, Bi-2223]); en ARPES dans Bi-2223 par [Ideta et al., 2010]; et également en Raman dans Bi-2223 par [Vincini et al., 2018].

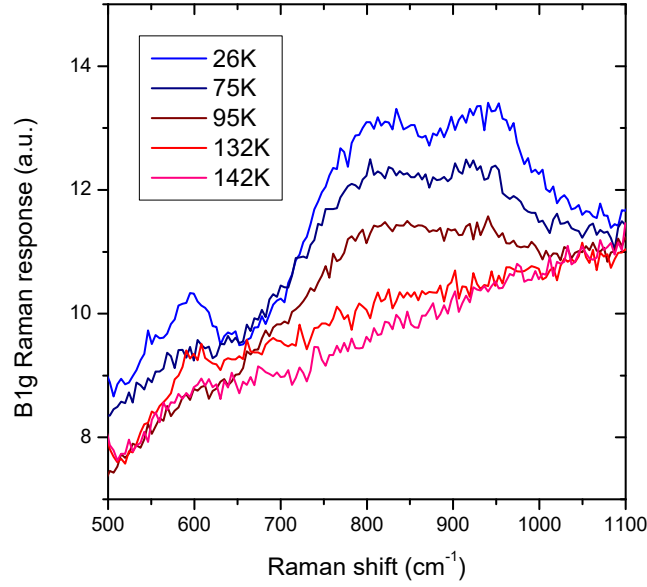


FIGURE 3.16 – Apparition du double pic de paires brisées dans Hg-1223 dans l'état supra-conducteur

Les mesures de RMN menées par [Julien et al., 1996] puis par [Shimizu et al., 2011] ont mis en évidence que cette double structure est associée à une différence de dopage en trous entre les différents plans de conduction de la structure de Hg-1223.

Si on se réfère à la structure cristalline présentée figure 3.11, nous voyons que les deux plans de conduction CuO_2 “externes” sont en contact avec les plans réservoirs de charge HgO_8 et BaO alors que le plan central “interne” en est isolé. Cela conduit à un dopage moins poussé dans le plan interne que dans les plans externes.

D'autres mesures de RMN ont confirmé cette différence de dopage entre les deux types de plans, dans les autres cuprates à trois plans : dans Bi-2223 par [Trokiner et al., 1991, Dupree et al., 1991] et dans Tl-1223 par [Kotegawa et al., 2001].

Cette explication correspond tout à fait à nos observations. Puisque nos cristaux de Hg-1223 sont sous-dopés, nous savons qu'un dopage plus important conduit à une T_c plus importante ; nous savons aussi qu'il conduit à une énergie du gap B_{1g} moins importante ; enfin l'intensité du pic de paires brisées doit devenir plus importante lorsque le dopage augmente et que le pseudogap s'affaiblit [Norman et al., 1998, Doiron-Leyraud et al., 2007].

Nous associons donc le pic à basse énergie au gap des plans externes, mieux dopés, et le pic à haute énergie au plan interne. Le pic des plans externes apparaît à $T_c \sim 132$ K tandis que celui du plan interne, à un dopage moins important, n'apparaît qu'en-dessous de 100 K.

Il faut noter que [Loret, 2017] a observé des doubles pics de paires brisées où le pic des plans externes était moins intense que celui du plan interne, ce qu'il a interprété comme un effet d'interaction entre les deux pics. Nous n'avons pas observé cet effet.

Cette dissymétrie entre plans, dans les cuprates qui en possèdent trois, pourrait avoir un effet profond sur le phénomène de supraconductivité dans ces matériaux : [Nomura et al., 2019] ont par exemple mis en évidence un effet de couplage Josephson entre les plans internes et externes de Bi-2223.

De plus, cette difficulté à doper le plan central pourrait faire partie des raisons pour lesquelles la gamme de dopages de Hg-1223 est réduite. Nous l'avons dit, le dopage de ce composé en trous est difficile à maîtriser. Seul le côté sous-dopé du dôme supraconducteur est connu, et seulement jusqu'à UD42, qui n'a été atteint que récemment par [Loret et al., 2017a]. OP135 est considéré optimal mais nous ne savons pas si un dopage plus important

nous conduirait effectivement à la zone sur-dopée, ou bien à une plus haute T_c et à un véritable optimum.

Ce double pic n'est pas toujours présent dans les mesures : en fonction des lots d'échantillons et de la technique de dopage, il peut être simple et témoigner d'un dopage homogène des différents plans. Réciproquement, certains échantillons présentant un double pic ont été impossibles à doper optimalement malgré plusieurs recuits sous oxygène [Loret, 2017, section 5.1.1.2].

Le double pic témoigne donc, dans un sens ou dans l'autre, d'une résistance structurelle au dopage du plan central dans les cuprates à trois plans. Nous y reviendrons lors de notre étude de ce composé sous pression.

3.3 Hg-1201 — $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

3.3.1 Présentation du matériau

Nous présentons enfin Hg-1201. La supraconductivité dans les mercurates a été découverte dans ce composé par [Putilin et al., 1993], qui ont également mis en évidence sa structure à un unique plan de conduction.

Cette simplicité de structure nous permettra d'analyser plus facilement l'effet de nos expériences sur ce composé. Par ailleurs, le contrôle du dopage est bien plus aisé dans Hg-1201 que dans Hg-1223 (comme nous l'avons mentionné, il est possible que le nombre de plans soit la cause directe de cette difficulté à doper Hg-1223). En contrepartie, Hg-1201 s'oxyde très rapidement à l'air libre, il est donc difficile d'obtenir une bonne surface optique et de la préserver tout au long de l'expérience.

La structure cristalline de Hg-1201 est représentée figure 3.17.

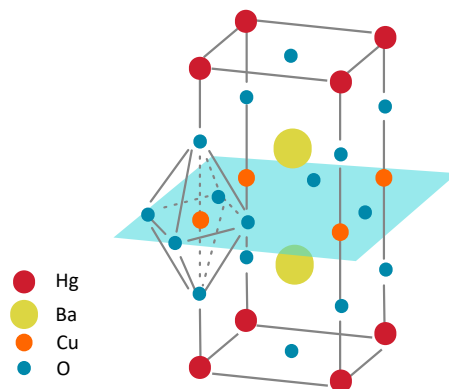


FIGURE 3.17 – Structure cristalline de Hg-1201, le plan en bleu est le plan de conduction

Le plan de conduction est entouré de deux plans BaO. Les plans HgO_δ ne comportent pas tous d'atome d'oxygène. Le dopage du composé en trous se fait en ajoutant de l'oxygène dans cette structure, qui vient occuper les plans HgO_δ . Les plans HgO_δ et BaO se comportent comme des réservoirs de charge pour le plan de conduction.

Les oxygènes des plans BaO sont aussi appelés oxygènes apicaux du fait de leur position par rapport au plan de conduction.

3.3.2 Synthèse des échantillons

Les cristaux de Hg-1201 ont été préparés par Dorothée Colson et Anne Forget⁴. Ils ont été synthétisés selon la technique décrite dans l'article de [Legros et al., 2019b] et la thèse de [Legros, 2018]. La composition nominale dans l'ampoule était la composition K dans la figure 3.18(a). Une fois cette composition en réactifs rassemblée dans l'ampoule, cette dernière subit un traitement thermique permettant d'obtenir $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Ce traitement thermique est détaillé figure 3.18(b).

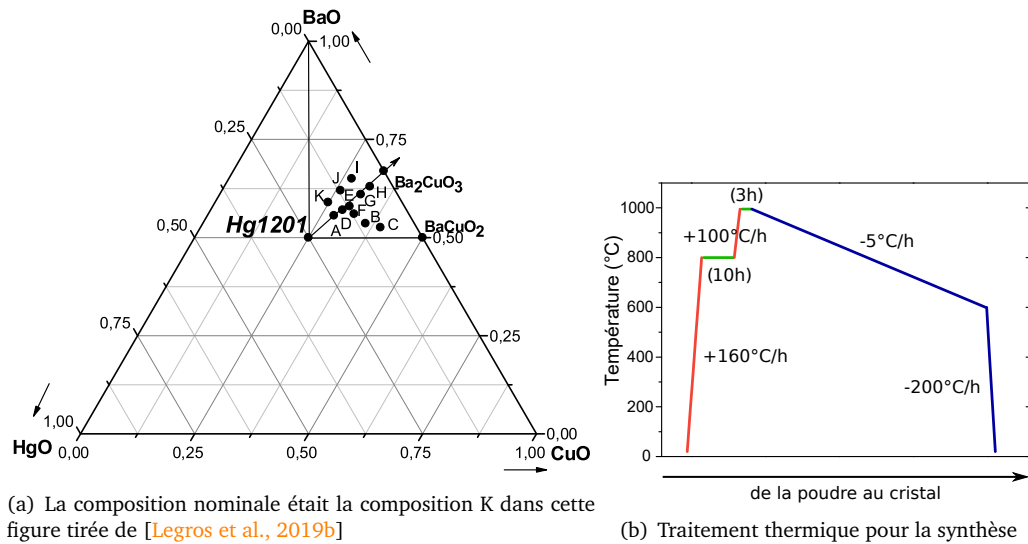


FIGURE 3.18 – Synthèse des échantillons de Hg-1201 mesurés

Les cristaux ont ensuite été extraits mécaniquement du flux, puis recuits sous flux d'oxygène moléculaire pendant 20 jours à 300°C. Cette technique de recuit sous flux d'oxygène permet d'atteindre le dopage optimal OP95K pour Hg-1201 ; par d'autres techniques, il est possible de sur-doper ce composé et de faire diminuer la T_c .

3.3.3 Température critique

Après la synthèse et le recuit des cristaux, nous pouvons à nouveau nous reposer sur les mesures de susceptibilité magnétique et de spectroscopie Raman pour mesurer la température critique des échantillons.

Comme pour Hg-1223, nous avons sélectionné de petits cristaux, obtenus par la brisure du brut de synthèse, que nous devons mesurer tous ensemble pour obtenir leur susceptibilité magnétique. Les résultats de cette mesure sont présentés sur la figure 3.19.

4. Service de Physique de l'État Condensé : SPEC — UMR 3680 CEA-CNRS, CEA Saclay

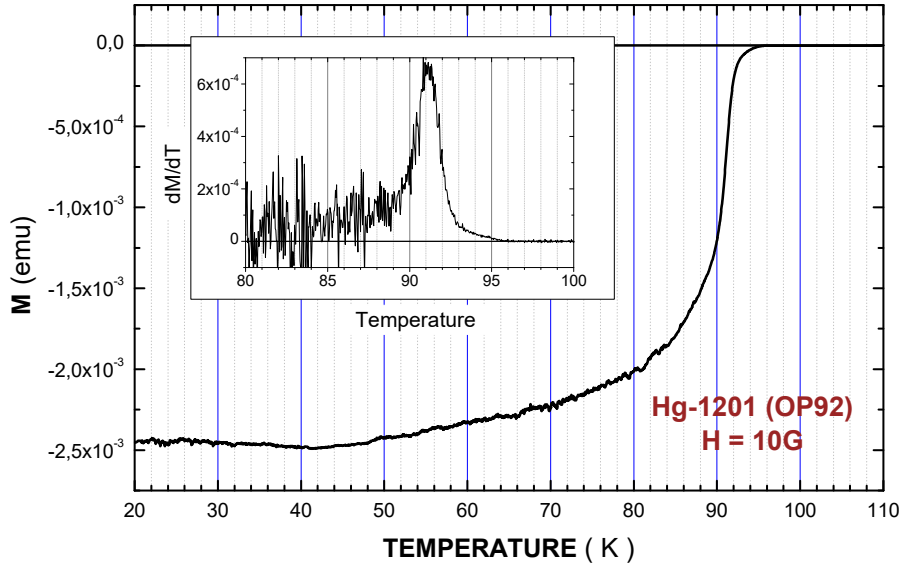


FIGURE 3.19 – Mesure de T_c d'un ensemble d'échantillons de Hg-1201 par la susceptibilité magnétique

On mesure alors $T_c = (92 \pm 2)$ K.

Nous présentons, sur la figure 3.20, la réponse Raman B_{1g} dans l'état normal et l'état supraconducteur. En revanche, nous n'avons pas effectué de traversée de T_c par pas de 10 K.

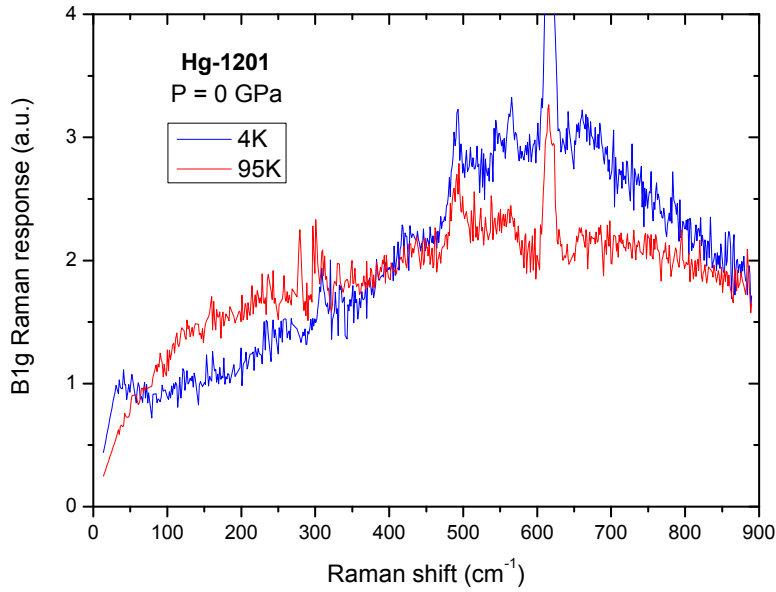


FIGURE 3.20 – Mesure du gap supraconducteur pour Hg-1201 à basse pression

Cette mesure ne nous permet donc pas d'estimer précisément la température critique, mais nous voyons effectivement que le pic de paires brisées est absent à 95 K, ce qui est conforme à la mesure de susceptibilité magnétique.

3.3.4 Échantillon OP93

Dans l'analyse des données sous pression que nous présenterons dans le chapitre 5, nous utiliserons des résultats obtenus par Soumaya Chibani sur un échantillon de dopage proche, OP93.

En effet, à pression nulle, nous n'avons pas de données sur la réponse Raman à l'état normal dans la symétrie A_{1g} . De plus, dans l'état supraconducteur, nous ne distinguons pas le pic A_{1g} du pic B_{1g} dans le canal Raman mixte $A_{1g} + B_{1g}$. Cela nous empêche d'identifier le gap A_{1g} dans la réponse Raman à basse température et à pression nulle.

Afin de résoudre ce problème, nous allons utiliser des mesures dans le canal $A_{1g} + B_{1g}$ sur OP93. Dans cette partie, nous comparons OP92 et OP93 afin de disposer d'une base solide pour l'analyse des données sous pression.

Tout d'abord, nous reproduisons la courbe de susceptibilité magnétique de l'échantillon OP93 sur la figure 3.21, et nous comparons la dérivée de la susceptibilité avec celle de OP92 déjà présentée figure 3.19.

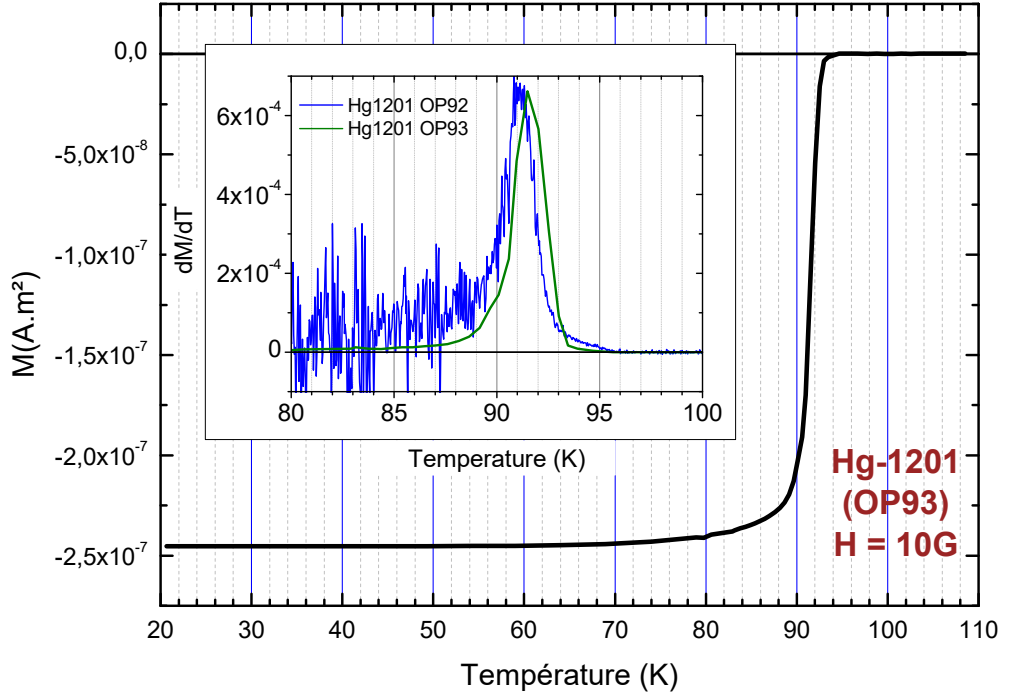


FIGURE 3.21 – Transition en susceptibilité magnétique de OP93, mesuré par Soumaya Chibani, et comparaison des dérivées avec OP92, mesuré sous pression

Nous voyons que les températures critiques des deux lots sont très proches, avec un décalage d'environ 1 K. Le cristal OP93 présente une courbe de susceptibilité beaucoup plus propre, car il a pu être mesuré seul, contrairement aux petits échantillons de la mesure pression, qui ont été mesurés en lot.

Nous pouvons ensuite comparer les réponses Raman dans la symétrie $A_{1g} + B_{1g}$ pour OP92 et OP93. Grâce à notre mesure du OP93 dans l'état normal, nous pouvons nous intéresser à la différence entre état normal et état supraconducteur dans cet échantillon. Nous comparons cette différence avec la réponse simple de OP92 dans l'état supraconducteur, figure 3.22.

Sur cette figure, la soustraction effectuée pour OP93 permet de distinguer nettement le pic A_{1g} du pic B_{1g} .

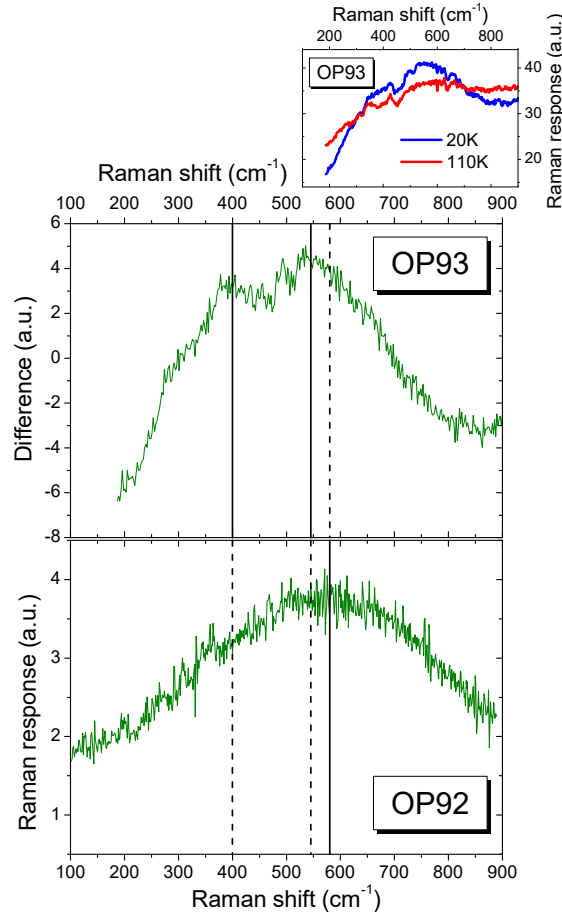


FIGURE 3.22 – Comparaison des réponses Raman $A_{1g} + B_{1g}$ entre OP93, mesuré par Soumaya Chibani puis soustrait de l'état normal, et OP92, mesuré sous pression

Nous avons tracé des lignes verticales permettant de comparer aisément les énergies des gaps compte-tenu de la légère différence de dopage entre les deux lots. On voit alors que le gap B_{1g} est sensiblement décalé (environ 550 cm^{-1} pour OP93 contre environ 575 cm^{-1} pour OP92). Ce décalage vers les hautes énergies correspond bien à un dopage moins important pour le gap anti-nodal : le OP92 est très légèrement sous-dopé, et non légèrement sur-dopé.

Nous voyons que le pic A_{1g} n'est pas résolu dans le spectre de OP92 : nous considérerons donc dans le chapitre 5 que son énergie est à 400 cm^{-1} comme dans OP93. En réalité, il doit se situer un peu plus haut en énergie.

3.4 Qualité optique des mercurates

Dans Hg-1201 et Hg-1223, comme dans Bi-2212, il est nécessaire d'obtenir une surface de bonne qualité optique pour éviter la diffusion Rayleigh, ainsi que pour s'affranchir de certains défauts de surface (oxydation, présence d'impuretés, ...).

En revanche, les cristaux de mercurates ne sont pas composés de feuillets que l'on pourrait éliminer par clivage. Il est nécessaire de les polir pour obtenir une surface exploitable.

3.4.1 Préparation de la surface par polissage

Le polissage des échantillons de mercurates s'effectue manuellement. Vu la petite taille des échantillons (entre un demi et un millimètre), il faut pouvoir les tenir à l'aide d'un objet. On ne peut pas utiliser de pince, peu précise, qui casserait les échantillons.

À la place, nous collons l'échantillon à polir, avec de la cire, sur un verre de montre d'environ trois centimètres de diamètre. On pose l'échantillon sur le verre, puis on dépose un copeau de cire, qui est solide à température ambiante, à côté de l'échantillon. On place le verre de montre sur une plaque chauffante à 100 °C, ce qui fait fondre la cire. On pousse alors l'échantillon contre la goutte de cire, qui va venir entourer l'échantillon par capillarité. On enlève alors le verre de montre de la plaque chauffante, et on laisse la cire refroidir se figer.

Il est alors possible de polir l'échantillon en tenant le verre de montre à la main.

Le polissage se fait à l'aide de pâte diamantée de la marque Kemet. On dispose de pâtes contenant des diamants de 0,05 à 0,5 μm . On place un peu de cette pâte sur un tissu en feutre et on peut alors frotter délicatement la face supérieure de l'échantillon contre le feutre diamanté pour le polir. L'opération peut être répétée plusieurs fois, avec des grossièretés décroissantes, jusqu'à obtenir une surface de bonne qualité optique.

Il est également nécessaire de frotter l'échantillon contre du feutre propre, pour éliminer la pâte diamantée qui perturberait la mesure Raman.

Nous disposons également de films plastiques couverts de diamant, qui permettent d'obtenir le même résultat, et ont l'avantage de ne pas laisser de résidu à la surface des échantillons. En revanche, ces films n'ont pas la douceur des feutres et leur utilisation peut fragiliser les échantillons. Dans cette thèse, on a plus souvent utilisé les feutres.

Cette technique de polissage a été utilisée pour préparer les échantillons de Hg-1223 mesurés lors de l'étude de la phase d'ondes de densité de charge dans ce composé (voir la partie 1.6 et [Loret et al., 2019, Loret et al., 2020]).

Sur la figure 3.23, nous pouvons voir l'évolution de la qualité de la surface d'un échantillon de Hg-1223 après plusieurs étapes de polissage.

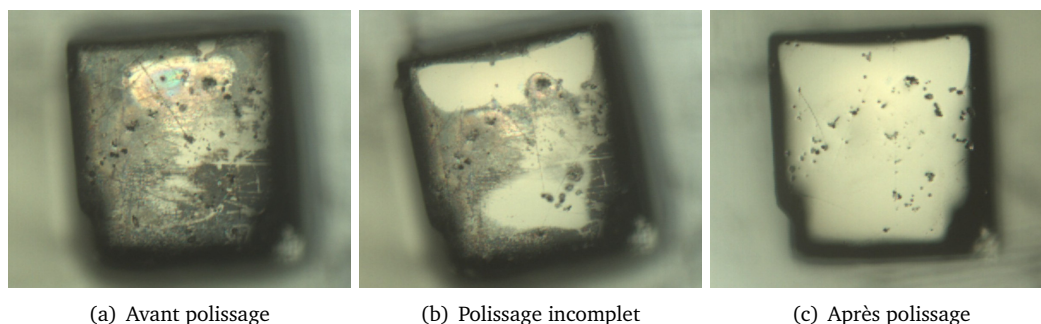


FIGURE 3.23 – Polissage de la surface d'un cristal de Hg-1223

3.4.2 Irisations de surface de Hg-1201

Par rapport à Hg-1223, dont la surface reste assez stable au cours du temps en l'absence d'humidité, la surface des échantillons de Hg-1201 est particulièrement réactive à l'air libre. Il suffit de quelques dizaines de minutes, particulièrement par temps humide, pour qu'un échantillon laissé à l'air libre commence à présenter des irisations à sa surface.

Lors de la manipulation de ce composé, nous avons remarqué que ces irisations forment un motif caractéristique à sa surface. Nous le documentons figure 3.24 : on peut remarquer que les zones irisées forment des carrés de taille variable, orientés à 45° des bords de l'échantillon.

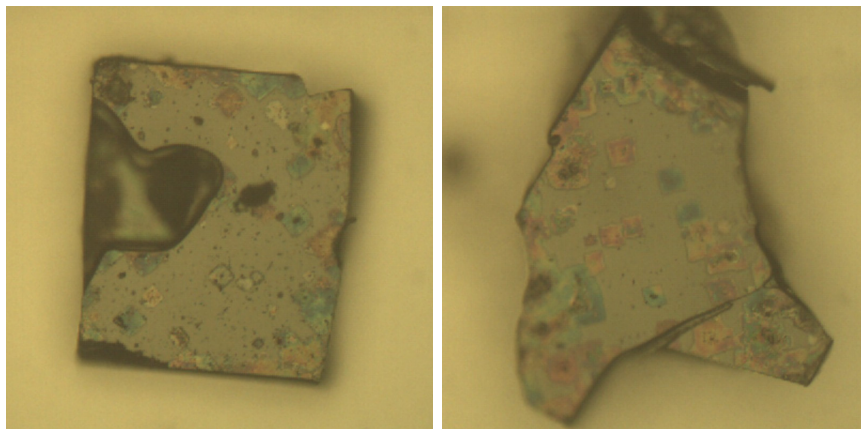


FIGURE 3.24 – Irisations géométriques caractéristiques à la surface de deux échantillons de Hg-1201

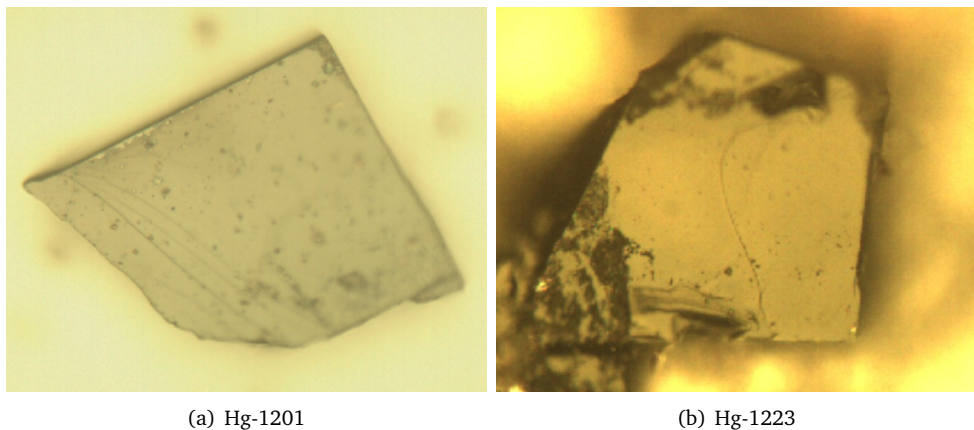
3.4.3 Choix d'échantillons pour la mesure pression

Les échantillons mis de côté lors du tamisage sont utilisés pour évaluer le dopage du lot via une mesure de T_c par la susceptibilité magnétique. Lorsque le nombre de candidats de bonnes dimensions était suffisant, on en a gardé une partie pour en mesurer la T_c également. Cela nous a permis de vérifier qu'il n'y avait pas de différence de dopage entre les échantillons sélectionnés et les échantillons éliminés.

Les petits échantillons sélectionnés sont difficiles à manipuler, et surtout, ils ne peuvent pas être polis comme on l'a décrit précédemment. Même après un polissage réussi, la face non polie conserve en général des traces de cire. Ce n'est pas un problème lorsque l'échantillon est ensuite collé dans la laque d'argent, mais la présence de cire dans la cellule de pression pourrait dégrader la surface du cristal et empêcher la mesure.

Nous avons donc choisi des échantillons de bonne qualité optique directement dans le lot après recuit sous oxygène. Dans le cas de Hg-1223, il était relativement facile de trouver des bons candidats, mais pour Hg-1201, la haute réactivité de la surface à l'air libre était un obstacle. Nous avons donc sélectionné et installé les échantillons en cellule pression dans une pièce climatisée à l'humidité contrôlée, pour éviter les dégradations de la surface.

Sur la figure 3.25, nous montrons des photographies de l'état de surface typique d'échantillons non polis, sélectionnés pour des mesures sous pression.



(a) Hg-1201

(b) Hg-1223

FIGURE 3.25 – Photographies de l'état de surface d'échantillons non polis, provenant des lots mesurés sous pression

Nématicité dans Bi-2212

Morty s'intéressait à des tas de choses. Pourquoi nos dents du haut s'adaptent si bien à celles du bas, par exemple. Il avait longuement réfléchi là-dessus. Puis il s'était penché sur le mystère du soleil qui se montre dans la journée, au lieu de la nuit quand on a le plus besoin de sa lumière. Il connaissait l'explication classique, qui d'une certaine façon ne le satisfaisait pas.

En bref, Morty appartenait à cette race d'individus plus dangereux qu'un sac d'aspics. Il tenait résolument à découvrir la logique cachée de l'univers.

Ce qui allait être difficile parce que, de logique, il n'y en avait pas. Le Créateur avait eu des tas d'idées excellentes lorsqu'il avait bâti le monde, mais le rendre compréhensible n'avait pas fait partie du lot.

TERRY PRATCHETT, **Mortimer**, trad. PATRICK COUTON

Dans ce chapitre qui constitue la première partie de nos résultats, nous allons nous intéresser à l'état normal ($T > T_c$) du cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212), présenté dans le chapitre 3.

Dans ce composé, nous explorons le diagramme de phases autour du dopage $p^* \simeq 0.22$ où deux phénomènes coïncident : la limite de la phase mystérieuse de pseudogap [Loret et al., 2017b] et une singularité de van Hove dans la structure de bandes du matériau [Benhabib et al., 2015b].

Nous utilisons la spectroscopie Raman pour étudier les fluctuations nématiques présentes dans Bi-2212. Cette sonde a déjà permis d'étudier ces fluctuations dans les supraconducteurs à base de fer, et la nématicité a été observée dans Bi-2212 par d'autres techniques. Ces dernières ont suggéré l'existence d'une transition de phase nématique au dopage p^* , ce qui place la nématicité dans la liste des phénomènes pouvant expliquer le pseudogap.

Notre étude a montré que les fluctuations nématiques sont effectivement fortement amplifiées autour du dopage p^* , mais que la nématicité ne peut pas être l'ordre sous-jacent à l'origine de la phase de pseudogap. Nos résultats semblent indiquer que la singularité de van Hove provoque l'exaltation des fluctuations nématiques à p^* . Le pseudogap et la nématicité sont cependant reliés par leur dépendance majeure envers la topologie de la surface de Fermi dans Bi-2212.

Sommaire

4.1	Fluctuations nématiques et réponse Raman	94
4.1.1	Nématicité électronique	94
4.1.2	Signature Raman	98
4.2	Étude de la susceptibilité nématique dans Bi-2212	100
4.2.1	Conditions de mesure	100
4.2.2	Évolution du continuum électronique avec le dopage	103
4.2.3	Susceptibilité nématique	105
4.2.4	Dépendance en symétrie	108
4.2.5	Recherche d'une transition de phase nématique	110
4.2.6	Influence de la coupure d'intégration	112
4.3	Liens entre nématicité et diagramme de phases	114
4.3.1	Comparaison avec les supraconducteurs au fer	115
4.3.2	Point critique quantique nématique	118
4.3.3	Ordre nématique	119
4.3.4	Singularité de van Hove	119

4.1 Fluctuations nématiques et réponse Raman

La nématicité a été présentée dans le chapitre 1 : il s'agit d'une brisure de la symétrie de rotation qui ne s'accompagne pas d'une brisure de la symétrie de translation.

Nous allons tout d'abord expliquer ce que l'on entend par "nématicité électronique", et comment cet ordre peut se manifester dans les métaux et plus particulièrement les cuprates. Nous montrerons que la nématicité est visible en Raman et que cette sonde est particulièrement adaptée à l'étude de ce phénomène. Cela nous permettra ensuite d'étudier la nématicité dans Bi-2212, dans l'objectif de trouver un lien entre cet ordre et la phase de pseudogap.

4.1.1 Nématicité électronique

La nématicité est un concept importé de la physique des milieux continus, dans laquelle les cristaux liquides présentent plusieurs phases de plus en plus ordonnées :

- On part de la phase isotrope, entièrement désordonnée avec les cristaux pointant dans des directions quelconques. Cette phase est analogue à un liquide.
- En brisant la symétrie de rotation, on obtient la phase nématique : les cristaux sont toujours désordonnés spatialement mais ils sont alignés selon une direction privilégiée.
- L'organisation spatiale des cristaux peut se faire en plusieurs étapes, qui sont autant de phases possibles intermédiaires entre la phase nématique et la phase cristalline : par exemple, de nombreux cristaux liquides possèdent des phases dites smectiques, où les cristaux sont organisés en couches. Au sein de ces couches, les cristaux sont désordonnés et la symétrie spatiale est préservée, mais à l'échelle de l'ensemble du matériau, ce dernier a perdu sa symétrie de translation.
- On obtient enfin une phase où les cristaux sont ordonnés régulièrement : cette phase est analogue à un solide cristallin.

Ces quatre phases sont représentées figure 4.1.

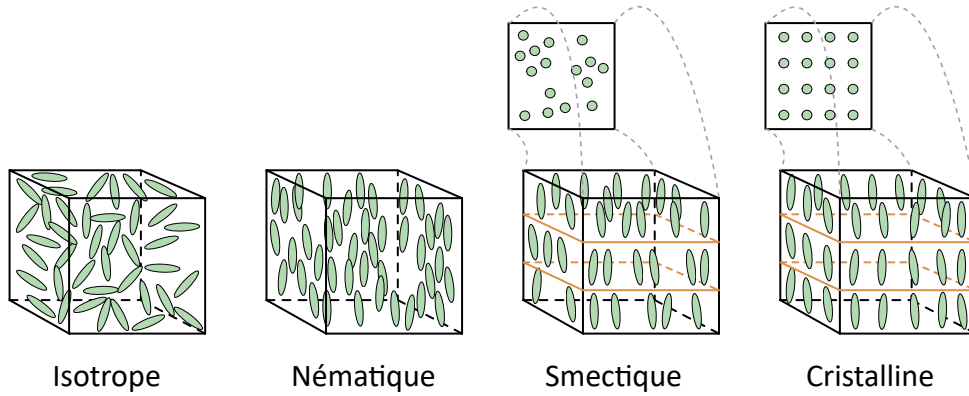


FIGURE 4.1 – Phases de cristaux liquides exhibant des brisures successives de symétrie

Il y a vingt ans, [Kivelson et al., 1998] ont postulé que les rubans de charge (ou *stripes*), qui forment un état intermédiaire entre l'isolant de Mott, à dopage nul, et la phase supraconductrice, pouvaient s'organiser de la même manière que les cristaux liquides.

Dans cette vision, l'isolant de Mott est analogue à la phase cristalline, et le liquide de Fermi à haut dopage correspond à la phase isotrope. Entre ces deux phases, dans les dopages intermédiaires, les rubans déjà observés, qui forment de longues voies de conduction dans une direction, correspondraient à la phase smectique. Il existerait alors une phase nématique, intermédiaire entre les rubans de charge et le liquide de Fermi, dans laquelle l'ordre de charge est présent localement mais ne forme pas de structure sur une longue distance. Il s'agirait d'une phase où les rubans de charge ont pour ainsi dire fondu.

L'intérêt de cette phase nématique réside dans la gamme de dopage où elle devrait exister, qui est celle du dôme supraconducteur des cuprates. Puisque les cuprates suffisamment dopés pour ne plus être supraconducteurs sont des liquides de Fermi, la transition de phase entre nématique et isotrope doit se trouver sous le dôme. La disparition de la phase nématique à $T = 0$ serait alors un point critique quantique.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, la présence d'un point critique quantique sous le dôme de la phase supraconductrice pourrait expliquer le comportement de métal étrange dans l'état normal des cuprates. Sur la figure 4.2, nous illustrons comment un point critique quantique, ici supposé correspondre à la fin de la phase de pseudogap, situé sous le dôme supraconducteur, est à l'origine d'une phase "en éventail" au-dessus de ce point.

À température nulle $T = 0$, la longueur de corrélation diverge au dopage critique p^* . Au-dessus du point critique, à température non nulle $T > 0$, la longueur de corrélation reste importante : quand elle est supérieure à la longueur thermique, le métal est un métal étrange au comportement différent d'un liquide de Fermi.

La nature de la phase de pseudogap n'est toujours pas élucidée, et les mesures expérimentales de T^* ainsi que de p^* ont fait et font encore l'objet de controverses et d'incertitudes. Dans tout ce travail, nous suivrons les études de [Benhabib et al., 2015b, Benhabib, 2016] et de [Loret et al., 2017b, Loret, 2017] pour situer la fin de la phase de pseudogap à $p^* \simeq 0.22$, le dopage étant défini à partir de la température critique (voir chapitre 3). Un consensus semble émerger pour confirmer que la phase de pseudogap se termine brusquement dans cette zone de dopage [Tallon et al., 2020].

Le diagramme de phases nématiques que nous reproduisons figure 4.3 nous permet de penser que ce point critique quantique p^* , à la fermeture du pseudogap, pourrait correspondre au point critique noté p_N , à la transition entre phase nématique et phase isotrope.

Les mesures de [Sato et al., 2017] semblent de plus indiquer que T^* correspond à une température de transition de phase nématique dans YBCO. Nous pourrions donc penser que

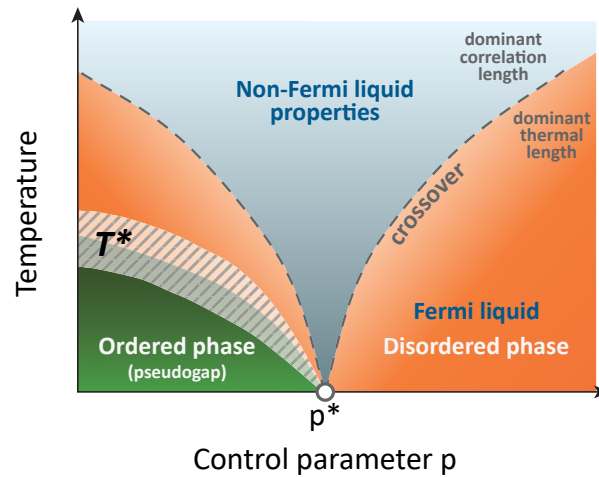


FIGURE 4.2 – Phase de métal étrange formée par la présence d'un point critique quantique, correspondant ici à la fermeture du pseudogap, adaptée de [Shibauchi et al., 2014]

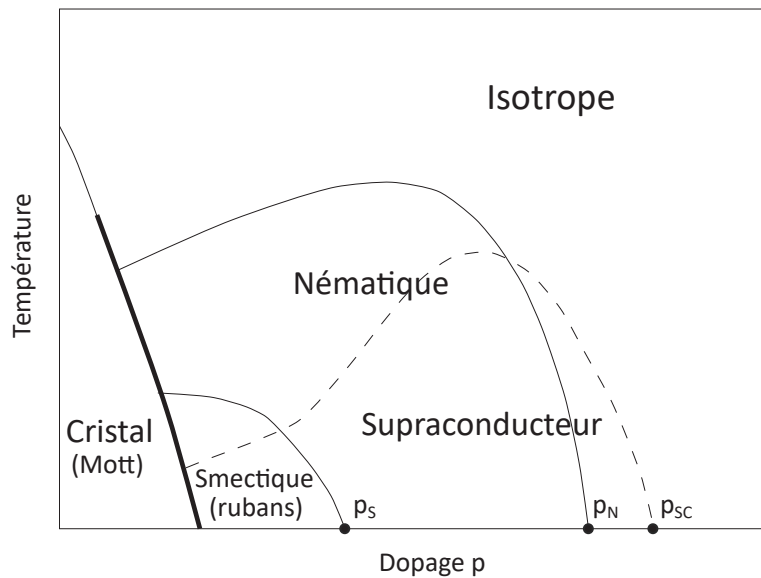


FIGURE 4.3 – Diagramme de phases nématiques proposé par [Kivelson et al., 1998] pour relier les ordres de rubans à bas dopage et le point critique quantique théorique sous le dôme supraconducteur

la phase nématique électronique est à l'origine des phénomènes que nous regroupons sous le terme de pseudogap, et que la fin de cette phase à $T = 0$ est à l'origine de la phase de métal étrange. Cette hypothèse, si elle se révélait correcte, apporterait une réponse à de nombreuses questions non élucidées concernant le diagramme de phases des cuprates.

La phase supraconductrice elle-même pourrait être influencée par la nématicité : [Ledderer et al., 2015, Maier et Scalapino, 2014, Labat et Paul, 2017] ont montré que la température T_c pouvait être affectée par la présence d'un point critique nématique dans les cuprates ainsi que les supraconducteurs à base de fer.

Notre objectif va donc être d'étudier la nématicité dans Bi-2212, un composé où nous connaissons bien le pseudogap et ses signatures en spectroscopie Raman, grâce à cette der-

nière technique.

Une autre vision de la nématicité consiste à considérer la symétrie de la surface de Fermi. En effet, nous pouvons imaginer une déformation de la surface de Fermi, dans l'espace des impulsions, qui romprait la symétrie de rotation de la structure électronique, sans briser la symétrie de translation.

Une telle déformation a été imaginée par [Pomeranchuk, 1959]. Il suffit d'ajouter au hamiltonien décrivant le système une interaction attractive qui discrimine la direction k_x de la direction k_y , par exemple :

$$H_N = -\frac{g}{2} \sum_{\vec{q}} O_N(-\vec{q}) O_N(\vec{q}),$$

où g est une constante de couplage positive, et O_N est un opérateur nématique de charge, qui s'écrit dans l'espace des positions

$$O_N(\vec{r}_i) = \frac{1}{4} \left[\left(c_i^\dagger c_{i-\hat{x}} + c_i^\dagger c_{i+\hat{x}} + \text{c.c.} \right) - \left(c_i^\dagger c_{i-\hat{y}} + c_i^\dagger c_{i+\hat{y}} + \text{c.c.} \right) \right].$$

Si nous exprimons O_N dans l'espace des impulsions, nous faisons apparaître le facteur $h_{\vec{k}} = \cos k_x - \cos k_y$, qui est le facteur de forme de la symétrie B_{1g} (voir partie 2.1.3). Plus précisément,

$$O_N(\vec{q}) \propto \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k},\vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}}, \text{ avec } f_{\vec{k},\vec{q}} = \frac{h_{\vec{k}} + h_{\vec{k}+\vec{q}}}{2}.$$

Cette interaction attractive va avoir pour effet de déformer la surface de Fermi dans les directions $\hat{x}$ et $\hat{y}$, et ainsi de rompre la symétrie de rotation C_4 tout en préservant la symétrie de translation C_2 . Cette déformation est schématisée sur la figure 4.4. Elle a bien la symétrie B_{1g} conférée par le facteur de forme $h_{\vec{k}}$.

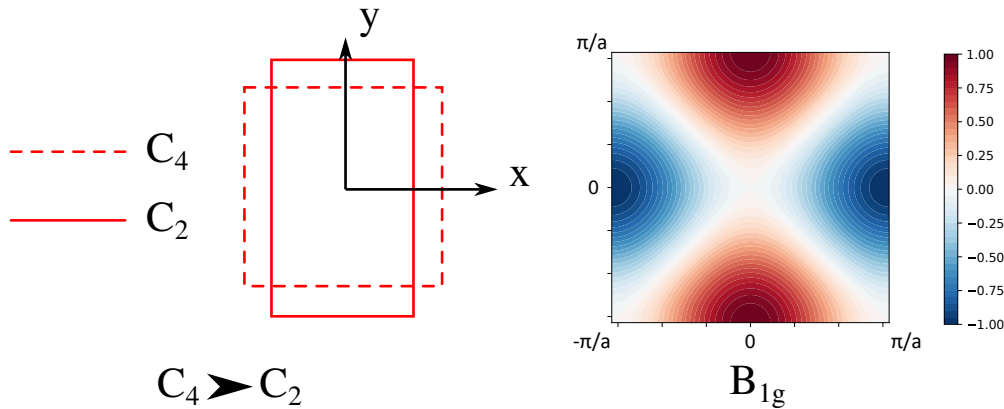


FIGURE 4.4 – Instabilité de Pomeranchuk de la surface de Fermi brisant la symétrie C_4 , et facteur de forme de la symétrie B_{1g}

La rupture de symétrie peut également survenir entre les axes à 45° $\hat{x} + \hat{y}$ et $\hat{x} - \hat{y}$: auquel cas le facteur de forme associé sera de symétrie B_{2g} .

Une instabilité nématique, aussi appelée instabilité de Pomeranchuk, est donc par définition de symétrie B_{1g} ou B_{2g} . Il est important de remarquer que nous n'avons rien supposé concernant l'origine microscopique de l'interaction H_N . Nous avons seulement postulé que cette interaction rompt la symétrie de rotation de la structure électronique.

Historiquement, [Halboth et Metzner, 2000, Yamase et Kohno, 2000] ont été les premiers à envisager la présence de ces instabilités de Pomeranchuk dans les cuprates. Par ailleurs,

elles sont visibles en spectroscopie Raman : cela a d'ailleurs permis de montrer qu'elles sont présentes dans plusieurs supraconducteurs à base de fer [Gallais et al., 2013, Massat et al., 2016]. Récemment, [Murayama et al., 2019] ont observé une déformation nématique de symétrie B_{2g} dans le cuprate à base de mercure Hg-1201.

C'est donc cette deuxième modélisation de la nématicité que nous retiendrons pour notre étude dans Bi-2212. Nous allons voir comment notre sonde expérimentale permet d'étudier les instabilités de Pomeranchuk. Nous reviendrons sur la possibilité d'un ordre de charge nématique lié aux rubans au cours de l'analyse de nos résultats.

4.1.2 Signature Raman

L'étude théorique complète de l'influence d'une instabilité nématique de la surface de Fermi est menée dans l'article de [Gallais et Paul, 2016]. On va en résumer l'essentiel ici pour comprendre quelle est la signature de la nématicité en Raman.

La réponse linéaire du système est décrite par la susceptibilité complexe $\chi(\vec{q}, \omega)$. Lors d'une expérience de diffusion Raman, on peut considérer $\vec{q} = 0$ (voir chapitre 2).

Si nous nous intéressons à la composante de χ qui possède la symétrie de l'instabilité nématique (B_{1g} ou B_{2g}), le calcul théorique montre que cette composante est de la forme

$$\chi(\vec{q} = 0, \omega) = A_0 \left[r_0 + c \frac{\omega}{\omega + i/\tau} \right]^{-1}, \quad (4.1)$$

où τ est le temps de vie des électrons libres, A_0 et c sont des constantes reliées à la structure électronique du matériau et à la constante g de couplage nématique. r_0 , lui, est le carré du rapport entre le paramètre de maille a et la longueur de corrélation des fluctuations nématiques, que l'on notera ξ_N :

$$r_0 = \left(\frac{a}{\xi_N} \right)^2.$$

Cette quantité r_0 est très importante pour l'étude des transitions de phases nématiques, puisqu'elle est reliée à la longueur de corrélation ξ_N . En effet, s'il existe une transition de phase nématique du deuxième ordre à une température T_0 (c'est-à-dire que la symétrie de rotation est brisée pour $T < T_0$), alors, dans une approche de champ moyen, ξ_N doit diverger à l'approche de la transition comme $(T - T_0)^{-1/2}$. Par conséquent, r_0 doit se comporter comme $(T - T_0)$ à la transition.

Pic de Drude quasi-élastique

De cette forme de la réponse χ , nous pouvons déduire la forme de la réponse Raman, qui correspond à sa partie imaginaire :

$$\chi''(\vec{q} = 0, \omega) = \frac{A_0 c}{\tau(r_0 + c)^2} \frac{\omega}{\omega^2 + \Gamma^2}, \quad (4.2)$$

avec

$$\Gamma = \frac{r_0}{\tau(r_0 + c)}.$$

Comparons l'équation 4.2 avec la réponse Raman d'un métal sans instabilité nématique. Nous avons vu, dans la partie 2.2.2, que dans un simple modèle de Drude, la réponse du métal avait la forme

$$\chi''(\vec{q} = 0, \omega) \propto \frac{\omega \Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2}, \quad (4.3)$$

où $\Gamma_0 = \tau^{-1}$ était l'inverse du temps de vie des électrons libres.

Nous voyons alors, en comparant les deux expressions, que dans la symétrie associée à la nématicité, le continuum électronique continue à avoir la forme décrite par l'équation 4.3,

mais ce pic de Drude est re-normalisé. Au dénominateur, le taux de diffusion Γ des quasi-particules dépend désormais de r_0 , tout comme l'aire du pic en pré-facteur.

Lorsque la température approche de la température de transition nématique T_0 , r_0 diverge. Le pic de Drude augmente alors en aire tandis que son maximum baisse en énergie. On observe alors un pic dit quasi-élastique (dont l'énergie ω se rapproche de celle du pic élastique à $\omega = 0$) de plus en plus intense.

C'est ce pic qui constitue la signature d'une transition nématique en Raman. Malheureusement, il est clair qu'un tel pic est difficile à étudier en raison de la diffusion Rayleigh extrêmement intense à $\omega = 0$. Notre dispositif expérimental a pour objectif d'éliminer la réponse élastique, mais, dans notre étude de Bi-2212, nous allons en plus devoir mesurer la réponse Raman au plus bas déplacement Raman possible.

Susceptibilité nématique

Afin d'étudier la transition nématique et sa température critique T_0 , notre objectif sera de mesurer r_0 à partir des expériences de spectroscopie Raman.

Il serait envisageable d'effectuer un *fit* de la réponse Raman pour en extraire r_0 , mais ce traitement est hasardeux. Il est plus simple de remarquer que la limite de la susceptibilité complexe 4.1 lorsque ω tend vers 0 vaut

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \chi(\vec{q} = 0, \omega) = \frac{A_0}{r_0} \propto \frac{A_0}{T - T_0}.$$

Pour obtenir cette limite à partir de la partie imaginaire χ'' mesurée en Raman, on utilise la relation de Kramers-Krönig :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \chi(\vec{q}, \omega) = \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \chi''(\vec{q}, \omega).$$

De cette manière, en intégrant la réponse Raman divisée par le déplacement Raman, nous obtenons la susceptibilité dite nématique, que l'on notera par la suite χ^0 , qui est proportionnelle à l'inverse de $(T - T_0)$ dans une approche de champ moyen.

Une subtilité de cette analyse, relevée pour la première fois par [Kontani et Yamakawa, 2014], doit être mentionnée.

La susceptibilité χ^0 , qui permet l'étude de la transition nématique, est définie comme la limite dynamique $\vec{q} = 0, \omega \rightarrow 0$ de la susceptibilité complexe du système. Or, d'un point de vue thermodynamique, c'est la limite statique $\vec{q} \rightarrow 0, \omega = 0$ qui doit diverger à l'approche d'une transition du deuxième ordre. Cette différence n'a pas d'importance si nous considérons la réponse purement électronique du système, ce que nous avons fait jusqu'à maintenant. En effet, on peut montrer que les deux limites sont égales dans ce cas.

En revanche, en cas de couplage entre les degrés de liberté électroniques et ceux du réseau, ces deux limites peuvent différer [Massat, 2017]. La valeur de T_0 obtenue par une analyse dynamique, comme en Raman, peut alors être inférieure à la température de la véritable transition nématique, au sens thermodynamique.

En dépit de cette différence, la divergence de la susceptibilité dynamique, que nous pouvons mesurer, reste caractéristique d'une transition de phase nématique d'origine électronique.

En conclusion : on définit la susceptibilité nématique comme l'intégrale de la réponse Raman divisée par le déplacement Raman. Cette grandeur permet d'étudier la nématicité électronique et les transitions de phase associées. Elle ne sonde que la réponse nématique purement électronique : en cas de couplage avec le réseau, il peut y avoir une différence entre la température de transition électronique T_0 et la véritable température de transition nématique.

Dans la réalité, l'intégration sur ω ne peut se faire que sur la gamme de déplacement Raman mesurée, on introduit donc une coupure Λ dans la susceptibilité nématique qui devient :

$$\chi^0 = \int_0^\Lambda d\omega \frac{\chi''(\omega)}{\omega}. \quad (4.4)$$

C'est cette quantité que nous étudierons dans ce chapitre. On s'intéressera à l'influence de la coupure Λ dans la partie 4.2.6.

Nous voyons ainsi que la spectroscopie Raman est une très bien adaptée à l'étude de la nématicité électronique. En mesurant la quantité χ^0 , qui s'obtient directement à partir des spectres Raman, nous pouvons observer l'évolution d'un possible pic quasi-élastique en fonction de la température et du dopage. Le cas échéant, nous pourrions mesurer la température T_0 de la transition nématique grâce à cette évolution.

Nous pouvons également choisir la symétrie mesurée grâce au choix des polarisations incidente et diffusée : ainsi, nous comparerons χ^0 dans le canal (B_{1g} ou B_{2g}) caractéristique de la nématicité et dans les autres canaux. Cela nous permettra de distinguer la nématicité de tout autre phénomène qui pourrait influencer sur le pic de Drude.

4.2 Étude de la susceptibilité nématique dans Bi-2212

Nous présentons maintenant les résultats que nous avons obtenus dans le composé Bi-2212.

4.2.1 Conditions de mesure

Nous avons mesuré six échantillons, présentés dans le chapitre 3, figure 3.3. Tous ces cristaux ont été mesurés dans le vert (532 nm) avec une puissance incidente comprise entre 4 et 5 mW. Les temps d'acquisition étaient de 2×20 min par spectre, pour un *binning* de 4 pixels.

Les mesures sur OD52, OD60 et OD74 ont été effectuée par Siham Benhabib lors de sa thèse, dans la symétrie B_{1g} . Nous avons mesuré les échantillons OD55, OD80 et UD85 dans les symétries B_{1g} , B_{2g} et $A_{1g} + B_{2g}$.

Les échantillons ont été mesurés dans le cryostat ARS (voir partie 2.3.4). Ils ont été installés sur le porte-échantillon pivotant, ce qui nous a permis de changer l'orientation des cristaux in situ et donc de ne pas modifier les conditions expérimentales lors de la mesure des différentes symétries.

Comme nous l'avons mentionné, le défi qui se pose, lors de l'étude du pic quasi-élastique en Raman, est l'élimination de la réponse élastique à $\omega = 0$, sans pour autant perdre d'information sur la réponse Raman à basse énergie.

Le spectromètre a été donc réglé en configuration triple soustractif, décrite dans la figure 2.16 du chapitre 2. Cette configuration nous permet de couper la réponse élastique de manière nette au niveau de la fente du pré-monochromateur. Les deux réseaux de diffraction de celui-ci comportaient 1800 traits par mm. Deux possibilités s'offrent à nous quant à la dispersion du réseau de diffraction principal :

- Nous pouvons utiliser un réseau de 1800 traits par mm. Ce réseau nous donne une bonne résolution et une coupure extrêmement nette, nous pouvons alors mesurer jusqu'à aussi bas que 15 cm^{-1} sans que la diffusion Rayleigh ne soit visible. En revanche, la plage de mesure est réduite et nous avons besoin de deux plages pour chaque spectre, pour couvrir l'ensemble de la zone d'intérêt. Nous avons utilisé ce réseau pour l'échantillon OD80.
- Nous pouvons utiliser un réseau de 600 traits par mm, pour lequel la coupure est moins nette : on ne peut alors pas descendre en-dessous de 30 cm^{-1} . En contrepartie, la largeur d'une plage et le rapport signal-sur-bruit sont tous deux multipliés par 3

par rapport au réseau précédent. L'acquisition d'un spectre peut alors se faire en une seule plage. Nous avons utilisé ce réseau pour les cinq autres échantillons, avec une coupure à 50 cm^{-1} pour éviter absolument une contribution élastique à basse énergie.

Puisque nous voulons intégrer la réponse Raman jusqu'à $\omega = 0$, nous devons prolonger la réponse en-dessous de la coupure à 50 cm^{-1} , d'autant plus que la réponse à basse énergie a un poids prépondérant dans χ^0 (se référer à la formule 4.4 où χ'' est divisée par ω).

Heureusement, nous connaissons la forme générale de la réponse électronique à basse énergie, qui est une réponse de type Drude (formule 4.3). Nous pouvons donc extrapoler la réponse Raman jusqu'à $\omega = 0$. Dans les faits, nous nous sommes contentés d'extrapoler linéairement la réponse entre la fréquence de coupure et $\omega = 0$, où on doit avoir une réponse Raman nulle. Sur la figure 4.5, nous montrons sur OD55 qu'il n'y a pas de différence significative entre un fit de type Drude et une simple extrapolation linéaire.

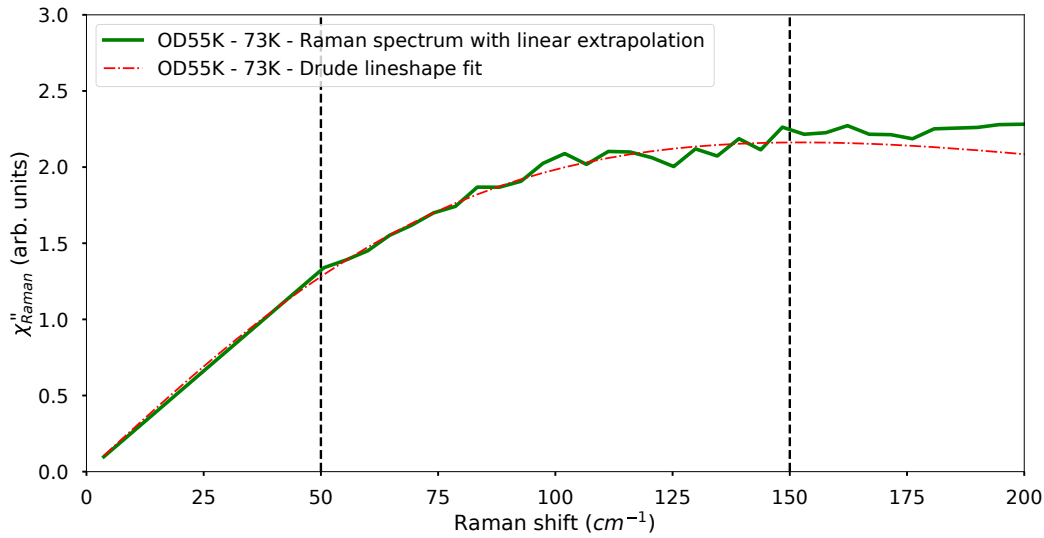


FIGURE 4.5 – Spectre de OD55 à 73 K avec un réseau de 600 traits par mm et une coupure à 50 cm^{-1} — La réponse est prolongée linéairement en dessous de la coupure, ce qui correspond bien à un fit plus élaboré, de type Drude, qui décrit bien la réponse jusqu'à 150 cm^{-1}

Pour prouver que les mesures effectuées sur les deux réseaux, avec des coupures à 15 et 50 cm^{-1} respectivement, sont comparables, nous avons mesuré ce même échantillon dans les mêmes conditions avec les deux réseaux. Cette comparaison est visible sur la figure 4.6.

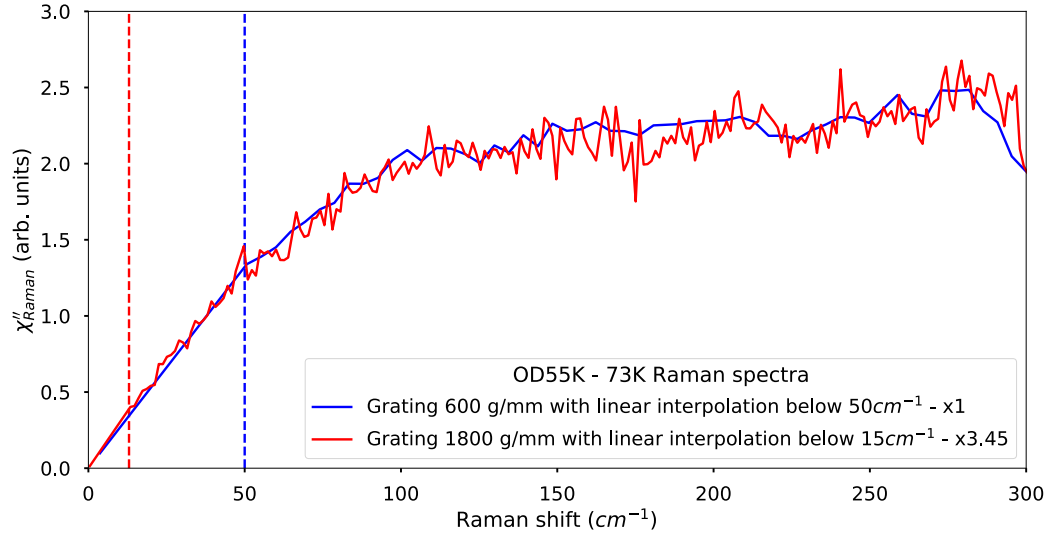


FIGURE 4.6 – Spectres de OD55 à 73 K avec les deux réseaux, respectivement de 1800 et 600 traits par mm

Nous avons normalisé les deux réponses pour compenser la perte d'intensité du réseau le plus dense : cela a pour effet d'augmenter le bruit. Nous voyons qu'en dehors de la différence de rapport signal-sur-bruit, les deux réponses sont identiques. En particulier, la réponse expérimentale entre 15 et 50 cm^{-1} coïncide très bien avec l'extrapolation linéaire qui est faite sur le spectre à haute coupure.

Nous pouvons donc mener notre étude de la nématicité, y compris à l'aide du réseau à 600 traits par mm. Celui-ci nous permettra d'effectuer des acquisitions moins longues et donc plus fiables, sans perdre d'information sur la réponse à basse énergie.

4.2.2 Évolution du continuum électronique avec le dopage

Nous allons maintenant présenter les réponses Raman obtenues pour les six dopages étudiés, dans l'état normal ($T > T_c$) et dans la symétrie B_{1g} .

Comme nous venons de le décrire, les spectres sont prolongés linéairement entre 0 et 50 cm^{-1} ; ils sont tous coupés à 800 cm^{-1} (limite que l'on prendra comme valeur de coupure haute Λ) et nous avons normalisé toutes les réponses à une valeur arbitraire de 1 à 800 cm^{-1} .

Ces spectres sont visibles sur la figure 4.7.

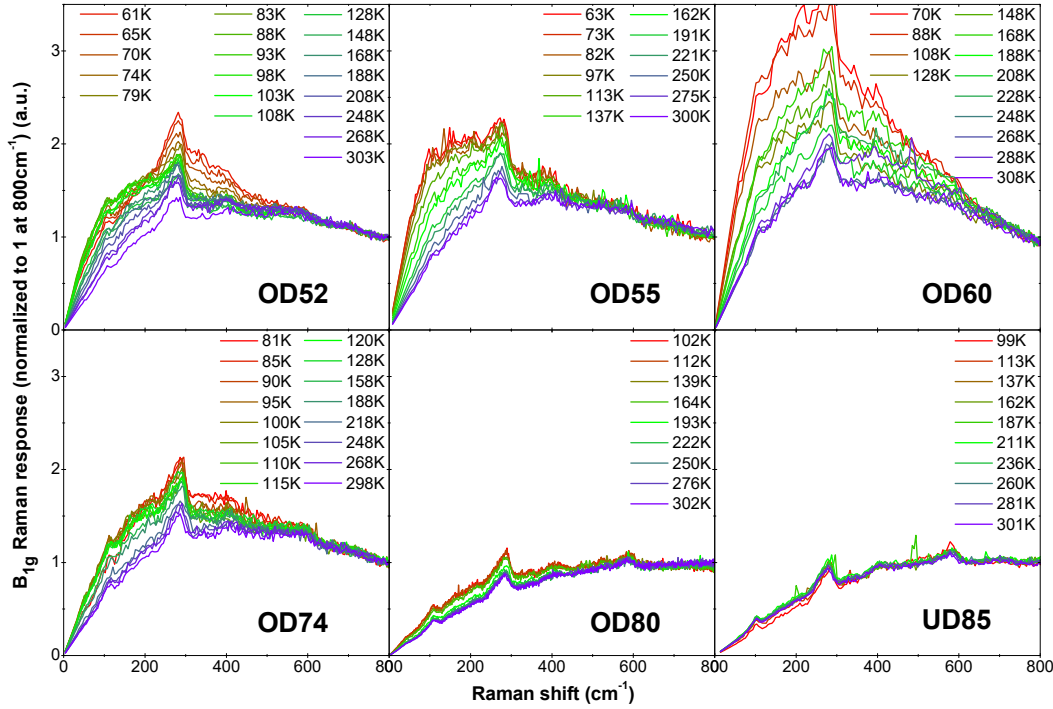


FIGURE 4.7 – Spectres B_{1g} dans l'état normal pour les six dopages étudiés, en fonction de la température

Nous allons nous focaliser sur le continuum électronique de ces spectres, et en particulier sur leur dépendance en température. Mais d'abord, pour chaque dopage, quelle que soit la température, nous voyons que ce continuum présente une forme caractéristique de l'état normal, que nous attendons dans un modèle simple de Drude pour les électrons (figure 2.7).

La réponse Raman augmente dans la plage de 0 à 300 cm^{-1} ; à plus haute énergie la réponse redescend pour les échantillons sur-dopés (OD52 à OD74), ou bien elle forme un plateau pour les échantillons moins dopés (OD80 et UD85). Dans le modèle de Drude, cela traduit une diminution de la durée de vie des électrons libres, lorsque l'on se rapproche de l'isolant de Mott à dopage nul et que les interactions entre électrons augmentent.

C'est cependant l'évolution de la dépendance en température de la réponse Raman électronique qui est la plus flagrante dans la figure 4.7. Nous pouvons voir que cette dépendance en température est beaucoup plus importante pour OD60 que pour les autres dopages.

Si nous partons des dopages faibles (UD85, $p \sim 0.14$), nous voyons que les spectres dans l'état normal sont tous à peu près identiques de 100 à 300 K. Pour OD80 ($p \sim 0.20$), on observe une légère dépendance en température, qui devient significative pour OD74 ($p \sim 0.21$). Dans l'échantillon OD60 ($p \sim 0.22$), cette dépendance en température est maximale, l'intensité du continuum électronique variant du simple au double lorsque la température diminue, alors que nous restons dans l'état normal. Enfin, pour des dopages très

importants, la dépendance en température s'atténue à nouveau. Pour OD55 ($p \sim 0.23$), l'augmentation du continuum est encore importante, et pour OD52 ($p > 0.23$), on revient à un comportement proche de celui de OD74.

Nous voyons donc une évolution de la dépendance en température des spectres, lorsque le dopage est modifié. Les spectres présentent un gain de poids spectral très important à basse énergie lorsque la température diminue, surtout près de $p \sim 0.22$.

Ceci nous permet de penser que ce que nous voyons est un pic quasi-élastique B_{1g} , cette symétrie étant alors caractéristique de la nématicité dans Bi-2212.

Ce pic quasi-élastique grandit à l'approche d'une température T_0 qui serait la température de transition nématique. T_0 semble être maximale dans OD60 : c'est dans ce dernier composé que la température de transition est la plus proche des températures mesurées, alors que la transition nématique reste éloignée pour les autres dopages.

De plus, la disparition du pseudogap a lieu au dopage $p^* \simeq 0.22$ d'après [Benhabib et al., 2015b, Loret et al., 2017b]. L'approche de la possible transition nématique semble donc coïncider avec la fermeture du pseudogap.

Par ailleurs, nous pouvons observer un pic à 285 cm^{-1} au-dessus du continuum électronique. Il est dû à un phonon caractéristique de Bi-2212 : il s'agit du mode de vibration en opposition de phase selon l'axe c des atomes d'oxygène des plans de conduction CuO_2 . Ce mode est représenté figure 4.8. Il est de symétrie B_{1g} .

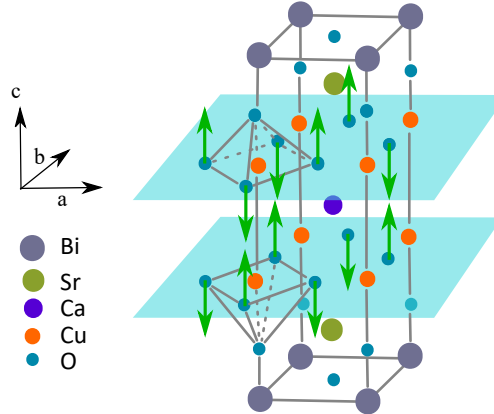


FIGURE 4.8 – Mode de vibration B_{1g} à 285 cm^{-1} dans Bi-2212

Ce phonon n'a pas de lien avec la susceptibilité nématique, et il n'évolue pas significativement en température. Dans la gamme de dopage que nous étudions, son évolution est faible. On pourra se référer à la thèse de [Benhabib, 2016, chapitre 6] pour une étude complète de ce mode de vibration.

Nous voyons également un pic à 570 cm^{-1} . Il est également de symétrie B_{1g} . Il n'est pas visible dans OD60 mais on le distingue à tous les autres dopages.

Ce pic avait été observé par [Blumberg et al., 1997] qui l'avait attribué à un effet du pseudogap sur la réponse Raman dans l'état normal. Cependant, nous l'observons clairement dans l'échantillon très sur-dopé OD52, où le pseudogap est absent. De plus, ce pic est effectivement plus visible dans les échantillons OD80 et UD85, mais c'est essentiellement en raison de l'absence d'évolution du continuum avec la température. Il n'y a pas de renforcement clair de ce pic lorsque p diminue.

En accord avec [Hewitt et al., 1999], nous pensons plutôt que ce pic est d'origine phononique. Aucun mode simple de la structure de Bi-2212 ne peut correspondre à cette énergie, mais nous remarquons qu'elle correspond exactement au double de l'énergie du phonon à 285 cm^{-1} . Nous considérons donc qu'il s'agit d'un pic secondaire qui provient de deux

processus successifs de diffusion Raman sur le même phonon, ce qui conduit à un double déplacement Raman.

4.2.3 Susceptibilité nématique

Notre sujet d'étude est l'évolution du continuum et de sa dépendance en température lorsque le dopage évolue. Pour quantifier cette dépendance et éventuellement la relier à une transition nématique, nous allons nous intéresser à la susceptibilité nématique χ^0 , obtenue par l'intégration 4.4 :

$$\chi^0 = \int_0^\Lambda d\omega \frac{\chi''(\omega)}{\omega}. \quad (4.4)$$

Sur la figure 4.9, nous traçons χ^0 dans la symétrie B_{1g} en fonction de la température dans OD55. La susceptibilité nématique est normalisée à 300 K, ce qui nous permettra de la comparer entre les différents dopages.

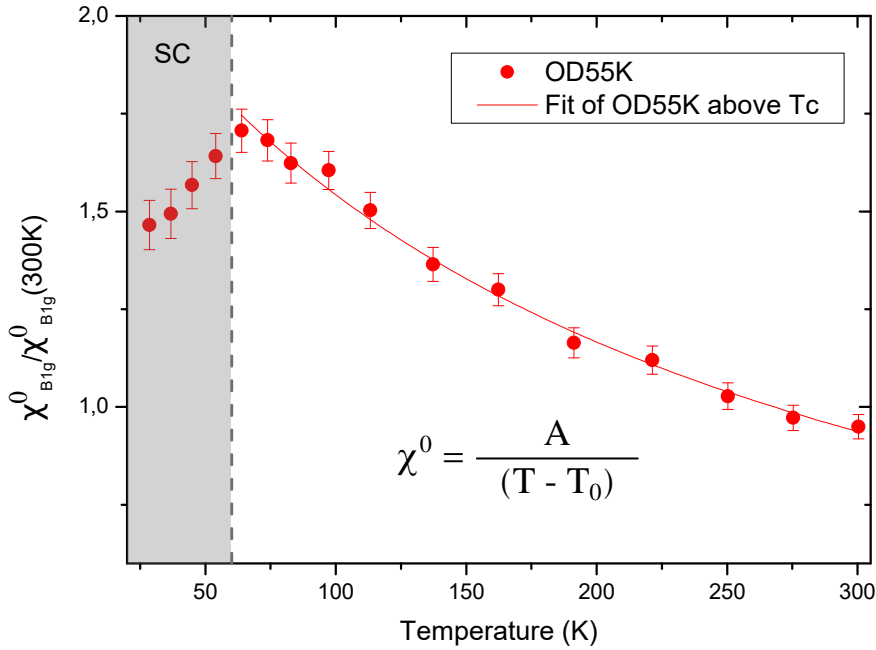


FIGURE 4.9 – Susceptibilité nématique χ^0 de OD55 dans la symétrie B_{1g} en fonction de la température : évolution dans l'état supraconducteur et dans l'état normal

Dans l'état normal, nous pouvons observer l'augmentation de la susceptibilité nématique lorsque la température diminue, que nous voyions déjà dans la réponse Raman. Dans l'état supraconducteur, cette augmentation est interrompue et la susceptibilité nématique s'effondre.

Cet effondrement peut être expliqué par l'ouverture du gap supraconducteur, qui vide les états du continuum électronique près du niveau de Fermi. La réponse Raman à basse énergie diminue alors, ce qui a un effet majeur sur χ^0 (puisque les basses énergies sont prépondérantes dans l'intégrale). On peut éventuellement interpréter cette baisse comme une compétition entre l'instabilité nématique et la supraconductivité.

Dans l'état normal, nous pouvons voir que χ^0 évolue bien comme l'inverse de $(T - T_0)$, comme prévu par la théorie de la némativité électronique dans une approche de champ moyen.

Sur la figure 4.10, nous représentons χ^0 dans la symétrie B_{1g} en fonction de la température, cette fois pour tous les dopages étudiés. Nous voyons alors que le maximum de dépendance en température est bien atteint autour de OD60.

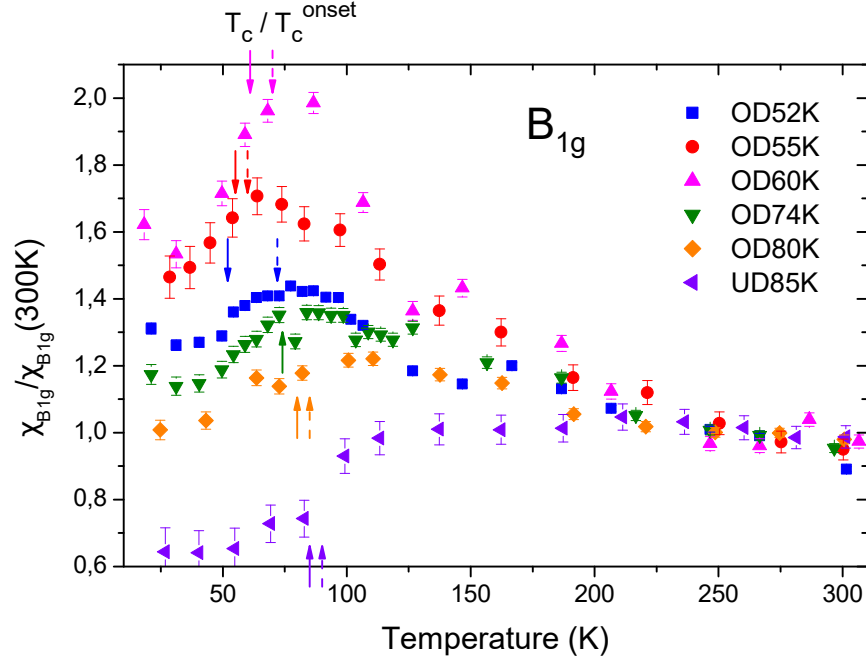


FIGURE 4.10 – Susceptibilité nématique χ^0 dans la symétrie B_{1g} en fonction de la température, pour tous les dopages étudiés

Pour chaque dopage, la courbe de χ^0 en fonction de T a une forme caractéristique, croissante lorsque T diminue, avant de chuter à basse température, lorsque l'échantillon devient supraconducteur.

Bien entendu, les valeurs de T_c sont différentes pour chaque échantillon. Nous les avons indiquées par des flèches. Mais nous remarquons alors que la baisse de susceptibilité nématique à l'entrée dans la phase supraconductrice commence, plus précisément, autour de la valeur de T_c^{onset} , que nous avons indiquée par une flèche pointillée.

Comme nous l'avons présenté au chapitre 3, nous avons mesuré le dopage et la température critique associée directement à partir du pic de paires de Cooper brisées visible en Raman, ce qui constitue une mesure locale. La T_c^{onset} , elle, correspond à la température où l'ensemble de l'échantillon est supraconducteur, compte tenu des inhomogénéités de dopage.

Le cas le plus extrême d'inhomogénéité est rencontré dans OD52, qui est très sur-dopé. Dans cet échantillon nous avons observé une T_c^{onset} très élevée, autour de 70 K, qui trahissait la présence de zones faiblement sur-dopées dans l'échantillon. Nous voyons dans la figure 4.10 que la compétition entre susceptibilité nématique et supraconductivité y est visible dès 70 K, malgré le fait que la zone précise mesurée en Raman a une T_c évaluée à 52 K.

Si on part du dopage maximal OD52, la susceptibilité nématique augmente de 40% environ dans l'état normal. En diminuant le dopage, son augmentation devient plus importante : 70% pour OD55, 100% pour OD60. Alors même que la température T_c , où la réponse nématique est détruite par le gap, augmente, l'augmentation de la réponse nématique au-dessus de cette température gagne en importance.

En poursuivant la diminution du dopage, l'augmentation de la susceptibilité nématique perd en envergure : à OD74 puis OD80, elle est de plus en plus atténuée, et du côté sous-

dopé, dans UD85, on n'observe presque plus de dépendance en température au-dessus de T_c , comme nous l'avions déjà remarqué dans les réponses Raman de la figure 4.7.

L'évolution de χ^0 dans le composé sous-dopé UD85 est particulièrement intéressante. Dans ce composé, où $p < p^*$, la phase de pseudogap est présente jusqu'à une température T^* proche de 200 K. Nous traçons χ^0 en fonction de T pour UD85 seul dans la figure 4.11.

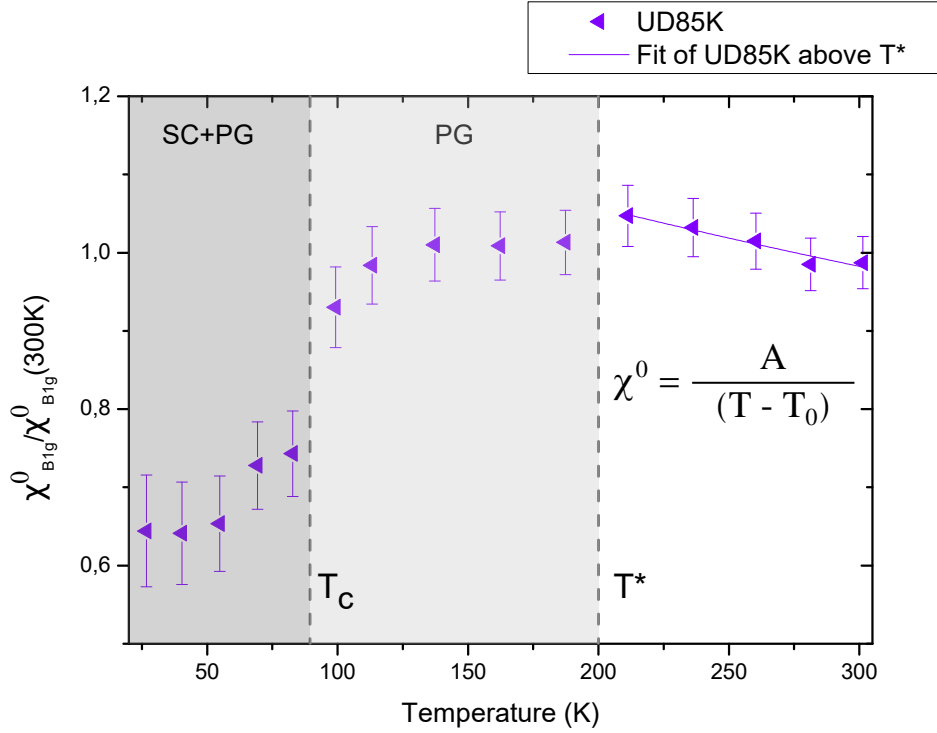


FIGURE 4.11 – Susceptibilité nématique χ^0 de UD85 dans la symétrie B_{1g} en fonction de la température : évolution dans l'état supraconducteur et dans l'état normal en présence de la phase de pseudogap

Trois régimes sont visibles sur cette figure :

- Pour $T < T_c$, la susceptibilité nématique est affectée par la présence du gap à basse énergie, et s'effondre.
- Dans l'état normal, mais en présence de pseudogap, $T < T^*$, χ^0 est à peu près constante en fonction de la température, et s'affaiblit même légèrement lorsque T diminue.
- Ce n'est qu'au-dessus de T^* que l'évolution de la susceptibilité nématique est comparable à celle observée aux dopages plus importants. On observe une modeste augmentation de χ^0 lorsque la température diminue, qui est cohérente avec une évolution en inverse de $(T - T_0)$ pour une valeur de T_0 très basse.

En résumé, les susceptibilités nématiques dans l'état normal montrent une augmentation quand T diminue, qui est fortement perturbée en présence de pseudogap et dans l'état supraconducteur ; et cette augmentation est maximale près du dopage p^* . Avant de nous intéresser au comportement de χ^0 en inverse de $(T - T_0)$, nous allons étudier ce phénomène dans les symétries B_{2g} et A_{1g} , afin de voir s'il est caractéristique de la symétrie B_{1g} associée à la nématicité électronique.

4.2.4 Dépendance en symétrie

Pour les échantillons OD55, OD80 et UD85, nous avons complété la mesure de la symétrie B_{1g} par celle des symétries B_{2g} et $A_{1g} + B_{2g}$.

Nous avons soustrait directement la réponse B_{2g} de la réponse $A_{1g} + B_{2g}$ pour obtenir la réponse A_{1g} pure.

Nous obtenons alors les spectres présentés sur la figure 4.12.

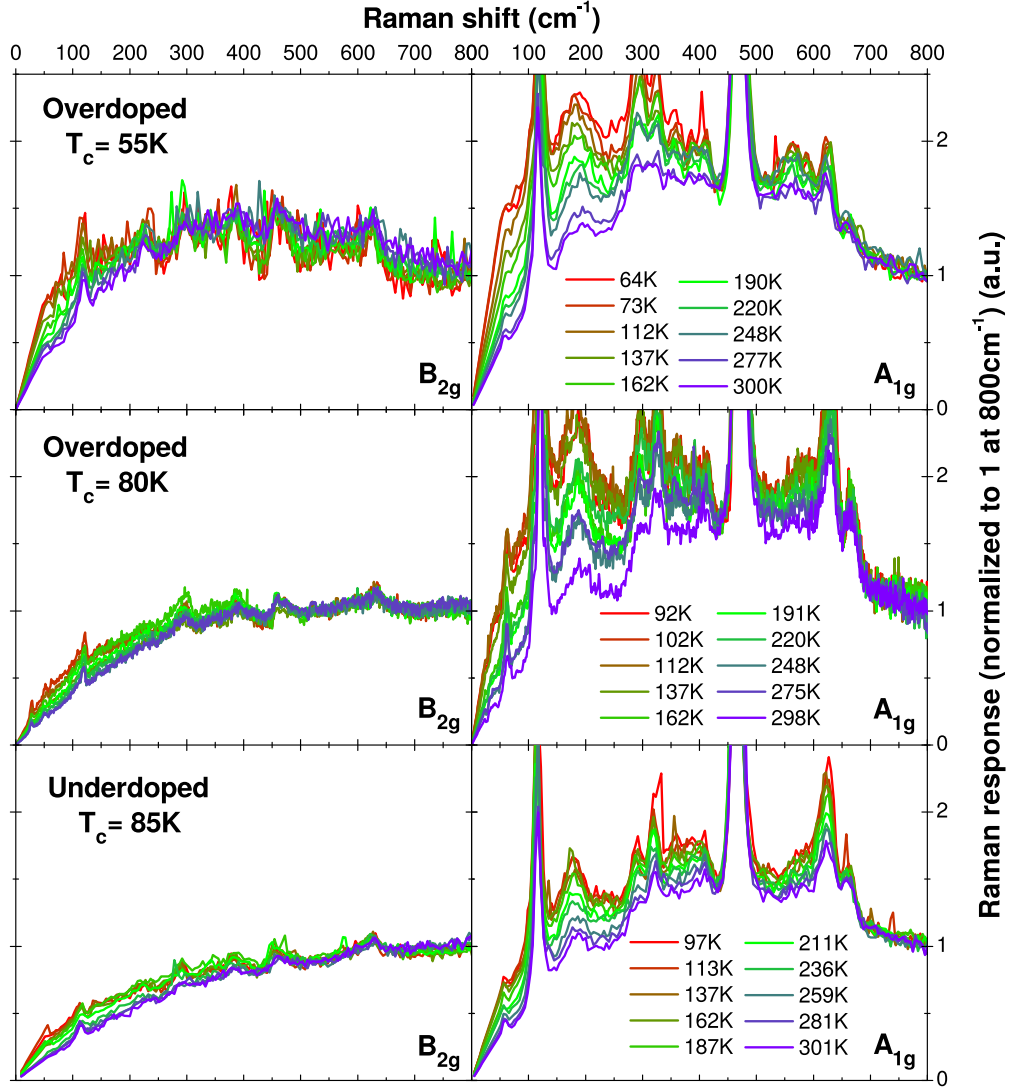


FIGURE 4.12 – Spectres B_{2g} et A_{1g} dans l'état normal pour OD55, OD80 et UD85, en fonction de la température

Dans la symétrie B_{2g} , nous n'observons qu'une dépendance en température très faible dans l'état normal, et cette dépendance n'a pas l'air d'être affectée par le dopage.

Dans la symétrie A_{1g} , la dépendance en température est plus prononcée, et ressemble effectivement à un pic quasi-élastique qui augmente en intensité lorsque la température diminue. Cette dépendance semble un peu moins importante dans l'échantillon sous-dopé UD85, mais l'effet du dopage n'est pas aussi clair qu'en B_{1g} . Nous allons calculer la susceptibilité nématique pour comparer les différents effets de manière quantitative.

En plus du continuum électronique qui est notre objet d'étude ici, de nombreux phonons sont visibles en A_{1g} , qui est la symétrie caractéristique des vibrations des atomes en phase selon l'axe c . Nous n'entrons pas dans l'analyse de ces phonons.

Puisque nous voulons étudier le continuum électronique, nous éliminons les phonons des spectres A_{1g} avant de calculer la susceptibilité nématique. Ainsi, la présence des phonons ne perturbe pas l'étude de l'intégrale. Pour éliminer les phonons, on effectue une approximation grossière en supprimant les pics et en extrapolant linéairement leur base. Dans les faits, seul le phonon à 110 cm^{-1} est à assez basse énergie pour perturber significativement l'intégrale 4.4.

Pour confirmer cette différence entre les susceptibilités nématiques en B_{1g} (qui sont plus ou moins dépendantes de la température, selon le dopage), et les susceptibilités B_{2g} et A_{1g} (sur lesquelles le dopage ne semble pas avoir d'influence, ou très peu), nous traçons l'évolution de χ^0 en fonction de T dans les trois symétries, dans la figure 4.13.

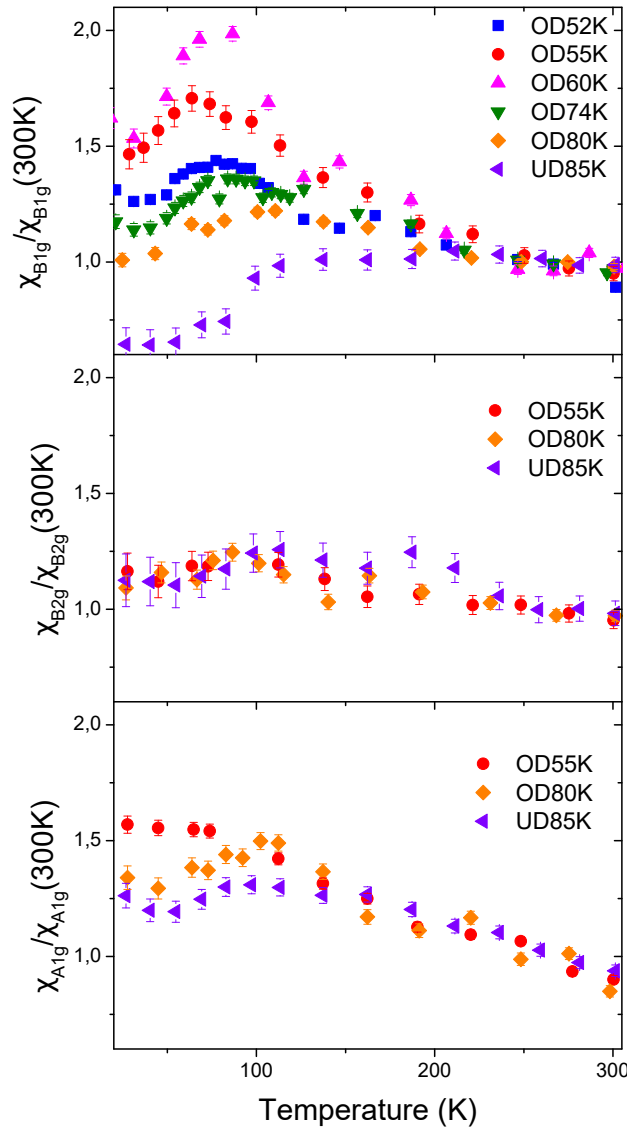


FIGURE 4.13 – Susceptibilité nématique χ^0 dans les trois symétries en fonction de la température, pour tous les dopages étudiés

Nous voyons alors que le phénomène que nous observons dans la symétrie B_{1g} est bien spécifique à cette symétrie. Dans les autres canaux Raman, l'évolution de la susceptibilité nématique est identique pour tous les dopages, avec une augmentation jusqu'à environ 100 K.

Les effets que nous observons dans les trois régimes du composé sous-dopé UD85 (supraconductivité, pseudogap, état normal) sont absents en B_{2g} ; et en A_{1g} nous ne voyons qu'un effet faible d'inflexion autour de T_c .

Le comportement de la susceptibilité nématique, près de p^* , lorsque la température diminue, que nous avons mis en évidence dans l'état normal, est donc bien un effet lié à la némativité électronique. C'est la sélectivité de la spectroscopie Raman en symétrie qui nous permet de l'affirmer.

4.2.5 Recherche d'une transition de phase nématique

Nous allons maintenant nous intéresser au comportement critique de χ^0 pour déterminer si son augmentation près de p^* peut correspondre à la phénoménologie attendue pour une transition de phase nématique.

Nous avons vu que dans l'état normal, la susceptibilité nématique évoluait selon l'inverse de $(T - T_0)$. Cela traduit un comportement critique correspondant à une transition de phase nématique à $T = T_0$, où la susceptibilité diverge. Nous allons mesurer T_0 pour chaque dopage et étudier l'évolution de cette température de transition nématique.

Pour cela, nous traçons l'inverse de la susceptibilité, $1/\chi^0$, dans la symétrie B_{1g} , en fonction de la température. Cette grandeur doit être proportionnelle à $(T - T_0)$, T_0 correspond alors à l'intersection entre la droite et l'axe des abscisses. Cette étude est présentée figure 4.14.

Nous n'effectuons l'étude qu'au-dessus de T^* pour les dopages inférieurs à p^* , puisque nous avons vu dans UD85 que le pseudogap perturbait la susceptibilité nématique (figure 4.11). C'est également le cas dans OD74 (voir l'insert de la figure 4.14) et dans OD80.

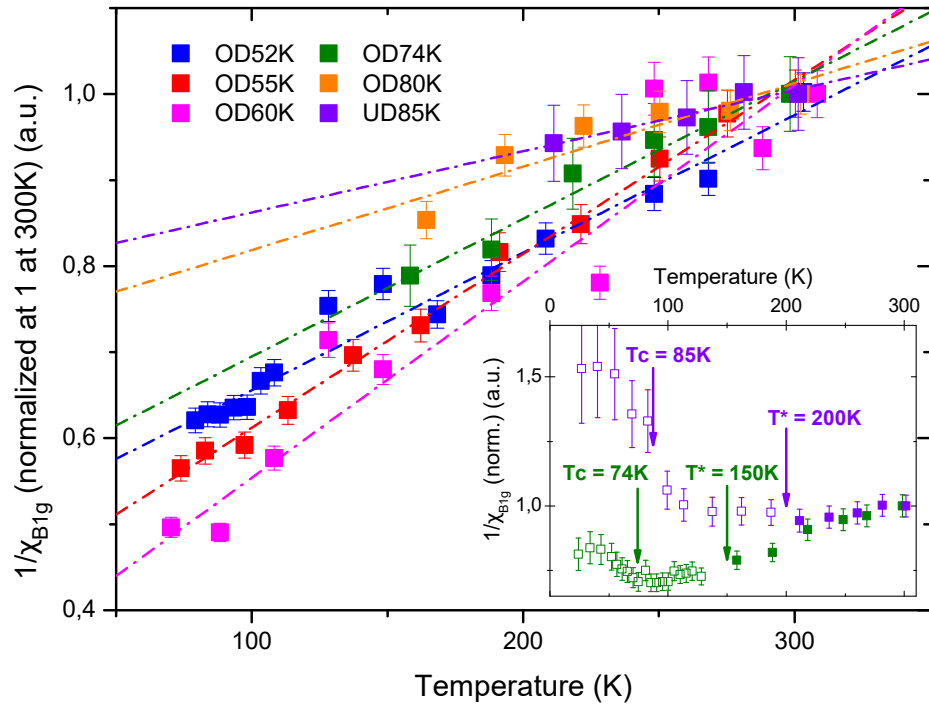


FIGURE 4.14 – Régression linéaire des inverses de χ^0 en fonction de T , dans la symétrie B_{1g} et dans l'état normal

Dans cette représentation, nous voyons que l'évolution de $1/\chi^0$ correspond bien à une évolution linéaire en température.

Dans la figure 4.15, nous traçons cette même régression linéaire de manière à voir l'intersection avec l'axe des abscisses, ce qui nous donne les valeurs de T_0 .

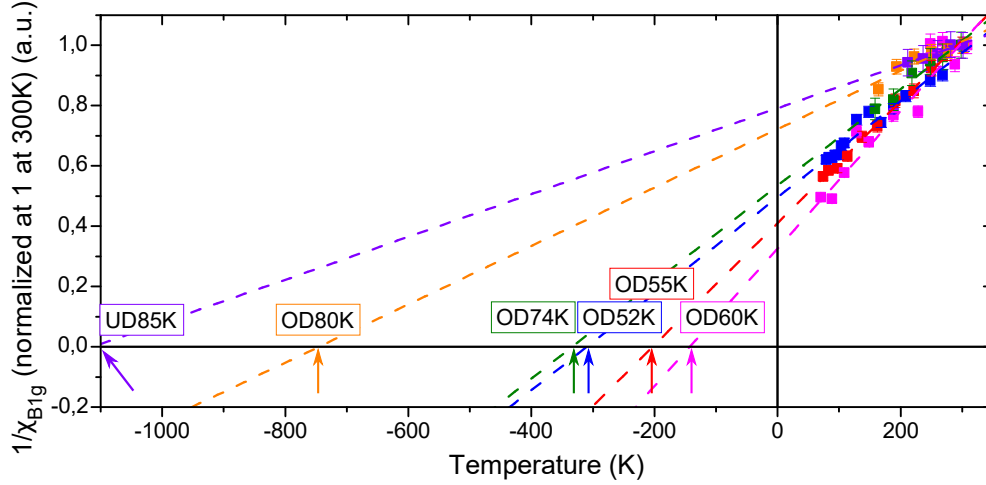


FIGURE 4.15 – Régressions linéaires de la figure 4.14 et valeurs de T_0

Nous voyons alors que T_0 augmente lorsque nous passons des échantillons sous-dopés (UD85, OD80) à OD74; elle atteint un maximum pour OD60, proche du dopage p^* , avant de redescendre pour OD55 et OD52.

Les valeurs de T_0 calculées par la régression linéaire, avec les écarts-types issus de cette régression, sont tracées sur la figure 4.16.

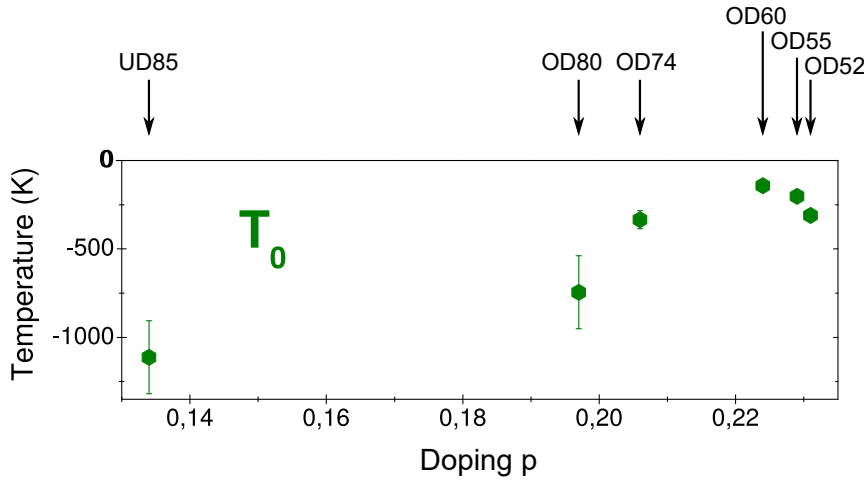


FIGURE 4.16 – Valeurs de T_0 obtenues par régression linéaire sur $1/\chi^0$, en fonction du dopage

Nous voyons alors que T_0 atteint effectivement un maximum près de $p^* \simeq 0.22$, tout en restant négatif. Une valeur négative de T_0 signifie que l'état fondamental du système, à $T = 0$, est encore du côté de la transition où la symétrie n'est pas brisée. Autrement dit, si nous pouvions nous affranchir de la supraconductivité et étudier l'augmentation de la susceptibilité nématique jusqu'à $T = 0$, celle-ci augmenterait tout en restant finie. La divergence de χ^0 ne pourrait être atteinte qu'à une température théorique négative.

À première vue, cela signifie qu'il n'existe pas de transition de phase nématique dans Bi-2212, T_0 restant négative. Nous allons analyser nos résultats dans la partie 4.3. Mais avant cela, nous voulons nous assurer que notre analyse est robuste vis-à-vis de la fréquence de coupure haute Λ que nous avons utilisée dans notre calcul de χ^0 .

4.2.6 Influence de la coupure d'intégration Λ

Le calcul de la susceptibilité nématique est effectué grâce à l'intégration 4.4 :

$$\chi^0 = \int_0^\Lambda d\omega \frac{\chi''(\omega)}{\omega}, \quad (4.4)$$

dans laquelle on a pris $\Lambda = 800 \text{ cm}^{-1}$. Au-dessus de cette énergie, les spectres sont tous à peu près identiques en fonction de la température quels que soient le dopage et la symétrie considérée.

Nous présentons ici une courte étude de l'influence de Λ . Dans trois composés, les plages d'acquisition nous ont permis de mesurer la réponse Raman jusqu'à 980 cm^{-1} ; dans les trois autres nous sommes limités à 900 cm^{-1} et nous ne pouvons pas plus augmenter la valeur de Λ .

Sur la figure 4.17, nous avons d'abord représenté l'influence de la coupure de l'intégrale sur χ_0 dans OD55.

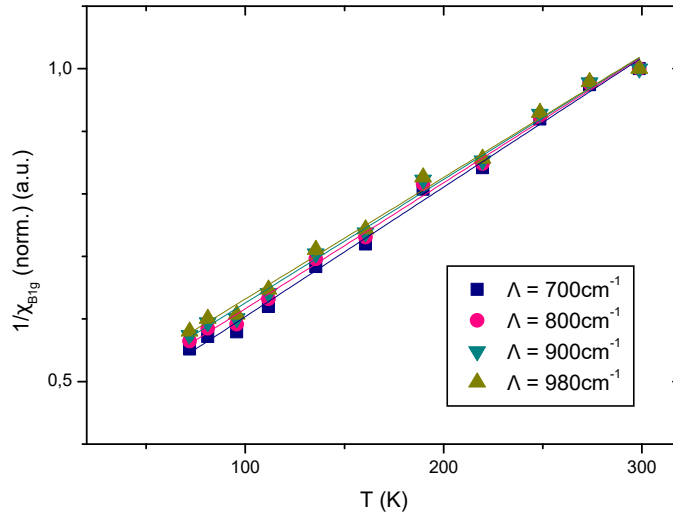


FIGURE 4.17 – Influence de la fréquence de coupure Λ sur $1/\chi^0$ et son fit linéaire dans OD55

L'augmentation de Λ ajoute une constante indépendante de la température à χ^0 : par suite, si nous normalisons χ^0 à 1 à 300 K, l'augmentation de Λ provoque une diminution de χ^0 à basse température. Cela se traduit bien par une augmentation de $1/\chi^0$.

Cette augmentation est cependant faible, particulièrement parce que l'intégrale 4.4 est faiblement affectée par les hautes énergies.

Sur la figure 4.18, nous représentons l'influence de Λ , cette fois sur les valeurs de T_0 , dans tous les dopages.

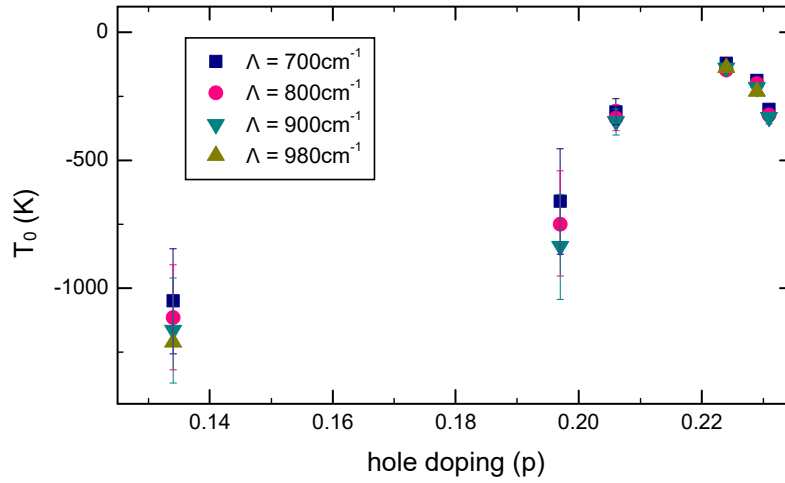


FIGURE 4.18 – Influence de la fréquence de coupure Λ sur T_0

Nous voyons alors que l'augmentation de Λ provoque une diminution de T_0 . Cependant, l'influence de Λ est limitée, et les différentes valeurs de T_0 restent toujours incluses dans les barres d'erreur de l'analyse à $\Lambda = 800 \text{ cm}^{-1}$. Les échantillons faiblement dopés, où T_0 est la plus variable, sont aussi ceux où la mesure de T_0 est la plus difficile, en raison de la faible dépendance en température, limitées aux hautes températures au-dessus de T^* .

En résumé, le choix de la coupure Λ n'affecte pas nos conclusions.

4.3 Liens entre nématicité et diagramme de phases

Nos résultats dans la symétrie B_{1g} sont résumés sur la figure 4.19. Nous y représentons un diagramme de phases simplifié faisant apparaître en couleurs l'intensité de la susceptibilité nématique. Sur la même échelle de dopage, nous faisons correspondre les valeurs négatives de température critique nématique T_0 .

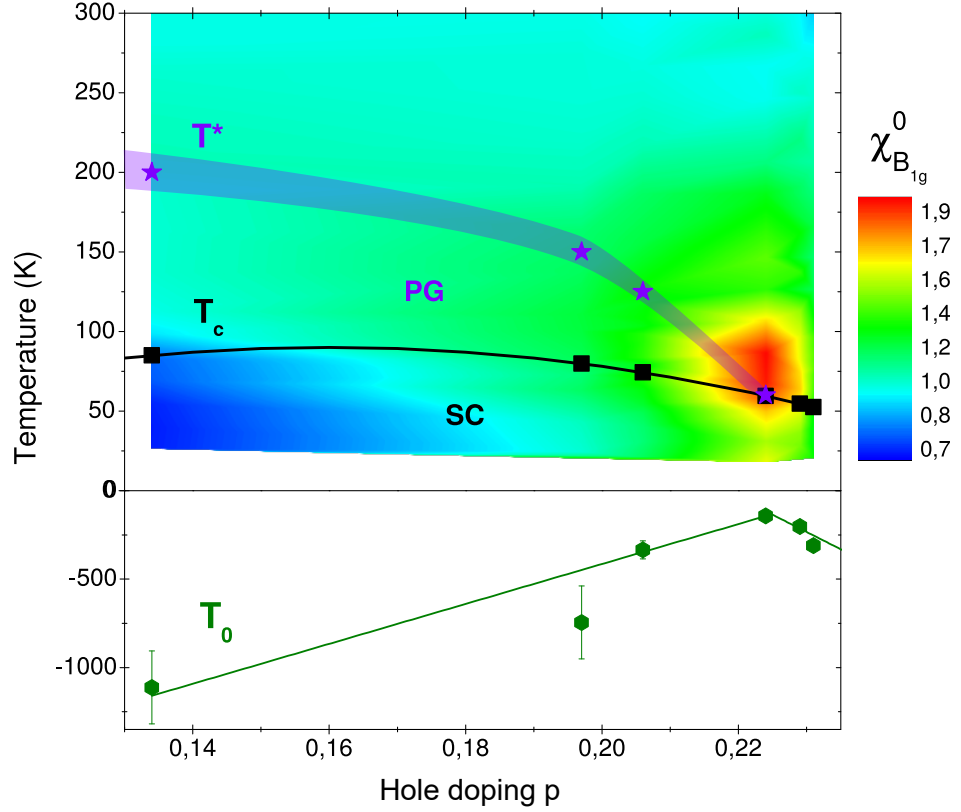


FIGURE 4.19 – Évolution conjointe de χ^0 (en B_{1g}) en fonction du dopage et de la température, et de T_0 en fonction du dopage

Les lignes ajoutées à l'évolution de T_0 sont des guides pour les yeux, mettant en évidence l'augmentation puis la diminution de T_0 , tandis que la susceptibilité nématique se renforce puis s'atténue lorsque le dopage augmente.

Pour un dopage donné, nous voyons l'augmentation de χ^0 lorsque la température diminue. Elle est nette à fort dopage, tandis qu'en présence de pseudogap elle est amoindrie, et dans l'état supraconducteur la présence du gap supprime le pic quasi-élastique caractéristique de la nématicité en Raman.

Dans cette partie, nous allons nous baser sur ces résultats pour répondre aux questions que nous avons soulevées en début de chapitre. Un point critique nématique est-il présent au dopage p^* ? La nématicité peut-elle être l'ordre sous-jacent à l'origine de la phase de pseudogap? Pouvons-nous ainsi faire la lumière sur cette zone du diagramme de phases, dont le point critique pourrait être à l'origine de la phase de métal étrange?

Pour y répondre, nous allons d'abord rappeler les résultats de l'étude de la nématicité électronique par spectroscopie Raman dans les supraconducteurs à base de fer. Ces résultats établis nous fourniront une référence pour comparer nos propres résultats à un exemple typique de transition nématique.

4.3.1 Comparaison avec les supraconducteurs au fer

Comme nous venons de le dire, la nématicité électronique a déjà été étudiée par spectroscopie Raman dans les supraconducteurs à base de fer. Dans ces derniers, par exemple dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (Co-Ba122), [Gallais et al., 2013] ont observé une transition nématique typique, correspondant bien à la modélisation théorique. Nous allons présenter ici leurs résultats et l'évolution de T_0 dans ce matériau, selon un comportement que l'on peut qualifier de canonique.

Ce comportement canonique a également été observé dans Co-Ba122 par [Chu et al., 2012], ou bien dans FeSe par [Hosoi et al., 2016, Massat et al., 2016].

Toutes les figures de cette partie sont tirées de l'article de [Gallais et al., 2013].

Co-Ba122 est obtenu par dopage en cobalt du composé Ba122, dont la structure cristalline est représentée figure 4.20(a). Ba122 possède une transition structurale associée à une température de transition notée T_S . Au-dessus de T_S , le cristal possède une structure tétragonale, dont la symétrie est brisée à basse température, où la structure devient orthorhombique.

Le dopage est effectué par substitution des atomes de fer par des atomes de cobalt dans la structure. Une fois dopé, Co-Ba122 est supraconducteur; cependant, contrairement à Bi-2212, sa température critique reste basse, au maximum 25 K pour un dopage optimal en cobalt de 0,065 atomes par atome de fer. La température de transition structurale décroît avec le dopage. Le diagramme de phases associé est schématisé dans la figure 4.20(b).

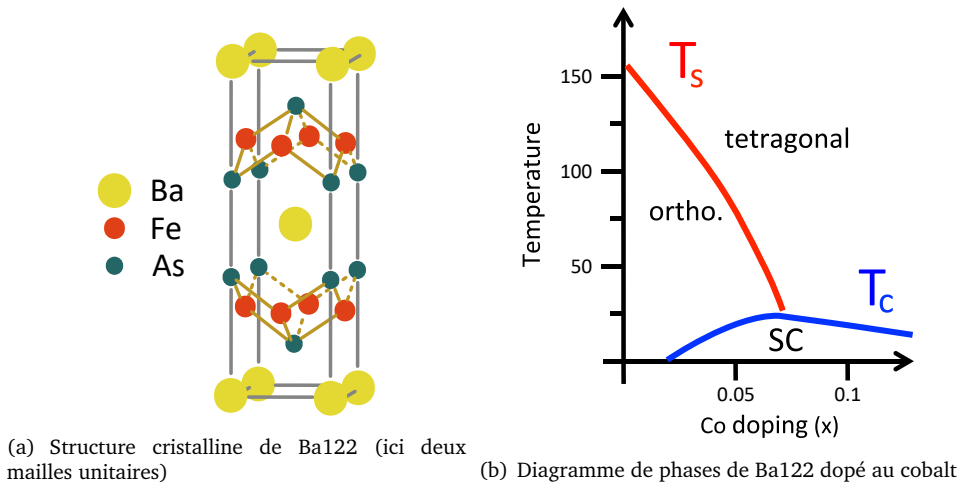


FIGURE 4.20 – Présentation du matériau Co-Ba122

Ici, on ne présentera que les données dans la symétrie B_{1g} . On pourra se référer à l'article pour l'étude de la dépendance en symétrie, qui prouve le caractère nématique du phénomène étudié.

La réponse Raman de Co-Ba122 a été mesurée en fonction de la température, pour des dopages allant du composé parent ($x = 0$) à très sur-dopé ($x = 0.2$, pour lequel le dôme supraconducteur est refermé et $T_c = 0$). Sur la figure 4.21, on présente cette réponse déjà divisée par le déplacement Raman (ce qui correspond à l'intégrande de la formule 4.4). La susceptibilité nématique est donc l'aire sous les courbes de la figure 4.21.

Ces courbes mettent en évidence la présence d'un pic quasi-élastique dont l'intensité dépend de la température; et, comme dans Bi-2212, cette dépendance est fortement influencée par le dopage. Compte tenu des valeurs de T_c dans Co-Ba122, toutes les mesures sont effectuées dans l'état normal.

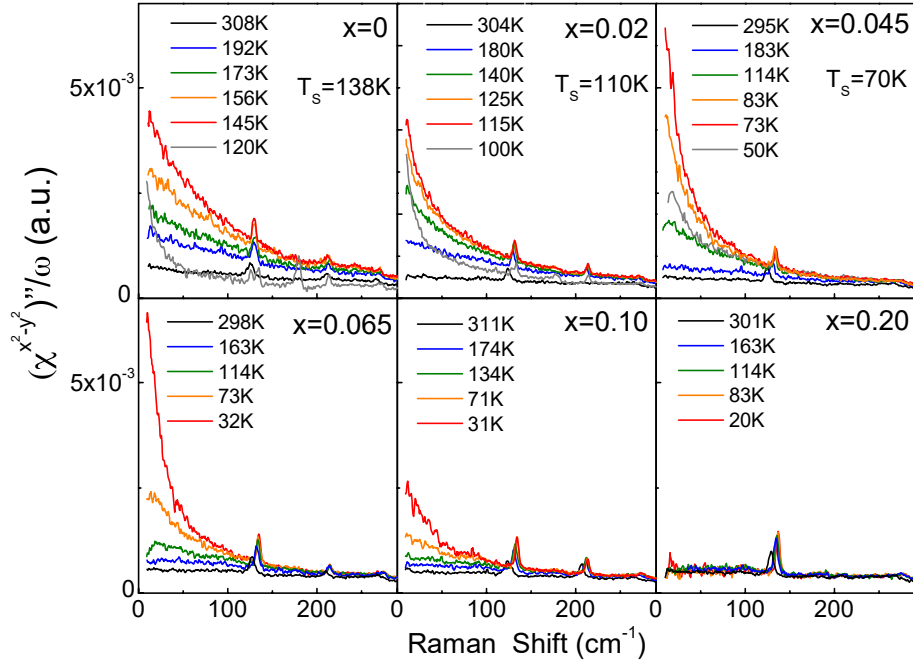


FIGURE 4.21 – Réponse Raman de Co-Ba122 divisée par le déplacement Raman, en fonction de la température, pour différents dopages

À très haut dopage ($x = 0.20$), la réponse Raman B_{1g} ne dépend pas de la température. Lorsque l'on s'approche du dopage optimal ($x = 0.10$ puis $x = 0.065$), la susceptibilité nématique devient de plus en plus importante lorsque la température diminue, de la même façon que dans Bi-2212 lorsque nous nous approchions de p^* .

En revanche, pour des dopages plus faibles, la dépendance en température présente un comportement que nous n'avons pas observé dans le cuprate : χ^0 augmente fortement lorsque la température diminue, mais, en dessous d'une température donnée, χ^0 diminue à nouveau. Cette température pivot, où χ^0 est maximale, est autour de 73 K pour $x = 0.045$, 115 K pour $x = 0.02$, 145 K pour le composé parent.

Cette température pivot devrait correspondre à la température de transition nématique T_0 , où la susceptibilité nématique diverge.

On peut, de manière équivalente, tracer en couleurs l'évolution de la susceptibilité nématique χ^0 en fonction du dopage et de la température, comme nous l'avons fait pour Bi-2212 : cette représentation est reproduite figure 4.22.

Nous voyons alors à nouveau que, dans la phase tétragonale, la susceptibilité nématique augmente à mesure que l'on s'approche de T_S , avant de diminuer à nouveau. Ce comportement est très net dans toute la gamme de dopages où T_S est supérieure à T_c . Ceci suggère un lien fort entre nématocité électronique et transition structurale.

En revanche, nous ne pouvons pas encore dire si la température de transition T_0 correspond à T_S . En effet, il est possible que l'entrée dans la phase orthorhombique fasse chuter la susceptibilité nématique avant la transition. C'est par exemple le cas dans Bi-2212, où χ^0 chute à l'entrée dans la phase supraconductrice quel que soit le dopage.

Pour étudier l'évolution de T_0 dans Co-Ba122, de la même manière que dans Bi-2212, on s'intéresse au comportement de l'inverse de χ^0 à l'approche de la transition nématique. Ce comportement est étudié du côté de la transition où la symétrie n'est pas brisée, c'est-à-dire au-dessus de T_S le cas échéant. L'évolution de l'inverse de χ^0 est représentée figure 4.23.

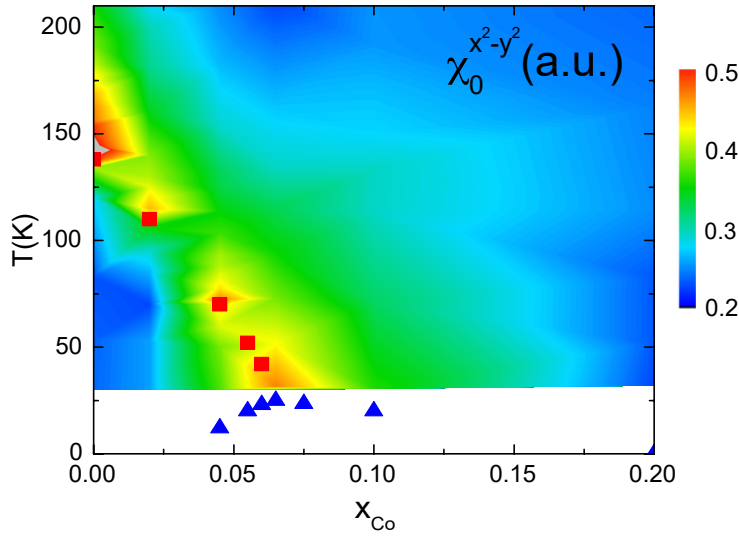


FIGURE 4.22 – Évolution de la susceptibilité nématique dans le diagramme de phases de Co-Ba122

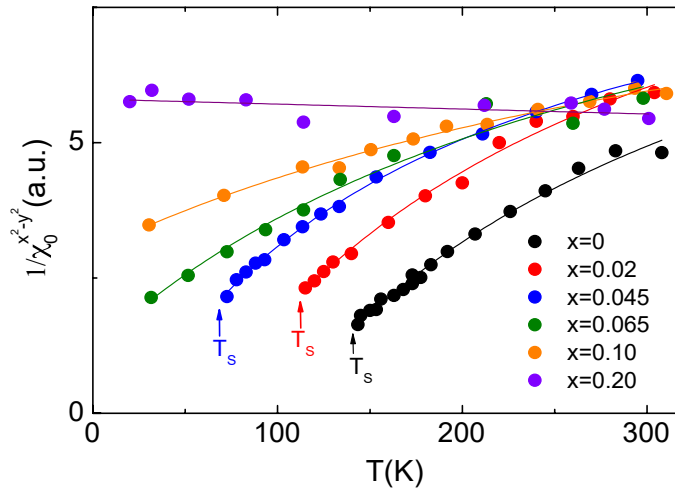


FIGURE 4.23 – Comportement critique de l'inverse de la susceptibilité nématique dans Co-Ba122

Dans cette figure, que nous pouvons comparer aux figures 4.14 et 4.16, nous voyons qu'une régression linéaire en $(T - T_0)$ ne correspond pas bien au comportement de l'inverse de χ^0 : il existe une composante constante dans la susceptibilité, prévue par la modélisation de [Gallais et Paul, 2016], que nous ne retrouvons pas dans Bi-2212 :

$$\chi^0(T) = A_1 + \frac{A}{T - T_0}, \quad A_1 = 0 \text{ dans Bi-2212.}$$

Grâce à cette modélisation, on peut obtenir les valeurs de température de transition nématique T_0 pour les différents dopages. Dans la figure 4.24, on a rassemblé l'évolution de T_0 dans le diagramme de phases du composé, et l'évolution de la susceptibilité nématique dans ce diagramme de phases.

Cette figure est à comparer avec notre figure 4.19. Nous voyons ici une différence fondamentale avec Bi-2212 : T_0 a un comportement monotone et passe des valeurs positives aux

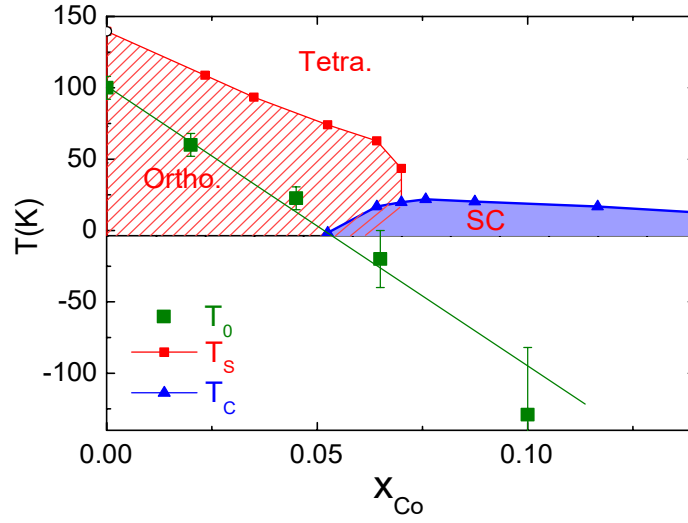


FIGURE 4.24 – Évolution de la température de transition T_0 dans le diagramme de phases de Co-Ba122

valeurs négatives. Lorsque T_0 est positif, il existe une phase nématique sous cette température, où la symétrie de rotation est brisée. Lorsque T_0 est négatif, le système demeure dans la phase isotrope.

T_0 et T_S évoluent de manière conjointe : il est donc clair que les transitions structurale et nématique de Co-Ba122 sont reliées. L'écart entre les deux températures est autour de 50 à 75 K.

Cet écart peut s'expliquer par le couplage entre le réseau et les électrons, qui a pour effet d'augmenter la véritable température de transition nématique par rapport à la température T_0 , extraite de la mesure de susceptibilité purement électronique. D'après [Paul et Garst, 2017], dans les supraconducteurs à base de fer, on peut estimer le décalage entre les deux températures à 30 à 60 K.

Il est donc raisonnable de considérer que la transition nématique suit T_S dans Co-Ba122. En tout cas, les résultats de cette étude que nous avons résumés nous permettent de voir quel est le comportement canonique de T_0 en présence d'une transition de phase nématique.

Nous allons maintenant interpréter nos résultats dans Bi-2212.

4.3.2 Point critique quantique nématique

Tout d'abord, il semble qu'il n'existe pas de transition nématique dans Bi-2212. En effet, notre étude montre que l'évolution de T_0 n'est pas monotone et ne traverse pas l'axe $T = 0$. Sur tous les dopages étudiés, T_0 reste négative, ce qui signifie que même en descendant à température nulle, nous restons du côté isotrope (symétrique) de la transition nématique. Au maximum, nous mesurons $T_0 < -100$ K pour OD60.

Cependant, on peut imaginer que T_0 devienne positive entre les dopages OD74 et OD60. Il est possible qu'un maximum de $T_0(p)$ existe entre ces dopages, à une composition que nous n'avons pas mesurée. Cela pourrait créer un point critique quantique entre $p = 0.21$ et $p = 0.223$, ce qui reste compatible avec $p^* \sim 0.22$.

Il est également possible qu'il existe un décalage entre T_0 et la véritable température de transition nématique, comme nous l'avons vu dans Co-Ba122. Cependant, le décalage n'atteignait pas la centaine de K dans les supraconducteurs au fer, et dans les cuprates, le couplage entre réseau et némativité électronique est probablement encore plus faible,

selon [Paul et Garst, 2017]. Des mesures récentes de tension uni-axiale par [Ishida et al., 2020] semblent le confirmer.

4.3.3 Ordre nématique

Par ailleurs, l'évolution de T_0 avec le dopage ne semble pas correspondre à la présence d'une phase nématique classique. On s'attendrait à voir T_0 évoluer de manière monotone et passer des valeurs négatives, qui témoignent d'une absence de transition, aux valeurs positives, qui délimitent une phase nématique.

L'augmentation de T_0 , que nous observons, est symétrique autour du dopage p^* , là où la susceptibilité nématique atteint son maximum. Il ne semble pas exister d'ordre nématique à bas dopage qui s'opposerait à une phase isotrope à haut dopage.

En particulier, le modèle du point critique nématique proposé par [Kivelson et al., 1998], présenté dans l'introduction de la partie 4.1.1, ne semble pas être un modèle pertinent pour nos mesures. Ce modèle place les différentes phases nématiques ordonnées du côté très sous-dopé du diagramme de phases. Or, dans le cristal sous-dopé UD85, nous ne voyons qu'une très faible augmentation des fluctuations nématiques au-dessus de T^* , qui correspondent à une valeur de T_0 très négative. Ce n'est que du côté sur-dopé que χ^0 évolue de manière significative.

Pour les mêmes raisons, le pseudogap ne semble pas être dû à une instabilité nématique. Nous n'observons pas de fluctuations nématiques importantes autour de T^* dans les échantillons sous-dopés. Nous obtenons des susceptibilités nématiques et des valeurs de T_0 comparables dans OD74 et OD52, qui se situent pourtant de part et d'autre de la limite de la phase de pseudogap.

Il est même possible d'interpréter nos mesures dans UD85 comme une compétition entre nématicité et pseudogap : dans la phase de pseudogap, pour $T_c < T < T^*$, nous avons en effet constaté que la susceptibilité nématique diminuait légèrement par rapport à l'état normal. On pourrait donc considérer qu'il y a bien une transition de phase nématique près de T^* , mais que cette phase entre en compétition avec le pseudogap, qui serait alors un ordre primaire différent de la nématicité. Dans cette hypothèse, les fluctuations nématiques affaiblies au-dessus de T^* , qui feraient croire à un T_0 très négatif, pourraient s'expliquer par le couplage entre les deux ordres.

Cet effet de compétition est peut-être tout simplement un effet de modification du poids spectral en Raman, qui se retrouve dans la mesure de susceptibilité nématique que nous effectuons.

4.3.4 Singularité de van Hove

En revanche, il est possible d'associer la nématicité et le comportement que nous observons à un autre élément du diagramme de phases de Bi-2212.

En effet, dans ce composé, le dopage p^* correspond aussi à une singularité de van Hove, lorsque la surface de Fermi change de topologie et passe d'une surface de type trou (ouverte dans la première zone de Brillouin) à une surface de type électron, comme visible sur la figure 4.25 [Benhabib et al., 2015b, Loret et al., 2018].

Cette singularité est intéressante du point de vue de la nématicité. En effet, nous pouvons considérer qu'à l'approche de la singularité de van Hove, la surface de Fermi va spontanément briser la symétrie C_4 et présenter une instabilité de Pomeranchuk, ou instabilité nématique, comme schématisé sur la figure 4.26.

Cette instabilité peut se présenter dans les cuprates, comme l'ont montré [Yamase et Kohno, 2000] ou [Halboth et Metzner, 2000]. De plus, dans les années 60, [Labbé et Friedel, 1966] avaient déjà proposé un argument énergétique dans des systèmes à une dimension pour relier singularité de van Hove et instabilités de la surface de Fermi. [Khavkine et al., 2004] et [Yamase et al., 2005] ont montré que la présence d'une telle singularité peut effectivement créer une instabilité nématique.

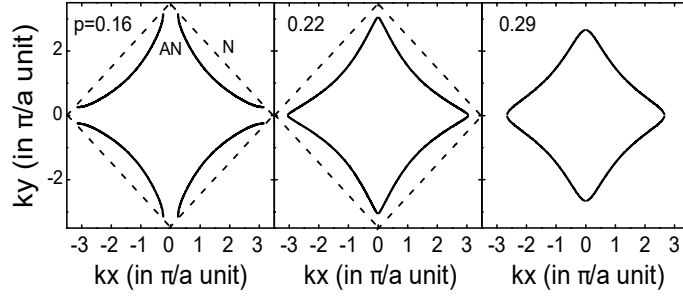


FIGURE 4.25 – Changement de topologie de la surface de Fermi à la traversée de la singularité de van Hove au dopage $p^* \sim 0.22$, tiré de [Benhabib et al., 2015b]

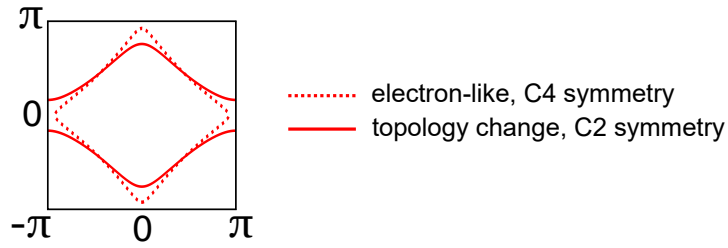


FIGURE 4.26 – Instabilité de Pomeranchuk lors du changement de topologie de la surface de Fermi de Bi-2212

De ce point de vue, l'augmentation de la susceptibilité nématique que nous observons autour de p^* s'explique alors naturellement par la simple présence de la singularité de van Hove, qui rompt la symétrie de rotation de la surface de Fermi.

Ainsi, l'augmentation de la susceptibilité nématique que nous observons semble due au changement de topologie de la surface de Fermi, plutôt qu'à la fermeture de la phase de pseudogap.

Cependant, il est important de rappeler que la phase de pseudogap est très sensible à ce changement de topologie. En effet, [Wu et al., 2018, Bragança et al., 2018] ont suggéré que les fluctuations anti-ferromagnétiques qui apparaissent lorsque la surface de Fermi touche le bord de la première zone de Brillouin au point $(\pi, 0)$ induisent l'apparition de la phase de pseudogap à basse température.

Nous voyons donc que le changement de topologie de la surface de Fermi à p^* dans Bi-2212 influe de manière majeure à la fois sur le pseudogap et sur l'instabilité nématique que nous avons mise en évidence.

Il serait intéressant d'étudier la susceptibilité nématique et son comportement dans des composés où la disparition du pseudogap et la singularité de van Hove ne surviennent pas au même dopage. C'est le cas dans Tl-2201 [Proust et al., 2002, Platé et al., 2005] et dans YBCO [Tallon et Loram, 2001, Fournier et al., 2010]. On pourrait également considérer l'étude des cuprates dopés en électrons pour lesquels la singularité de van Hove est éloignée de la surface de Fermi [Horio et al., 2016].

Mercurates sous pression hydrostatique

Les diamants scintillaient comme des éclats de lumière stellaire sur un ciel de velours noir.
« Celui-ci, dit le joaillier, est une pierre particulièrement remarquable, vous ne trouvez pas ? Notez le feu, l'exceptionnelle. . . »
– EST-CE QU'IL EST AMICAL ? »
L'homme hésita. Il connaissait tout des carats, du brillant adamantin, de l' "eau", de la "taille" et du "feu", mais on ne lui avait encore jamais demandé d'estimer des gemmes en termes d'amabilité.
« Plutôt bien disposé ? hasarda-t-il.
– NON. »
Les doigts du joaillier se refermèrent sur un autre éclat de lumière glacée.
« Tenez, fit-il d'une voix qui avait retrouvé son assurance, celui-ci provient de la célèbre mine de Capendu. Puis-je attirer votre attention sur l'exquise. . . »
Il sentit le regard pénétrant lui forer la nuque.
« Mais, je dois le reconnaître, il n'est pas réputé pour son amabilité », conclut-il maladroitement.

TERRY PRATCHETT, *Le faucheur*, trad. PATRICK COUTON

Dans la deuxième partie de nos travaux, nous nous sommes intéressés à la zone de dopage optimal $p \simeq 0.16$ des cuprates à base de mercure $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Hg-1201, mercurate à un plan CuO_2) et $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223, mercurate à trois plans CuO_2), présentés dans le chapitre 3.

Nous avons effectué des mesures Raman sous pression hydrostatique afin d'étudier l'évolution de l'énergie du gap supraconducteur de ces composés sous pression.

Nous avons ainsi pu montrer que l'énergie du gap anti-nodal diminue brutalement sous pression, mais que la présence de multiples plans de conduction s'oppose à cet effet. À l'opposé, nous avons montré que l'énergie du gap nodal augmente avec la pression, de la même manière que la température critique. Nous avons également étudié le pic de symétrie A_{1g} qui possède un comportement intermédiaire entre les pics nodal et anti-nodal. Nos résultats éclairent les liens entre pression et dopage, et fournissent des informations sur le contrôle du dopage dans Hg-1223. Enfin, cette étude a été l'occasion d'étudier l'évolution des modes de vibration mécanique des cristaux sous pression, et de mettre en évidence un effet de résonance sur ces modes de vibration.

Sommaire

5.1	Mesures Raman sous pression hydrostatique	122
5.1.1	Techniques expérimentales	122
5.1.2	Installation des échantillons en cellule pression	125
5.1.3	Préparation du cryostat	126
5.1.4	Descente à froid et mesures	128
5.1.5	Conditions de mesure	130
5.2	Présentation des résultats expérimentaux	132
5.3	Étude des phonons	134
5.3.1	Phonons mesurés sous pression dans les mercurates	134
5.3.2	Modes de vibration caractéristiques	136
5.3.3	Évolution des propriétés mécaniques des mercurates sous pression hydrostatique	137
5.3.4	Phonons parasites extrinsèques	140
5.3.5	Effets de résonance sous pression hydrostatique	143
5.4	Étude du continuum électronique	146
5.4.1	Réponse Raman purement électronique	146
5.4.2	Hg-1223 sous pression hydrostatique	148
5.4.3	Hg-1201 sous pression hydrostatique	154
5.4.4	Bilan de l'évolution des gaps	159
5.4.5	Liens entre dopage et pression	161

5.1 Mesures Raman sous pression hydrostatique

Les techniques de mesure en conditions extrêmes que sont les hautes pressions et les basses températures forment une combinaison délicate à maîtriser ; d'autant plus que nous les associons à une sonde spectroscopique qui nécessite une bonne stabilité des conditions de mesures sur une durée assez longue.

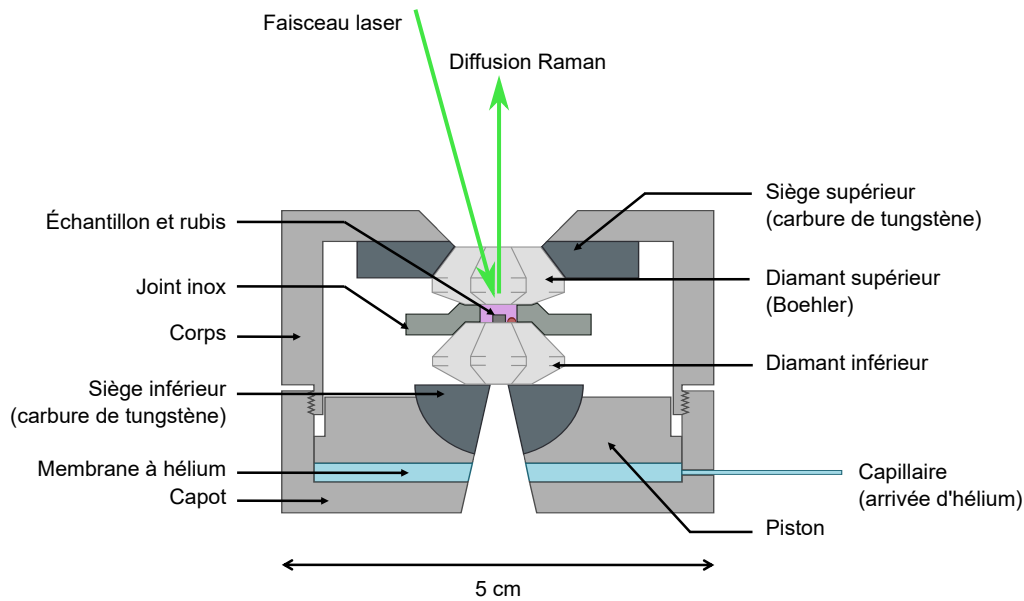
5.1.1 Techniques expérimentales

Afin de mener à bien ces expériences, nous avons utilisé une cellule à enclume de diamants. En plaçant nos échantillons entre deux diamants de petite taille, il est possible d'appliquer sur eux une pression de plusieurs GPa. Ce type de cellule nous permet de continuer à utiliser nos techniques habituelles. Nous pouvons envoyer un faisceau laser incident, et collecter la lumière diffusée inélastiquement, à travers un des deux diamants.

Ce diamant ne doit pas perturber la mesure Raman, il est donc spécialement choisi pour sa faible activité optique. On utilise un diamant *Almax easyLab* IIas, design Boehler [Boehler et Hantsetters, 2004]. Ce diamant est censé être très peu biréfringent, cependant nous avons observé des fuites entre les différents canaux Raman, que nous attribuons à une perturbation par le diamant des polarisations incidente et diffusée. La seule influence attendue du diamant sur les réponses Raman est un pic de phonon extrêmement intense présent à 1332 cm^{-1} à 0 GPa. Ce phonon limite la gamme de déplacements Raman mesurables.

Le second diamant est un diamant *Almax easyLab* IIas au design standard. Le faisceau laser, qui frappe l'échantillon, ne traverse pas ce second diamant, sa qualité optique est donc moins capitale. Il peut cependant être source de réflexions secondaires qu'on essaiera d'éviter.

La cellule est conçue pour être installée sur le porte-échantillon du cryostat AS (voir partie 2.3.4) et être ainsi amenée à basse température.



(a) Schéma de principe, adaptée de [Buhot, 2015]

(b) Cellule ouverte

(c) Cellule fermée

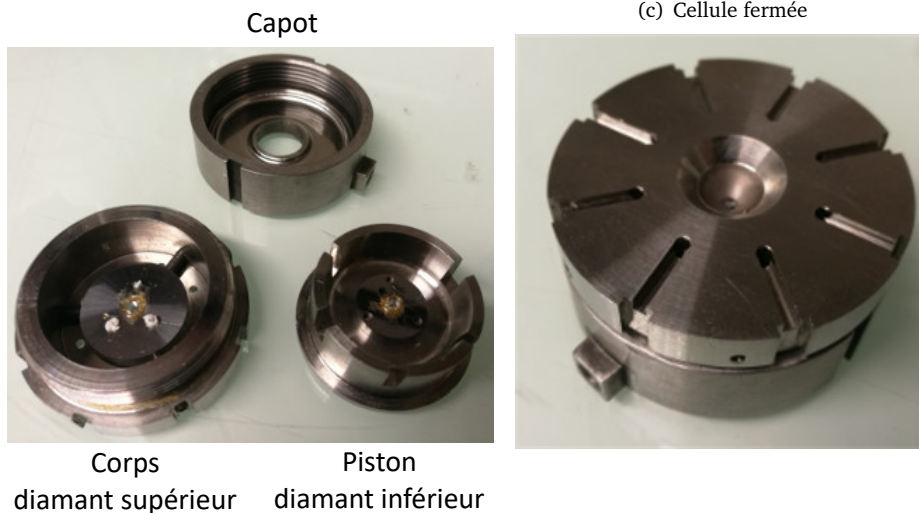


FIGURE 5.1 – Cellule à enclume de diamants

La cellule pression est visible sur la figure 5.1. On a représenté, sur le schéma, les trois parties de la cellule : le corps, qui porte le diamant supérieur ; le piston, qui porte le diamant inférieur ; et le capot, qui se visse sur le corps et appuie le piston contre celui-ci.

Le corps et le piston contiennent des sièges ajustables, en carbure de tungstène, pour les diamants. Ces sièges sont polis à la poudre de carbure de tungstène, après quoi on colle les diamants en leur centre à la colle Loctite Stycast, conçue pour supporter les basses températures. Les sièges peuvent être décalés et pivotés pour que les faces des diamants soient parfaitement parallèles.

Une fois la cellule fermée, la membrane légèrement déformable du capot peut être gonflée pour augmenter la pression exercée sur le piston, et donc sur les diamants. Ces derniers sont séparés par un joint en inox, percé d'un trou cylindrique. Ce trou sert de chambre

interne, au sein de laquelle on place l'échantillon.

La chambre est remplie d'hélium, selon un procédé que nous détaillerons plus bas. Cet hélium sert de milieu transmetteur de pression : grâce à lui, la pression dans la chambre est homogène (on parle de pression hydrostatique).

En revanche, il ne nous est pas possible de contrôler directement cette pression dans la chambre : nous ne pouvons contrôler que la pression dans la membrane, qui s'exerce extérieurement sur les diamants. Pour suivre la pression entre les diamants, nous plaçons quelques rubis en compagnie de l'échantillon. Ces rubis sont fluorescents : en les éclairant, ils ré-émettent de la lumière à une longueur d'onde précise, qui dépend de la pression et de la température (voir figure 5.2). Nous mesurons cette longueur d'onde et la température de la cellule et nous pouvons ainsi en déduire la pression dans la chambre. Nous utilisons les données de calibration issues des articles de [Dewaele et al., 2008, pour la dépendance en pression] et [Datchi et al., 2007, pour la correction en température]. Ces données ont été regroupées dans une application Web par Innokenty Yu. Kantor¹.

Sur la figure 5.2, nous montrons la réponse extrêmement intense des rubis, à température ambiante et à basse température, où nous mesurons deux pressions différentes. L'effet de la température est d'élargir les deux pics et d'augmenter leur longueur d'onde. La pression augmente également cette longueur d'onde. Les données de calibration concernent le pic principal, plus intense et de plus haute longueur d'onde.

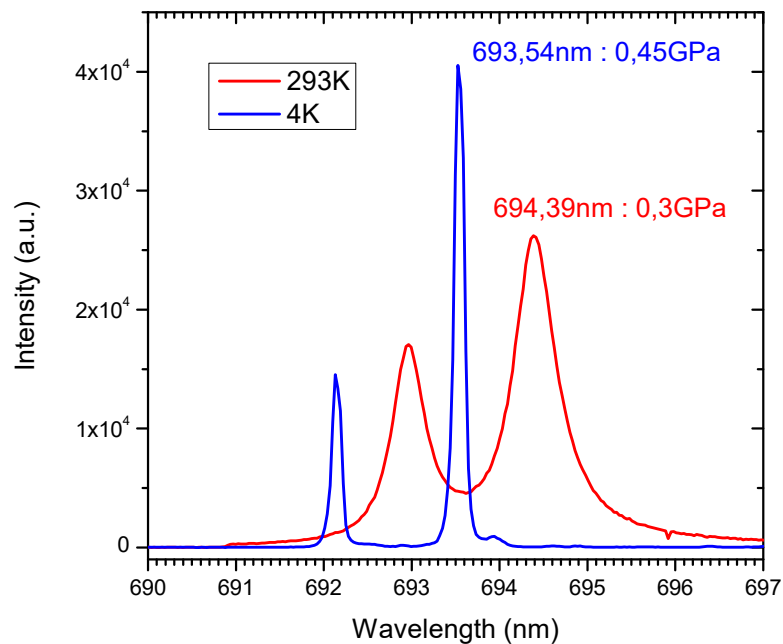


FIGURE 5.2 – Réponse fluorescente des rubis sous pression

L'utilisation de plusieurs rubis permet de vérifier l'hydrostaticité dans la cellule, en mesurant la pression à différents endroits.

1. <http://kantor.50webs.com/ruby.htm>

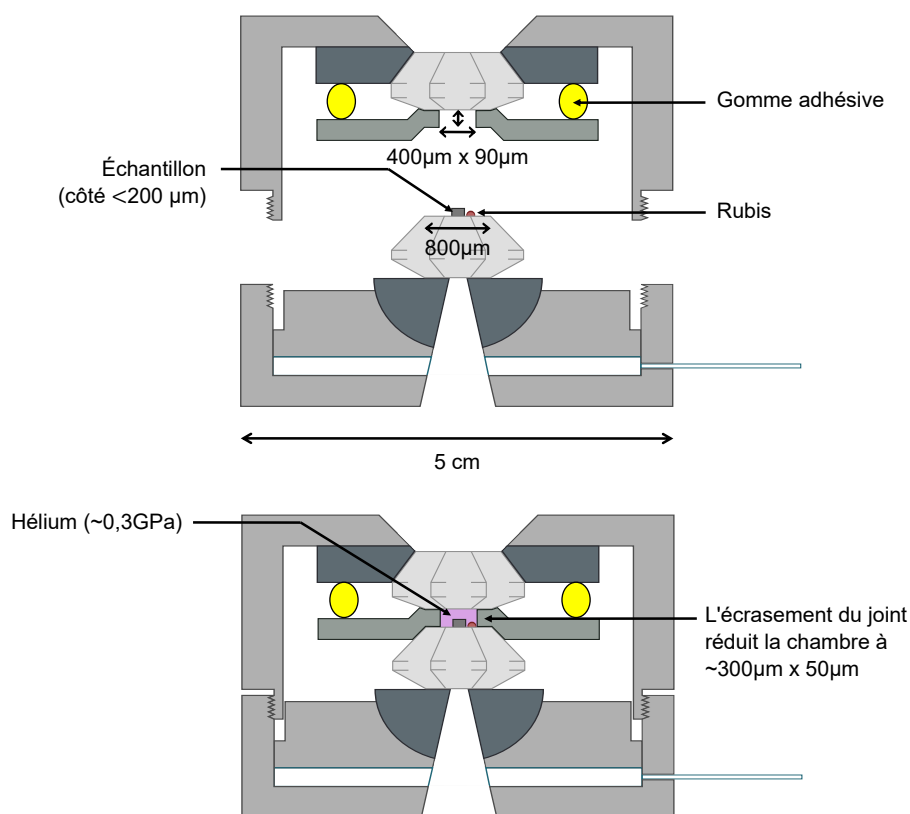


FIGURE 5.3 – Dimensions de la cellule à enclume de diamants, fermeture et chargement

Sur la figure 5.3, nous voyons comment la cellule est fermée, et nous avons indiqué les dimensions de la chambre ménagée entre ses diamants. Elle mesure environ 90 µm de haut et 400 µm de diamètre avant la fermeture de la cellule. La fermeture de la cellule, après chargement, peut réduire le diamètre de la chambre jusqu'à 300 µm ; et lors de l'augmentation en pression, l'épaisseur de la chambre diminue sensiblement sous le rapprochement des diamants. Il convient de garder une marge de sécurité pour conserver une bonne hydrostaticité dans la cellule.

5.1.2 Installation des échantillons en cellule pression

Nous avons vu, au chapitre 3, comment les cristaux de Hg-1201 et Hg-1223, que nous allons mesurer sous pression, sont synthétisés et préparés ; et comment nous choisissons les échantillons de bonne taille et de bonne qualité optique, à placer dans la cellule pression (partie 3.4.3).

L'installation des échantillons est une étape délicate. Il s'agit d'en sélectionner un et de le poser sur le diamant inférieur de la cellule sans interagir avec la surface de l'échantillon, qui ne peut pas être polie. La technique qui a fonctionné le plus souvent et pour laquelle le moins de dextérité était nécessaire consiste à utiliser une pince dont les pointes font environ 50 µm d'épaisseur et sont légèrement recourbées. On peut alors tenir l'ensemble comme un stylo et attraper l'échantillon en collant la pointe contre le côté du cristal. Ce dernier adhère à la pointe par les forces électrostatiques. On peut aussi passer le doigt sur la pointe pour y laisser du sébum qui fera tenir le cristal, ce qui augmente cependant le risque de salir sa surface.

Une fois l'échantillon posé sur le diamant, la pointe de la pince peut ensuite être utilisée pour l'y centrer. À l'aide d'une pointe micrométrique, on dispose des rubis sur le diamant

autour de l'échantillon. L'utilisation de la pointe est nécessaire pour prendre des rubis individuels, mais il est plus sûr d'ajuster leur position à l'aide de la pince, la pointe micrométrique pouvant facilement se tordre contre le diamant et éjecter le rubis ou le cristal en se détendant.

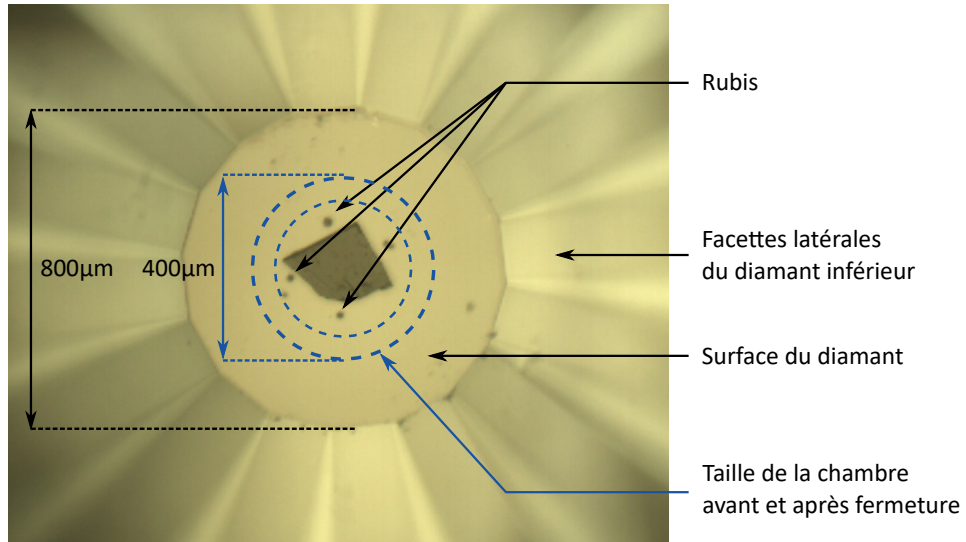


FIGURE 5.4 – Photographie d'un échantillon placé dans la cellule pression, accompagné de rubis

L'ensemble des rubis et de l'échantillon doivent être circonscrits dans un cercle de 200 μm de diamètre. De cette façon, on peut refermer la cellule autour d'eux, sans risque à la fermeture. Le joint, préalablement percé et soudé à une tresse de cuivre, est maintenu contre le diamant supérieur à l'aide de gomme adhésive collant le joint au siège du diamant. En refermant la cellule, l'échantillon centré se trouve aligné avec le trou du joint et est alors installé dans la chambre.

On charge ensuite la cellule en hélium. Cette étape a été effectuée par Yoann Guarnelli² dans un appareil dédié. Dans cet appareil, la cellule est installée dans une enceinte étanche, dans laquelle son capot peut être vissé et dévissé par un moteur. Le piston, qui porte le diamant inférieur, est orienté vers le bas, le dévissage du capot fait donc descendre ce diamant et ouvre la chambre. On remplit l'enceinte d'hélium pur à $\geq 99,999\%$ sous 1600 bar (0,16 GPa). Une fois cette pression atteinte, on visse le capot pour rapprocher les diamants. Les diamants écrasent le joint, ce qui rend la chambre étanche et diminue sensiblement son diamètre. On peut suivre la fermeture de la chambre grâce à une caméra : on surveille ainsi la position de l'échantillon et des rubis lors de la procédure. Une fois la fermeture maximale atteinte (nous sommes limités par la puissance du moteur et par la taille de l'échantillon), on vide l'enceinte, la cellule étant désormais étanche et chargée en hélium.

Après le chargement, la fermeture de la cellule a conduit la pression dans la chambre à environ 0,3 GPa.

5.1.3 Préparation du cryostat

La mise en place de la cellule au sein du cryostat doit également être effectuée avec précaution.

La cellule est fixée sur le porte-échantillon du cryostat, lui-même vissé sur l'échangeur de chaleur du cryostat (figure 5.5). Une sonde de température est fixée sur le porte-échantillon,

2. Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie UMR 7590 — Sorbonne Université/CNRS/MNHN/IRD, Paris Jussieu

au-dessus de la cellule (figure 5.5(b)). La mesure de température à cet endroit ainsi qu'au niveau de l'échangeur permet de s'assurer du bon contact thermique de l'ensemble. La cellule peut être considérée maintenue à une température intermédiaire entre celle de l'échangeur et celle du porte-échantillon. En présence de rayonnement laser focalisé sur les diamants de la cellule, cette dernière va subir un échauffement qui ne sera pas nécessairement visible au niveau des sondes.

Cependant, et contrairement au dispositif utilisé pour les mesures sur Bi-2212 décrites au chapitre précédent, le contact thermique entre l'échantillon, son environnement, les diamants et le joint est excellent. La tresse de cuivre soudée au joint est vissée contre la base du porte-échantillon. On estime donc que l'échauffement dû au laser en régime permanent est très faible. Selon les estimations de [Massat, 2017] sur FeSe, on peut s'attendre, pour les puissances laser utilisées (entre 4 et 8 mW), à 2 à 3 K d'échauffement pour les mesures à très basse température (< 15 K), et à 1 K d'échauffement ou moins autour des valeurs de T_c des mercurates.

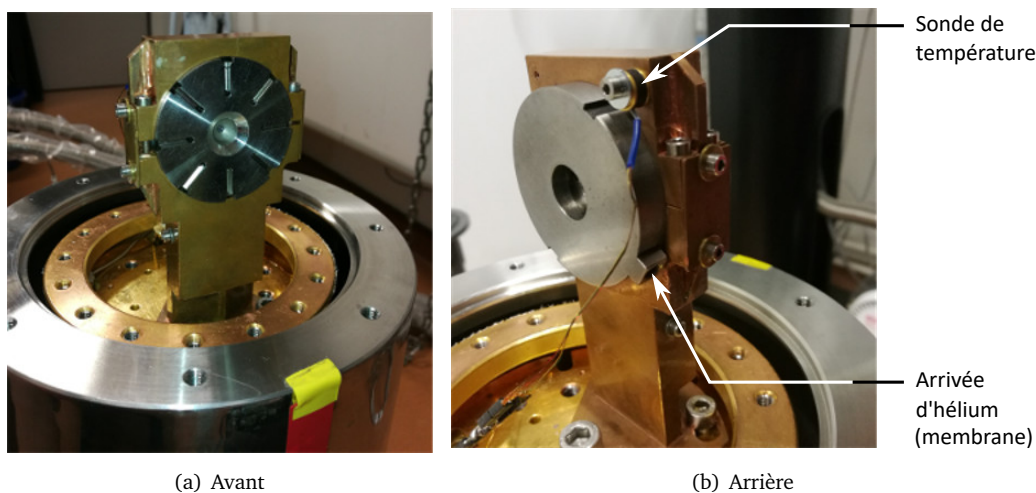


FIGURE 5.5 – Installation de la cellule pression dans le cryostat

Un capillaire est ajusté sur l'entrée d'hélium de la membrane de la cellule pour contrôler la pression. Ce capillaire est relié à un gonfleur électronique BETSA *Automatic Pneumatic Drive System* 210, puisant dans une bouteille d'hélium de 200 bar. La pression exercée sur la membrane permet de rapprocher les diamants, afin d'augmenter la pression dans la chambre. On utilise la fluorescence des rubis pour contrôler celle-ci.

L'ajustement de l'arrivée d'hélium sur la cellule doit être parfait, car une fuite d'hélium, amené à température ambiante, compromettrait le maintien du système à basse température. Malheureusement, le pompage sous vide du cryostat et le refroidissement du système créent des contraintes mécaniques importantes. Le risque de fuite est donc élevé malgré les précautions prises.

Après pompage de l'enceinte du cryostat, on purge les capillaires amenant l'hélium dans la membrane. En effet, la présence d'air ou d'impuretés dans les capillaires pourrait conduire à la formation de bouchons à basse température. Ceci nous empêcherait de bien contrôler la pression dans la membrane : on pourrait faire face à un blocage de l'hélium ou à des variations brusques de pression à la rupture d'un bouchon. La purge s'effectue en pompant à vide et en remplissant, successivement, le circuit d'arrivée sous 5 bar d'hélium. Des changements brusques de pression lors de la purge pourraient créer des chocs des diamants contre le joint ou contre l'échantillon et doivent donc toujours être évités.

Ensuite, on garde 5 bar dans la membrane pour assurer un léger maintien des diamants avant de démarrer le compresseur refroidissant le cryostat.

5.1.4 Descente à froid et mesures

La descente à froid est une procédure longue et délicate. Au cours de la descente, il convient d'augmenter progressivement la pression dans la membrane de la cellule pour compenser la contraction des pièces à basse température, qui a pour effet de relâcher la pression sur la chambre. Si la contraction des pièces n'est pas compensée, on s'expose à une perte d'étanchéité du joint et à une perte du chargement d'hélium de la chambre.

En passant de 300 K à 10 K, l'hélium de la membrane traverse deux transitions de phase qui doivent être anticipées : lors de la transition de phase, l'augmentation de la pression en amont, au niveau du gonfleur, peut ne plus suffire à augmenter le volume d'hélium dans la membrane, et on peut ainsi risquer une perte de chargement. Le gonfleur électronique est plus robuste qu'un gonfleur manuel dans cette situation, car il compense automatiquement le changement de compressibilité de l'hélium par une augmentation du débit depuis la bouteille.

Les mesures effectuées ici l'ont été à basse température (< 15 K). Cependant, pour passer d'une valeur de pression à la suivante, il est nécessaire de réchauffer le système pour pouvoir contrôler la pression dans la membrane. On remonte au minimum à 50 K (au dessus de 5 GPa, il peut être nécessaire de monter jusqu'à 60 K pour augmenter encore la pression). Une fois que la pression désirée dans la chambre est atteinte, on arrête le chauffage de manière abrupte pour redescendre à basse température à cette même pression.

On a également choisi de monter au-dessus de T_c (95 K pour Hg-1201, 135 K pour Hg-1223) au moment de passer à la pression la plus élevée de la série, puis de faire des mesures Raman en fonction de la température en redescendant à moins de 15 K. Cela nous a permis de mesurer la température d'apparition du pic de paires brisées, qui signale l'apparition de la supraconductivité, à haute pression. De cette manière, on pourra vérifier que la T_c augmente bien sous pression. Cette traversée de T_c est délicate du point de vue du maintien de la pression dans la chambre. Il n'aurait pas été possible de l'effectuer plus d'une fois par campagne de mesures, sous peine de fragiliser le joint et de risquer un choc entre les diamants.

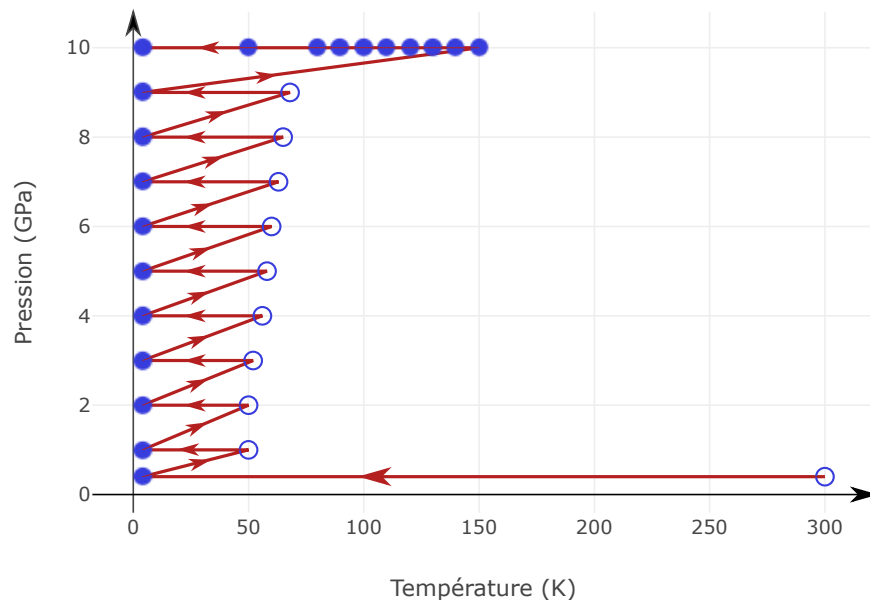


FIGURE 5.6 – Température et pression au fil d'une série de mesures typique (les marqueurs pleins correspondent aux étapes où une mesure est effectuée)

L'évolution de la température et de la pression que nous venons de décrire lors de la

série de mesures est schématisée sur la figure 5.6.

De la même façon, il n'est pas possible d'effectuer des mesures sous pression à la fois à basse température et à température ambiante au cours de la même série : il serait nécessaire d'utiliser deux joints différents. Ceci compromet de potentielles mesures Raman liées au pseudogap sous pression, pour lesquelles nous voudrions mesurer un cristal à basse température, à $T \simeq T_c$ et à $T \simeq T^*$.

5.1.5 Conditions de mesure

Les tableaux 5.1 et 5.2 ci-dessous résument le déroulement des deux campagnes de mesures réussies, sur Hg-1201 et Hg-1223, dont les résultats sont présentés dans la suite du chapitre.

Chaque ligne correspond à une situation de régime permanent durant laquelle il était possible d'effectuer des acquisitions de spectres Raman. Les colonnes "Membrane" et "Vide" correspondent aux pressions dans la membrane et dans l'enceinte du cryostat.

Campagne de mesures Raman sur Hg-1201

Température (K)	Membrane (bar)	Vide (mbar)	Pression (GPa)	Remarques
300	5	3×10^{-5}	0,4	
38	30	2×10^{-3}	0,4	a
300	5	1×10^{-5}	1,3	b
12	50	1×10^{-4}	1,3	c
12	53	1×10^{-4}	2,1	d
13	59	1×10^{-4}	3,0	
13	66	2×10^{-4}	4,1	e
14	69	1×10^{-4}	5,1	
14	75	2×10^{-4}	6,4	
125	63	5×10^{-6}	8,7	f
115	63		8,7	
105	63		8,7	
95	63		8,7	
85	63		8,7	
50	63	2×10^{-5}	8,7	g
13	63	2×10^{-4}	8,7	

TABLE 5.1 – Campagne Hg-1201

Une première mesure a été effectuée hors de la cellule pression (donc à 0 GPa), avec un laser à 660 nm, de puissance 8 mW avant l'entrée sur la fenêtre du cryostat. Les acquisitions duraient 2×15 min par plage en polarisations croisées et 2×10 min par plage en polarisations parallèles, pour un *binning* de 4 pixels.

Dans la phase supraconductrice, le laser rouge permet de rendre les pics de paires brisées plus intenses dans Hg-1201 (comme l'a mis en évidence [Le Tacon, 2006]). Malheureusement, il ne peut pas être utilisé sous pression, car la fluorescence des rubis est autour de 694 nm, soit environ 742 cm^{-1} de déplacement Raman dans le rouge, ce qui tombe dans notre zone d'intérêt (à titre de comparaison, dans le vert, la fluorescence des rubis est située à un déplacement Raman de 4400 cm^{-1} environ).

Les mesures pression ont été effectuées avec un laser à 532 nm, de puissance 4 mW avant l'entrée sur la fenêtre du cryostat. Les acquisitions duraient 2×30 min par plage en polarisations croisées et 2×15 min par plage en polarisations parallèles, pour un *binning* de 2 pixels.

Remarques sur le tableau 5.1 :

- Ici, une fuite d'hélium cause un mauvais vide et une température trop élevée. Après la mesure, on remonte donc à température ambiante pour colmater la fuite.
- La remontée en température, en dilatant les pièces de la cellule, a augmenté la pression de la chambre. Cette augmentation est irréversible, car le joint s'est déformé.

- c. La déformation du joint nous contraint à augmenter de beaucoup la pression dans la membrane. Une légère fuite est toujours présente (12 K au lieu de 4 K, et un vide passable).
- d. On a dû monter à 50 K à chaque fois pour augmenter la pression dans la membrane.
- e. À 4 GPa, le signal des pics de paires brisées était très faible par rapport au continuum électronique, pour une raison inconnue (probablement un mauvais réglage optique). Les données de cette pression n'ont donc pas été retenues.
- f. La montée à 120 K s'accompagne d'une augmentation inévitable de la pression dans la chambre, malgré un relâchement de la membrane.
- g. On voit que la fuite n'apparaît qu'à très basse température, en raison de la contraction des pièces qui maintiennent le capillaire.

Campagne de mesures Raman sur Hg-1223

Température (K)	Membrane (bar)	Vide (mbar)	Pression (GPa)	Remarques
300	5	1×10^{-5}	0,2	
4	40	4×10^{-7}	0,4	a
4	41		1,1	b
4	50		2,0	
4	60		3,0	
4	68		4,1	
4	74		5,0	
4	81		5,9	
4	88		7,2	
4	92		7,8	
154	76	2×10^{-6}	9,9	c
138	76		10,2	
129	76		10,3	
118	76		10,3	
109	76		10,3	
99	76		10,3	
50	76		10,3	
4	76		10,4	

TABLE 5.2 – Campagne Hg-1223

Les mesures pression, ainsi qu'une seconde mesure hors de la cellule (à 0 GPa) ont été effectuées avec un laser à 532 nm, de puissance 4 mW avant l'entrée sur la fenêtre du cryostat. Les acquisitions duraient 2×20 min par plage, pour un *binning* de 2 pixels.

Remarques sur le tableau 5.2 :

- a. Cette fois, l'étanchéité du circuit de pression était bonne : le cryostat n'est pas perturbé, nous obtenons un excellent vide renforcé par un cryopompage efficace, et une température proche du minimum atteignable par ce matériel.
- b. On a dû monter à 50 K à chaque fois pour augmenter la pression dans la membrane.
- c. La montée à 150 K s'accompagne d'une augmentation inévitable de la pression dans la chambre, malgré un relâchement de la membrane. On a dangereusement approché puis légèrement dépassé la limite nominale de pression pour des diamants de 800 μm , qui est de 10 GPa. Ceci a probablement fragilisé les diamants. Lors du relâchement de la pression dans la membrane à la fin de la série de mesures, un des diamants s'est brisé.

5.2 Présentation des résultats expérimentaux

Ces deux campagnes de mesure nous ont fourni des données que nous allons pouvoir analyser.

Tout d'abord, sur la figure 5.7, nous avons reproduit les trois séries de spectres correspondant aux trois jeux de polarisation mesurés dans Hg-1201. Chaque série a été obtenue à basse température et à pression variable.

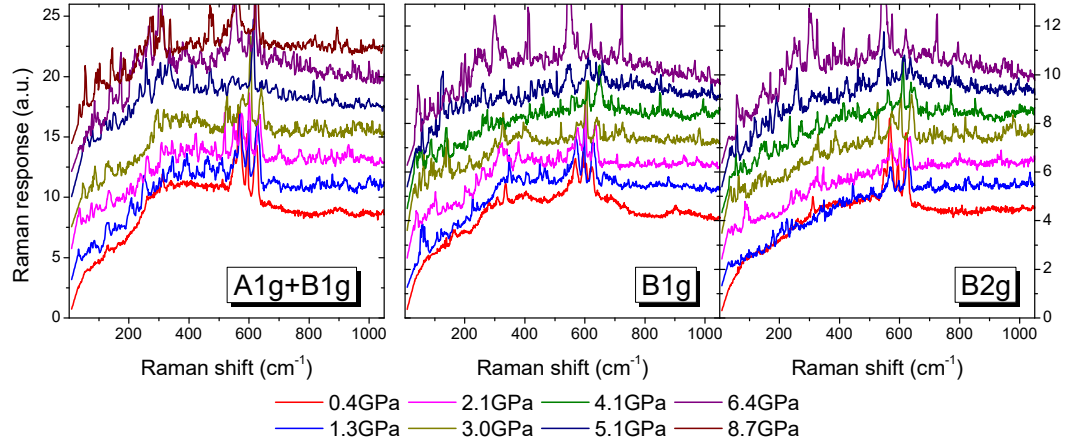


FIGURE 5.7 – Spectres bruts de la réponse Raman de Hg-1201 sous pression, à basse température $T \ll T_c$

Sur ces spectres, nous voyons un fond continu correspondant aux excitations électroniques, sur lequel viennent s'ajouter des pics fins plus ou moins intenses qui correspondent aux modes de vibration du cristal, ou phonons.

Sur la figure 5.8, nous avons de la même façon reproduit les trois séries de spectres correspondant à $A_{1g} + B_{1g}$, B_{1g} et B_{2g} , à basse température et à pression variable, cette fois pour Hg-1223.

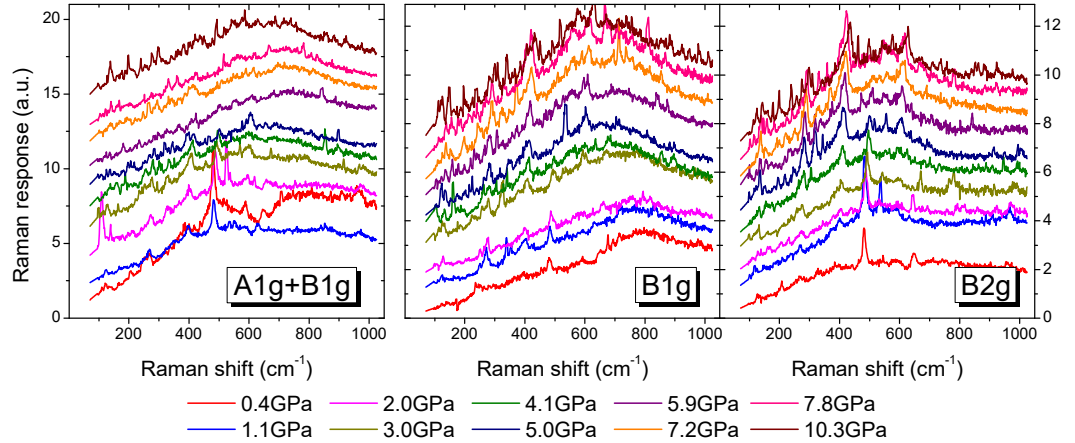


FIGURE 5.8 – Spectres bruts de la réponse Raman de Hg-1223 sous pression, à basse température $T \ll T_c$

Sur ces spectres, les pics de phonons sont globalement moins intenses par rapport au fond continu que dans Hg-1201. Il est plus facile de voir, dès les spectres bruts, comment

évolue le continuum en fonction de la pression. Nous pourrions néanmoins étudier les phonons de Hg-1223 en parallèle de ceux de Hg-1201, et comparer leurs évolutions sous pression, avant de nous tourner vers le continuum électronique dans les deux composés.

Notre objectif est l'étude du continuum électronique, et plus particulièrement du pic de paires brisées caractéristique de la supraconductivité, dans chaque canal Raman. Nous allons donc d'abord analyser les modes de vibration, puis nous pourrions soustraire les pics de phonons associés de la réponse brute. Ceci nous permettra de mieux voir et d'analyser le continuum, ce que nous ferons dans un second temps.

5.3 Étude des phonons

Commençons par l'étude et l'analyse des modes de vibration du réseau cristallin, les phonons.

Nous cherchons ici à les éliminer pour accéder au continuum électronique, mais leur étude est centrale dans la compréhension des cuprates. Même si on sait que ces derniers sont des supraconducteurs non-conventionnels, pour lesquels la formation des paires de Cooper n'est probablement pas due aux interactions entre électrons et phonons, cela ne signifie pas que les phonons n'ont pas d'influence sur les nombreux phénomènes en jeu dans cette famille de matériaux. De nombreux travaux ont mis en évidence les liens entre la formation des ondes de densité de charge et les phonons dans YBCO [Bakr et al., 2013, Le Tacon et al., 2014] ou LBCO [Miao et al., 2018, Lin et al., 2020, ce dernier non encore publié]. La modélisation théorique soutient l'idée selon laquelle les phonons, en particulier ceux des atomes d'oxygène apicaux, que nous allons présenter ci-dessous, ont une influence sur le gap supraconducteur [Thomsen et al., 1990, Weber et al., 2010].

5.3.1 Phonons mesurés sous pression dans les mercurates

Intéressons-nous aux pics présents dans les spectres bruts que nous avons présentés. Nous avons reproduit, figure 5.9, les spectres de Hg-1201 dans la symétrie $A_{1g} + B_{1g}$ en fonction de la pression. Nous y avons colorié les différents phonons qui sont présents tout au long de la série de mesures. Nous avons également noté l'énergie de ces phonons à basse pression (0,4 GPa).

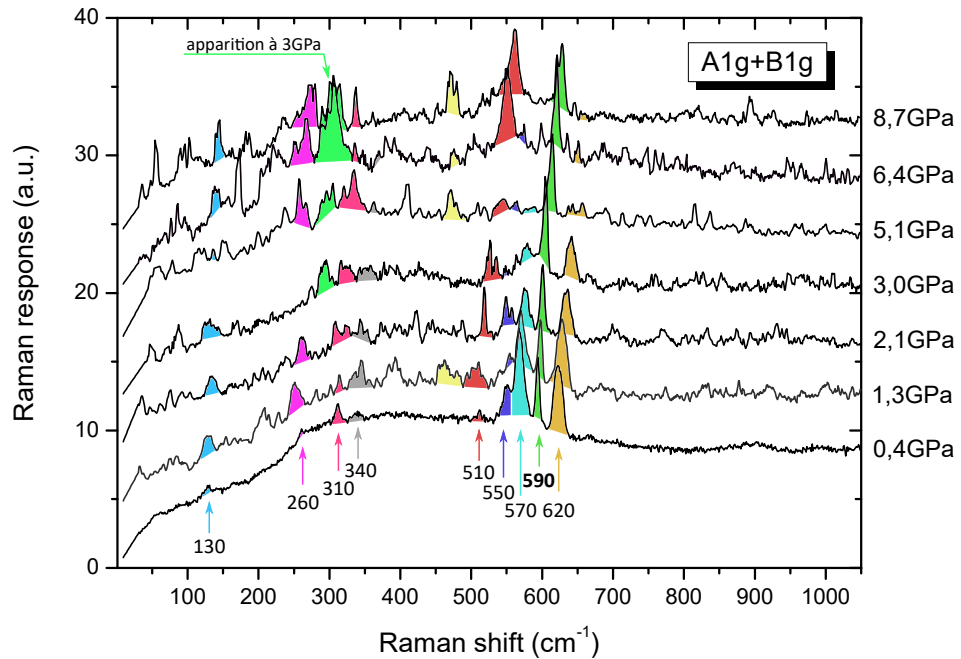


FIGURE 5.9 – Phonons dans Hg-1201 sous pression

Sur cette figure, nous voyons que l'énergie de chaque phonon augmente avec la pression (ils se décalent tous vers la droite du graphe). Ceci est particulièrement facile à voir sur le phonon initialement à 590 cm^{-1} . Cette augmentation d'énergie est similaire sur tous les phonons.

Nous voyons également que l'intensité des phonons peut évoluer avec la pression, cette fois de manière non monotone. Certains phonons deviennent plus intenses (par exemple à

260 et 510 cm^{-1}) tandis que d'autres perdent en intensité, parfois jusqu'à disparaître (570 et 620 cm^{-1}). D'autres encore restent d'intensité à peu près constante (c'est le cas de quelques petits phonons et de celui à 590 cm^{-1}).

Dans la figure 5.10, nous présentons les spectres de la même symétrie $A_{1g} + B_{1g}$ en fonction de la pression, cette fois pour Hg-1223.

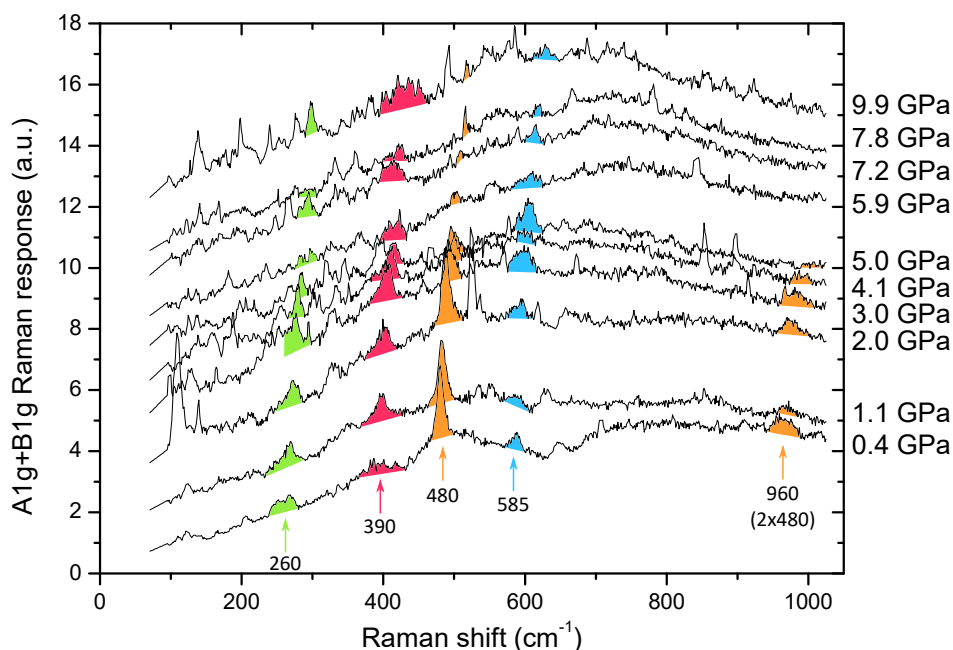


FIGURE 5.10 – Phonons dans Hg-1223 sous pression

Dans cette figure très similaire à la précédente, les phonons sont moins intenses par rapport au continuum, dont l'évolution est marquée. Nous pouvons néanmoins en suivre quelques-uns. Le phonon le plus intense, à 480 cm^{-1} , est accompagné d'un phonon d'énergie double à 960 cm^{-1} . Ceci s'explique par une double diffusion des photons par deux phonons du même mode, ce qui conduit à un déplacement Raman doublé.

Tous les phonons que nous pouvons suivre tout au long de la série ont une énergie qui augmente. L'évolution de leur intensité n'est pas la même pour tous. Le phonon à 480 cm^{-1} s'estompe, tandis que celui à 390 cm^{-1} se renforce légèrement. Le phonon à 585 cm^{-1} gagne en intensité, puis s'estompe. Les différences sont moins marquées ici que dans Hg-1201.

L'augmentation de l'énergie des phonons sous pression est attendue. En effet, dans un cristal réel, les vibrations du réseau ne peuvent pas être parfaitement modélisées comme des oscillations harmoniques. On peut alors montrer que les fréquences des modes dépendent du volume V de la maille à l'équilibre [Ashcroft et Mermin, 2002]. Sous pression, ce volume diminue puisque le cristal est comprimé. L'énergie des phonons augmente alors.

Avant de soustraire ces phonons et d'accéder à la réponse électronique, nous allons exploiter nos résultats de manière à en tirer des informations sur la structure cristalline des mercurates et son évolution sous pression ; et nous allons chercher à expliquer les différents comportements des phonons en termes d'intensité. Pour cela, nous allons discriminer les phonons caractéristiques des composés étudiés de ceux, extrinsèques, qui proviennent de défauts, d'impuretés ou de problèmes expérimentaux.

5.3.2 Modes de vibration caractéristiques

Les mercurates ont une structure tétragonale, donc très symétrique, et Hg-1201 en particulier possède assez peu d'atomes par maille pour un cuprate. Les composés que nous étudions ont donc relativement peu de phonons actifs en Raman.

Tous les phonons que nous mesurons correspondent à des modes de vibration selon l'axe c . Les modes de vibration dans le plan sont de symétrie E_g et ne sont visibles que par des mesures où la polarisation de la lumière est selon l'axe c .

Dans Hg-1201, parmi les phonons que nous voyons figure 5.9, deux d'entre eux sont caractéristiques du composé :

- Le phonon à 590 cm^{-1} , de symétrie A_{1g} . Il correspond à la vibration en phase des oxygènes dits apicaux, c'est-à-dire les oxygènes des plans BaO [Krantz et al., 1994].
- Le phonon à 260 cm^{-1} , de symétrie B_{2u} . Il correspond à la vibration en opposition de phase des oxygènes du plan de conduction CuO_2 [Popov et Hadjiev, 1995]. Cette symétrie B_{2u} n'est pas censée être visible : puisque le plan de conduction est unique et central, ce mode est actif en spectroscopie infra-rouge mais pas en Raman. Il est possible que, puisque nous sommes au dopage optimal, le grand nombre d'atomes d'oxygène supplémentaires brisent la symétrie d'inversion et fassent apparaître ce mode.

Ces deux modes de vibration sont représentés sur la structure cristalline de Hg-1201 dans la figure 5.11.

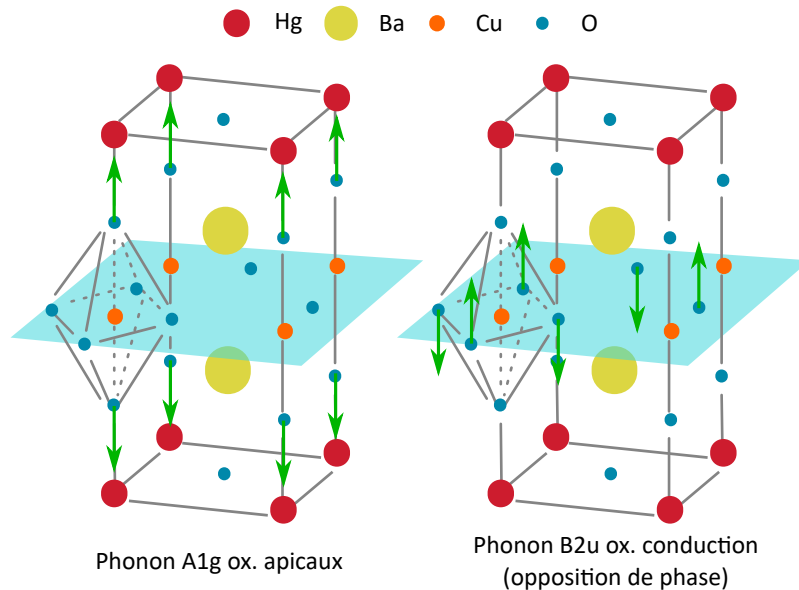


FIGURE 5.11 – Modes de vibration visibles caractéristiques de Hg-1201, d'après [Krantz et al., 1994, Popov et Hadjiev, 1995]

D'après [Krantz et al., 1994], il existe deux autres modes A_{1g} caractéristiques de Hg-1201 :

- Celui lié aux atomes de baryum, autour de 161 cm^{-1} , qui n'est pas visible sur nos spectres.
- Des défauts de substitution des atomes de mercure par des atomes de cuivre peuvent modifier la fréquence du phonon apical, ce qui conduit à l'apparition d'un pic secondaire autour de 568 cm^{-1} . Nous voyons effectivement un phonon à 570 cm^{-1} , mais il disparaît à haute pression. Nous pensons donc qu'il ne s'agit pas d'un phonon caractéristique mais d'un phonon extrinsèque que nous identifierons plus loin.

Pour Hg-1223, nous suivons [Sacuto et al., 1996] pour assigner trois phonons :

- Le phonon à 585 cm^{-1} , de symétrie A_{1g} . Il correspond à la vibration en phase des oxygènes apicaux. Il est analogue à celui de Hg-1201.
- Le phonon à 480 cm^{-1} , de symétrie A_{1g} . Il correspond à la vibration en phase des oxygènes des plans de conduction extérieurs.
- Le phonon à 260 cm^{-1} , de symétrie B_{1g} . Il correspond à la vibration, cette fois en opposition de phase, des mêmes oxygènes des plans de conduction extérieurs. Il correspond au phonon B_{2u} de Hg-1201, mais cette fois il porte sur les plans de conduction externes et est donc naturellement actif en Raman.

Ces trois modes de vibration sont représentés sur la structure cristalline de Hg-1223 dans la figure 5.12.

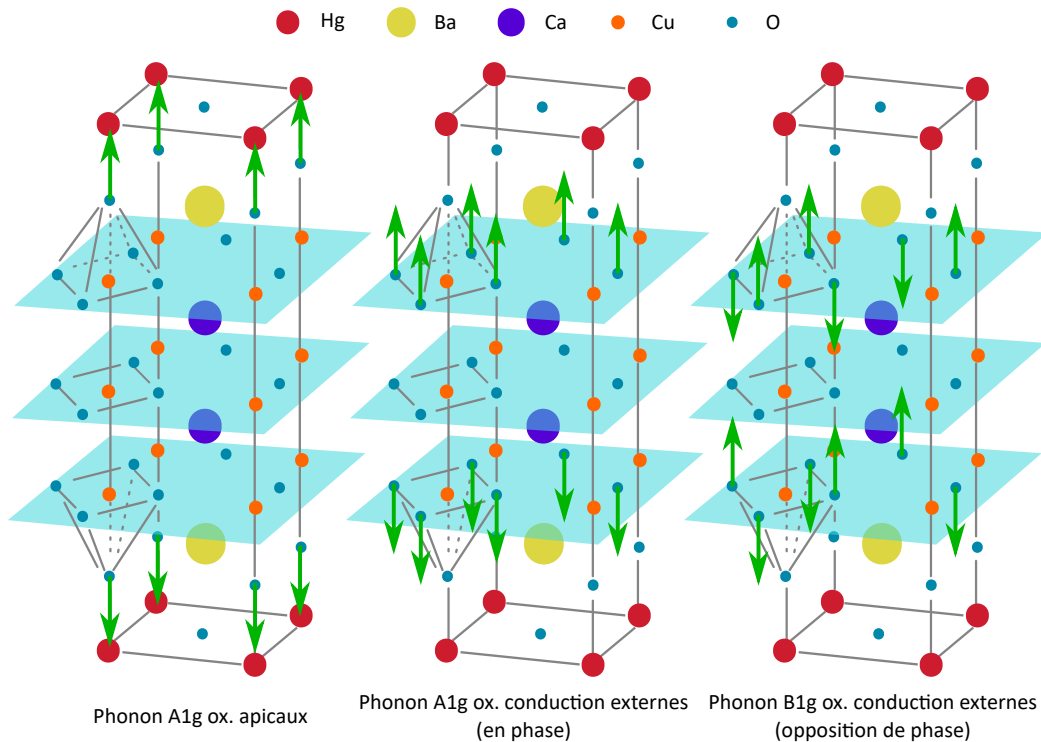


FIGURE 5.12 – Modes de vibration visibles caractéristiques de Hg-1223, d'après [Sacuto et al., 1996]

Deux autres modes caractéristiques A_{1g} sont situés à trop basse énergie pour que nous les voyions sur nos mesures : à 92 et 151 cm^{-1} , ils correspondent respectivement à une vibration du baryum et du cuivre des plans extérieurs.

Un dernier mode caractéristique, correspondant à la vibration des atomes de calcium, devrait se trouver à 300 cm^{-1} mais n'est pas visible.

5.3.3 Évolution des propriétés mécaniques des mercurates sous pression hydrostatique

Comme nous l'avons dit plus haut, en raison de l'anharmonicité des modes de vibration, la pression influe sur l'énergie des phonons.

Pour les phonons caractéristiques que nous avons recensés, nous pouvons étudier cette évolution de l'énergie avec la pression. Nous la présentons figure 5.13. Nous avons rapporté l'énergie mesurée à l'énergie ω_0 à pression nulle, et nous traçons cette évolution en échelle semi-logarithmique.

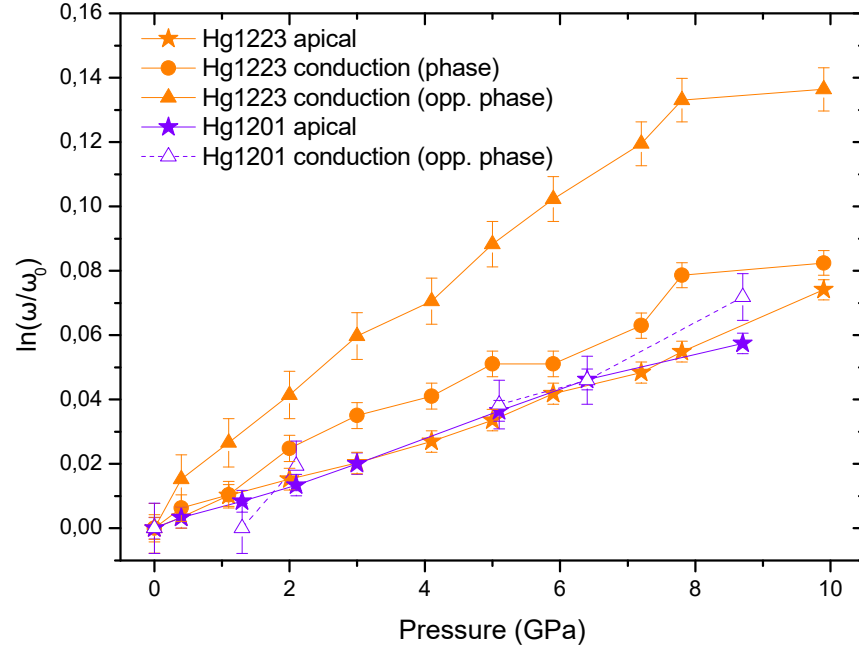


FIGURE 5.13 – Évolution sous pression de l'énergie des phonons caractéristiques de Hg-1201 et Hg-1223

- Nous voyons que l'évolution des phonons des oxygènes apicaux est identique dans les deux composés.
- Dans Hg-1223, l'influence de la pression est plus importante sur le phonon des oxygènes des plans de conduction externes que sur les apicaux. Ceci est particulièrement le cas pour le mode en opposition de phase, bien plus sensible à la pression que le mode en phase.
- Dans Hg-1201, où nous ne voyons que faiblement le mode B_{2u} , celui-ci est difficile à suivre (on le représente en marqueurs creux). Mais nous voyons qu'il ne suit pas du tout son homologue de Hg-1223 : son évolution est plutôt comparable à celle des phonons apicaux.

Ceci signifie que l'influence de la pression est beaucoup plus uniforme dans le composé à un plan, dont la structure est plus simple. Tous les phonons caractéristiques de Hg-1201 semblent évoluer de la même façon. En revanche, la structure à trois plans de Hg-1223 est très perturbée par la pression : l'énergie du mode de vibration des oxygènes des plans de conduction externes évolue beaucoup plus vite. Seul l'apical, en dehors des plans de conduction, a le même comportement que ceux du composé à un plan.

On peut voir un effet de saturation au-dessus de 8 GPa pour les deux modes très perturbés, mais il nous faudrait monter à plus haute pression pour savoir s'il s'agit d'un véritable effet.

Nous verrons dans la suite, une fois les phonons soustraits, que les effets particuliers de la pression sur la structure à trois plans sont également visibles dans le continuum électronique.

Pour quantifier l'évolution des différents phonons, nous avons utilisé une échelle logarithmique. Ce choix est motivé par la modélisation théorique due à [Grüneisen, 1912] et exposée dans l'ouvrage de [Ashcroft et Mermin, 2002]. On pourra se référer à l'article de review de [Lucazeau, 2003] pour plus de détails sur les effets d'anharmonicité dans les solides et leur étude en Raman.

Dans ce modèle, le taux d'évolution de l'énergie de chaque mode de vibration ω_i est

proportionnelle au taux d'évolution du volume V de la maille. Le facteur de proportionnalité est appelé coefficient de Grüneisen et est usuellement noté γ_i . En introduisant le coefficient de compressibilité χ_V , on peut écrire

$$\gamma_i = -\frac{\Delta\omega_i/\omega_i}{\Delta V/V} = -\frac{d \ln \omega_i}{d \ln V} = \frac{1}{\chi_V} \frac{d \ln \omega_i}{dP}, \text{ avec } \chi_V = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (5.1)$$

γ_i peut dépendre de la température, mais nous ne pouvons pas mesurer cette dépendance car toutes nos mesures sont effectuées à basse température.

À partir de la figure 5.13, et des valeurs de χ_V mesurées par [Eggert et al., 1994] par diffraction de rayons X, nous obtenons les coefficients de Grüneisen présentés dans le tableau 5.3 :

Phonon	$d \ln \omega_i / dP$ (GPa ⁻¹)	$1/\chi_V$ (GPa)	γ_i
Hg-1223 oxygènes apicaux	$(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	83,8	$0,59 \pm 0,02$
Hg-1223 CuO ₂ ext. (phase)	$(9,1 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	83,8	$0,76 \pm 0,04$
Hg-1223 CuO ₂ ext. (opp. phase)	$(16,0 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	83,8	$1,34 \pm 0,03$
Hg-1201 oxygènes apicaux	$(6,8 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	65,4	$0,44 \pm 0,01$
Hg-1201 CuO ₂ (opp. phase)	$(8,3 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	65,4	$0,54 \pm 0,05$

TABLE 5.3 – Coefficients de Grüneisen mesurés sur les phonons caractéristiques visibles

Nous voyons effectivement que le coefficient de Grüneisen est significativement plus important pour les modes des plans externes de Hg-1223, ce qui traduit la grande sensibilité de ces modes à la pression hydrostatique.

Pour les oxygènes apicaux, nous pouvons comparer ces résultats avec ceux obtenus par [Yang et al., 1995] à température ambiante sur des échantillons polycristallins. Les résultats de cette étude et les nôtres sont présentés en vis-à-vis figure 5.14.

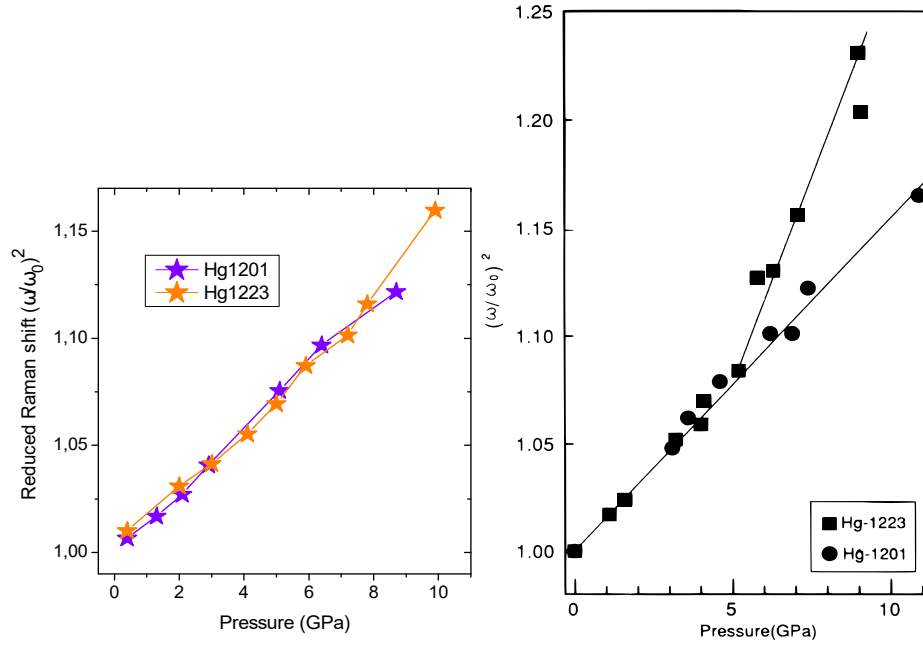


FIGURE 5.14 – Évolution relative de l'énergie du phonon apical sous pression (gauche), et comparaison avec [Yang et al., 1995, figure 3] (droite)

Si nous comparons les deux composés, nous n'observons pas la divergence entre les phonons apicaux de Hg-1201 et Hg-1223 au-dessus de 5 GPa rapportée dans l'article. Cette différence provient probablement de l'utilisation de poudre polycristalline. Cette poudre fait office de milieu transmetteur de pression, et on peut donc s'attendre à une moins bonne hydrostaticité que dans nos mesures avec hélium. De plus, on mesure alors les propriétés mécaniques d'un ensemble de cristaux désordonnés, présentant de nombreux défauts, plutôt que celles d'un cristal unique. Les vibrations étudiées selon l'axe c rendent alors compte également de l'empilement de cristaux selon cet axe.

Néanmoins, si l'on exclut cette différence, nous voyons que nos résultats sont en bon accord. Ceci nous permet de considérer que les coefficients de Grüneisen ne dépendent pas de la température.

5.3.4 Phonons parasites extrinsèques

De nombreux autres phonons, que nous devons comprendre avant d'éliminer, sont visibles dans nos spectres. Ils sont plus nombreux que les phonons caractéristiques que nous avons identifiés et étudiés. Ces autres phonons, qui ne sont pas intrinsèques aux composés mesurés, peuvent avoir des origines diverses.

Oxydes de précurseurs

Tout d'abord, lors de la synthèse et du recuit des cristaux, des oxydes des réactifs utilisés, aux formules chimiques proches de celle du cristal, peuvent se former. On peut citer BaO_2 , BaCuO_2 , Ba_2CuO_3 , HgBaO_2 , ou encore CaO et HgO . Tous ces oxydes parasites ont été caractérisés en Raman par [Sacuto et al., 2000] (voir figure 5.15), et les phonons associés sont bien connus.

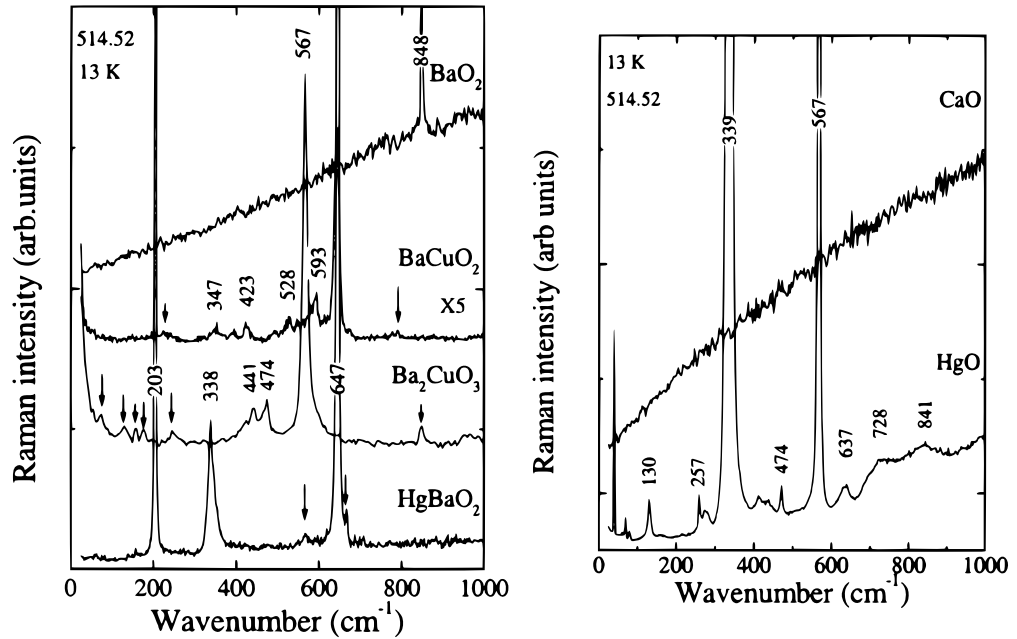


FIGURE 5.15 – Spectres Raman des oxydes de Hg, Ba, Ca, Cu pouvant être présents dans les mercurates, tirée de [Sacuto et al., 2000]

Grâce à cette caractérisation, nous pouvons associer les pics à 340 et 570 cm^{-1} dans Hg-1201 (figure 5.9) à HgO . Pris séparément, ces pics auraient pu correspondre à Ba_2CuO_3 et HgBaO_2 , mais les pics principaux de ce dernier ne sont pas visibles.

L'ensemble de trois pics à 510, 550 et 620 cm^{-1} , toujours dans Hg-1201 (figure 5.9), a été associé à $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ par [Ren et al., 1993].

Cet oxyde parasite semble être souvent présent sur Hg-1201 car nous voyons cet ensemble de pics, autour de celui des oxygènes apicaux, dans diverses mesures telles que celles de [Wang et al., 2018, figure 7] ou de [Le Tacon et al., 2005, figure 1].

Oxydation en surface

Après la synthèse, la surface des échantillons peut s'oxyder et se dégrader. À l'œil nu, cela peut se traduire par une irisation de la surface, ou par des points correspondant à des impuretés. Ces défauts sont en général évités grâce au polissage de la surface qu'on effectue pour diminuer la diffusion élastique, mais dans notre cas, les échantillons sont trop petits pour être polis. Nous avons sélectionné des cristaux avec de belles surfaces, mais elles peuvent se dégrader lors de leur manipulation.

Pour caractériser ces défauts de surface et tenter d'expliquer les nombreux pics parasites des spectres de Hg-1201, nous avons mesuré plusieurs zones de l'échantillon mesuré sous pression à température ambiante, en micro-Raman. Cet échantillon s'est vite dégradé à l'air libre, nous l'avons alors mesuré pour caractériser la surface dégradée. Nous avons ensuite mesuré un autre échantillon du même lot. Sur la figure 5.16, nous avons pris des photographies des échantillons en question et marqué les zones mesurées.

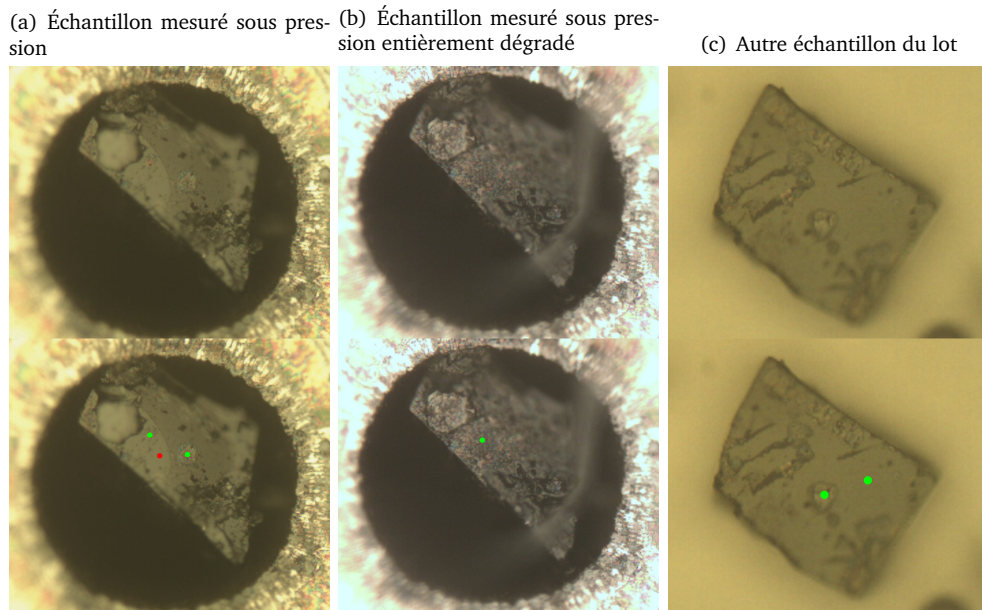


FIGURE 5.16 – Photographie de la surface d'échantillons de Hg-1201, mesurés en micro-Raman après la mesure sous pression — Les points verts correspondent aux zones listées dans la figure 5.17, le point rouge correspond à la zone de mesure sous pression

Nous obtenons pour ces zones les spectres Raman présentés figure 5.17.

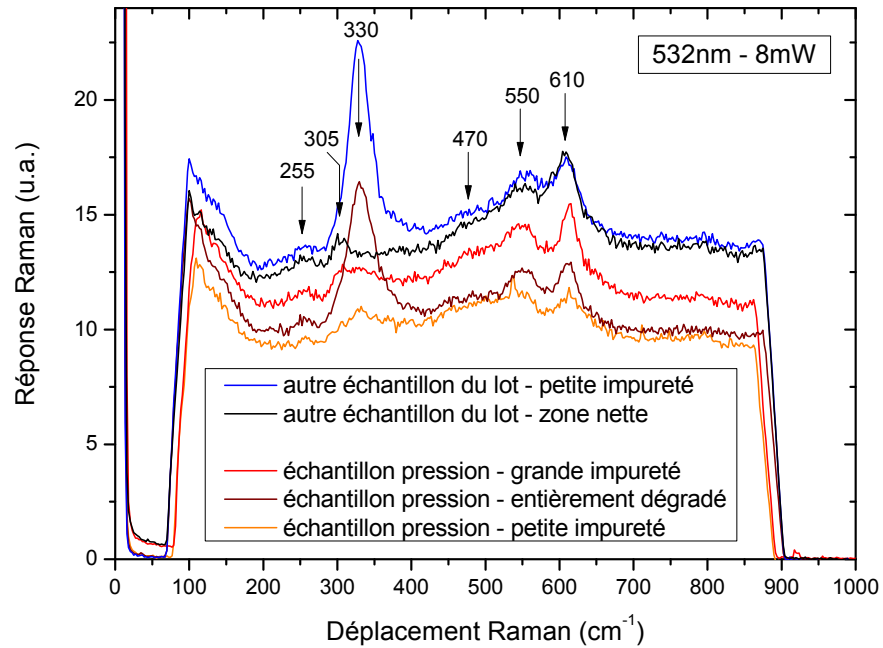


FIGURE 5.17 – Spectres Raman obtenus à la surface d'échantillons de Hg-1201 du lot mesuré sous pression

Nous voyons tout d'abord que le pic à 330 cm^{-1} est clairement associé aux impuretés visibles à la surface de l'échantillon. Il s'agit du pic que nous avons associé à HgO , légèrement moins énergétique à température ambiante qu'à 13 K . C'est donc l'oxydation en surface des atomes de mercure qui est à l'origine de ce pic dans les spectres. Même si nous n'avons pas pu empêcher complètement cette oxydation de surface lors de la préparation de la mesure sous pression, nous remarquons que ce pic est d'intensité très modeste dans nos données (figure 5.9). La surface de nos échantillons est donc d'assez bonne qualité pour être tout à fait exploitable.

Le second pic de HgO , à 570 cm^{-1} n'est pas bien résolu à température ambiante. Nous ne voyons pas non plus le phonon apical. À la place, nous observons une structure large sur la zone de 500 à 600 cm^{-1} , et on distingue un phonon à 470 cm^{-1} . [Zhou et al., 1996] ont aussi observé cette structure à température ambiante et l'avaient associée à la présence d'oxygène interstitiel dans les plans Hg.

Pour toutes les zones étudiées, on voit deux des trois pics de $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, à 550 et 610 cm^{-1} .

Apparition de phonons sous contraintes extrêmes

Enfin, on remarque que certains phonons présents sous pression ou à basse température ne correspondent pas à des impuretés bien répertoriées, et ne sont pas présents à température ou pression ambiante. Ces phonons supplémentaires ont même la propriété de devenir plus intenses lors de la compression (c'est par exemple le cas du phonon, coloré en vert sur la figure 5.9, qui apparaît au-dessus de 300 cm^{-1} à 3 GPa), ou lors du refroidissement (comme sur la figure 5.18 ci-dessous).

Récemment, [Wang et al., 2018] ont proposé une explication : lors de la descente en température, les contraintes pourraient conduire à des déformations locales du réseau cristallin. Par exemple, la position des atomes d'oxygène dans les plans HgO_δ est instable et leur déplacement peut briser localement la symétrie du cristal. Ces brisures locales pourraient en-

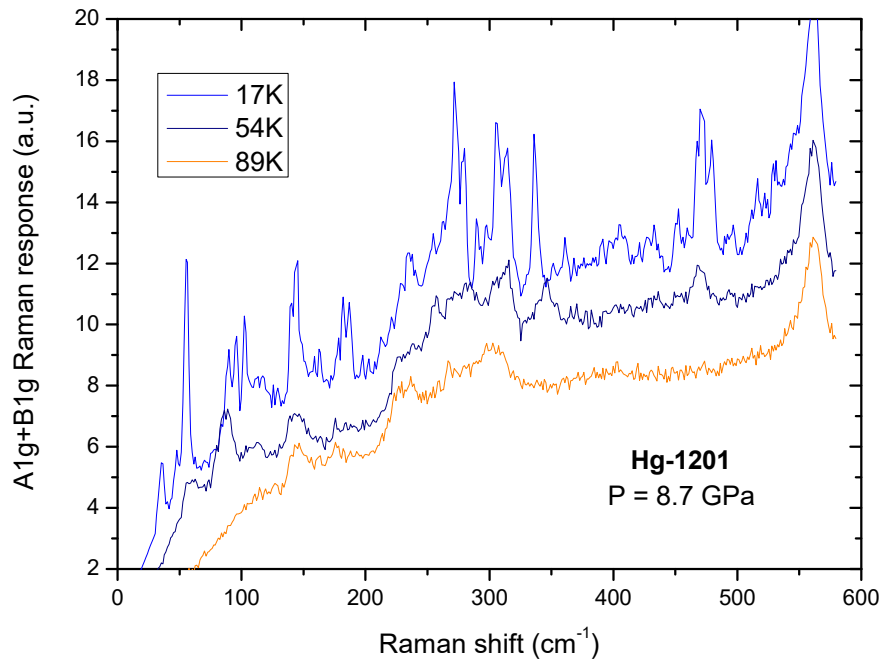


FIGURE 5.18 – Renforcement et apparition de phonons sous haute pression et basse température (les spectres sont décalés pour la clarté de la figure)

gendrer ces nouveaux phonons³. Ceci correspond à nos observations, puisque nous voyons, comme eux, cet effet à basse température à 0 GPa. De plus, nous observons aussi cet effet sous pression, pour une température basse fixée ; et, de manière spectaculaire, à très haute pression, en abaissant la température (figure 5.18). Il nous paraît donc tout à fait convaincant de relier le renforcement de ces phonons parasites à une augmentation des contraintes sur le cristal, dans des conditions extrêmes de température mais aussi de pression.

Une étude à température ambiante pourrait nous permettre de vérifier que le phonon à 390 cm^{-1} de Hg-1223 rentre dans cette catégorie de phonons présents uniquement sous une contrainte.

5.3.5 Effets de résonance sous pression hydrostatique

Nous avons ainsi identifié tous les phonons observés, et nous avons étudié l'évolution de l'énergie des phonons caractéristiques de nos matériaux. Avant de passer à l'étude du continuum électronique, il nous reste à interpréter les variations d'intensité que nous observons sous pression.

Dans la partie 2.1.4, nous avons vu que, si la longueur d'onde des photons incidents ou diffusés correspond exactement à un écart d'énergie entre deux niveaux, la réponse Raman devient résonnante. Ici, la pression a pour effet d'augmenter le déplacement Raman des pics de phonons : cette très légère évolution de la longueur d'onde diffusée peut donc avoir pour effet de faire résonner les pics de phonons de manière transitoire. Nous pensons que c'est cet effet de résonance qui provoque l'évolution non monotone des pics phononiques.

Pour étudier ce phénomène, nous allons nous concentrer sur la zone du phonon apical de Hg-1201. En effet, dans cette zone, les phonons sont nombreux sur une gamme réduite

3. "these temperature-dependent anomalous peaks might be related to the formation of short-range order that causes the lattice to locally deform. Indeed, additional Raman-active modes can be expected if the local point-group symmetry is lowered, and/or if the lattice translational symmetry is broken"

de valeurs de ω . Par conséquent, nous devrions voir différents phonons passer, sous l'influence de la pression, sur des plages de déplacement Raman communes. Nous reprenons les spectres de Hg-1201 dans la symétrie $A_{1g} + B_{1g}$ et nous nous focalisons sur la zone du phonon apical (de 500 à 650 cm^{-1}), dans la figure 5.19. On a assigné les pics aux différents phonons selon notre étude précédente.

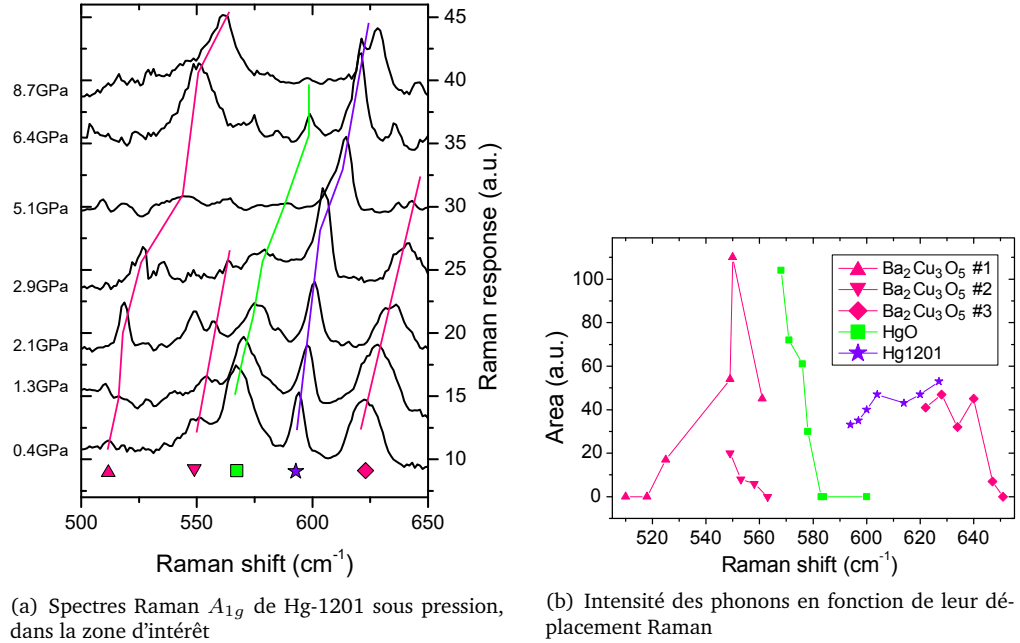


FIGURE 5.19 – Résonance des phonons de Hg-1201

On voit sur cette figure qu'il existe plusieurs zones d'énergie, à 550, 575 et peut-être de 605 à 640 cm^{-1} , où tous les phonons sont transitoirement plus intenses.

Pour comparer cet effet à un effet de résonance mieux connu, nous avons mesuré en micro-Raman, sur ce même échantillon de Hg-1201 mesuré sous pression, la réponse Raman dans trois longueurs d'onde différentes. Les données de cette étude sont visibles figure 5.20.

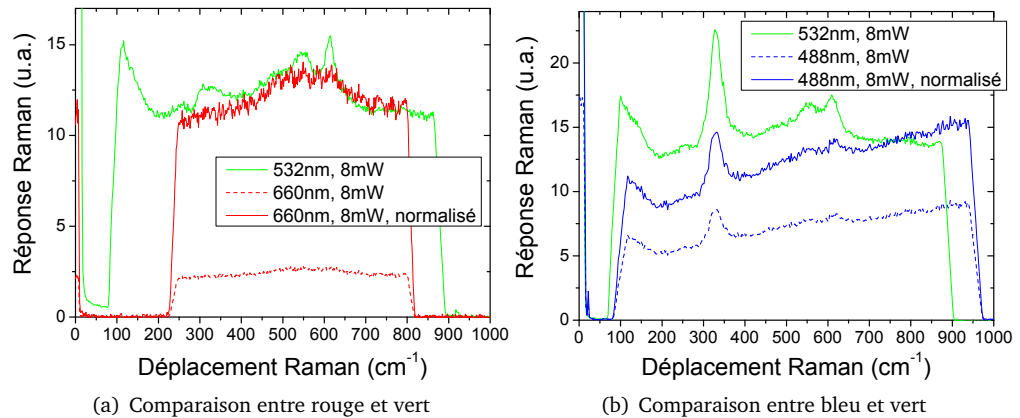


FIGURE 5.20 – Influence de la longueur d'onde sur l'intensité de la réponse Raman de Hg-1201, sur les mesures en micro-Raman

Nous voyons ici que le changement de longueur d'onde influe sur le continuum électronique ainsi que sur les phonons. Nous avons normalisé les spectres pour nous abstraire de l'influence sur le continuum, et ne regarder que l'influence de la longueur d'onde sur les phonons. Nous voyons alors que les changements d'intensité des phonons sont proches de ceux que nous observons sous pression (ces intensités évoluent dans un facteur 2 environ). Pourtant, il y a environ 1700 cm^{-1} entre le bleu et le vert et 3600 cm^{-1} entre le vert et le rouge ; alors que sur 10 GPa de pression, l'énergie des phonons augmente d'environ 50 cm^{-1} .

Les zones de résonance que nous mettons en évidence sont donc très fines, mais ont un effet comparable aux résonances visibles sur des larges gammes d'énergie. Cette observation des zones précises de résonance et des phénomènes associés est rendu possible par l'ajustement fin des énergies de phonons sous pression hydrostatique.

Il faut préciser que l'étude est tout de même fortement limitée par le faible recouvrement entre les plages d'énergie parcourues par les différents phonons. À part dans la zone représentée figure 5.19(a) pour Hg-1201, où une structure phononique complexe est présente, l'évolution des phonons se fait dans des plages de déplacement Raman disjointes. Même ici, si nous pouvions par exemple observer le comportement du phonon de HgO autour de 550 cm^{-1} , nous pourrions savoir si nous avons une large zone de résonance avec un effet maximal à 550 cm^{-1} , ou bien deux zones de résonance plus fines.

On aurait aussi voulu savoir si le phonon apical et les phonons extrinsèques résonnaient différemment : nous ne pouvons par répondre car le phonon apical ne passe pas, par exemple, sous 580 cm^{-1} , ni au-dessus de 630 cm^{-1} .

De telles études de résonances contrôlées sous pression seraient éventuellement possibles dans des composés présentant plus de phonons ; sur des phonons possédant un coefficient de Grüneisen plus important ; ou encore en parcourant une plage de pressions plus large.

Les mesures présentées dans la figure 5.20 ont également le mérite de nous apprendre que le laser vert est le moins indiqué pour une étude du continuum électronique. En effet, les phonons sont indésirables, mais pour une intensité donnée du continuum, c'est dans le vert que les phonons sont les plus intenses. Mais malheureusement le vert est notre seule option, puisque d'une part, l'utilisation du rouge sous pression n'est pas possible à cause de la fluorescence des rubis dans la cellule ; et d'autre part le gap supraconducteur est moins visible dans les basses longueurs d'onde telles que le bleu [Le Tacon, 2006].

C'est ce continuum, qui comprend entre autres les réponses du gap supraconducteur, que nous allons maintenant pouvoir étudier.

5.4 Étude du continuum électronique

Notre étude des phonons maintenant terminée, nous avons éliminé les pics correspondants dans les spectres Raman afin de pouvoir étudier le continuum électronique. En effet, notre objectif est d'observer le comportement du gap supraconducteur sous pression.

Nous allons, dans un premier temps, présenter les spectres Raman desquels les pics phononiques ont été soustraits. Ceci nous permettra d'étudier l'influence de la pression sur l'énergie du gap supraconducteur dans les trois symétries A_{1g} , B_{1g} et B_{2g} . Cette thèse constitue la première observation des énergies du gap des mercurates sous pression.

On s'attachera également à présenter l'influence de la pression sur la température critique d'apparition de la supraconductivité, qui nous éclairera sur les liens existant entre dopage et pression hydrostatique.

5.4.1 Réponse Raman purement électronique

Dans cette partie, nous jetons un premier coup d'œil aux spectres obtenus, avant d'entrer plus en détail dans leur analyse.

Une fois les pics de phonons soustraits des spectres de Hg-1201 (figure 5.7), nous obtenons les spectres présentés figure 5.21.

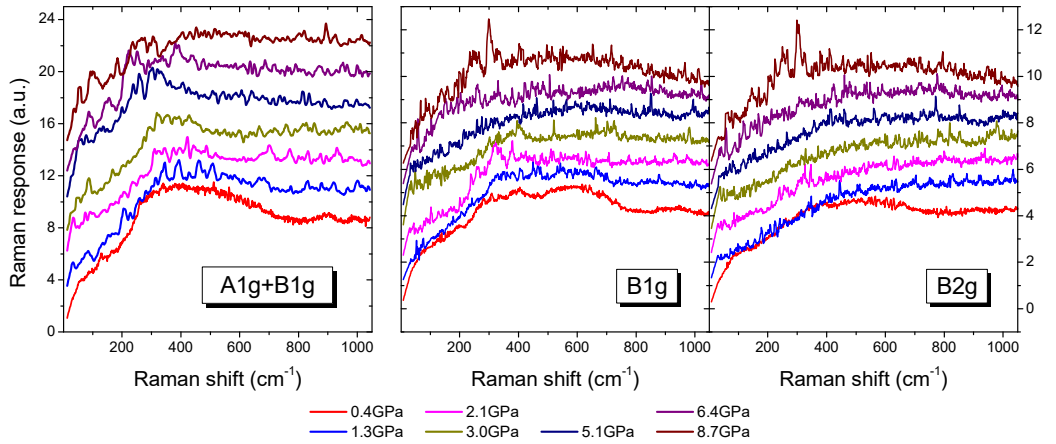


FIGURE 5.21 – Spectres de réponse Raman purement électronique de Hg-1201 sous pression, à basse température $T \ll T_c$

Dans la symétrie $A_{1g} + B_{1g}$, nous voyons un large pic de paires brisées à basse pression qui s'étend de 250 à 700 cm^{-1} . Il s'agit en fait de deux pics, le pic anti-nodal de symétrie B_{1g} , et le pic A_{1g} , qui ne sont pas résolus. Lorsque la pression augmente, ce pic reste unique mais s'affine et se décale vers les basses énergies. Nous interprétons cela comme la disparition d'une des deux composantes.

Si nous regardons les spectres de la symétrie B_{1g} , nous voyons à nouveau ces deux pics, à basse pression. Cette fois les deux pics sont bien séparés. Celui à basse énergie (environ 350 cm^{-1}) est beaucoup moins intense que dans les spectres $A_{1g} + B_{1g}$, tandis que celui à haute énergie (environ 600 cm^{-1}) conserve la même intensité par rapport au continuum. Le pic à haute énergie est donc le pic du gap anti-nodal. Le pic A_{1g} reste malheureusement visible en polarisations croisées en raison des fuites dues aux conditions expérimentales, que nous attribuons à la légère biréfringence des diamants.

Maintenant que nous avons assigné les parties de ce double pic aux deux symétries, cela signifie que c'est le A_{1g} qui est visible dans la symétrie $A_{1g} + B_{1g}$ jusqu'à 8 GPa, tandis que le pic B_{1g} est la composante qui disparaît rapidement lorsque la pression augmente. L'énergie

du gap anti-nodal semble diminuer sous pression, mais il est difficile de suivre ce gap, y compris dans le canal B_{1g} pur. La fuite de A_{1g} rend l'interprétation difficile.

Dans la symétrie B_{2g} , nous voyons toujours cette fuite et nous ne distinguons pas le gap nodal. Cela était à prévoir, la réponse nodale étant extrêmement faible dans Hg-1201 optimalement dopé (voir par exemple [Le Tacon et al., 2006]). Mais par conséquent, nous pouvons utiliser la réponse B_{2g} , en première approximation, comme signal de base pour les polarisations croisées : pour observer le pic B_{1g} , nous allons pouvoir soustraire le canal B_{2g} du canal B_{1g} . On ignore le fait que les densités d'état électroniques peuvent être différentes dans les parties nodale et anti-nodale de la zone de Brillouin. Ceci aura l'avantage supplémentaire de supprimer la fuite de A_{1g} , qui est présente dans les deux canaux de polarisations croisées.

Pour résumer, notre analyse des spectres dans Hg-1201 sera composée de deux volets :

- Nous suivrons l'évolution du pic A_{1g} dans les spectres $A_{1g} + B_{1g}$. La contribution du B_{1g} sera ignorée car elle disparaît très rapidement sous pression.
- Nous suivrons l'évolution du pic B_{1g} dans les spectres soustraits $B_{1g} - B_{2g}$. La réponse B_{2g} sera considérée comme un fond et sa soustraction permettra de mettre en évidence la réponse anti-nodale.

Les spectres de Hg-1223, que nous avons présentés figure 5.8, sont également délestés de la réponse des phonons. Nous avons déjà mentionné que la réponse électronique était plus intense dans Hg-1223 que dans Hg-1201, et cette suppression des phonons ne fait que confirmer que le suivi des gaps sera aisé dans le composé à trois plans. Les spectres nettoyés sont présentés figure 5.22.

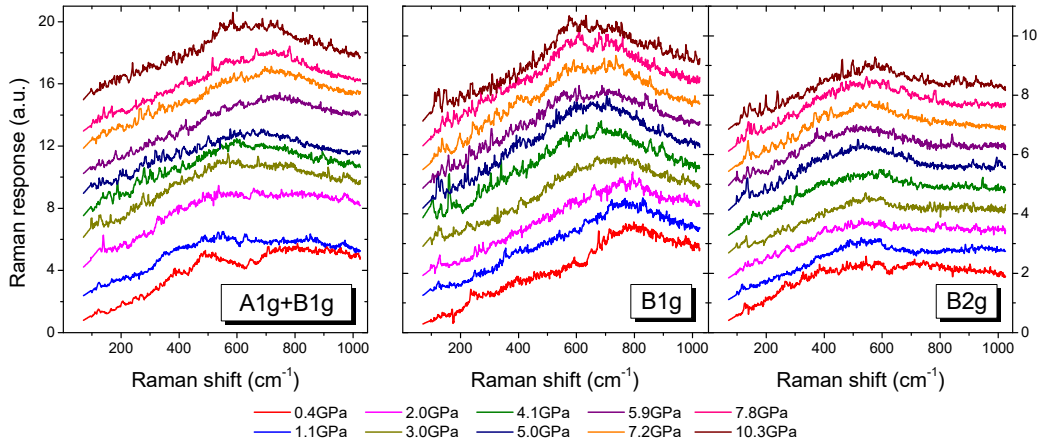


FIGURE 5.22 – Spectres de réponse Raman purement électronique de Hg-1223 sous pression, à basse température $T \ll T_c$

Commençons par les canaux purs B_{1g} et B_{2g} . Dans ces deux symétries, les gaps sont très nettement visibles, le premier vers 800 cm^{-1} à basse pression, le second à 500 cm^{-1} à basse pression. On peut remarquer une légère fuite de B_{1g} à haute énergie dans le B_{2g} , qui disparaît très vite sous pression.

Le gap anti-nodal semble diminuer en énergie sous pression, assez rapidement ; tandis que le gap nodal semble augmenter en énergie, moins rapidement.

Dans le canal $A_{1g} + B_{1g}$, nous voyons deux pics à basse pression. L'un, à 800 cm^{-1} , est le pic B_{1g} , et l'autre est par conséquent le pic A_{1g} , vers 500 cm^{-1} .

Il est impossible d'estimer ici dans quelle direction l'énergie du pic A_{1g} évolue sous pression, car le pic anti-nodal est le plus intense dans le canal mixte $A_{1g} + B_{1g}$, et masque donc l'autre contribution. Dans notre analyse, nous soustrairons la réponse B_{1g} de la réponse $A_{1g} + B_{1g}$, afin d'estimer la réponse A_{1g} pure et de tenter d'en étudier l'évolution.

Nous choisissons de nous concentrer dans un premier temps sur Hg-1223, dans lequel l'étude du continuum est la plus aisée. Nous analyserons ensuite nos résultats concernant Hg-1201, avant de comparer les deux composés.

5.4.2 Hg-1223 sous pression hydrostatique

Évolution du gap B_{1g} et influence du triple plan CuO_2

Nous présentons d'abord le gap anti-nodal de Hg-1223 et la forme de son pic de paires brisées, qui nous éclairera sur le comportement du dopage dans les mercurates à trois plans. Les spectres déjà présentés, ainsi que la réponse à pression nulle, sont reproduits figure 5.23.

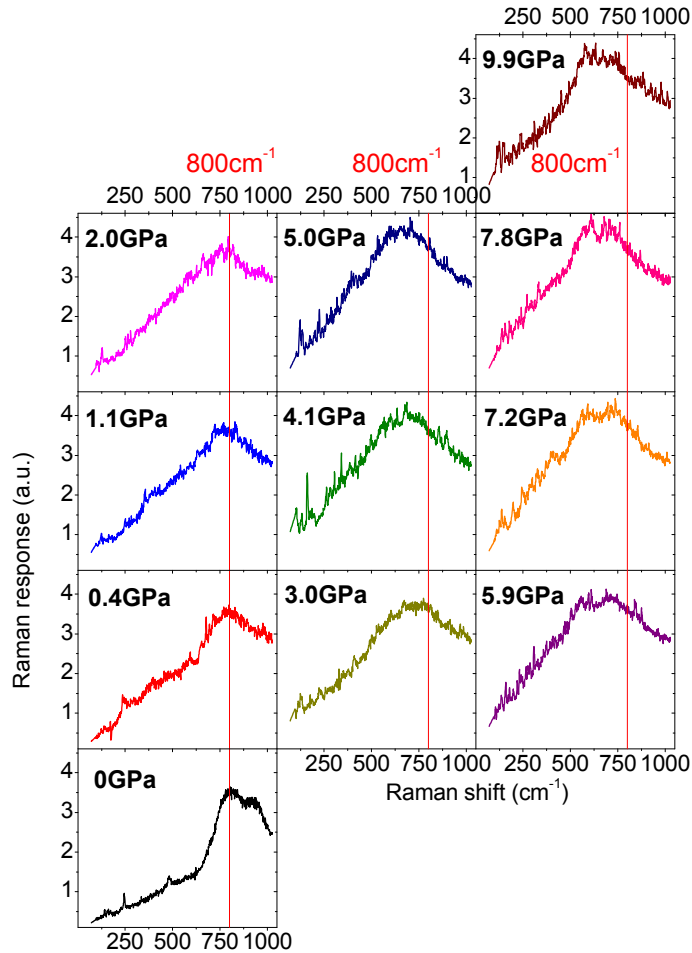


FIGURE 5.23 – Évolution du gap B_{1g} sous pression dans Hg-1223

Sur cette figure, nous avons tracé une ligne verticale à 800 cm^{-1} , qui est la position du gap à basse pression, pour bien faire apparaître le déplacement du pic vers les basses énergies.

Comme nous l'avons vu dans la partie 3.2.4, la présence d'un triple plan CuO_2 peut causer l'apparition d'un double pic de paires brisées, qui témoigne d'une différence de dopage entre les deux plans externes et le plan interne.

Ici, le double pic est immanquable à pression nulle, mais il disparaît immédiatement sous pression, en faveur d'un pic simple à 780 cm^{-1} . L'application de la pression semble donc avoir un effet d'homogénéisation du dopage entre les différents plans de conduction. La compression selon l'axe c améliore peut-être l'efficacité du transfert de charge entre les

plans réservoirs de charge et ceux de conduction, ou bien entre les deux plans de conduction externes et l'interne.

Comme on l'avait déjà remarqué, l'augmentation de la pression s'accompagne d'une diminution de l'énergie du gap anti-nodal. On pourrait donc aussi imaginer que la pression est plus efficace sur le plan interne que sur les plans externes, ce qui permettrait au pic de plus haute énergie de vite rejoindre celui associé aux plans externes. Cela ne semble pas être le cas. En effet, de 0,5 GPa à 5 GPa, le pic de paires brisées reste unique : le gap du plan interne ne dépasse pas celui du plan externe, malgré une augmentation de pression dix fois plus importante que celle qui lui avait permis de le rattraper.

Au-dessus de 5 GPa, nous voyons réapparaître la double structure. Lors de l'augmentation jusqu'à 10 GPa, le pic de plus basse énergie diminue en déplacement Raman jusqu'à 590 cm^{-1} , tandis que le deuxième stagne vers 710 cm^{-1} . Il est donc logique de continuer à associer le gap des plans externes au pic de basse énergie et celui du plan interne au pic stagnant à plus haute énergie. Malgré l'effet bénéfique de la pression sur l'homogénéité du dopage, au-delà d'une certaine limite, elle n'est plus suffisante pour que le gap du plan interne, protégé structurellement, continue à manifester les effets de la pression.

Sur la figure 5.24, nous synthétisons ces résultats en représentant l'évolution du poids spectral B_{1g} sous pression dans Hg-1223. Nous y voyons l'évolution de l'énergie du gap de 800 à 590 cm^{-1} avec le dédoublement du pic à haute pression.

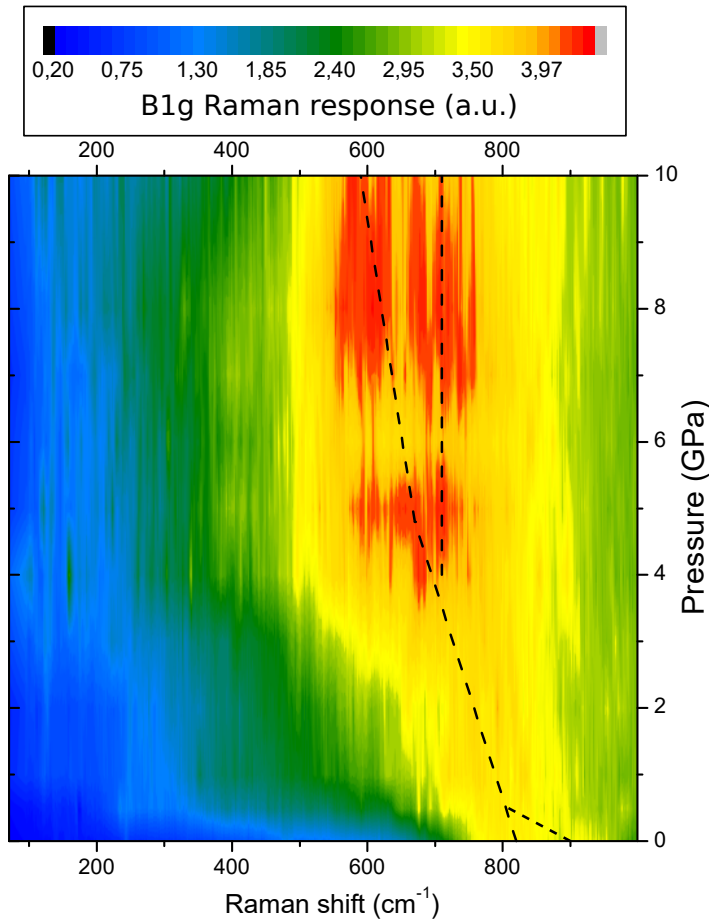


FIGURE 5.24 – Évolution du poids spectral B_{1g} sous pression dans Hg-1223

Évolution du gap B_{2g}

Nous étudions ensuite le gap nodal de Hg-1223. Nous reproduisons la réponse purement électronique vue précédemment, ainsi que la réponse à pression nulle, dans la figure 5.25.

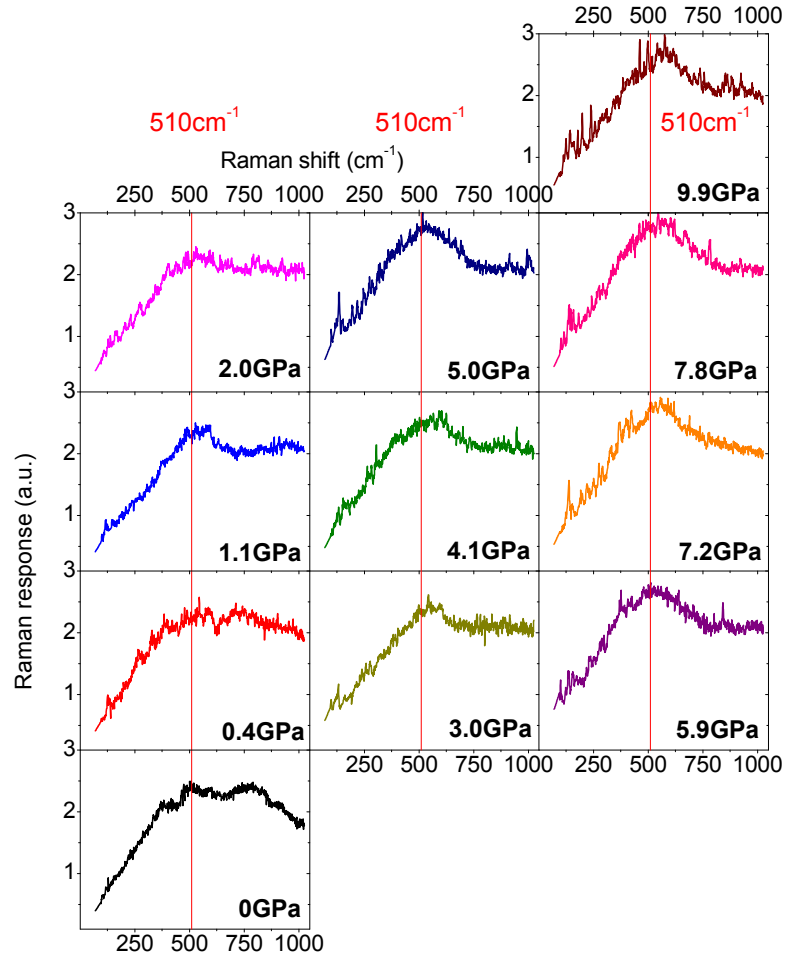
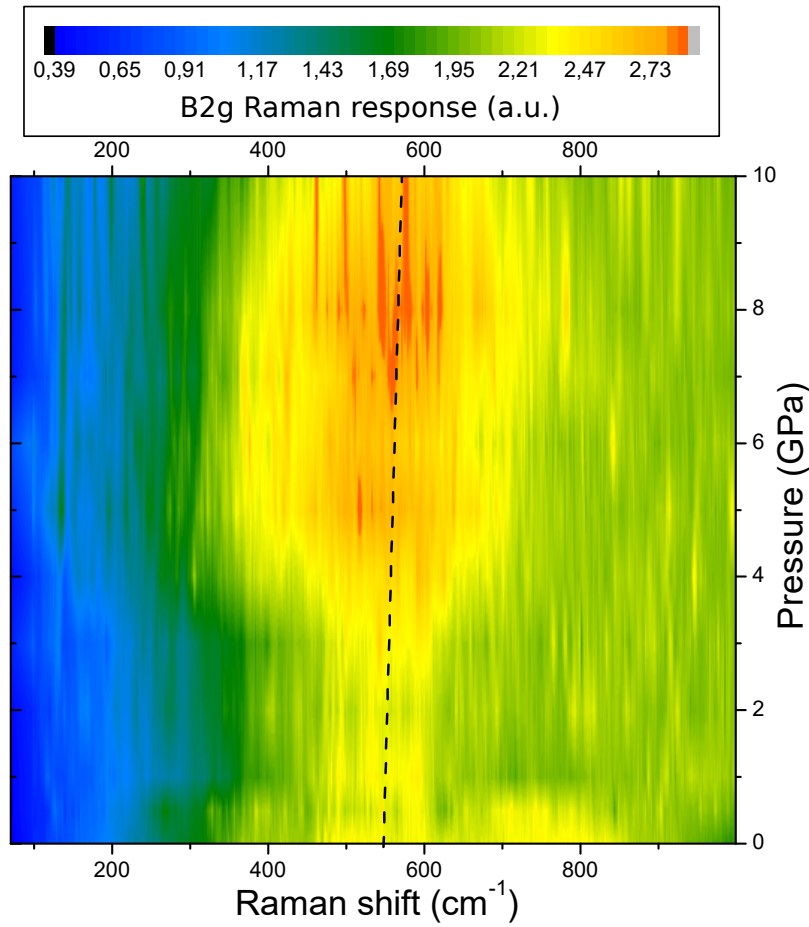


FIGURE 5.25 – Évolution du gap B_{2g} sous pression dans Hg-1223

Nous avons ici tracé une verticale à 510 cm^{-1} qui correspond à la position du gap à pression nulle. Ce gap augmente très légèrement en énergie, ce qui est plus simple à voir sur cette figure. Il parvient jusqu'à 575 cm^{-1} à 10 GPa.

On remarque à basse pression une fuite du gap anti-nodal que nous venons d'étudier. Cette fuite disparaît à 1 GPa et nous laisse un pic nodal bien net.

Comme précédemment, nous pouvons aussi nous intéresser au poids spectral B_{2g} pour voir cette évolution du gap nodal. Nous le présentons sur la figure 5.26.

FIGURE 5.26 – Évolution du poids spectral B_{2g} sous pression dans Hg-1223

La ligne pointillée est un guide pour les yeux permettant de voir que le pic nodal, large, augmente très légèrement en énergie, de 510 à 575 cm^{-1} .

Évolution du pic A_{1g}

En dernier lieu, nous voudrions étudier l'évolution du pic A_{1g} dans Hg-1223. Cette étude est plus difficile à mener, car, dans le canal $A_{1g} + B_{1g}$ comme dans le canal $A_{1g} + B_{2g}$, ce sont les réponses anti-nodale ou nodale qui prennent le pas sur la réponse isotrope.

Pour tenter de suivre malgré tout cette dernière, nous avons soustrait la réponse B_{1g} de la réponse mixte $A_{1g} + B_{1g}$, et nous présentons le résultat de cette analyse sur la figure 5.27.

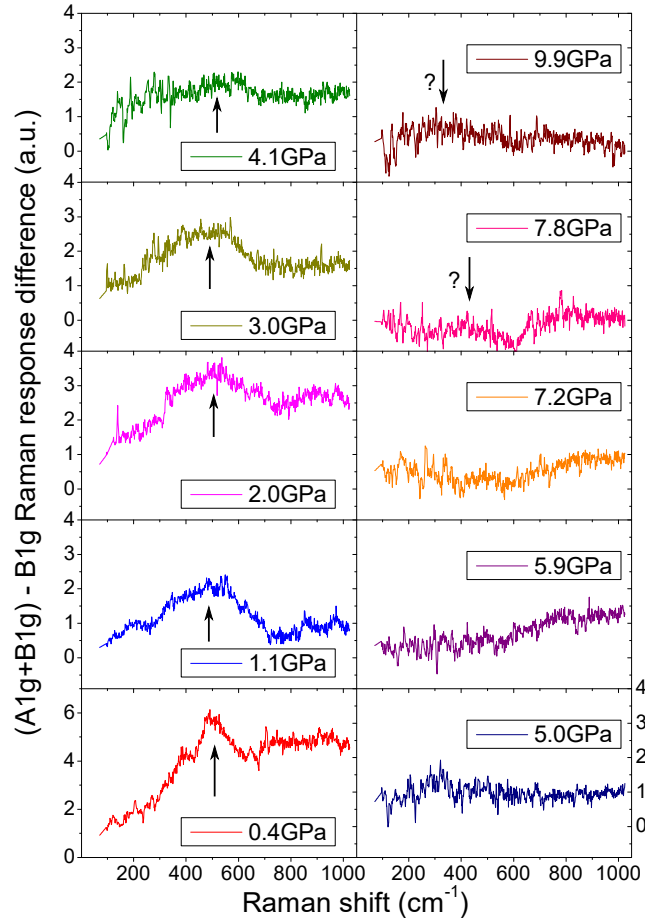


FIGURE 5.27 – Signal A_{1g} dans Hg-1223, déduit des signaux $A_{1g} + B_{1g}$ et B_{1g} , évolution sous pression

Grâce à ce traitement des données, on peut suivre le pic A_{1g} jusqu'à 4 GPa, après quoi il n'est plus visible (figure 5.27). Nous le voyons passer de 510 à 470 cm^{-1} dans Hg-1223.

Toutefois, à très haute pression, nous distinguons deux légères bosses qui pourraient peut-être correspondre au gap qui serait descendu jusqu'à environ 380 cm^{-1} .

Il ne s'agit cependant que d'une première approximation pour le signal A_{1g} pur. En réalité, puisque les deux canaux $A_{1g} + B_{1g}$ et B_{1g} sont mesurés en variant les conditions expérimentales, il peut y avoir un facteur inconnu entre les signaux mesurés. On peut considérer que ce facteur est proche de l'unité pour le circuit optique du spectromètre du dispositif sous pression (seuls les filtres polariseurs sont tournés, l'échantillon restant fixe).

Il est peu pertinent de présenter l'évolution du poids spectral dans cette soustraction, puisqu'au-dessus de 5 GPa, les artefacts dus à la soustraction (par exemple l'augmentation de la réponse au-dessus de 600 cm^{-1}) sont plus intenses que le pic que nous suivons.

Quoi qu'il en soit, nous montrons que l'énergie du pic A_{1g} diminue modérément avec la pression dans Hg-1223.

Évolution de la température critique

Notre étude sous pression de Hg-1223 ne serait pas complète sans la comparaison de la température critique du composé entre pression nulle et haute pression. La T_c est en effet, comme les énergies des gaps, une propriété qui évolue de manière caractéristique avec le

dopage. Sa mesure nous donne une information supplémentaire qui pourrait nous permettre de mieux comprendre les liens entre pression et dopage.

Par ailleurs, il nous est nécessaire de vérifier et de confirmer l'augmentation de T_c sous pression établie par des travaux antérieurs.

Dans Hg-1223, nous présentons sur la figure 5.28 l'apparition du pic de paires brisées dans la symétrie B_{1g} à 10 GPa, lors de la descente en température de 150 à 500 K.

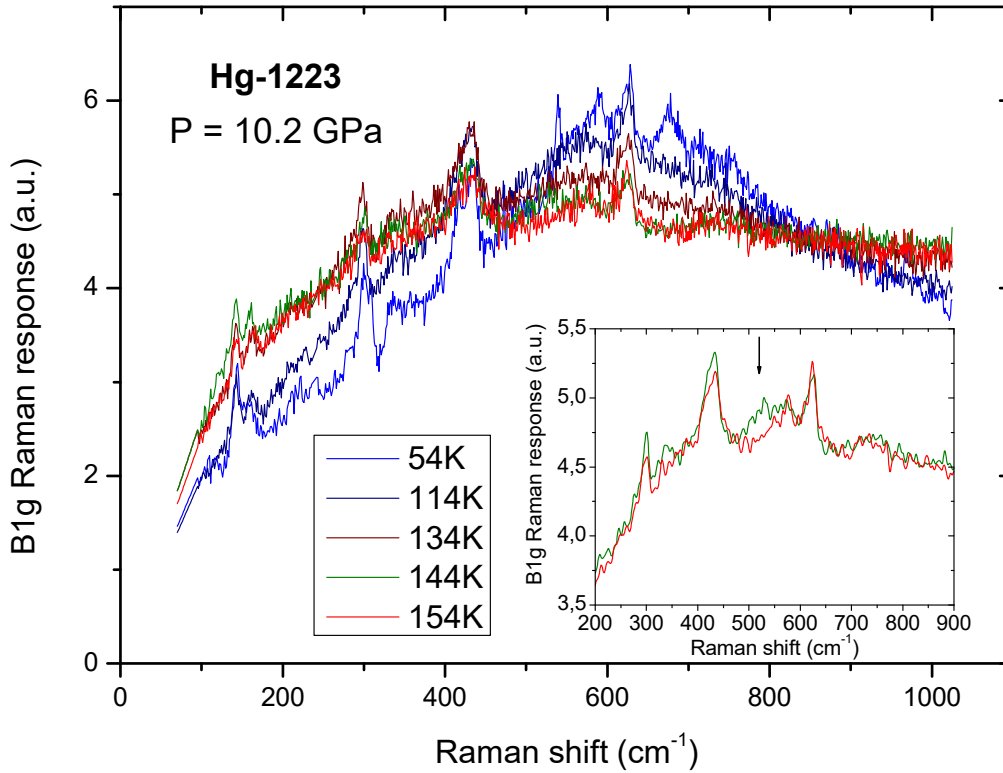


FIGURE 5.28 – Mesures Raman en B_{1g} à la traversée de T_c pour Hg-1223 à 10 GPa

Dès 144 K, nous devinons une légère modification de la répartition du poids spectral, essentiellement vers 520 cm^{-1} . Nous avons lissé les courbes dans l'insert de la figure pour la mettre en évidence. La présence du pic de paires brisées est nette aux plus basses températures.

Dans la structure de double pic que nous avons étudiée, la composante associée aux plans externes, mieux dopés, est bien celle qui apparaît en premier à 144 K. Le pic secondaire n'est présent qu'en-dessous de 114 K.

Par rapport aux mesures de T_c à pression nulle présentées dans le chapitre 3 (voir figure 3.14), nous voyons que l'apparition du gap est passée de 132 à environ 144 K.

Ceci constitue une augmentation d'environ $1\text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$, ce qui est en accord avec les mesures de [Chu et al., 1993, Nuñez-Regueiro et al., 1993, Gao et al., 1994].

Tous les résultats que nous venons d'établir seront résumés en fin de chapitre, et comparés avec ceux que nous allons maintenant obtenir pour Hg-1201.

5.4.3 Hg-1201 sous pression hydrostatique

Passons maintenant à l'analyse des mesures sur le mercurate à un plan Hg-1201. Par rapport à Hg-1223, l'avantage de ce composé est sa simplicité structurale. Nous ne verrons pas d'effet lié aux trois plans de conduction de Hg-1223. L'évolution de la température critique nous permettra de distinguer les effets de pression de ceux du dopage, qui sont bien connus dans Hg-1201, tant du côté sous-dopé que sur-dopé.

En contrepartie, nous avons déjà attiré l'attention sur le faible signal de supraconductivité observable dans Hg-1201. L'étude des gaps en est rendue moins simple que dans Hg-1223.

Évolution du pic A_{1g}

Pour ce composé, nous nous intéressons d'abord au pic A_{1g} qui est directement visible. Comme nous l'avons vu, le signal B_{1g} s'affaiblit très rapidement sous pression et nous pouvons nous contenter de considérer le canal mixte $A_{1g} + B_{1g}$ pour étudier la réponse isotrope.

Sur la figure 5.29, nous représentons la série de spectres Raman sans phonons. Nous y ajoutons le spectre à pression nulle mesuré par Soumaya Chibani sur un échantillon de dopage OP93, car c'est le seul que nous avons dans la symétrie A_{1g} . Cet échantillon a été présenté et caractérisé dans la partie 3.3.4.

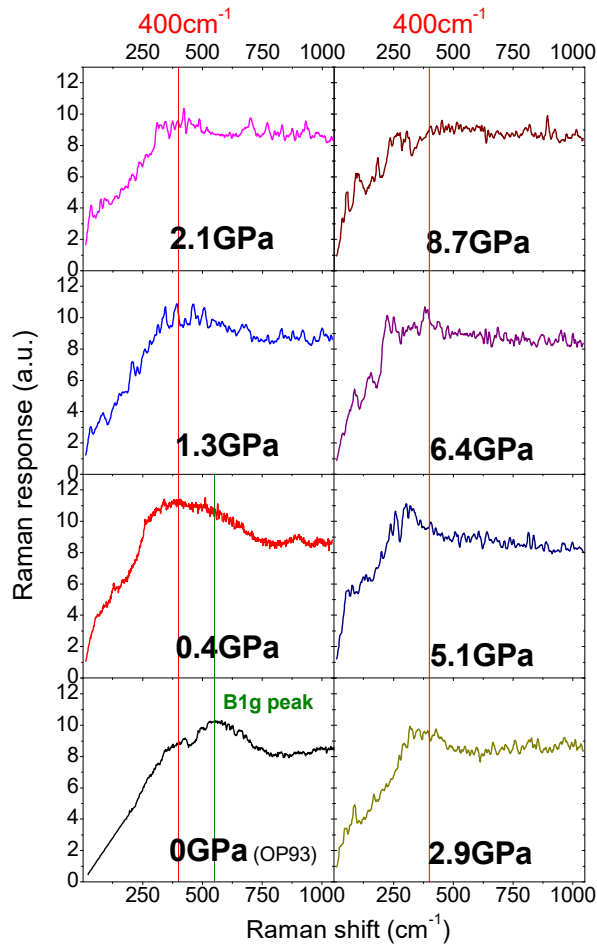


FIGURE 5.29 – Évolution du gap A_{1g} visible dans le canal $A_{1g} + B_{1g}$ pour Hg-1201

Nous avons indiqué par une ligne verticale la position du gap à 400 cm^{-1} à pression nulle, et nous voyons alors que son énergie diminue sensiblement jusqu'à 6 GPa. À 9 GPa, nous ne distinguons plus le gap sur ces spectres.

Nous voyons bien entendu le gap anti-nodal à plus haute énergie. Il se situe à 550 cm^{-1} dans OP93. Il n'est déjà plus visible à 1 GPa dans le canal mixte $A_{1g} + B_{1g}$.

Si nous choisissons de représenter l'évolution du poids spectral sous pression, nous obtenons la figure 5.30.

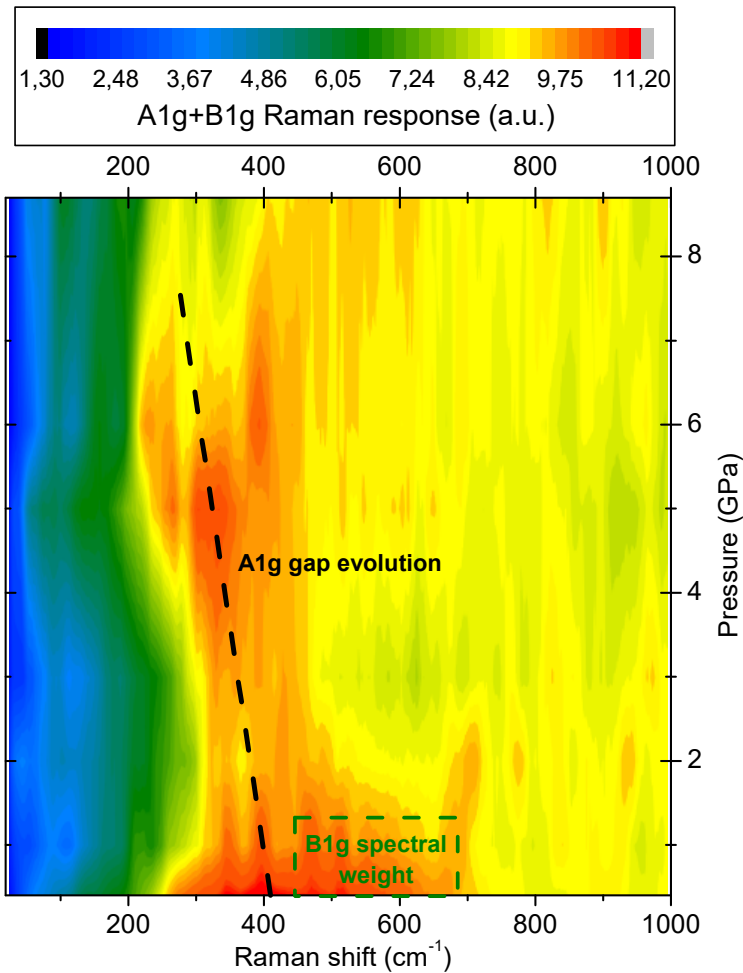


FIGURE 5.30 – Évolution du poids spectral $A_{1g} + B_{1g}$ pour Hg-1201

Cette figure met en évidence la diminution constatée de l'énergie du pic A_{1g} , et sa disparition au-dessus de 6 GPa.

Heureusement, grâce à notre mesure à haute température sous pression maximale, nous pouvons révéler le gap à 9 GPa en effectuant la soustraction des réponses dans l'état normal et dans l'état supraconducteur. Ce traitement est effectué sur la figure 5.31, et on y compare la réponse soustraite à 9 GPa à la réponse soustraite à pression nulle pour OP93, déjà présentée partie 3.3.4.

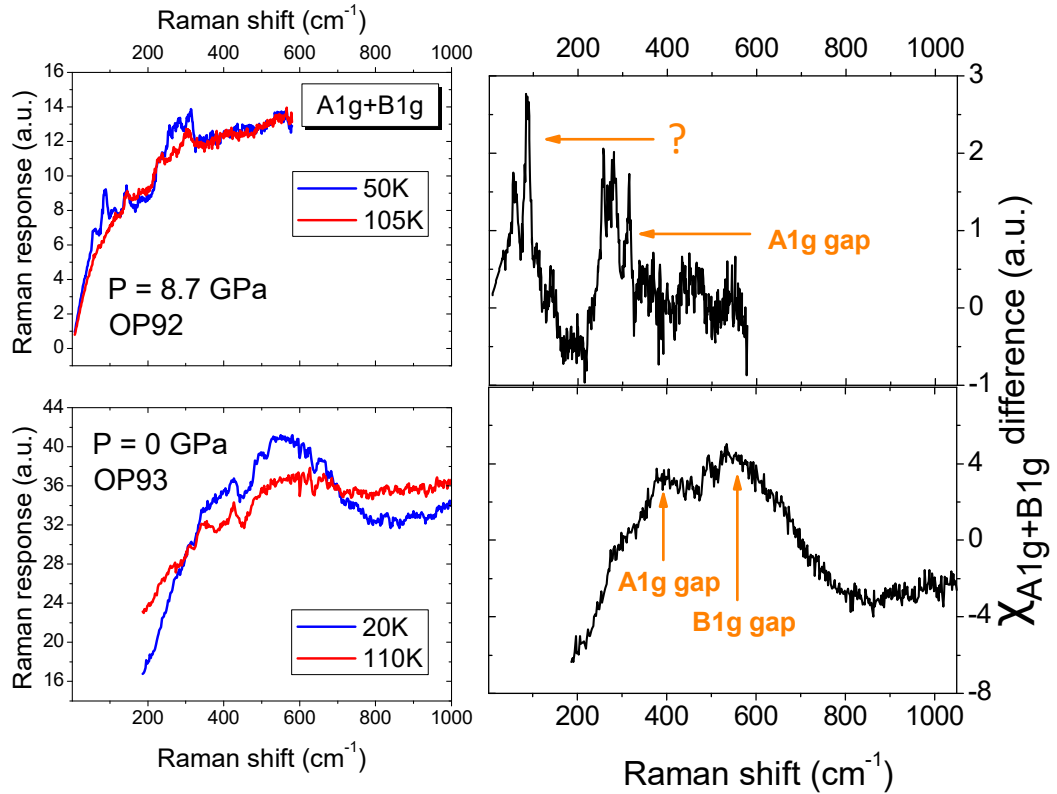


FIGURE 5.31 – Réponse Raman $A_{1g} + B_{1g}$ pour Hg-1201, à pression maximale et à pression nulle : différence entre l'état normal et l'état supraconducteur

Sur cette figure, nous pouvons voir à nouveau le gap A_{1g} à 9 GPa. Il était passé de 400 cm^{-1} à un peu plus de 300 cm^{-1} entre 0 et 6 GPa, et nous l'observons à 290 cm^{-1} à pression maximale. La comparaison avec la pression nulle permet de bien voir le déplacement du pic A_{1g} .

Dans cette réponse soustraite qui correspond à la réponse supraconductrice à pression maximale, nous voyons un second pic à très basse énergie (75 cm^{-1}). Il pourrait s'agir du gap B_{1g} , que nous voyions à un peu moins de 600 cm^{-1} à pression nulle dans OP93. Nous allons suivre l'évolution du gap anti-nodal et voir si ce second pic pourrait y correspondre.

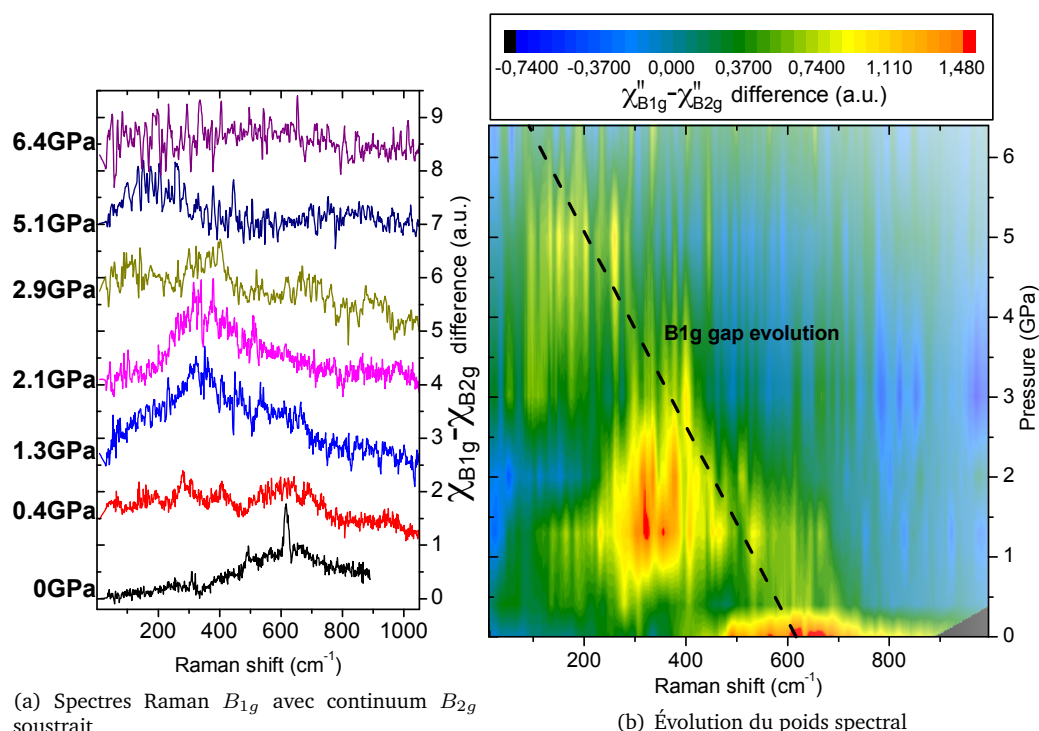
Évolution du gap B_{1g}

Pour rendre visible le gap anti-nodal au-dessus de 2 GPa, nous avons soustrait la réponse B_{2g} de la réponse B_{1g} . Le résultat de cette analyse est présenté figure 5.32.

À gauche, les spectres soustraits montrent un pic net qui commence à 600 cm^{-1} à basse pression (comme vu précédemment dans les spectres bruts) et diminue en énergie à mesure que la pression augmente. Malgré la soustraction, le gap n'est plus visible à partir de 6 GPa. Mais son évolution jusque-là est dramatique : l'énergie du gap passe de 600 à moins de 200 cm^{-1} en seulement 5 GPa.

Cette évolution est également visible à droite, sur la version "poids spectral" des spectres soustraits.

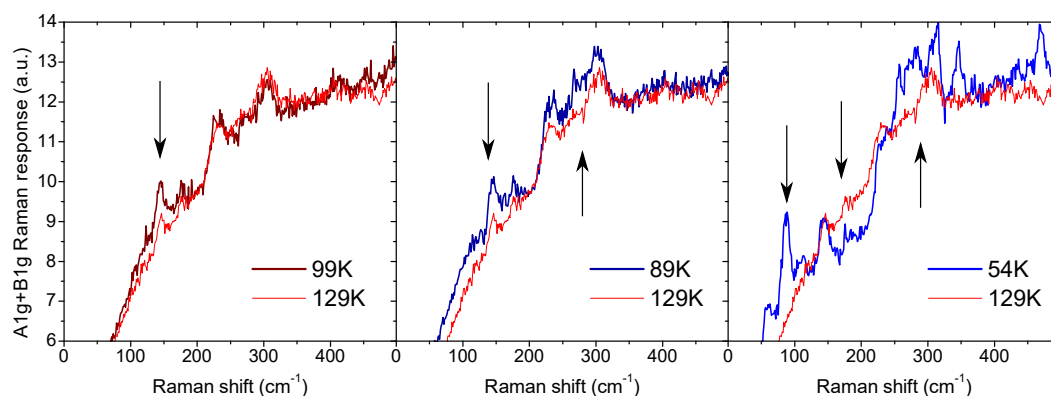
Nous pouvons revenir alors à la figure 5.31 et au pic secondaire que nous y voyions à 75 cm^{-1} . À la lumière de la chute brutale de l'énergie du gap B_{1g} jusqu'à 5 GPa, on peut identifier cette structure au pic de paires brisées B_{1g} qui a continué sa descente jusqu'à cette valeur extrêmement basse.

FIGURE 5.32 – Évolution du gap B_{1g} après soustraction du continuum B_{2g} pour Hg-1201

Évolution de la température critique

En plus de nous avoir permis de révéler l'énergie des gaps A_{1g} et B_{1g} à 9 GPa, nos mesures à haute température et pression maximale nous permettent d'estimer l'augmentation de la température critique de Hg-1201 sous pression.

Nous utilisons des mesures dans le canal $A_{1g} + B_{1g}$, puisque le gap γ est le plus visible dans ce composé. Sur la figure 5.33, nous montrons la traversée de T_c à pression maximale et nous isolons certaines températures pour bien voir l'apparition du poids spectral correspondant au pic de paires brisées.

FIGURE 5.33 – Traversée de T_c en $A_{1g} + B_{1g}$ pour Hg-1201 à 9 GPa

À 9 GPa, à 99 K (gauche), nous pouvons voir une augmentation du poids spectral autour de 150 cm^{-1} . D'après notre étude précédente de l'énergie des gaps, il s'agit d'un effet moyen

de l'augmentation du poids spectral en A_{1g} et en B_{1g} .

À 89 K (milieu), la densité de paires de Cooper a augmenté, l'intensité des pics également, et l'apparition de la supraconductivité ne fait plus de doute. On peut distinguer le pic A_{1g} du pic B_{1g} .

Enfin, à 54 K (droite), nous voyons les deux pics de paires brisées à 75 cm^{-1} et 290 cm^{-1} , et nous voyons également une perte de poids spectral à basse énergie qui est associée au pic A_{1g} . Cette déplétion du poids spectral est particulièrement visible entre les deux pics, vers 200 cm^{-1} .

Nous observons donc une augmentation de T_c de 92 K à environ 100 K. Cette fois encore, notre mesure est imprécise, mais elle confirme l'augmentation de T_c de l'ordre de $1 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$ dans la gamme de pressions étudiée, déjà observée par [Klehe et al., 1993, Gao et al., 1994].

5.4.4 Bilan de l'évolution des gaps

Cette étude terminée, nous résumons et interprétons nos principaux résultats concernant le continuum électronique ; et nous effectuons une comparaison entre les réponses Raman de Hg-1201 et de Hg-1223.

Comparaison des évolutions des gaps anti-nodaux

L'évolution la plus notable est sans conteste l'effondrement du gap B_{1g} dans le mercurate à un plan Hg-1201. Elle est mise en évidence en comparant ce composé à celui à trois plans Hg-1223, figure 5.34.

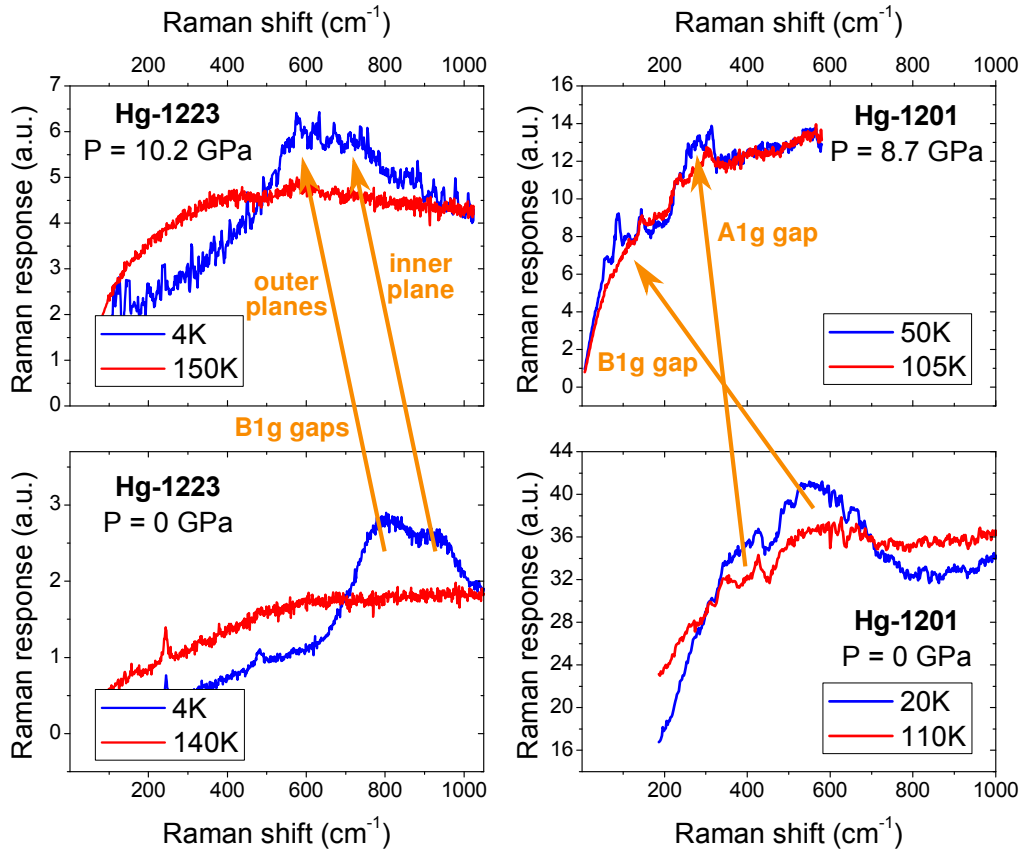


FIGURE 5.34 – Comparaison de l'évolution des gaps anti-nodaux entre Hg-1201 et Hg-1223

L'évolution du gap anti-nodal est sans commune mesure avec celle observée dans Hg-1223 : alors que dans le mercurate à trois plans, le double gap se décale d'environ 200 cm^{-1} (soit 25%) en 10 GPa, dans le composé à un plan, la chute est de plus de 500 cm^{-1} (soit 85%) en 9 GPa.

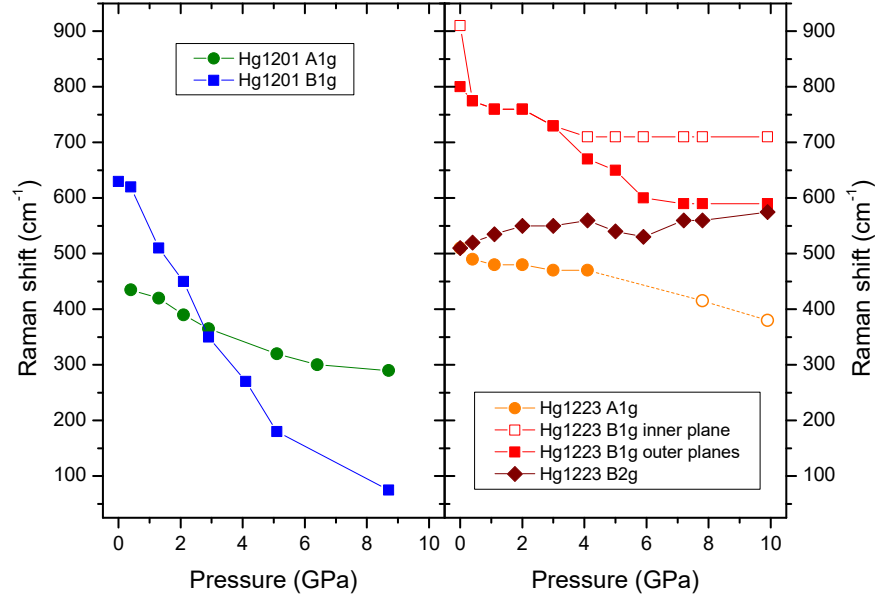
Deux explications sont possibles :

- Le véritable dopage optimal n'est pas atteint dans Hg-1223. Dans ce cas, la pression pourrait avoir pour effet d'améliorer le dopage et de diminuer l'énergie du gap, mais en restant du côté sous-dopé. Il faudrait alors appliquer une pression plus importante (nous ne pouvons pas savoir à quel point) pour atteindre le régime de chute de l'énergie du gap anti-nodal.
- La protection structurale fournie par les plans de conduction externes empêche l'énergie du gap de diminuer dans le plan interne. Ce plan interne protégé provoque une inertie du gap face à la pression dans Hg-1223.

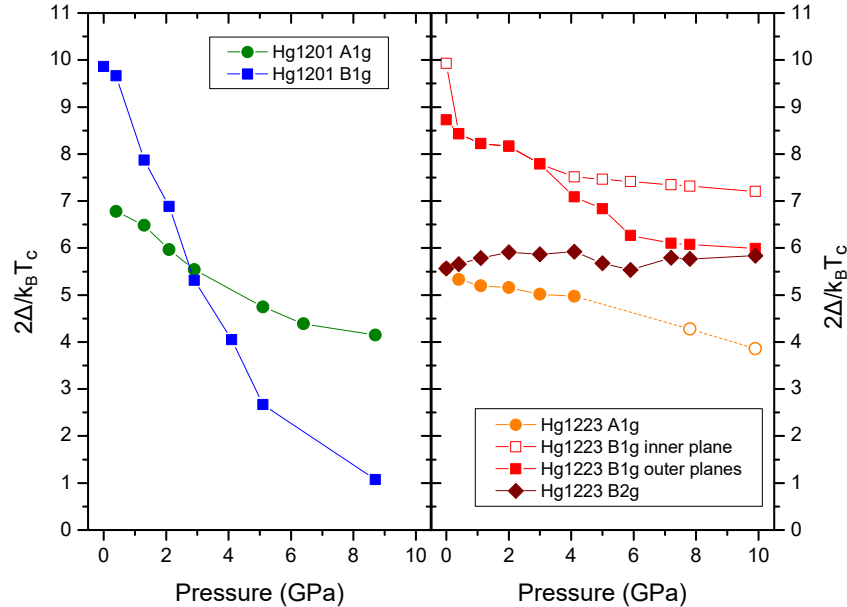
Ces deux explications sont peut-être complémentaires : en effet, comme nous l'avons mentionné dans la partie 3.2.4, la multiplicité des plans joue probablement un rôle dans la difficulté à doper Hg-1223.

Évolutions des trois échelles d'énergie

Nous avons, plus généralement, pu étudier l'évolution des trois échelles d'énergie B_{1g} , B_{2g} et A_{1g} sous pression dans Hg-1223, et des deux énergies visibles A_{1g} et B_{1g} dans Hg-1201. Ces résultats sont résumés figure 5.35(a).



(a) En déplacement Raman



(b) En unités de température rapportées à T_c

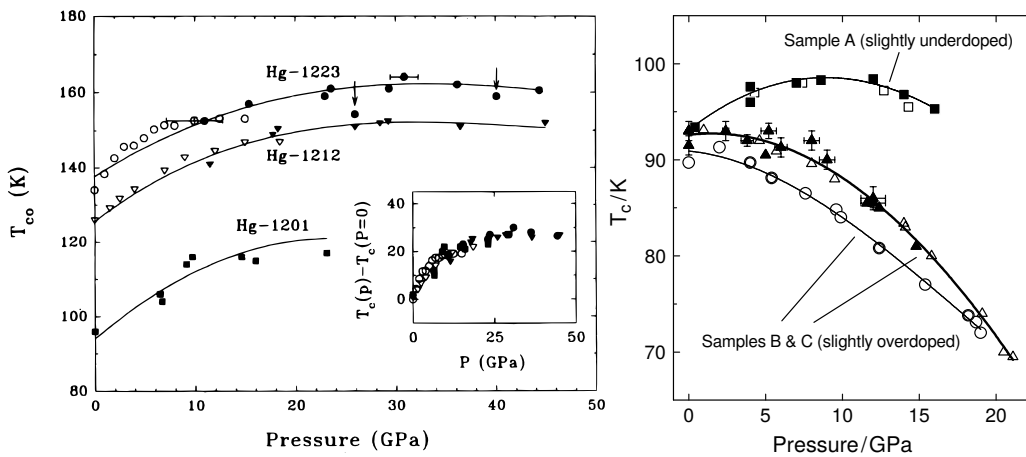
FIGURE 5.35 – Évolution sous pression des trois échelles d'énergie dans Hg-1201 et Hg-1223

Sur cette figure, nous retrouvons les principaux résultats de notre étude :

- Nous nous sommes intéressés à la structure à deux pics du gap B_{1g} dans Hg-1223. Ce double pic est associé à sa structure cristalline à trois plans de conduction, le plan central se trouvant alors isolé des plans réservoirs de charge. L'énergie de ce double pic diminue sous pression. Les deux types de plans sont homogénéisés par la pression appliquée, jusqu'à une pression limite de 5 GPa où la double structure se forme à nouveau.
- Dans Hg-1201, où cette structure ne peut pas exister, le dopage est bien défini, et les effets de la pression sur les ordres électroniques peuvent être observés directement. On observe alors une diminution exceptionnelle de l'énergie du gap anti-nodal sous pression.
- Le gap nodal, visible pour Hg-1223 en B_{2g} , semble se comporter comme un gap conventionnel : il évolue de la même manière que la température critique. Dans la figure 5.35(b), nous voyons que son énergie rapportée à $k_B T_c$ est constante.
- Enfin, le gap A_{1g} présente une évolution modérée vers les basses énergies. Elle correspond à un comportement intermédiaire entre le gap B_{1g} , qui s'effondre (ou tente de s'effondrer dans le mercurate à trois plans), et le gap B_{2g} qui augmente légèrement en énergie.

5.4.5 Liens entre dopage et pression

L'objectif de cette étude était de faire la lumière sur les résultats établis, que nous rappelons sur la figure 5.36.



(a) Mercurates 1, 2 et 3 plans, optimalement dopés, tirée de [Gao et al., 1994] (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ proche du dopage optimal, tirée de [Goncharov et Struzhkin, 2003]

FIGURE 5.36 – Évolution de la température critique de quelques cuprates sous pression

Lorsque l'on augmente la pression sur un cuprate optimal ou légèrement sous-dopé, sa température critique augmente, et atteint un maximum à quelques dizaines de GPa, avant de diminuer à nouveau. Si le composé est légèrement sur-dopé, T_c est décroissante avec la pression (cet effet a été étudié en détail par [Yamamoto et al., 2015]). On pourrait donc penser que dopage et pression sont équivalents.

Cependant, pour Hg-1201 comme YBCO, la pression permet d'atteindre des valeurs de température critique jusqu'à 30 K supérieures à celles du dopage optimal, il ne peut donc pas s'agir exactement du même phénomène.

Il est plus raisonnable de penser que la compression de la structure cristalline peut avoir un effet direct sur le transfert de charge entre les différents plans conducteurs et les plans

réservoirs, et peut donc perturber le dopage ; et qu'en plus de cet effet, la pression peut avoir un effet intrinsèque qui permet l'augmentation de T_c vers de nouveaux records.

Des mesures d'énergie de gap sous pression avaient déjà été effectuées par [Goncharov et Struzhkin, 2003] sur YBCO, et sont reproduites figure 5.37, mais elles concernent des échantillons sur-dopés dont la T_c diminue. Il ne s'agit pas du régime inexpliqué où la T_c dépasse celle du dopage optimal.

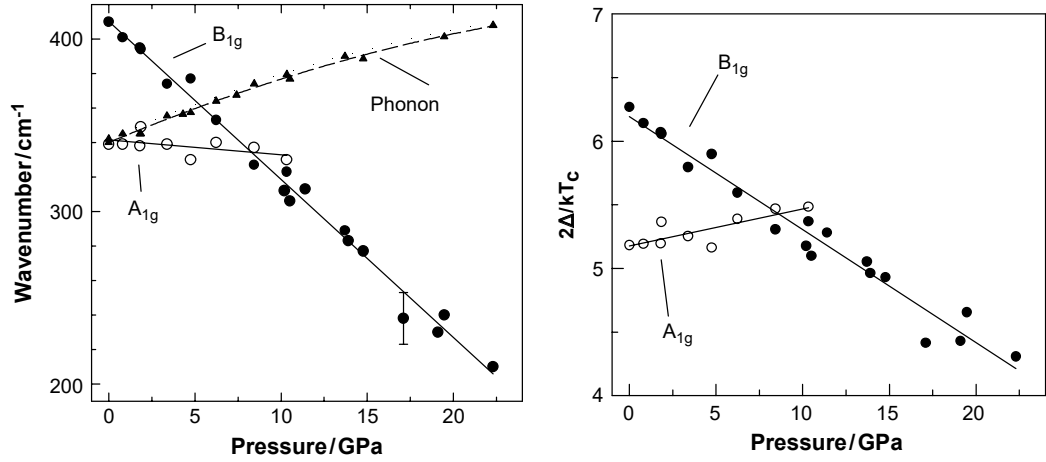


FIGURE 5.37 – Évolution des énergies des gaps A_{1g} et B_{1g} dans YBCO sous pression, tiré de [Goncharov et Struzhkin, 2003]

On remarque néanmoins que nos résultats sont cohérents avec ceux-ci quant à l'évolution générale des énergies de gaps. Nos mesures nous permettent-elles d'aller plus loin et de démêler les liens qui existent entre dopage et pression ?

Dans Hg-1223, cela paraît compromis. Nos résultats ne montrent pas de différence entre un effet de dopage et l'application de la pression. Le gap anti-nodal diminue en énergie de manière modérée, le gap nodal suit T_c , et le pic A_{1g} diminue en énergie selon un comportement intermédiaire.

Dans Hg-1201, en revanche, la chute de l'énergie du gap anti-nodale est tout à fait exceptionnelle. Elle ne correspond pas à un effet de dopage : le gap atteint une valeur de 75 cm^{-1} , usuellement associée à un sur-dopage poussé, mais la T_c est ici maximale. Ceci s'ajoute à notre connaissance du côté sur-dopé de Hg-1201, qui prouvait déjà que l'augmentation de la T_c au-delà de 95 K était nécessairement un effet intrinsèque de la pression.

Nous observons donc que la pression hydrostatique et le dopage peuvent avoir des effets profondément différents sur la supraconductivité.

Ces effets ne sont pas visibles dans Hg-1223, ce qui pourrait signifier que les échantillons de Hg-1223 mesurés sont effectivement sous-dopés, c'est-à-dire qu'une augmentation théorique de la densité de trous aurait pour effet d'augmenter la T_c . Cette idée est soutenue par le fait que le gap nodal est visible dans Hg-1223, alors qu'il ne l'est pas à l'optimal dans Hg-1201.

Selon le modèle proposé par [Chakravarty et al., 2004], la T_c record de Hg-1223 avec $n = 3$ plans, vis-à-vis des autres mercurates, s'expliquerait par l'équilibre optimal à $n = 3$ entre conduction tunnel entre plans (qui augmente T_c quand n augmente, voir [Wheatley et al., 1988]) et déséquilibres de dopage (qui sont plus fréquents quand n augmente).

Si la pression hydrostatique est bien un moyen de réduire les déséquilibres entre plans (par exemple en comprimant l'axe c et en facilitant les transferts de charge entre plans), elle

nous permet donc de nous affranchir du défaut des mercurates à haut n et de réhausser leur avantage quant à leur température critique.

Pour résumer :

- Dans Hg-1201 optimalement dopé, la pression a pour effet de déformer le gap supraconducteur, dont l'énergie aux anti-nœuds s'effondre, ce qui s'accompagne d'une augmentation de la T_c .
- Hg-1223 est difficile à doper en raison de son grand nombre de plans de conduction, et nous restons donc probablement du côté sous-dopé. Un dopage plus poussé n'est pas atteignable pour le moment, mais la pression facilite le transfert de charges entre plans et a un effet d'amélioration du dopage, vers le véritable dopage optimal.

Plusieurs questions se posent alors concernant cet effondrement du gap anti-nodal.

Que dire des liens entre ce dernier et la supraconductivité ? Dans les cuprates, l'expérience tend à montrer que c'est ce gap B_{1g} qui joue un rôle central dans la phase supraconductrice, mais on le voit ici disparaître alors que la T_c se renforce et atteint des valeurs record.

De plus, on a vu qu'à haute pression, l'augmentation de T_c semble laisser place à une redescende, $T_c(P)$ formant un dôme. Comment se comporte l'énergie du gap dans ces conditions extrêmes et comment est-elle corrélée à l'évolution de T_c ?

Par ailleurs, nous savons que la composante anti-nodale du gap est fortement influencée par le pseudogap, qui est présent dans les mercurates optimalement dopés. L'énergie du gap supraconducteur aux anti-nœuds est reliée à l'énergie du "petit pseudogap", ou pseudogap fort, que nous avons présenté dans le premier chapitre (partie 1.5.2), et qui se comporte comme un précurseur de la supraconductivité.

L'effondrement de l'énergie du gap anti-nodal pose donc une autre question cruciale : quelle est l'influence de la pression sur le pseudogap ?

Malheureusement, les contraintes expérimentales du Raman sous pression nous ont empêché de creuser cette question. D'une part, le pseudogap faible à haute énergie ne peut pas être mesuré sous pression car il coïncide avec le phonon extrêmement intense du diamant. L'étude du pseudogap fort, qui se manifeste dans l'état normal à basse énergie, pourrait être envisageable, mais il nous est impossible d'effectuer des séries de mesures en fonction de la température entre 4 K et 300 K sous pression. Les deux gammes de température de part et d'autre de 150 K nécessiteraient deux joints et deux chargements distincts. Dans ces conditions, il nous serait difficile de comparer les spectres ainsi obtenus.

La question de l'influence de la pression sur le pseudogap reste donc ouverte.

Conclusion

Les deux frères, seuls dans la salle, échangèrent un regard fulminant.
IIa finit par demander : « Et d'abord, qu'est-ce que ça veut dire : "quantique" ? »
IIb haussa les épaules. « Ça veut dire qu'il faut ajouter un autre zéro, répondit-il.
– Oh, fit IIa, c'est tout ? »

TERRY PRATCHETT, *Pyramides*, trad. PATRICK COUTON

Dans ce travail de thèse, nous avons donc étudié deux parties du diagramme de phases des cuprates, et nous avons cherché à mieux comprendre la structure électronique sous-jacente de ces deux ordres, afin de faire avancer notre compréhension des cuprates en général.

Tout d'abord, nous avons étudié les fluctuations nématiques dans Bi-2212. Ce travail a fait l'objet de la publication [Auvray et al., 2019].

Dans cette étude, nous avons montré que les fluctuations nématiques étaient effectivement visibles en Raman dans Bi-2212, et qu'elles étaient particulièrement exaltées autour de la fermeture de la phase de pseudogap, qui survient dans le régime sur-dopé.

L'évolution de la susceptibilité nématique mesurée en Raman, en fonction de la température, nous a permis d'étudier le comportement critique de la phase nématique. Notre étude a alors montré que Bi-2212 ne suivait pas le comportement canonique associé à une transition de phase nématique. Ainsi, par contraste avec d'autres travaux, nous ne pensons pas que la nématicité est l'ordre électronique sous-jacent expliquant la phase de pseudogap.

Nous observons cependant des interactions entre nématicité et pseudogap : d'abord aux abords du dopage p^* où le pseudogap disparaît, mais aussi par un effet de diminution de la susceptibilité nématique à l'entrée dans la phase de pseudogap.

Nous n'excluons pas la possibilité d'une transition de phase nématique fortement localisée dans le diagramme de phases autour de p^* : la nématicité reste donc un candidat potentiel pour la présence d'un point critique quantique à ce dopage à $T = 0$, qui pourrait expliquer la phase de métal étrange à plus haute température.

Comme des études précédentes l'avaient mis en évidence, le dopage p^* coïncide, dans Bi-2212, à une transition de Lifshitz où la topologie de la surface de Fermi change. Il serait donc très intéressant d'étudier les fluctuations nématiques dans des composés où p^* ne coïncide pas avec cette transition de Lifshitz. Il serait alors possible de déterminer si l'ordre nématique est influencé par le pseudogap ou par la topologie de la surface de Fermi.

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons mené des mesures extrêmement délicates et inédites de pression hydrostatique sur deux mercurates, qui feront l'objet de publications dans les prochains mois.

Lors de ces mesures, nous avons réussi à mesurer le gap supraconducteur dans les symétries B_{1g} (anti-nodale), B_{2g} (nodale) et A_{1g} , dans Hg-1201 et Hg-1223.

Nous avons alors découvert que l'augmentation de T_c sous pression, bien connue auparavant, s'accompagne dans Hg-1201 d'une chute brutale de l'énergie de la composante anti-nodale du gap supraconducteur. Ce comportement inattendu prouve une fois de plus que la supraconductivité des cuprates est non-conventionnelle, mais remet en même temps en question nos connaissances concernant le gap anti-nodal et son rôle dans les cuprates.

Nous savons que cette composante anti-nodale est reliée à l'énergie du pseudogap dans le régime sous-dopé : nos découvertes suggèrent donc une influence de la pression sur le pseudogap, qui reste à investiguer.

Par contraste, les gaps A_{1g} et B_{2g} , quand nous pouvons les observer, semblent conserver leur comportement habituel, même si celui-ci n'est pas parfaitement élucidé.

Ces résultats sont clairs dans Hg-1201, mais la situation de Hg-1223 est plus complexe en raison de ses trois plans de conduction, qui créent une différence fondamentale entre le plan interne, isolé des plans réservoirs de charge par les deux autres plans de conduction. En tenant compte de cette différence entre Hg-1201 et Hg-1223, nous montrons que la diminution de l'énergie du gap anti-nodal sous pression concerne les deux composés.

Nos observations indiquent que cette structure à trois plans oppose une résistance aux effets de pression et de dopage, et pourrait donc expliquer la difficulté qui existe à contrôler le dopage dans Hg-1223. Comprendre ce blocage pourrait ouvrir la voie à un meilleur dopage de Hg-1223, qui pourrait avoir pour effet d'augmenter sa température critique déjà record.

Nous avons ainsi contribué à une meilleure connaissance du diagramme de phases des cuprates. Ces résultats, comme souvent dans l'histoire de la supraconductivité, pourront être réinvestis dans la compréhension d'autres systèmes, et dans d'autres branches de la physique de la matière condensée.

En effet, les cuprates et leurs phases sont actuellement en train de nourrir de nouveaux champs d'étude de la supraconductivité. De nouveaux matériaux, parfois extrêmement proches des cuprates, exhibent des comportements que notre communauté étudie depuis plus de trente ans.

Il y a un an, les nickelates, des analogues des cuprates où les plans de conduction CuO_2 sont remplacés par des plans NiO_2 , ont été découverts par [Sawatzky, 2019]. Les nickelates devraient posséder la même structure électronique que les cuprates, basée sur l'hybridation des orbitales d du nickel avec les orbitales p des oxygènes dans les plans de conduction [Hep-ting et al., 2020].

Plus récemment, [Zhao et al., 2020] ont imaginé un analogue des cuprates basé sur le supraconducteur à base de fer FeSe .

Tous ces composés nouveaux et futurs sont évidemment des candidats à l'obtention de supraconductivité à température ambiante, mais ce sont aussi et surtout des composés dans lesquels les modèles des cuprates, et les résultats connus du diagramme de phases des cuprates, peuvent être mis au défi. Réciproquement, certains phénomènes de mieux en mieux compris de la physique des cuprates, comme le pseudogap, ont été observés dans des composés radicalement différents, comme les dérivés de fullérène [Ren et al., 2020].

Toutes ces découvertes, aussi modestes soient-elles, nourrissent donc l'effort de la communauté scientifique vers la compréhension et la maîtrise de la supraconductivité.

Traitement informatique des données avec Python

Il s'assit devant le clavier. Un clavier presque aussi grand que le reste de Sort à cause de la place que prenaient les leviers et armatures indispensables. Les diverses touches permettaient à des planchettes percées de trous de tomber brusquement dans des rainures, forçant les fourmis à emprunter de nouveaux chemins.

Il lui fallut un certain temps pour formuler le problème, mais enfin il prit appui du pied sur la structure et tira sur le levier « entrée ».

Les fourmis se précipitèrent dans de nouveaux conduits. La machine se mit en branle. Un petit mécanisme qui n'était pas là la veille, Cogite était prêt à le jurer, mais qui ressemblait à un dispositif pour mesurer la vitesse du vent, se mit à tourner sur lui-même.

Au bout de plusieurs minutes, un certain nombre de tablettes couvertes de symboles occultes tombèrent dans la trémie périphérique de sortie.

« Merci », fit Cogite qui se sentit aussitôt tout bête d'avoir dit une chose pareille. Il jeta un coup d'œil au sortilège que la machine avait rendu, l'écrivit rapidement et quitta les lieux en hâte.

Sort cliqueta tout seul dans la salle désormais vide. Le bidule qui faisait « plop » fit « plop ». L'horloge de temps irréel tictaqua d'un air désapprobateur.

Il y eut un cliquetis dans la fente de sortie.

« Pas de quoi. + + ????? + + Erreur Manque de Fromage. Reprise du Début. »

TERRY PRATCHETT, **Les tribulations d'un mage en Aurient**, trad. PATRICK COUTON

Dans cette annexe, nous présentons l'environnement de travail, basé sur Python et JupyterLab, que nous avons utilisé pour traiter les données brutes de nos mesures.

Nous décrivons d'abord l'environnement, ses avantages, et comment le mettre en place. Nous proposons ensuite une description détaillée des codes utilisés : d'une part ceux permettant d'obtenir la réponse Raman à partir de l'intensité mesurée par le spectromètre, qui peuvent être utiles à d'autres doctorant-es ; et d'autre part ceux qui ont été élaborés spécifiquement pour l'étude de la nématicité et de la réponse des mercurates sous pression, pour référence.

Sommaire

A.1	Environnement Python pour la physique	170
A.1.1	Installation	171
A.1.2	Premier carnet	172
A.1.3	Interactivité	172
A.2	Codes fréquemment utiles	173
A.2.1	Chargement d'un fichier de données	173
A.2.2	Enregistrement d'un fichier de données	174
A.2.3	Chargement de tous les fichiers de données d'un répertoire	174
A.2.4	Calcul de l'échauffement laser	174
A.3	Traitement des données brutes du spectromètre	175
A.3.1	Suppression du bruit de fond	175
A.3.2	Suppression des <i>spikes</i>	175
A.3.3	Raccordement de plages	177
A.3.4	Correction du facteur de Bose et de la réponse du spectromètre	179
A.3.5	Normalisation des spectres	179
A.4	Analyse de la réponse nématique dans Bi-2212	180
A.4.1	Prolongement linéaire à basse énergie	180
A.4.2	Calcul de la susceptibilité nématique	180
A.4.3	Suppression grossière de phonons	181
A.5	Analyse des mesures de mercurates sous pression	181
A.5.1	Suppression rigoureuse de phonons	181
A.5.2	Soustraction entre B1g et B2g	182
A.5.3	Lissage de courbes (filtre passe-bas)	182

A.1 Environnement Python pour la physique

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé le langage de programmation Python pour effectuer les traitements de données mentionnés dans les différents chapitres. Cette approche permet de disposer d'un code qui effectue toujours le traitement de données de la même façon. Cela permet également de gagner du temps dans certaines situations où le traitement est répétitif.

Python est un langage adapté à notre usage : il est interprété, à typage dynamique, et multiplateforme. Sa syntaxe est également facile à appréhender pour les néophytes en programmation, ce qui ne le rend pas simpliste pour autant.

Par ailleurs, une collection de bibliothèques nommée SciPy [Virtanen et al., 2020] munie Python d'un ensemble d'outils pour le traitement de données scientifiques (tableaux de données rapides, graphes, fonctions de *fit*, ...).

Enfin, on utilise l'environnement JupyterLab, qui fournit une interface proche de celle de logiciels propriétaires tels que Matlab, en se basant sur les carnets (en anglais *notebooks*) Jupyter [Kluyver et al., 2016]. Dans cet environnement, nous pouvons modifier et écrire du code à la volée pour manipuler les données de manière souple. Contrairement à un programme rigide qui ne fonctionnera que dans une situation précise, nous pouvons adapter le code à nos besoins dans les carnets.

Ce chapitre se présente donc comme un ensemble de “recettes” permettant de traiter les données de nos travaux de manière efficace et contrôlée. On ne proposera pas de code complet permettant d'effectuer un traitement aveugle sans assistance humaine.

A.1.1 Installation

On décrit ici le procédé d'installation de référence qui a été utilisé pour cette thèse, mais de nombreux tutoriels équivalents peuvent être trouvés sur Internet en fonction de votre familiarité avec Python. En règle générale, n'hésitez jamais à rechercher sur le Web les erreurs que vous pourriez rencontrer.

L'environnement de travail peut être installé sur Linux et Windows. macOS n'a pas été testé mais devrait fonctionner de la même manière que Linux.

L'installation et le lancement de JupyterLab est beaucoup plus simple en ligne de commande. Sous Windows, la solution la plus pratique est d'installer Git¹, un outil toujours utile et qui est accompagné de Git Bash, qui émule bash. Le Windows Subsystem for Linux fonctionne probablement bien aussi mais n'a pas été testé.

Il est ensuite nécessaire d'installer Python et son gestionnaire de paquets pip. Les instructions sont disponibles sur le site officiel². Lors de l'installation, sous Windows, il est important de choisir d'ajouter les exécutables au PATH.

On peut ensuite tester l'installation de Python en ouvrant un terminal (sous Windows, un clic droit dans un dossier puis **Git Bash Here**) et en lançant la commande suivante :

```
python --version
```

Cette commande doit renvoyer la version de Python sans erreur. Rappelons que Python 2 est obsolète depuis le 1er janvier 2020³ et ne doit plus être utilisé. Si la commande renvoie une version de Python 2, il vous faut la désinstaller et, le cas échéant, réinstaller Python 3. Sur certains systèmes, la commande `python3` vous permet d'invoquer explicitement Python 3, mais cet usage n'est pas pérenne.

Afin de garder un environnement de développement propre, nous n'allons pas installer les outils pour tout le système, mais nous allons les installer dans un environnement dédié que vous pourrez supprimer et re-générer en cas de problème. On appelle ici l'environnement `squap-env` et on propose de l'installer dans le répertoire utilisateur dont le raccourci est `~`. Pour créer l'environnement, on utilise la commande suivante :

```
python -m venv ~/squap-env
```

Pour activer l'environnement et y installer des outils, on utilise une commande qui diffère entre Windows et Unix :

```
source ~/squap-env/bin/activate      # Sous Linux/macOS
source ~/squap-env/Scripts/activate  # Sous Windows
```

Après quoi nous pouvons mettre à jour le gestionnaire de paquets pip, puis installer SciPy et JupyterLab dans cet environnement :

```
pip install --upgrade pip
pip install numpy scipy matplotlib ipython jupyter \
    pandas sympy nose
pip install jupyterlab
```

La liste des paquets de SciPy provient du site officiel⁴ et est susceptible d'évoluer. Après l'installation, vous pouvez fermer votre terminal.

1. <https://git-scm.com/download/win>

2. <https://www.python.org>

3. <https://www.python.org/dev/peps/pep-0373/>

4. <https://www.scipy.org/install.html#installing-via-pip>

On peut alors créer un dossier de travail dans lequel seront organisés les différents carnets contenant le code, ainsi que les fichiers de données à traiter. Pour démarrer JupyterLab, on ouvre un terminal dans ce dossier, et on peut ensuite y exécuter la commande :

```
~/squap-env/bin/jupyter lab      # Sous Linux/macOS  
~/squap-env/Scripts/jupyter lab  # Sous Windows
```

Cette commande lance l'environnement de développement dans votre navigateur. Vous pouvez alors ouvrir un nouveau carnet en cliquant sur le bouton **Notebook > Python 3**. Cela crée un carnet `Untitled.ipynb`.

A.1.2 Premier carnet

Les carnets Jupyter sont composés d'un ensemble de cellules dans lesquelles nous pouvons écrire du code Python. Ces cellules peuvent être exécutées grâce au raccourci **Ctrl + Entrée**.

Il est également possible de passer des cellules en mode texte ou brut pour y écrire des commentaires ou du code qui ne sera pas exécuté. Pour cela, utilisez le menu déroulant et changez **Code** en **Markdown** pour du texte mis en forme ou **Raw** pour du texte brut.

Dans une cellule de code, vous pouvez exécuter le code suivant :

```
print("Bonjour tout le monde !")
```

ou tout autre code Python que vous souhaitez tester.

Les opérations que vous effectuez sont conservées en mémoire. Vous pouvez exécuter les cellules dans n'importe quel ordre et autant de fois que nécessaire. Pour remettre la mémoire à zéro, utilisez le bouton **Restart the kernel**, signalé par une flèche se refermant sur elle-même.

Vous pouvez créer différents carnets, qui s'ouvriront dans différents onglets. Les mémoires de chaque carnet sont indépendantes, ce qui permet d'effectuer des traitements de données en parallèle.

Tous les carnets présentés ici importent les bibliothèques principales de SciPy dans la première cellule, qui contient le code suivant :

```
import numpy as np  
import matplotlib.pyplot as plt  
%matplotlib inline
```

La troisième ligne permet à matplotlib d'afficher les graphes générés par cette bibliothèque directement dans le carnet. Dans un programme Python classique, matplotlib crée une nouvelle fenêtre pour les graphes, ce que nous ne voulons pas ici.

Vous pouvez tester le code suivant, qui trace le graphe de $x \mapsto x^3$ sur $[-10; 10]$:

```
x = np.linspace([-10, 10, 100])  
p = np.poly1d([1, 0, 0, 0])  
  
plt.plot(x, p(x))
```

A.1.3 Interactivité

Comme nous l'avons dit, le grand avantage du système de carnets est de proposer une large part d'interactivité. En fonction du traitement effectué, on peut exécuter une partie du code plusieurs fois, adapter les graphes, corriger les erreurs et relancer le carnet, ...

En revanche, nous ne programmons pas un logiciel clé-en-main qui pourrait être utilisé pour traiter les données sans connaissance du code. La création d'un tel logiciel dépasserait de loin le cadre de ce travail.

L'interactivité des carnets Jupyter n'est parfois pas suffisante pour effectuer certains traitements de manière confortable. En particulier, il est souvent nécessaire d'ajuster des valeurs de variables pour correspondre à un graphe : par exemple pour choisir l'abscisse d'un *spike* à éliminer, ou pour délimiter une zone de fit. On aimerait interagir directement avec le graphe plutôt que de modifier des variables à la main et ré-exécuter des cellules.

Une possibilité au sein de JupyterLab est d'utiliser la bibliothèque `ipywidgets`⁵, qui permet de définir une interface utilisateur (boutons, curseurs, etc) dans une cellule de carnet. On ne présentera pas son usage ici mais on a parfois remplacé le changement manuel de variables par des curseurs afin de gagner du temps sur des traitements répétitifs.

L'excellent tutoriel de Will Koehrsen⁶ permet de maîtriser `ipywidgets` assez rapidement.

On notera que l'utilisation de cette bibliothèque peut ralentir l'exécution du carnet de manière importante, ce qui peut être un problème sur des ordinateurs moins puissants.

Pour le code de suppression des *spikes* présentés ci-dessous, on a choisi d'écrire un programme Python natif qui utilise les fonctions interactives de `matplotlib`⁷.

Ce programme ne marche pas dans les carnets Jupyter, qui désactivent ces fonctions.

A.2 Codes fréquemment utiles

Dans cette section, nous présentons des fragments de code typiques que l'on peut utiliser avec quelques variations dans la plupart des carnets.

A.2.1 Chargement d'un fichier de données

Le chargement des données depuis un fichier de mesures s'effectue grâce à la fonction `loadtxt` :

```
data = np.loadtxt("Hg1201_2019-09/bruts/Hg1201_4K_p1.txt")
```

Les données sont alors organisées dans un `np.array` à deux dimensions, de forme $(N, 2)$ où N correspond au nombre de points de données. Cela signifie que la deuxième coordonnée permet de sélectionner le déplacement Raman (abscisses) ou l'intensité lumineuse (ordonnées).

Par exemple, on peut tracer le graphe des données chargées ci-dessus :

```
plt.figure(figsize=(20, 10))
plt.plot(data[:,0], data[:,1])
```

Il est souvent pratique d'utiliser des variables pour changer le fichier chargé, ce qui rend la modification des cellules plus facile :

```
folder = "Hg1201_2019-09/bruts/"

temperature = "4"
plage = "1"

data = np.loadtxt(folder +
```

5. <https://ipywidgets.readthedocs.io>

6. <https://towardsdatascience.com/interactive-controls-for-jupyter-notebooks-f5c94829aee6>

7. https://matplotlib.org/gallery/event_handling/ginput_manual_clabel_sgskip.html

```
"Hg1201_"+temperature+"K_p"+pilage+".txt")
```

A.2.2 Enregistrement d'un fichier de données

Pour l'enregistrement, il est nécessaire de préciser que nous voulons séparer les colonnes par des tabulations, comme le logiciel du spectromètre le fait :

```
np.savetxt("Hg1201_2019-09/corriges/Hg1201_4K_p1.txt",
           data, delimiter='\t')
```

A.2.3 Chargement de tous les fichiers de données d'un répertoire

Afin d'effectuer un traitement automatique sur tous les fichiers d'un répertoire, on peut utiliser les modules `os` et `glob` de Python pour lister ces fichiers, puis les charger au sein d'un dictionnaire. Pour générer les clés du dictionnaire, on utilise le module d'expressions régulières `re` pour extraire par exemple la température du nom du fichier :

```
from glob import glob
from os import path

import re
temperature_regex = re.compile(".*_(\d+)K_")

all_files = [path.basename(x) for x in glob(folder + "*.txt")]

files = dict()
for filename in all_files:
    m = temperature_regex.match(filename)
    if m:
        files[int(m.group(1))] = filename

data = dict()
for temperature in files.keys():
    data[temperature] = np.loadtxt(folder + files[temperature])
```

Ici on a également généré un dictionnaire des noms de fichiers, ce qui nous permettra de tout enregistrer dans un nouveau répertoire en conservant les noms à la fin du traitement :

```
for i in range(len(files)):
    np.savetxt(folder_out + files[i], data[i], delimiter='\t')
```

Lorsque les clés sont des nombres décimaux et non des entiers (c'était par exemple le cas pour les mesures sous pression), on peut adapter l'expression régulière en ce sens :

```
pression_regex = re.compile(".*_(\d+.)GPa_")
```

Il faudra alors convertir la chaîne de caractère capturée à l'aide de `float` plutôt que `int`.

A.2.4 Calcul de l'échauffement laser

Suivant la modélisation proposée par [Benhabib, 2016], nous calculons l'échauffement laser sur le porte-échantillon tournant du cryostat ARS comme suit :

```

if temperature > 80:
    echauffement = 1.66*puissance
else:
    echauffement = (3*puissance
                    - (temperature-10)*puissance*(3-1.66)/70)

```

Suivant l'étude effectuée par [Massat, 2017], pour le cryostat AS, nous nous contentons de :

```

echauffement = 3*puissance # hors de la cellule pression
echauffement = 1*puissance # dans la cellule pression

```

A.3 Traitement des données brutes du spectromètre

Dans cette section, nous présentons les codes correspondant aux traitements présentés dans la partie 2.3.5.

A.3.1 Suppression du bruit de fond

La suppression du bruit de fond est faite manuellement, car ce bruit varie beaucoup d'une mesure à l'autre, et nous n'avons pas trouvé d'heuristique satisfaisante qui fonctionne pour chaque spectre.

On trace le graphe en zoomant sur les faibles intensités, et on trace l'axe des abscisses en guise de repère :

```

plt.figure(figsize=(20, 10))
plt.plot(data[:,0], data[:,1])
plt.hlines(0, 0,1500)
plt.xlim([0,1500])
plt.ylim([-0.1,0.5])

```

On évalue à l'œil la valeur moyenne du bruit de fond et on la soustrait à l'intensité du spectre :

```

ccd_noise = -0.01
data[:,1] -= ccd_noise

```

On exécute les deux cellules précédentes autant de fois que nécessaire pour obtenir une moyenne nulle pour le fond.

A.3.2 Suppression des *spikes*

Pour supprimer les *spikes*, comme nous l'avons mentionné plus haut, nous avons écrit un programme interactif qui ne peut pas être exécuté au sein de JupyterLab. Il repose sur matplotlib et doit donc être exécuté dans l'environnement Python où SciPy a été installé :

```

~/squap-env/bin/python InteractiveRemoveSpikes.py      # Unix
~/squap-env/Scripts/python InteractiveRemoveSpikes.py  # Windows

```

Le code complet du programme `InteractiveRemoveSpikes.py` est reproduit ci-dessous.

Il consiste en un ensemble de boucles permettant de cliquer sur le graphe, ce qui sélectionne le point le plus proche, de le supprimer, et de répéter l'opération autant de fois que nécessaire. Pour détecter le point le plus proche du clic de souris, on compare les distances

entre le clic et les points. On a alors affecté un poids beaucoup plus important aux ordonnées qu'aux abscisses, ce qui permet à coup sûr de sélectionner le *spike*, dont l'ordonnée est très différente de celles des points voisins.

```
#!/usr/bin/python3

import time
import matplotlib
import numpy as np
import matplotlib.cm as cm
import matplotlib.mlab as mlab
import matplotlib.pyplot as plt

#####
# Data
#####
folder_in = "Hg1201_2019-10/bruts/"
folder_out = "Hg1201_2019-10/nettoyes/"

import glob
import os

def tellme(s):
    plt.title(s, fontsize=16)
    plt.draw()

# Find files
files = [os.path.basename(x) for
         x in glob.glob(folder_in + "/*.txt")]
print(files)

plt.figure(figsize=(20,10))

for file in files:
    print("Cleaning " + file)
    data = np.loadtxt(folder_in + file)

    finished = False
    while not finished:

        ready = False
        while not ready:
            plt.clf()
            plt.plot(data[:,0], data[:,1])

            tellme(
                "Select all spikes, then click the middle button to "
                "finish. Right-click to remove the last point.")

        points = np.asarray(
            plt.ginput(-1, timeout=-1, show_clicks=True))

        spikes_i = []
        for i in range(len(points)):
            zone = np.where(
                np.logical_and(
                    data[:,0] > points[i][0]-20,
```



```

        data[:,0] < points[i][0]+20))
    sqdists = (data[zone][:,0]-points[i][0])**2 + (
        (data[zone][:,1]-points[i][1])*300)**2
    spikes_i.append(zone[0][0] + np.argmin(sqdists))

    for i in spikes_i:
        plt.plot(data[i, 0], data[i, 1], 'ro')

    tellme(
        "Is it correct? "
        "Press any button to continue, click to reset.")
    ready = plt.waitforbuttonpress()

    data = np.delete(data, spikes_i, 0)
    print(str(len(spikes_i)) + " spikes deleted.")
    plt.clf()
    plt.plot(data[:,0], data[:,1])
    tellme(
        "Is it finished? Press any button to save and go to the "
        "next spectrum, click to remove other spikes.")
    finished = plt.waitforbuttonpress()

    np.savetxt(folder_out + file, data, delimiter='\t')
    print("Saved to " + folder_out + file)

    print("Done!")

```

A.3.3 Raccordement de pages

Afin de raccorder deux pages, on les charge dans deux `np.array`s :

```

data_p1 = np.loadtxt(folder + filename + "_p1.txt")
data_p2 = np.loadtxt(folder + filename + "_p2.txt")

```

La plupart du temps, il est nécessaire de normaliser légèrement une des deux pages :

```

p2_factor = 0.95
data_p2_n = np.copy(data_p2)
data_p2_n[:,1] *= p2_factor

```

L'instruction `np.copy` est très importante dans SciPy pour copier des tableaux de données. En effet, contrairement au comportement de Python ou de nombreux autres langages, les `np.array` sont empruntés par référence par défaut. Par exemple :

```

a = 5
b = a
b = 2
print(a) # Affiche : 5

c = np.array([5])
d = c
d[0] = 2
print(c[0]) # Affiche : 2

e = np.array([5])

```

```
f = np.copy(e)
f[0] = 2
print(e[0]) # Affiche : 5
```

La fusion est assez compliquée car les abscisses des deux tableaux ne sont pas les mêmes. On est donc obligé d'interpoler les ordonnées de la plage 2 sur les abscisses de la plage 1, au-dessus de l'abscisse minimale commune aux deux plages, notée `end1` :

```
from scipy import interpolate
p2nf = interpolate.interp1d(data_p2_n[:,0], data_p2_n[:,1])

end1 = np.where(data_p1[:,0] > data_p2_n[0,0])[0][0]
data_p2_i = np.column_stack(
    (data_p1[end1:,0], p2nf(data_p1[end1:,0])))
```

On découpe ensuite la région commune en `width_frac` morceaux. On décide alors de faire le raccordement sur le `i_frac+1`-ème morceau. Sur ce morceau, on choisit de passer de manière lisse d'une plage à l'autre. Sur les `i_frac`-èmes premiers morceaux, on garde les ordonnées de la première plage. Sur le `i_frac+1`-ème morceau, on prend la moyenne des ordonnées des deux plages, pondérée par un facteur qui passe de 0 à 1 sur la largeur du morceau. Sur les morceaux restants, on garde les ordonnées de la deuxième plage.

Pour mener à bien cette opération, on crée un tableau de pondération appelé `merger` :

```
merge_zone = np.size(data_p2_i[:, 0])
merge_len = merge_zone // width_frac
merger = np.ones(merge_zone)
merger[:i_frac*merge_len] = 0
merger[i_frac*merge_len:(i_frac+1)*merge_len] = np.linspace(
    0, 1, num=merge_len)
```

On peut ensuite calculer les ordonnées sur toute la zone commune :

```
data_merge = np.copy(data_p2_i)
data_merge[:,1] = (
    (1-merger)*data_p1[end1:,1] + merger*data_p2_i[:, 1])
```

Enfin, on accole les trois tableaux ensemble, ce qui est un peu fastidieux en raison de la forme des `np.array`s utilisés :

```
start2 = np.where(data_p2_n[:,0] > data_p1[-1,0])[0][0]
data_full = np.vstack(
    (data_p1[:end1, :], data_merge, data_p2_n[start2:, :]))
```

Si les spectres comportent plus de deux plages, il est très facile de continuer le traitement. On renomme le spectre raccordé en plage 1, puis on charge la plage suivante en tant que plage 2 :

```
data_p1 = data_full
data_p2 = np.loadtxt(folder + filename + "_p3.txt")
```

Et on peut alors ré-exécuter les cellules précédentes avant d'enregistrer le résultat final.

A.3.4 Correction du facteur de Bose et de la réponse du spectromètre

La correction des facteurs multiplicatifs est certainement l'opération qui bénéficie le plus de l'utilisation de Python. En quelques lignes, on peut corriger tous les spectres d'un répertoire donné.

On charge d'abord l'ensemble des spectres dans un dictionnaire comme décrit dans la partie A.2.3. On considérera que les clés du dictionnaire correspondent aux températures où on a pris en compte l'échauffement dû au laser.

On définit alors le facteur de Bose :

```
def facteur_bose(frequence, temperature):
    return 1 - exp(-frequence*1.4384/temperature)
```

Et on corrige :

```
for temp in data.keys():
    data[temp][:,1] *= facteur_bose(data[temp][:,0], temp)
```

De même pour la réponse du spectromètre, qui ne dépend que de la fréquence, et qui provient d'un fichier de calibration :

```
from scipy import interpolate
spectro = loadtxt("calibration.txt")
spectro_f = interpolate.interp1d(spectro[:,0], spectro[:,1])

for temp in data.keys():
    data[temp][:,1] /= spectro_f(data[temp][:,0])
```

A.3.5 Normalisation des spectres

La normalisation des spectres se fait manuellement. On copie les spectres de départ :

```
data_n = [np.copy(spectre) for spectre in data]
```

Puis, avoir choisi un spectre de référence, on ajuste les autres directement, à l'aide d'un graphe :

```
ref_i = 0
i = 1

ratio = 0.98

data_n[i][:,1] = ratio * data[i][:,1]

plt.figure(figsize=(20, 10))

plt.plot(data_n[ref_i][:,0], data_n[ref_i][:,1], 'b')
plt.plot(data_n[i][:,0], data_n[i][:,1])
plt.plot(data[i][:,0], data[i][:,1], '--')
```

A.4 Analyse de la réponse nématique dans Bi-2212

Dans cette section, nous présentons les codes correspondant aux traitements présentés dans le chapitre 4.

A.4.1 Prolongement linéaire à basse énergie

Avant de prolonger la réponse à basse énergie, on supprime les données en dessous de $\omega = 0$:

```
for file in data.keys():
    data[file] = np.delete(
        data[file], np.where(data[file][:,0] <= 0), 0)
```

Pour prolonger la réponse Raman à basse énergie, on remplace simplement les valeurs en dessous d'une fréquence nommée coupure :

```
for file in data.keys():
    zone_sup = data[file][np.where(data[file][:,0] >= coupure)]

    zone_inf = np.copy(
        data[file][np.where(data[file][:,0] < coupure)])
    zone_inf[:,1] = zone_inf[:,0] * zone_sup[0,1]/zone_sup[0,0]

    data[file] = np.vstack((zone_inf, zone_sup))
```

En réalité, on pourrait se contenter de remplacer tous les points par un unique point de coordonnées (0,0). On perd alors l'information sur les abscisses à basse énergie, ce qui n'est pas très gênant, mais doit être gardé à l'esprit.

A.4.2 Calcul de la susceptibilité nématique

Afin de calculer l'intégrale

$$\chi^0 = \int_0^\Lambda d\omega \frac{\chi''(\omega)}{\omega}, \quad (4.4)$$

pour toutes les températures, on utilise le code suivant :

```
Lambda = 800

chi = np.zeros(shape=(len(data), 2))

i = 0
for temp in sorted(data.keys()):
    chi[i,0] = temp

    spectre = data[temp][np.where(data[temp][:,0] <= Lambda)[0],:]
    chi[i,1] = np.trapz(spectre[:,1]/spectre[:,0], x=spectre[:,0])

    i+=1
```

Pour calculer l'erreur commise sur l'intégrale précédente, on estime la valeur du bruit sur les spectres bruts. On estime par suite l'erreur sur la réponse Raman en corrigeant cette valeur du facteur de Bose et de la réponse du spectromètre. Enfin, on intègre cette erreur comme on a intégré la réponse Raman.

A.4.3 Suppression grossière de phonons

Pour supprimer des phonons de manière grossière, il suffit d'enlever les points correspondant à la zone du phonon. Ceci est en fait équivalent à extrapoler linéairement la base du phonon.

```
phonon_inf = 45
phonon_sup = 70

data_cleaned = np.copy(
    data[np.where(np.logical_or(
        data[:,0] < phonon_inf,
        data[:,0] > phonon_sup))]])
```

Cette suppression grossière était suffisante, car notre objectif était seulement d'évaluer le poids des phonons dans l'intégrale de susceptibilité nématique.

A.5 Analyse des mesures de mercurates sous pression

Dans cette section, nous présentons les codes correspondant aux traitements présentés dans le chapitre 5.

A.5.1 Suppression rigoureuse de phonons

Dans cette analyse, nous avons supprimé les phonons dans l'objectif d'étudier attentivement l'évolution du continuum électronique. Il était donc important de garder intact ce continuum.

Pour cela, on délimite une zone $[b; c]$ correspondant au phonon, et une zone plus large $[a; d]$ correspondant à une zone où aucun autre phonon n'est présent. On effectue alors un *fit* grossier (polynomial) du continuum dans la zone large pour avoir une base pour le phonon. On effectue ensuite un *fit* lorentzien du signal duquel on a retiré la base polynomiale : cela nous fournit un *fit* du phonon pur. On peut ensuite soustraire ce phonon pur du signal total.

On définit tout d'abord une fonction pour le *fit* lorentzien :

```
def lorentz(x, A, x0, gamma):
    return A / (1 + (x-x0)**2/(gamma/2)**2)
```

On définit la zone sans phonon :

```
full_zone = np.where(
    np.logical_or(
        np.logical_and(data[:,0] > a, data[:,0] < b),
        np.logical_and(data[:,0] > c, data[:,0] < d)))
fittable = data[full_zone]
```

Et la zone du phonon :

```
phonon_zone = np.where(
    np.logical_and(data[:,0] > b, data[:,0] < c))
```

On estime la forme de la base avec un polynôme de degré 4 (on peut prendre un degré 3 ou 5 si l'ajustement ne marche pas bien) :

```
base = np.poly1d(np.polyfit(fittable[:,0], fittable[:,1], 4))
```

Et on ajuste le phonon :

```
p0 = [3, (b+c)/2, 10] # Paramètres de base
popt, pcov = curve_fit(lorentz,
    data[phonon_zone][:,0],
    data[phonon_zone][:,1] - base(data[phonon_zone][:,0]),
    p0=p0)
```

On peut finalement supprimer le phonon de la réponse totale :

```
data_fixed = np.copy(data)
data_fixed[:,1] = data[:,1] - lorentz(data[:,0], *popt)
```

Il est parfois nécessaire d'ajuster plusieurs phonons proches conjointement. On définit alors une fonction de *fit* pour l'ensemble des phonons :

```
def fitf(x,
        A1, x1, gamma1,
        A2, x2, gamma2,
        A3, x3, gamma3):
    return (lorentz(x, A1, x1, gamma1)
        + lorentz(x, A2, x2, gamma2)
        + lorentz(x, A3, x3, gamma3))
```

Les valeurs obtenues pour les *fits* peuvent être utilisées non seulement pour supprimer les phonons mais aussi pour estimer leur aire ou leur intensité.

A.5.2 Soustraction entre B_{1g} et B_{2g}

La soustraction entre deux spectres se fait directement, en prenant soin d'interpoler les ordonnées d'un spectre sur les abscisses de l'autre :

```
from scipy import interpolate

data_diff = np.copy(data_B1)
B2interp = interpolate.interp1d(data_B2[:,0], data_B2[:,1])
data_diff[:,1] = data_B1[:,1] - B2interp(data_B1[:,0])
```

A.5.3 Lissage de courbes (filtre passe-bas)

Sur certains spectres où le rapport signal-sur-bruit n'était pas suffisant, on a lissé le spectre, ce qui occasionne une perte d'information, mais rend les spectres plus facilement lisibles.

Le lissage se fait en choisissant un nombre de points `smooth_points` autour de chaque point du spectre, et en effectuant une moyenne glissante sur ces points.

La difficulté provient de la gestion des points perdus aux deux extrémités du spectre.

```
smooth_points = 7
if smooth_points % 2 != 1:
    raise TypeError
range_squeezing = int((smooth_points-1) / 2)

def running_mean(x, N):
```

```
cumsum = np.cumsum(np.insert(x, 0, 0))
return (cumsum[N:] - cumsum[:-N]) / float(N)

data_smoothed = np.zeros((len(data)-2*range_squeezing, 2))

data_smoothed[:,0] = data[range_squeezing:-range_squeezing,0]
data_smoothed[:,1] = running_mean(data[:,1], smooth_points)
```


Bibliographie

De l'autre côté de la porte parvinrent des battements tels qu'en produiraient des couvertures de cuir.

« Il y a des grimoires salement méchants là-dedans, dit le major de promo. Ils vous arrachent carrément le bras d'un homme.

– Oui, mais au moins ils ne connaissent pas les poignées de porte, fit le doyen.

– Sauf s'il y a quelque part dans la bibliothèque un bouquin intitulé *Boutons de porte pour débutants*, dit le major de promo. Ils se lisent entre eux. »

L'archichancelier jeta un coup d'oeil à Cogite. « Il risque d'y avoir un bouquin comme ça là-dedans, Stibon ?

– Selon la théorie de l'espace B, c'est presque certain, monsieur. »

Comme un seul homme, les mages reculèrent des portes.

TERRY PRATCHETT, *Le dernier continent*, trad. PATRICK COUTON

- [Abrikosov et Fal'kovskii, 1961] **Abrikosov**, A. et **Fal'kovskii**, L. : Raman Scattering of Light in Superconductors. *J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)*, 13(1) :179 (1961). [39](#)
- [Alloul et al., 1989] **Alloul**, H., **Ohno**, T., et **Mendels**, P. : ^{89}Y NMR evidence for a Fermi-liquid behavior in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Phys. Rev. Lett.*, 63(16) :1700–1703 (1989). doi :[10.1103/PhysRevLett.63.1700](#). [22](#), [23](#)
- [Anderson, 1959] **Anderson**, P. W. : New Approach to the Theory of Superexchange Interactions. *Phys. Rev.*, 115(1) :2–13 (1959). doi :[10.1103/PhysRev.115.2](#). [14](#)
- [Anderson, 1987] **Anderson**, P. W. : The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity. *Science*, 235(4793) :1196–1198 (1987). doi :[10.1126/science.235.4793.1196](#). [30](#)
- [Anderson et Abrahams, 1987] **Anderson**, P. W. et **Abrahams**, E. : Superconductivity theories narrow down. *Nature*, 327(6121) :363–363 (1987). doi :[10.1038/327363a0](#). [10](#)
- [Anderson et Matthias, 1964] **Anderson**, P. W. et **Matthias**, B. T. : Superconductivity. *Science*, 144(3617) :373–381 (1964). doi :[10.1126/science.144.3617.373](#). [9](#)
- [Arpaia et al., 2019] **Arpaia**, R., **Caprara**, S., **Fumagalli**, R., **Vecchi**, G. D., **Peng**, Y. Y., **Andersson**, E., **Betto**, D., **Luca**, G. M. D., **Brookes**, N. B., **Lombardi**, F., **Salluzzo**, M., **Braicovich**, L., **Castro**, C. D., **Grilli**, M., et **Ghiringhelli**, G. : Dynamical charge density fluctuations pervading the phase diagram of a Cu-based high- T_c superconductor. *Science*, 365(6456) :906–910 (2019). doi :[10.1126/science.aav1315](#). [33](#)
- [Ashcroft, 1968] **Ashcroft**, N. W. : Metallic Hydrogen : A High-Temperature Superconductor? *Phys. Rev. Lett.*, 21(26) :1748–1749 (1968). doi :[10.1103/PhysRevLett.21.1748](#). [11](#)
- [Ashcroft et Mermin, 2002] **Ashcroft**, N. W. et **Mermin**, N. D. : *Physique des solides*. EDP Sciences (2002). ISBN 978-2-86883-577-2. [17](#), [40](#), [135](#), [138](#)

- [Auvray et al., 2019] Auvray, N., Loret, B., Benhabib, S., Cazayous, M., Zhong, R. D., Schneeloch, J., Gu, G. D., Forget, A., Colson, D., Paul, I., Sacuto, A., et Gallais, Y. : Nematic fluctuations in the cuprate superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Nat Commun*, 10(1) :1–7 (2019). doi :[10.1038/s41467-019-12940-w](https://doi.org/10.1038/s41467-019-12940-w). 165
- [Badoux et al., 2016] Badoux, S., Tabis, W., Laliberté, F., Grissonnanche, G., Vignolle, B., Vignolles, D., Béard, J., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Liang, R., Doiron-Leyraud, N., Taillefer, L., et Proust, C. : Change of carrier density at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor. *Nature*, 531(7593) :210–214 (2016). doi :[10.1038/nature16983](https://doi.org/10.1038/nature16983). 29
- [Bakr et al., 2013] Bakr, M., Souliou, S. M., Blanco-Canosa, S., Zegkinoglou, I., Gretarsson, H., Strempfer, J., Loew, T., Lin, C. T., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Keimer, B., et Le Tacon, M. : Lattice dynamical signature of charge density wave formation in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Phys. Rev. B*, 88(21) :214517 (2013). doi :[10.1103/PhysRevB.88.214517](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.214517). 134
- [Bardeen et al., 1957] Bardeen, J., Cooper, L. N., et Schrieffer, J. R. : Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.*, 108(5) :1175–1204 (1957). doi :[10.1103/PhysRev.108.1175](https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175). xiii, 8
- [Barišić et al., 2019] Barišić, N., Chan, M. K., Veit, M. J., Dorow, C. J., Ge, Y., Li, Y., Tabis, W., Tang, Y., Yu, G., Zhao, X., et Greven, M. : Evidence for a universal Fermi-liquid scattering rate throughout the phase diagram of the copper-oxide superconductors. *New J. Phys.*, 21(11) :113007 (2019). doi :[10.1088/1367-2630/ab4d0f](https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab4d0f). 30
- [Batlogg et al., 1987] Batlogg, B., Kourouklis, G., Weber, W., Cava, R. J., Jayaraman, A., White, A. E., Short, K. T., Rupp, L. W., et Rietman, E. A. : Nonzero isotope effect in $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 59(8) :912–914 (1987). doi :[10.1103/PhysRevLett.59.912](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.912). 10
- [Bednorz et Müller, 1986] Bednorz, J. G. et Müller, K. A. : Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Physik B - Condensed Matter*, 64(2) :189–193 (1986). doi :[10.1007/BF01303701](https://doi.org/10.1007/BF01303701). 9, 12
- [Bel et al., 2004] Bel, R., Behnia, K., Proust, C., van der Linden, P., Maude, D., et Vedenneev, S. I. : Test of the Wiedemann-Franz Law in an Optimally Doped Cuprate. *Phys. Rev. Lett.*, 92(17) :177003 (2004). doi :[10.1103/PhysRevLett.92.177003](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.177003). 30
- [Benhabib, 2016] Benhabib, S. : Vie et mort du pseudogap dans l'état normal du cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Thèse de doctorat, Sorbonne Paris Cité (2016). 48, 57, 67, 76, 95, 104, 174
- [Benhabib et al., 2015a] Benhabib, S., Gallais, Y., Cazayous, M., Méasson, M.-A., Zhong, R. D., Schneeloch, J., Forget, A., Gu, G. D., Colson, D., et Sacuto, A. : Three energy scales in the superconducting state of hole-doped cuprates detected by electronic Raman scattering. *Phys. Rev. B*, 92(13) :134502 (2015a). doi :[10.1103/PhysRevB.92.134502](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.134502). 56
- [Benhabib et al., 2015b] Benhabib, S., Sacuto, A., Civelli, M., Paul, I., Cazayous, M., Gallais, Y., Méasson, M.-A., Zhong, R. D., Schneeloch, J., Gu, G. D., Colson, D., et Forget, A. : Collapse of the Normal-State Pseudogap at a Lifshitz Transition in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Cuprate Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 114(14) :147001 (2015b). doi :[10.1103/PhysRevLett.114.147001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.147001). 27, 93, 95, 104, 119, 120
- [Bernhard et al., 2008] Bernhard, C., Yu, L., Dubroka, A., Kim, K. W., Rössle, M., Munzar, D., Chaloupka, J., Lin, C. T., et Wolf, T. : Broad-band infrared ellipsometry measurements of the c-axis response of underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Spectroscopic distinction between the normal-state pseudogap and the superconducting gap. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(12) :3064–3069 (2008). doi :[10.1016/j.jpcs.2008.06.021](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.06.021). 26

- [Blumberg et al., 1997] **Blumberg**, G., **Kang**, M., **Klein**, M. V., **Kadowaki**, K., et **Kendziora**, C. : Evolution of Magnetic and Superconducting Fluctuations with Doping of High-Tc Superconductors. *Science*, 278(5342) :1427–1432 (1997). doi :[10.1126/science.278.5342.1427](https://doi.org/10.1126/science.278.5342.1427). 104
- [Boehler et Hantsetters, 2004] **Boehler**, R. et **Hantsetters**, K. D. : New anvil designs in diamond-cells. *High Pressure Research*, 24(3) :391–396 (2004). doi :[10.1080/08957950412331323924](https://doi.org/10.1080/08957950412331323924). 122
- [Bragança et al., 2018] **Bragança**, H., **Sakai**, S., **Aguiar**, M. C. O., et **Civelli**, M. : Correlation-Driven Lifshitz Transition at the Emergence of the Pseudogap Phase in the Two-Dimensional Hubbard Model. *Phys. Rev. Lett.*, 120(6) :067002 (2018). doi :[10.1103/PhysRevLett.120.067002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.067002). 120
- [Brun et al., 2016] **Brun**, C., **Cren**, T., et **Roditchev**, D. : Review of 2D superconductivity : The ultimate case of epitaxial monolayers. *Supercond. Sci. Technol.*, 30(1) :013003 (2016). doi :[10.1088/0953-2048/30/1/013003](https://doi.org/10.1088/0953-2048/30/1/013003). 17
- [Buhot, 2015] **Buhot**, J. : Ordres cachés et magnétisme étudiés par spectroscopie Raman en conditions extrêmes. Thèse de doctorat, Sorbonne Paris Cité (2015). 123
- [Callen et Greene, 1952] **Callen**, H. B. et **Greene**, R. F. : On a Theorem of Irreversible Thermodynamics. *Phys. Rev.*, 86(5) :702–710 (1952). doi :[10.1103/PhysRev.86.702](https://doi.org/10.1103/PhysRev.86.702). 47
- [Campuzano et al., 1999] **Campuzano**, J. C., **Ding**, H., **Norman**, M. R., **Fretwell**, H. M., **Randeria**, M., **Kaminski**, A., **Mesot**, J., **Takeuchi**, T., **Sato**, T., **Yokoya**, T., **Takahashi**, T., **Mochiku**, T., **Kadowaki**, K., **Guptasarma**, P., **Hinks**, D. G., **Konstantinovic**, Z., **Li**, Z. Z., et **Raffy**, H. : Electronic Spectra and Their Relation to the (π, π) Collective Mode in High-Tc Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 83(18) :3709–3712 (1999). doi :[10.1103/PhysRevLett.83.3709](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.3709). 26
- [Cantoni et al., 1993] **Cantoni**, M., **Schilling**, A., **Nissen**, H. U., et **Ott**, H. R. : Characterisation of superconducting Hg-Ba-Ca-Cu-oxides : Structural and physical aspects. *Physica C : Superconductivity*, 215(1) :11–18 (1993). doi :[10.1016/0921-4534\(93\)90359-X](https://doi.org/10.1016/0921-4534(93)90359-X). 80
- [Chakraborty et al., 2019] **Chakraborty**, D., **Grandadam**, M., **Hamidian**, M. H., **Davis**, J. C. S., **Sidis**, Y., et **Pépin**, C. : Fractionalized pair density wave in the pseudogap phase of cuprate superconductors. *Phys. Rev. B*, 100(22) :224511 (2019). doi :[10.1103/PhysRevB.100.224511](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.224511). 34
- [Chakravarty et al., 2004] **Chakravarty**, S., **Kee**, H.-Y., et **Völker**, K. : An explanation for a universality of transition temperatures in families of copper oxide superconductors. *Nature*, 428(6978) :53–55 (2004). doi :[10.1038/nature02348](https://doi.org/10.1038/nature02348). 17, 162
- [Chakravarty et al., 2001] **Chakravarty**, S., **Laughlin**, R. B., **Morr**, D. K., et **Nayak**, C. : Hidden order in the cuprates. *Phys. Rev. B*, 63(9) :094503 (2001). doi :[10.1103/PhysRevB.63.094503](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.094503). 49
- [Chang et al., 2012] **Chang**, J., **Blackburn**, E., **Holmes**, A. T., **Christensen**, N. B., **Larsen**, J., **Mesot**, J., **Liang**, R., **Bonn**, D. A., **Hardy**, W. N., **Watenphul**, A., **v Zimmermann**, M., **Forgan**, E. M., et **Hayden**, S. M. : Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$. *Nature Physics*, 8(12) :871–876 (2012). doi :[10.1038/nphys2456](https://doi.org/10.1038/nphys2456). 32
- [Choi et al., 2020] **Choi**, J., **Ivashko**, O., **Blackburn**, E., **Liang**, R., **Bonn**, D. A., **Hardy**, W. N., **Holmes**, A. T., **Christensen**, N. B., **Hücker**, M., **Gerber**, S., **Gutowski**, O., **Rütt**, U., **v Zimmermann**, M., **Forgan**, E. M., **Hayden**, S. M., et **Chang**, J. : Spatially inhomogeneous competition between superconductivity and the charge density wave in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$. *Nat Commun*, 11(1) :1–8 (2020). doi :[10.1038/s41467-020-14536-1](https://doi.org/10.1038/s41467-020-14536-1). 33

- [Chu et al., 1993] **Chu**, C. W., **Gao**, L., **Chen**, F., **Huang**, Z. J., **Meng**, R. L., et **Xue**, Y. Y. : Superconductivity above 150 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ at high pressures. *Nature*, 365(6444) :323–325 (1993). doi :[10.1038/365323a0](#). 20, 153
- [Chu et al., 1987] **Chu**, C. W., **Hor**, P. H., **Meng**, R. L., **Gao**, L., **Huang**, Z. J., et **Wang**, a. Y. Q. : Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O compound system. *Phys. Rev. Lett.*, 58(4) :405–407 (1987). doi :[10.1103/PhysRevLett.58.405](#). 19
- [Chu et al., 2012] **Chu**, J.-H., **Kuo**, H.-H., **Analytis**, J. G., et **Fisher**, I. R. : Divergent Nematic Susceptibility in an Iron Arsenide Superconductor. *Science*, 337(6095) :710–712 (2012). doi :[10.1126/science.1221713](#). 115
- [Cohen et Anderson, 1972] **Cohen**, M. L. et **Anderson**, P. W. : Comments on the Maximum Superconducting Transition Temperature. *AIP Conference Proceedings*, 4(1) :17–27 (1972). doi :[10.1063/1.2946185](#). 9
- [Collignon et al., 2017] **Collignon**, C., **Badoux**, S., **Afshar**, S. A. A., **Michon**, B., **Laliberté**, F., **Cyr-Choinière**, O., **Zhou**, J.-S., **Licciardello**, S., **Wiedmann**, S., **Doiron-Leyraud**, N., et **Taillefer**, L. : Fermi-surface transformation across the pseudogap critical point of the cuprate superconductor $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Physical Review B*, 95(22) (2017). doi :[10.1103/PhysRevB.95.224517](#). 29
- [Comin et Damascelli, 2016] **Comin**, R. et **Damascelli**, A. : Resonant X-Ray Scattering Studies of Charge Order in Cuprates. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 7(1) :369–405 (2016). doi :[10.1146/annurev-conmatphys-031115-011401](#). 32
- [Cooper et al., 2014] **Cooper**, J. R., **Loram**, J. W., **Kokanović**, I., **Storey**, J. G., et **Tallon**, J. L. : Pseudogap in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ is not bounded by a line of phase transitions : Thermodynamic evidence. *Phys. Rev. B*, 89(20) :201 104 (2014). doi :[10.1103/PhysRevB.89.201104](#). 27
- [Cooper, 1956] **Cooper**, L. N. : Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas. *Phys. Rev.*, 104(4) :1189–1190 (1956). doi :[10.1103/PhysRev.104.1189](#). 8
- [Cuk et al., 2008] **Cuk**, T., **Struzhkin**, V. V., **Devereaux**, T. P., **Goncharov**, A. F., **Kendziora**, C. A., **Eisaki**, H., **Mao**, H.-K., et **Shen**, Z.-X. : Uncovering a Pressure-Tuned Electronic Transition in $\text{Bi}_{1.98}\text{Sr}_{2.06}\text{Y}_{0.68}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ using Raman Scattering and X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 100(21) :217 003 (2008). doi :[10.1103/PhysRevLett.100.217003](#). 20
- [Cyr-Choinière et al., 2009] **Cyr-Choinière**, O., **Daou**, R., **Laliberté**, F., **LeBoeuf**, D., **Doiron-Leyraud**, N., **Chang**, J., **Yan**, J.-Q., **Cheng**, J.-G., **Zhou**, J.-S., **Goodenough**, J. B., **Pyon**, S., **Takayama**, T., **Takagi**, H., **Tanaka**, Y., et **Taillefer**, L. : Enhancement of the Nernst effect by stripe order in a high-Tc superconductor. *Nature*, 458(7239) :743–745 (2009). doi :[10.1038/nature07931](#). 22
- [Cyr-Choinière et al., 2018] **Cyr-Choinière**, O., **LeBoeuf**, D., **Badoux**, S., **Dufour-Beauséjour**, S., **Bonn**, D. A., **Hardy**, W. N., **Liang**, R., **Graf**, D., **Doiron-Leyraud**, N., et **Taillefer**, L. : Sensitivity of Tc to pressure and magnetic field in the cuprate superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: Evidence of charge-order suppression by pressure. *Phys. Rev. B*, 98(6) :064 513 (2018). doi :[10.1103/PhysRevB.98.064513](#). 33
- [da Silva Neto et al., 2014] **da Silva Neto**, E. H., **Aynajian**, P., **Frano**, A., **Comin**, R., **Schierle**, E., **Weschke**, E., **Gyenis**, A., **Wen**, J., **Schneeloch**, J., **Xu**, Z., **Ono**, S., **Gu**, G., **Tacon**, M. L., et **Yazdani**, A. : Ubiquitous Interplay Between Charge Ordering and High-Temperature Superconductivity in Cuprates. *Science*, 343(6169) :393–396 (2014). doi :[10.1126/science.1243479](#). 32

- [Damascelli et al., 2003] **Damascelli, A., Hussain, Z., et Shen, Z.-X.** : Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 75(2) :473–541 (2003). doi :[10.1103/RevModPhys.75.473](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.473). 19
- [Daou et al., 2010] **Daou, R., Chang, J., LeBoeuf, D., Cyr-Choinière, O., Laliberté, F., Doiron-Leyraud, N., Ramshaw, B. J., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., et Taillefer, L.** : Broken rotational symmetry in the pseudogap phase of a high-T_c superconductor. *Nature*, 463(7280) :519–522 (2010). doi :[10.1038/nature08716](https://doi.org/10.1038/nature08716). 25
- [Datchi et al., 2007] **Datchi, F., Dewaele, A., Loubeyre, P., Letoullec, R., Godec, Y. L., et Canny, B.** : Optical pressure sensors for high-pressure–high-temperature studies in a diamond anvil cell. *High Pressure Research*, 27(4) :447–463 (2007). doi :[10.1080/08957950701659593](https://doi.org/10.1080/08957950701659593). 124
- [Devereaux et Einzel, 1995] **Devereaux, T. P. et Einzel, D.** : Electronic Raman scattering in superconductors as a probe of anisotropic electron pairing. *Phys. Rev. B*, 51(22) :16 336–16 357 (1995). doi :[10.1103/PhysRevB.51.16336](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.16336). 55
- [Devereaux et Hackl, 2007] **Devereaux, T. P. et Hackl, R.** : Inelastic light scattering from correlated electrons. *Reviews of Modern Physics*, 79(1) :175–233 (2007). doi :[10.1103/RevModPhys.79.175](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.79.175). 52
- [Dewaele et al., 2008] **Dewaele, A., Torrent, M., Loubeyre, P., et Mezouar, M.** : Compression curves of transition metals in the Mbar range : Experiments and projector augmented-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 78(10) :104 102 (2008). doi :[10.1103/PhysRevB.78.104102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.104102). 124
- [Ding et al., 1996] **Ding, H., Norman, M. R., Campuzano, J. C., Randeria, M., Bellman, A. F., Yokoya, T., Takahashi, T., Mochiku, T., et Kadowaki, K.** : Angle-resolved photoemission spectroscopy study of the superconducting gap anisotropy in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}. *Phys. Rev. B*, 54(14) :R9678–R9681 (1996). doi :[10.1103/PhysRevB.54.R9678](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R9678). 18
- [Dipasupil et al., 2002] **Dipasupil, R. M., Oda, M., Momono, N., et Ido, M.** : Energy Gap Evolution in the Tunneling Spectra of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 71(6) :1535–1540 (2002). doi :[10.1143/JPSJ.71.1535](https://doi.org/10.1143/JPSJ.71.1535). 26
- [Doiron-Leyraud et al., 2015] **Doiron-Leyraud, N., Badoux, S., René de Cotret, S., Lepault, S., LeBoeuf, D., Laliberté, F., Hassinger, E., Ramshaw, B. J., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Liang, R., Park, J.-H., Vignolles, D., Vignolle, B., Taillefer, L., et Proust, C.** : Evidence for a small hole pocket in the Fermi surface of underdoped YBa₂Cu₃O_y. *Nature Communications*, 6(1) :6034 (2015). doi :[10.1038/ncomms7034](https://doi.org/10.1038/ncomms7034). 28, 29
- [Doiron-Leyraud et al., 2007] **Doiron-Leyraud, N., Proust, C., LeBoeuf, D., Levallois, J., Bonnemaïson, J.-B., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., et Taillefer, L.** : Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high-T_c superconductor. *Nature*, 447(7144) :565–568 (2007). doi :[10.1038/nature05872](https://doi.org/10.1038/nature05872). 33, 34, 84
- [Dolgov et al., 1981] **Dolgov, O. V., Kirzhnits, D. A., et Maksimov, E. G.** : On an admissible sign of the static dielectric function of matter. *Rev. Mod. Phys.*, 53(1) :81–93 (1981). doi :[10.1103/RevModPhys.53.81](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.53.81). 11
- [Dresselhaus et al., 2008] **Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., et Jorio, A.** : *Group Theory : Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer-Verlag, Berlin (2008). ISBN 978-3-540-32897-1. 48
- [Drozdov et al., 2015] **Drozdov, A. P., Erements, M. I., Troyan, I. A., Ksenofontov, V., et Shylin, S. I.** : Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 525(7567) :73–76 (2015). doi :[10.1038/nature14964](https://doi.org/10.1038/nature14964). 11

- [Drozdov et al., 2019] **Drozdov**, A. P., **Kong**, P. P., **Minkov**, V. S., **Besedin**, S. P., **Kuzovnikov**, M. A., **Mozaffari**, S., **Balicas**, L., **Balakirev**, F. F., **Graf**, D. E., **Prakapenka**, V. B., **Greenberg**, E., **Knyazev**, D. A., **Tkacz**, M., et **Eremets**, M. I. : Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 569(7757) :528–531 (2019). doi :[10.1038/s41586-019-1201-8](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1201-8). 11
- [Drude, 1900a] **Drude**, P. : Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, 306(3) :566–613 (1900a). doi :[10.1002/andp.19003060312](https://doi.org/10.1002/andp.19003060312). 4
- [Drude, 1900b] **Drude**, P. : Zur Elektronentheorie der Metalle ; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte. *Annalen der Physik*, 308(11) :369–402 (1900b). doi :[10.1002/andp.19003081102](https://doi.org/10.1002/andp.19003081102). 4
- [Dubroka et al., 2011] **Dubroka**, A., **Rössle**, M., **Kim**, K. W., **Malik**, V. K., **Munzar**, D., **Basov**, D. N., **Schafgans**, A. A., **Moon**, S. J., **Lin**, C. T., **Haug**, D., **Hinkov**, V., **Keimer**, B., **Wolf**, T., **Storey**, J. G., **Tallon**, J. L., et **Bernhard**, C. : Evidence of a Precursor Superconducting Phase at Temperatures as High as 180 K in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}$ Superconducting Crystals from Infrared Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 106(4) :047 006 (2011). doi :[10.1103/PhysRevLett.106.047006](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.047006). 25, 26
- [Dupree et al., 1991] **Dupree**, R., **Han**, Z. P., **Howes**, A. P., **Paul**, D. M., **Smith**, M. E., et **Male**, S. : ^{17}O NMR characterisation of the oxygen sites in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ ($n = 1, 2, 3$) high temperature superconductors. *Physica C : Superconductivity*, 175(3) :269–278 (1991). doi :[10.1016/0921-4534\(91\)90597-R](https://doi.org/10.1016/0921-4534(91)90597-R). 84
- [Efetov et al., 2013] **Efetov**, K. B., **Meier**, H., et **Pépin**, C. : Pseudogap state near a quantum critical point. *Nature Physics*, 9(7) :442–446 (2013). doi :[10.1038/nphys2641](https://doi.org/10.1038/nphys2641). 34
- [Eggert et al., 1994] **Eggert**, J. H., **Hu**, J. Z., **Mao**, H. K., **Beauvais**, L., **Meng**, R. L., et **Chu**, C. W. : Compressibility of the $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=1,2,3$) high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B*, 49(21) :15 299–15 304 (1994). doi :[10.1103/PhysRevB.49.15299](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.15299). 139
- [Faltens et al., 1987] **Faltens**, T. A., **Ham**, W. K., **Keller**, S. W., **Leary**, K. J., **Michaels**, J. N., **Stacy**, A. M., **zur Loye**, H.-C., **Morris**, D. E., **Barbee III**, T. W., **Bourne**, L. C., **Cohen**, M. L., **Hoen**, S., et **Zettl**, A. : Observation of an oxygen isotope shift in the superconducting transition temperature of $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 59(8) :915–918 (1987). doi :[10.1103/PhysRevLett.59.915](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.915). 10
- [Feder, 2000] **Feder**, T. : Bell Labs Wins Long-Running Patent Battle over High-Tc Superconductor. *Physics Today*, 53(4) :56 (2000). doi :[10.1063/1.883038](https://doi.org/10.1063/1.883038). 12, 20
- [Flores-Livas et al., 2020] **Flores-Livas**, J. A., **Boeri**, L., **Sanna**, A., **Profeta**, G., **Arita**, R., et **Eremets**, M. : A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure : Methods and materials. *Physics Reports*, 856 :1–78 (2020). doi :[10.1016/j.physrep.2020.02.003](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2020.02.003). 19
- [Fong et al., 2000] **Fong**, H. F., **Bourges**, P., **Sidis**, Y., **Regnault**, L. P., **Bossy**, J., **Ivanov**, A., **Milius**, D. L., **Aksay**, I. A., et **Keimer**, B. : Spin susceptibility in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Phys. Rev. B*, 61(21) :14 773–14 786 (2000). doi :[10.1103/PhysRevB.61.14773](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14773). 24
- [Fournier et al., 2010] **Fournier**, D., **Levy**, G., **Pennec**, Y., **McChesney**, J. L., **Bostwick**, A., **Rotenberg**, E., **Liang**, R., **Hardy**, W. N., **Bonn**, D. A., **Elfmov**, I. S., et **Damascelli**, A. : Loss of nodal quasiparticle integrity in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Nature Phys*, 6(11) :905–911 (2010). doi :[10.1038/nphys1763](https://doi.org/10.1038/nphys1763). 28, 120
- [Fradkin et al., 2015] **Fradkin**, E., **Kivelson**, S. A., et **Tranquada**, J. M. : Colloquium : Theory of intertwined orders in high temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 87(2) :457–482 (2015). doi :[10.1103/RevModPhys.87.457](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.457). 34

- [Friedel, 1989] **Friedel**, J. : The high-Tc superconductors : A conservative view. *J. Phys. : Condens. Matter*, 1(42) :7757–7794 (1989). doi :[10.1088/0953-8984/1/42/001](https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/42/001). 14
- [Gallais, 2003] **Gallais**, Y. : Diffusion Raman électronique dans les cuprates supraconducteurs. Thèse de doctorat, Paris 6 (2003). 14, 48, 52
- [Gallais et al., 2013] **Gallais**, Y., **Fernandes**, R. M., **Paul**, I., **Chauvière**, L., **Yang**, Y.-X., **Méasson**, M.-A., **Cazayous**, M., **Sacuto**, A., **Colson**, D., et **Forget**, A. : Observation of Incipient Charge Nematicity in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Physical Review Letters*, 111(26) (2013). doi :[10.1103/PhysRevLett.111.267001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.267001). 98, 115
- [Gallais et Paul, 2016] **Gallais**, Y. et **Paul**, I. : Charge nematicity and electronic Raman scattering in iron-based superconductors. *Comptes Rendus Physique*, 17(1-2) :113–139 (2016). doi :[10.1016/j.crhy.2015.10.001](https://doi.org/10.1016/j.crhy.2015.10.001). 98, 117
- [Gao et al., 1994] **Gao**, L., **Xue**, Y. Y., **Chen**, F., **Xiong**, Q., **Meng**, R. L., **Ramirez**, D., **Chu**, C. W., **Eggert**, J. H., et **Mao**, H. K. : Superconductivity up to 164 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m=1, 2$, and 3) under quasihydrostatic pressures. *Phys. Rev. B*, 50(6) :4260–4263 (1994). doi :[10.1103/PhysRevB.50.4260](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.4260). 20, 153, 158, 161
- [Ghiringhelli et al., 2012] **Ghiringhelli**, G., **Tacon**, M. L., **Minola**, M., **Blanco-Canosa**, S., **Mazzoli**, C., **Brookes**, N. B., **Luca**, G. M. D., **Frano**, A., **Hawthorn**, D. G., **He**, F., **Loew**, T., **Sala**, M. M., **Peets**, D. C., **Salluzzo**, M., **Schierle**, E., **Sutarto**, R., **Sawatzky**, G. A., **Weschke**, E., **Keimer**, B., et **Braicovich**, L. : Long-Range Incommensurate Charge Fluctuations in $(\text{Y,Nd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Science*, 337(6096) :821–825 (2012). doi :[10.1126/science.1223532](https://doi.org/10.1126/science.1223532). 16, 32
- [Ginsburg et Landau, 1950] **Ginsburg**, V. et **Landau**, L. : On the Theory of Superconductivity. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20 :1064 (1950). 7
- [Ginsburg, 1969] **Ginsburg**, V. L. : Superfluidity and superconductivity in the universe. *J Stat Phys*, 1(1) :3–24 (1969). doi :[10.1007/BF01007238](https://doi.org/10.1007/BF01007238). 11
- [Goncharov et Struzhkin, 2003] **Goncharov**, A. F. et **Struzhkin**, V. V. : Raman spectroscopy of metals, high-temperature superconductors and related materials under high pressure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(7-8) :532–548 (2003). doi :[10.1002/jrs.1030](https://doi.org/10.1002/jrs.1030). 20, 21, 161, 162
- [Gor'kov, 1959] **Gor'kov**, L. : Microscopic Derivation of the Ginzburg-Landau Equations in the Theory of Superconductivity. *J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)*, 9(6) :1364 (1959). 9
- [Grandadam et al., 2020] **Grandadam**, M., **Chakraborty**, D., **Montiel**, X., et **Pépin**, C. : Electronic spectral function in fractionalized Pair Density Wave scenario. *arXiv :2002.12622 [cond-mat]* (2020). 34
- [Grasset, 2017] **Grasset**, R. : Supraconductivité et ordres exotiques : à la recherche du Boson de Higgs. Thèse de doctorat, Sorbonne Paris Cité (2017). 32
- [Grüneisen, 1912] **Grüneisen**, E. : Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente. *Annalen der Physik*, 344(12) :257–306 (1912). doi :[10.1002/andp.19123441202](https://doi.org/10.1002/andp.19123441202). 138
- [Halboth et Metzner, 2000] **Halboth**, C. J. et **Metzner**, W. : D-Wave Superconductivity and Pomeranchuk Instability in the Two-Dimensional Hubbard Model. *Phys. Rev. Lett.*, 85(24) :5162–5165 (2000). doi :[10.1103/PhysRevLett.85.5162](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.5162). 97, 119
- [Hartstein et al., 2020] **Hartstein**, M., **Hsu**, Y.-T., **Modic**, K. A., **Porras**, J., **Loew**, T., **Tacon**, M. L., **Zuo**, H., **Wang**, J., **Zhu**, Z., **Chan**, M. K., **McDonald**, R. D., **Lonzarich**, G. G., **Keimer**, B., **Sebastian**, S. E., et **Harrison**, N. : Hard antinodal gap revealed by quantum oscillations in the pseudogap regime of underdoped high-Tc superconductors. *Nature Physics*, pages 1–7 (2020). doi :[10.1038/s41567-020-0910-0](https://doi.org/10.1038/s41567-020-0910-0). 34

- [Hashimoto et al., 2014] Hashimoto, M., Vishik, I. M., He, R.-H., Devereaux, T. P., et Shen, Z.-X. : Energy gaps in high-transition-temperature cuprate superconductors. *Nature Physics*, 10(7) :483–495 (2014). doi :[10.1038/nphys3009](https://doi.org/10.1038/nphys3009). 23, 26
- [He et al., 2014] He, Y., Yin, Y., Zech, M., Soumyanarayanan, A., Yee, M. M., Williams, T., Boyer, M. C., Chatterjee, K., Wise, W. D., Zeljkovic, I., Kondo, T., Takeuchi, T., Ikuta, H., Mistark, P., Markiewicz, R. S., Bansil, A., Sachdev, S., Hudson, E. W., et Hoffman, J. E. : Fermi Surface and Pseudogap Evolution in a Cuprate Superconductor. *Science*, 344(6184) :608–611 (2014). doi :[10.1126/science.1248221](https://doi.org/10.1126/science.1248221). 34
- [Hepting et al., 2020] Hepting, M., Li, D., Jia, C. J., Lu, H., Paris, E., Tseng, Y., Feng, X., Osada, M., Been, E., Hikita, Y., Chuang, Y.-D., Hussain, Z., Zhou, K. J., Nag, A., Garcia-Fernandez, M., Rossi, M., Huang, H. Y., Huang, D. J., Shen, Z. X., Schmitt, T., Hwang, H. Y., Moritz, B., Zaanen, J., Devereaux, T. P., et Lee, W. S. : Electronic structure of the parent compound of superconducting infinite-layer nickelates. *Nature Materials*, 19(4) :381–385 (2020). doi :[10.1038/s41563-019-0585-z](https://doi.org/10.1038/s41563-019-0585-z). 166
- [Hewitt et al., 1999] Hewitt, K. C., Wang, N. L., Irwin, J. C., Pooke, D. M., Pantoja, A. E., et Trodahl, H. J. : Isotope shift of the 590cm⁻¹ Raman feature in underdoped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Phys. Rev. B*, 60(14) :R9943–R9946 (1999). doi :[10.1103/PhysRevB.60.R9943](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.R9943). 104
- [Horio et al., 2016] Horio, M., Adachi, T., Mori, Y., Takahashi, A., Yoshida, T., Suzuki, H., Ambolode, L. C. C., Okazaki, K., Ono, K., Kumigashira, H., Anzai, H., Arita, M., Namatame, H., Taniguchi, M., Ootsuki, D., Sawada, K., Takahashi, M., Mizokawa, T., Koike, Y., et Fujimori, A. : Suppression of the antiferromagnetic pseudogap in the electron-doped high-temperature superconductor by protect annealing. *Nat Commun*, 7(1) :1–8 (2016). doi :[10.1038/ncomms10567](https://doi.org/10.1038/ncomms10567). 120
- [Hosoi et al., 2016] Hosoi, S., Matsuura, K., Ishida, K., Wang, H., Mizukami, Y., Watahige, T., Kasahara, S., Matsuda, Y., et Shibauchi, T. : Nematic quantum critical point without magnetism in FeSe_{1-x}S_x superconductors. *PNAS*, 113(29) :8139–8143 (2016). doi :[10.1073/pnas.1605806113](https://doi.org/10.1073/pnas.1605806113). 115
- [Hossain et al., 2008] Hossain, M. A., Mottershead, J. D. F., Fournier, D., Bostwick, A., McChesney, J. L., Rotenberg, E., Liang, R., Hardy, W. N., Sawatzky, G. A., Elfimov, I. S., Bonn, D. A., et Damascelli, A. : In situ doping control of the surface of high-temperature superconductors. *Nature Physics*, 4(7) :527–531 (2008). doi :[10.1038/nphys998](https://doi.org/10.1038/nphys998). 34
- [Hwang et al., 1994] Hwang, H. Y., Batlogg, B., Takagi, H., Kao, H. L., Kwo, J., Cava, R. J., Krajewski, J. J., et Peck, W. F. : Scaling of the temperature dependent Hall effect in La_{2-x}Sr_xCuO₄. *Phys. Rev. Lett.*, 72(16) :2636–2639 (1994). doi :[10.1103/PhysRevLett.72.2636](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.2636). 24
- [Ideta et al., 2010] Ideta, S., Takashima, K., Hashimoto, M., Yoshida, T., Fujimori, A., Anzai, H., Fujita, T., Nakashima, Y., Ino, A., Arita, M., Namatame, H., Taniguchi, M., Ono, K., Kubota, M., Lu, D. H., Shen, Z.-X., Kojima, K. M., et Uchida, S. : Enhanced Superconducting Gaps in the Trilayer High-Temperature Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} Cuprate Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 104(22) :227001 (2010). doi :[10.1103/PhysRevLett.104.227001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.227001). 83
- [Ishida et al., 2020] Ishida, K., Hosoi, S., Teramoto, Y., Usui, T., Mizukami, Y., Itaka, K., Matsuda, Y., Watanabe, T., et Shibauchi, T. : Divergent Nematic Susceptibility near the Pseudogap Critical Point in a Cuprate Superconductor. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 89(6) :064707 (2020). doi :[10.7566/JPSJ.89.064707](https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.064707). 25, 119
- [Jacobson, 1965] Jacobson, D. A. : Ginzburg-Landau Equations and the Josephson Effect. *Phys. Rev.*, 138(4A) :A1066–A1070 (1965). doi :[10.1103/PhysRev.138.A1066](https://doi.org/10.1103/PhysRev.138.A1066). 8

- [Jeong et al., 1994] **Jeong**, G. T., **Kye**, J. I., **Chun**, S. H., **Lee**, S., **Lee**, S. I., et **Khim**, Z. G. : Energy gap of the high-Tc superconductor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ determined by point-contact spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 49(21) :15 416–15 419 (1994). doi :[10.1103/PhysRevB.49.15416](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.15416). 83
- [Josephson, 1962] **Josephson**, B. D. : Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters*, 1(7) :251–253 (1962). doi :[10.1016/0031-9163\(62\)91369-0](https://doi.org/10.1016/0031-9163(62)91369-0). 8
- [Julien et al., 1996] **Julien**, M.-H., **Carretta**, P., **Horvatić**, M., **Berthier**, C., **Berthier**, Y., **Ségransan**, P., **Carrington**, A., et **Colson**, D. : Spin Gap in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ Single Crystals from ^{63}Cu NMR. *Phys. Rev. Lett.*, 76(22) :4238–4241 (1996). doi :[10.1103/PhysRevLett.76.4238](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4238). 84
- [Kambe et al., 1995] **Kambe**, S., **Okuyama**, K., **Oshima**, S., et **Shimada**, T. : Origin of modulated structure for high-Tc Bi2212 superconductor. *Physica C : Superconductivity*, 250(1) :50–54 (1995). doi :[10.1016/0921-4534\(95\)00334-7](https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00334-7). 71
- [Kamerlingh Onnes, 1909] **Kamerlingh Onnes**, H. : The liquefaction of helium. *KNAW Proceedings*, 11 :168–185 (1909). 4, 5
- [Kamerlingh Onnes, 1911] **Kamerlingh Onnes**, H. : Further experiments with Liquid Helium. D. On the change of Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures, etc. V. The Disappearance of the resistance of mercury. *KNAW Proceedings*, 14 :113–115 (1911). 6
- [Kamihara et al., 2006] **Kamihara**, Y., **Hiramatsu**, H., **Hirano**, M., **Kawamura**, R., **Yanagi**, H., **Kamiya**, T., et **Hosono**, H. : Iron-Based Layered Superconductor : LaOFeP . *J. Am. Chem. Soc.*, 128(31) :10 012–10 013 (2006). doi :[10.1021/ja063355c](https://doi.org/10.1021/ja063355c). 10
- [Kaminski et al., 2006] **Kaminski**, A., **Rosenkranz**, S., **Fretwell**, H. M., **Norman**, M. R., **Randeria**, M., **Campuzano**, J. C., **Park**, J.-M., **Li**, Z. Z., et **Raffy**, H. : Change of Fermi-surface topology in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ with doping. *Phys. Rev. B*, 73(17) :174 511 (2006). doi :[10.1103/PhysRevB.73.174511](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.174511). 28
- [Keimer et al., 2015] **Keimer**, B., **Kivelson**, S. A., **Norman**, M. R., **Uchida**, S., et **Zaanen**, J. : From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature*, 518(7538) :179–186 (2015). doi :[10.1038/nature14165](https://doi.org/10.1038/nature14165). 10, 15, 16, 18, 23
- [Khavkine et al., 2004] **Khavkine**, I., **Chung**, C.-H., **Oganesyan**, V., et **Kee**, H.-Y. : Formation of an electronic nematic phase in interacting fermion systems. *Phys. Rev. B*, 70(15) :155 110 (2004). doi :[10.1103/PhysRevB.70.155110](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.155110). 119
- [Kivelson et al., 1998] **Kivelson**, S. A., **Fradkin**, E., et **Emery**, V. J. : Electronic liquid-crystal phases of a doped Mott insulator. *Nature*, 393(6685) :550–553 (1998). doi :[10.1038/31177](https://doi.org/10.1038/31177). 25, 95, 96, 119
- [Klehe et al., 1993] **Klehe**, A. K., **Gangopadhyay**, A. K., **Diederichs**, J., et **Schilling**, J. S. : Dependence of the superconducting transition temperature of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ on hydrostatic pressure. *Physica C : Superconductivity*, 213(3) :266–270 (1993). doi :[10.1016/0921-4534\(93\)90441-R](https://doi.org/10.1016/0921-4534(93)90441-R). 158
- [Klein et Dierker, 1984] **Klein**, M. V. et **Dierker**, S. B. : Theory of Raman scattering in superconductors. *Phys. Rev. B*, 29(9) :4976–4991 (1984). doi :[10.1103/PhysRevB.29.4976](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.4976). 55
- [Kleiner et Müller, 1994] **Kleiner**, R. et **Müller**, P. : Intrinsic Josephson effects in high-Tc superconductors. *Phys. Rev. B*, 49(2) :1327–1341 (1994). doi :[10.1103/PhysRevB.49.1327](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.1327). 17
- [Kluyver et al., 2016] **Kluyver**, T., **Ragan-Kelley**, B., **Pérez**, F., **Granger**, B., **Bussonnier**, M., **Frederic**, J., **Kelley**, K., **Hamrick**, J., **Grout**, J., **Corlay**, S., **Ivanov**, P., **Avila**, D.,

- Abdalla, S.**, et **Willing, C.** : Jupyter Notebooks – a publishing format for reproducible computational workflows. Dans **Loizides, F.** et **Schmidt, B.**, éditeurs, *Positioning and Power in Academic Publishing : Players, Agents and Agendas*, pages 87–90 (2016). 170
- [Kontani et Yamakawa, 2014] **Kontani, H.** et **Yamakawa, Y.** : Linear Response Theory for Shear Modulus C66 and Raman Quadrupole Susceptibility : Evidence for Nematic Orbital Fluctuations in Fe-based Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 113(4) :047001 (2014). doi :[10.1103/PhysRevLett.113.047001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.047001). 99
- [Kotegawa et al., 2001] **Kotegawa, H.**, **Tokunaga, Y.**, **Ishida, K.**, **q Zheng, G.**, **Kitaoka, Y.**, **Asayama, K.**, **Kito, H.**, **Iyo, A.**, **Ihara, H.**, **Tanaka, K.**, **Tokiwa, K.**, et **Watanabe, T.** : NMR study of carrier distribution and superconductivity in multilayered high-Tc cuprates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(1) :171–175 (2001). doi :[10.1016/S0022-3697\(00\)00122-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00122-0). 84
- [Kotliar, 1988] **Kotliar, G.** : Resonating valence bonds and d-wave superconductivity. *Phys. Rev. B*, 37(7) :3664–3666 (1988). doi :[10.1103/PhysRevB.37.3664](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.3664). 30
- [Krantz et al., 1994] **Krantz, M. C.**, **Thomsen, C.**, **Mattausch, H.**, et **Cardona, M.** : Raman-active phonons and mode softening in superconducting $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. *Phys. Rev. B*, 50(2) :1165–1170 (1994). doi :[10.1103/PhysRevB.50.1165](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.1165). 136
- [Kugler et al., 2001] **Kugler, M.**, **Fischer, Ø.**, **Renner, C.**, **Ono, S.**, et **Ando, Y.** : Scanning Tunneling Spectroscopy of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$: New Evidence for the Common Origin of the Pseudogap and Superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 86(21) :4911–4914 (2001). doi :[10.1103/PhysRevLett.86.4911](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.4911). 26
- [Labat et Paul, 2017] **Labat, D.** et **Paul, I.** : Pairing instability near a lattice-influenced nematic quantum critical point. *Phys. Rev. B*, 96(19) :195146 (2017). doi :[10.1103/PhysRevB.96.195146](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.195146). 96
- [Labbé et Friedel, 1966] **Labbé, J.** et **Friedel, J.** : Instabilité électronique et changement de phase cristalline des composés du type V_3Si à basse température. *J. Phys. France*, 27(3-4) :153–165 (1966). doi :[10.1051/jphys:01966002703-4015300](https://doi.org/10.1051/jphys:01966002703-4015300). 119
- [Laliberté et al., 2016] **Laliberté, F.**, **Tabis, W.**, **Badoux, S.**, **Vignolle, B.**, **Destraz, D.**, **Monomo, N.**, **Kurosawa, T.**, **Yamada, K.**, **Takagi, H.**, **Doiron-Leyraud, N.**, **Proust, C.**, et **Taillefer, L.** : Origin of the metal-to-insulator crossover in cuprate superconductors. *arXiv:1606.04491 [cond-mat]* (2016). 29
- [Landsberg et Mandelstam, 1928] **Landsberg, G.** et **Mandelstam, L.** : Über die Lichtstreuung in Kristallen. *Z. Physik*, 50(11) :769–780 (1928). doi :[10.1007/BF01339412](https://doi.org/10.1007/BF01339412). 38
- [Le Tacon, 2006] **Le Tacon, M.** : "Un gap peut en cacher un autre" : Une exploration de la phase supraconductrice des cuprates par sonde Raman électronique. Thèse de doctorat, Paris 7 (2006). 48, 52, 56, 130, 145
- [Le Tacon et al., 2014] **Le Tacon, M.**, **Bosak, A.**, **Souliou, S. M.**, **Dellea, G.**, **Loew, T.**, **Heid, R.**, **Bohnen, K.-P.**, **Ghiringhelli, G.**, **Krisch, M.**, et **Keimer, B.** : Inelastic X-ray scattering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ reveals giant phonon anomalies and elastic central peak due to charge-density-wave formation. *Nature Phys.*, 10(1) :52–58 (2014). doi :[10.1038/nphys2805](https://doi.org/10.1038/nphys2805). 134
- [Le Tacon et al., 2005] **Le Tacon, M.**, **Sacuto, A.**, et **Colson, D.** : Two distinct electronic contributions in the fully symmetric Raman response of high-Tc cuprates. *Phys. Rev. B*, 71(10) :100504 (2005). doi :[10.1103/PhysRevB.71.100504](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.100504). 141
- [Le Tacon et al., 2006] **Le Tacon, M.**, **Sacuto, A.**, **Georges, A.**, **Kotliar, G.**, **Gallais, Y.**, **Colson, D.**, et **Forget, A.** : Two energy scales and two distinct quasiparticle dynamics in the superconducting state of underdoped cuprates. *Nature Phys.*, 2(8) :537–543 (2006). doi :[10.1038/nphys362](https://doi.org/10.1038/nphys362). 19, 56, 147

- [LeBoeuf et al., 2007] **LeBoeuf**, D., **Doiron-Leyraud**, N., **Levallois**, J., **Daou**, R., **Bonne-maison**, J.-B., **Hussey**, N. E., **Balicas**, L., **Ramshaw**, B. J., **Liang**, R., **Bonn**, D. A., **Hardy**, W. N., **Adachi**, S., **Proust**, C., et **Taillefer**, L. : Electron pockets in the Fermi surface of hole-doped high-Tc superconductors. *Nature*, 450(7169) :533–536 (2007). doi :[10.1038/nature06332](https://doi.org/10.1038/nature06332). 34
- [Lederer et al., 2015] **Lederer**, S., **Schattner**, Y., **Berg**, E., et **Kivelson**, S. A. : Enhancement of Superconductivity near a Nematic Quantum Critical Point. *Phys. Rev. Lett.*, 114(9) :097001 (2015). doi :[10.1103/PhysRevLett.114.097001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.097001). 96
- [Lee et al., 2006] **Lee**, P. A., **Nagaosa**, N., et **Wen**, X.-G. : Doping a Mott insulator : Physics of high-temperature superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 78(1) :17–85 (2006). doi :[10.1103/RevModPhys.78.17](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.17). 26, 27
- [Legros, 2018] **Legros**, A. : étude en transport de la phase pseudogap des cuprates supraconducteurs : Point critique, limite Planckienne et transformation de la surface de Fermi. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE) (2018). 86
- [Legros et al., 2019a] **Legros**, A., **Benhabib**, S., **Tabis**, W., **Laliberté**, F., **Dion**, M., **Lizaire**, M., **Vignolle**, B., **Vignolles**, D., **Raffy**, H., **Li**, Z. Z., **Auban-Senzier**, P., **Doiron-Leyraud**, N., **Fournier**, P., **Colson**, D., **Taillefer**, L., et **Proust**, C. : Universal T-linear resistivity and Planckian dissipation in overdoped cuprates. *Nature Physics*, 15(2) :142–147 (2019a). doi :[10.1038/s41567-018-0334-2](https://doi.org/10.1038/s41567-018-0334-2). 30
- [Legros et al., 2019b] **Legros**, A., **Loret**, B., **Forget**, A., **Bonnaillie**, P., **Collin**, G., **Thuéry**, P., **Sacuto**, A., et **Colson**, D. : Crystal growth and doping control of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, the model compound for high-Tc superconductors. *Materials Research Bulletin*, 118 :110479 (2019b). doi :[10.1016/j.materresbull.2019.05.004](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.05.004). 86
- [Levin et al., 1994] **Levin**, A. A., **Smolin**, Y. I., et **Shepelev**, Y. F. : Causes of modulation and hole conductivity of the high-Tc superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ according to X-ray single-crystal data. *J. Phys. : Condens. Matter*, 6(19) :3539–3551 (1994). doi :[10.1088/0953-8984/6/19/009](https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/19/009). 71
- [Liang et al., 2006] **Liang**, R., **Bonn**, D. A., et **Hardy**, W. N. : Evaluation of CuO_2 plane hole doping in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 73(18) :180505 (2006). doi :[10.1103/PhysRevB.73.180505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.180505). 16
- [Lin et al., 2020] **Lin**, J. Q., **Miao**, H., **Mazzone**, D. G., **Gu**, G. D., **Nag**, A., **Walters**, A. C., **Garcia-Fernandez**, M., **Barbour**, A., **Pellicciari**, J., **Jarrige**, I., **Oda**, M., **Kurosawa**, K., **Momono**, N., **Zhou**, K., **Bisogni**, V., **Liu**, X., et **Dean**, M. P. M. : Nature of the charge-density wave excitations in cuprates. *arXiv :2001.10312 [cond-mat]* (2020). 134
- [London et al., 1935] **London**, F., **London**, H., et **Lindemann**, F. A. : The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 149(866) :71–88 (1935). doi :[10.1098/rspa.1935.0048](https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0048). 7
- [Loret, 2017] **Loret**, B. : Pseudogap et supraconductivité dans les cuprates : Une cohabitation tumultueuse. Thèse de doctorat, Sorbonne Paris Cité (2017). 26, 58, 62, 76, 81, 83, 84, 85, 95
- [Loret et al., 2019] **Loret**, B., **Auvray**, N., **Gallais**, Y., **Cazayous**, M., **Forget**, A., **Colson**, D., **Julien**, M.-H., **Paul**, I., **Civelli**, M., et **Sacuto**, A. : Intimate link between charge density wave, pseudogap and superconducting energy scales in cuprates. *Nature Physics* (2019). doi :[10.1038/s41567-019-0509-5](https://doi.org/10.1038/s41567-019-0509-5). 17, 32, 34, 35, 90
- [Loret et al., 2020] **Loret**, B., **Auvray**, N., **Gu**, G. D., **Forget**, A., **Colson**, D., **Cazayous**, M., **Gallais**, Y., **Paul**, I., **Civelli**, M., et **Sacuto**, A. : Universal relationship between the

- energy scales of the pseudogap phase, the superconducting state, and the charge-density-wave order in copper oxide superconductors. *Phys. Rev. B*, 101(21) :214 520 (2020). doi :[10.1103/PhysRevB.101.214520](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.214520). 17, 32, 90
- [Loret et al., 2017a] **Loret, B., Forget, A., Moussy, J.-B., Poissonnet, S., Bonnaillie, P., Collin, G., Thuéry, P., Sacuto, A., et Colson, D.** : Crystal Growth and Characterization of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ Superconductors with the Highest Critical Temperature at Ambient Pressure. *Inorg. Chem.*, 56(16) :9396–9399 (2017a). doi :[10.1021/acs.inorgchem.7b01372](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01372). 81, 84
- [Loret et al., 2018] **Loret, B., Gallais, Y., Cazayous, M., Zhong, R. D., Schneeloch, J., Gu, G. D., Fedorov, A., Kim, T. K., Borisenko, S. V., et Sacuto, A.** : Raman and ARPES combined study on the connection between the existence of the pseudogap and the topology of the Fermi surface in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys. Rev. B*, 97(17) :174 521 (2018). doi :[10.1103/PhysRevB.97.174521](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.174521). 25, 119
- [Loret et al., 2017b] **Loret, B., Sakai, S., Benhabib, S., Gallais, Y., Cazayous, M., Méasson, M. A., Zhong, R. D., Schneeloch, J., Gu, G. D., Forget, A., Colson, D., Paul, I., Civelli, M., et Sacuto, A.** : Vertical temperature boundary of the pseudogap under the superconducting dome in the phase diagram of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Physical Review B*, 96(9) (2017b). doi :[10.1103/PhysRevB.96.094525](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.094525). 26, 27, 93, 95, 104
- [Loret et al., 2016] **Loret, B., Sakai, S., Gallais, Y., Cazayous, M., Méasson, M.-A., Forget, A., Colson, D., Civelli, M., et Sacuto, A.** : Unconventional High-Energy-State Contribution to the Cooper Pairing in the Underdoped Copper-Oxide Superconductor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. *Physical Review Letters*, 116(19) (2016). doi :[10.1103/PhysRevLett.116.197001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.197001). 26
- [Loubeyre et al., 2020] **Loubeyre, P., Occelli, F., et Dumas, P.** : Synchrotron infrared spectroscopic evidence of the probable transition to metal hydrogen. *Nature*, 577(7792) :631–635 (2020). doi :[10.1038/s41586-019-1927-3](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1927-3). 12
- [Lucazeau, 2003] **Lucazeau, G.** : Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids : Anharmonicity. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(7-8) :478–496 (2003). doi :[10.1002/jrs.1027](https://doi.org/10.1002/jrs.1027). 138
- [Maeda et al., 1988] **Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M., et Asano, T.** : A New High-Tc Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(2A) :L209 (1988). doi :[10.1143/JJAP.27.L209](https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L209). 70
- [Mahan, 2000] **Mahan, G. D.** : *Many-Particle Physics*. Physics of Solids and Liquids. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 3rd ed édition (2000). ISBN 978-0-306-46338-9. 48
- [Maier et Scalapino, 2014] **Maier, T. A. et Scalapino, D. J.** : Pairing interaction near a nematic quantum critical point of a three-band CuO_2 model. *Phys. Rev. B*, 90(17) :174 510 (2014). doi :[10.1103/PhysRevB.90.174510](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.174510). 96
- [Mangin-Thro et al., 2015] **Mangin-Thro, L., Sidis, Y., Wildes, A., et Bourges, P.** : Intra-unit-cell magnetic correlations near optimal doping in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$. *Nature Communications*, 6(1) :7705 (2015). doi :[10.1038/ncomms8705](https://doi.org/10.1038/ncomms8705). 24
- [Marshall et al., 1996] **Marshall, D. S., Dessau, D. S., Loeser, A. G., Park, C.-H., Matsuura, A. Y., Eckstein, J. N., Bozovic, I., Fournier, P., Kapitulnik, A., Spicer, W. E., et Shen, Z.-X.** : Unconventional Electronic Structure Evolution with Hole Doping in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$: Angle-Resolved Photoemission Results. *Phys. Rev. Lett.*, 76(25) :4841–4844 (1996). doi :[10.1103/PhysRevLett.76.4841](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4841). 23
- [Massat, 2017] **Massat, P.** : Spectroscopie Raman du supraconducteur FeSe. Thèse de doctorat, Sorbonne Paris Cité (2017). 67, 99, 127, 175

- [Massat et al., 2016] **Massat**, P., **Farina**, D., **Paul**, I., **Karlsson**, S., **Strobel**, P., **Toulemonde**, P., **Méasson**, M.-A., **Cazayous**, M., **Sacuto**, A., **Kasahara**, S., **Shibauchi**, T., **Matsuda**, Y., et **Gallais**, Y. : Charge-induced nematicity in FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(33) :9177–9181 (2016). doi :[10.1073/pnas.1606562113](https://doi.org/10.1073/pnas.1606562113). 98, 115
- [Meissner et Ochsenfeld, 1933] **Meissner**, W. et **Ochsenfeld**, R. : Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21(44) :787–788 (1933). doi :[10.1007/BF01504252](https://doi.org/10.1007/BF01504252). 6
- [Mesot et al., 1999] **Mesot**, J., **Norman**, M. R., **Ding**, H., **Randeria**, M., **Campuzano**, J. C., **Paramakanti**, A., **Fretwell**, H. M., **Kaminski**, A., **Takeuchi**, T., **Yokoya**, T., **Sato**, T., **Takahashi**, T., **Mochiku**, T., et **Kadowaki**, K. : Superconducting Gap Anisotropy and Quasiparticle Interactions : A Doping Dependent Photoemission Study. *Phys. Rev. Lett.*, 83(4) :840–843 (1999). doi :[10.1103/PhysRevLett.83.840](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.840). 19
- [Miao et al., 2018] **Miao**, H., **Ishikawa**, D., **Heid**, R., **Le Tacon**, M., **Fabbris**, G., **Meyers**, D., **Gu**, G. D., **Baron**, A. Q. R., et **Dean**, M. P. M. : Incommensurate Phonon Anomaly and the Nature of Charge Density Waves in Cuprates. *Phys. Rev. X*, 8(1) :011 008 (2018). doi :[10.1103/PhysRevX.8.011008](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.011008). 134
- [Michel et al., 1987] **Michel**, C., **Hervieu**, M., **Borel**, M. M., **Grandin**, A., **Deslandes**, F., **Provost**, J., et **Raveau**, B. : Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system. *Z. Physik B - Condensed Matter*, 68(4) :421–423 (1987). doi :[10.1007/BF01471071](https://doi.org/10.1007/BF01471071). 70
- [Michon et al., 2019] **Michon**, B., **Girod**, C., **Badoux**, S., **Kačmarčík**, J., **Ma**, Q., **Dragomir**, M., **Dabkowska**, H. A., **Gaulin**, B. D., **Zhou**, J.-S., **Pyon**, S., **Takayama**, T., **Takagi**, H., **Verret**, S., **Doiron-Leyraud**, N., **Marcenat**, C., **Taillefer**, L., et **Klein**, T. : Thermodynamic signatures of quantum criticality in cuprate superconductors. *Nature*, 567(7747) :218–222 (2019). doi :[10.1038/s41586-019-0932-x](https://doi.org/10.1038/s41586-019-0932-x). 24
- [Miyakawa et al., 1998] **Miyakawa**, N., **Guptasarma**, P., **Zasadzinski**, J. F., **Hinks**, D. G., et **Gray**, K. E. : Strong Dependence of the Superconducting Gap on Oxygen Doping from Tunneling Measurements on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 80(1) :157–160 (1998). doi :[10.1103/PhysRevLett.80.157](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.157). 18
- [Miyakawa et al., 2005] **Miyakawa**, N., **Tokiwa**, K., **Mikus**, S., **Watanabe**, T., **Iyo**, A., **Zasadzinski**, J. F., et **Kaneko**, T. : Tunneling Spectroscopy of Trilayer High-Tc Cuprate $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$. *Int. J. Mod. Phys. B*, 19(01n03) :225–229 (2005). doi :[10.1142/S0217979205028281](https://doi.org/10.1142/S0217979205028281). 83
- [Miyakawa et al., 2006] **Miyakawa**, N., **Tokiwa**, K., **Watanabe**, T., **Iyo**, A., et **Tanaka**, Y. : Two-Gap Features from Tunneling Studies on Trilayered Cuprates, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ with $T_c \sim 132\text{K}$. *AIP Conference Proceedings*, 850(1) :397–398 (2006). doi :[10.1063/1.2354753](https://doi.org/10.1063/1.2354753). 83
- [Monien et Zawadowski, 1990] **Monien**, H. et **Zawadowski**, A. : Theory of Raman scattering with final-state interaction in high-Tc BCS superconductors : Collective modes. *Phys. Rev. B*, 41(13) :8798–8810 (1990). doi :[10.1103/PhysRevB.41.8798](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.8798). 54, 55
- [Montiel et al., 2016] **Montiel**, X., **Kloss**, T., **Pépin**, C., **Benhabib**, S., **Gallais**, Y., et **Sacuto**, A. : η collective mode as A_{1g} Raman resonance in cuprate superconductors. *Phys. Rev. B*, 93(2) :024 515 (2016). doi :[10.1103/PhysRevB.93.024515](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.024515). 56
- [Mook et al., 2002] **Mook**, H. A., **Dai**, P., et **Doğan**, F. : Charge and Spin Structure in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$. *Phys. Rev. Lett.*, 88(9) :097 004 (2002). doi :[10.1103/PhysRevLett.88.097004](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.097004). 22
- [Mooradian, 1968] **Mooradian**, A. : Light Scattering from Single-Particle Electron Excitations in Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 20(20) :1102–1104 (1968). doi :[10.1103/PhysRevLett.20.1102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.20.1102). 52

- [Mou et al., 2017] **Mou**, D., **Kaminski**, A., et **Gu**, G. : Direct observation of self-energy signatures of the resonant collective mode in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys. Rev. B*, 95(17) :174 501 (2017). doi :[10.1103/PhysRevB.95.174501](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.174501). 26
- [Murayama et al., 2019] **Murayama**, H., **Sato**, Y., **Kurihara**, R., **Kasahara**, S., **Mizukami**, Y., **Kasahara**, Y., **Uchiyama**, H., **Yamamoto**, A., **Moon**, E.-G., **Cai**, J., **Freyermuth**, J., **Greven**, M., **Shibauchi**, T., et **Matsuda**, Y. : Diagonal nematicity in the pseudogap phase of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. *Nature Communications*, 10(1) :3282 (2019). doi :[10.1038/s41467-019-11200-1](https://doi.org/10.1038/s41467-019-11200-1). 98
- [Nagamatsu et al., 2001] **Nagamatsu**, J., **Nakagawa**, N., **Muranaka**, T., **Zenitani**, Y., et **Akimitsu**, J. : Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 410(6824) :63–64 (2001). doi :[10.1038/35065039](https://doi.org/10.1038/35065039). 11
- [Nomura et al., 2019] **Nomura**, Y., **Okamoto**, R., **Mizuno**, T.-a., **Adachi**, S., **Watanabe**, T., **Suzuki**, M., et **Takeya**, I. : Role of the inner copper oxide plane in interlayer Josephson effects in multilayered cuprate superconductors. *Phys. Rev. B*, 100(14) :144 515 (2019). doi :[10.1103/PhysRevB.100.144515](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.144515). 84
- [Norman, 2010] **Norman**, M. R. : Trend : Fermi-surface reconstruction and the origin of high-temperature superconductivity. *Physics*, 3 (2010). 34
- [Norman et al., 1998] **Norman**, M. R., **Ding**, H., **Randeria**, M., **Campuzano**, J. C., **Yokoya**, T., **Takeuchi**, T., **Takahashi**, T., **Mochiku**, T., **Kadowaki**, K., **Guptasarma**, P., et **Hinks**, D. G. : Destruction of the Fermi surface in underdoped high-Tc superconductors. *Nature*, 392(6672) :157–160 (1998). doi :[10.1038/32366](https://doi.org/10.1038/32366). 28, 84
- [Norman et Pépin, 2003] **Norman**, M. R. et **Pépin**, C. : The electronic nature of high temperature cuprate superconductors. *Rep. Prog. Phys.*, 66(10) :1547–1610 (2003). doi :[10.1088/0034-4885/66/10/R01](https://doi.org/10.1088/0034-4885/66/10/R01). 14, 30
- [Nuñez-Regueiro et al., 1993] **Nuñez-Regueiro**, M., **Tholence**, J.-L., **Antipov**, E. V., **Capponi**, J.-J., et **Marezio**, M. : Pressure-Induced Enhancement of Tc Above 150 K in Hg-1223 . *Science*, 262(5130) :97–99 (1993). doi :[10.1126/science.262.5130.97](https://doi.org/10.1126/science.262.5130.97). 20, 153
- [Paul et Garst, 2017] **Paul**, I. et **Garst**, M. : Lattice Effects on Nematic Quantum Criticality in Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 118(22) :227 601 (2017). doi :[10.1103/PhysRevLett.118.227601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.227601). 118, 119
- [Peng et al., 2018] **Peng**, Y. Y., **Fumagalli**, R., **Ding**, Y., **Minola**, M., **Caprara**, S., **Betto**, D., **Bluschke**, M., **Luca**, G. M. D., **Kummer**, K., **Lefrançois**, E., **Salluzzo**, M., **Suzuki**, H., **Tacon**, M. L., **Zhou**, X. J., **Brookes**, N. B., **Keimer**, B., **Braicovich**, L., **Grilli**, M., et **Ghiringhelli**, G. : Re-entrant charge order in overdoped $(\text{Bi, Pb})_{2.12}\text{Sr}_{1.88}\text{CuO}_{6+\delta}$ outside the pseudogap regime. *Nature Mater*, 17(8) :697–702 (2018). doi :[10.1038/s41563-018-0108-3](https://doi.org/10.1038/s41563-018-0108-3). 33
- [Pickett, 1989] **Pickett**, W. E. : Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 61(2) :433–512 (1989). doi :[10.1103/RevModPhys.61.433](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.433). 14
- [Platé et al., 2005] **Platé**, M., **Mottershead**, J. D. F., **Elfimov**, I. S., **Peets**, D. C., **Liang**, R., **Bonn**, D. A., **Hardy**, W. N., **Chiuzaian**, S., **Falub**, M., **Shi**, M., **Patthey**, L., et **Damascelli**, A. : Fermi Surface and Quasiparticle Excitations of Overdoped $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 95(7) :077 001 (2005). doi :[10.1103/PhysRevLett.95.077001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.077001). 28, 120
- [Platzman, 1965] **Platzman**, P. M. : Incoherent Scattering of Light from Anisotropic Degenerate Plasmas. *Phys. Rev.*, 139(2A) :A379–A387 (1965). doi :[10.1103/PhysRev.139.A379](https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A379). 52

- [Pomeranchuk, 1959] **Pomeranchuk**, I. : On The Stability Of A Fermi Liquid. *J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)*, 8(2) :361 (1959). 97
- [Popov et Hadjiev, 1995] **Popov**, V. N. et **Hadjiev**, V. G. : Lattice Dynamics of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Dans **Balkanski**, M. et **Yanchev**, I., éditeurs, *Fabrication, Properties and Applications of Low-Dimensional Semiconductors*, NATO ASI Series, pages 239–240. Springer Netherlands, Dordrecht (1995). ISBN 978-94-011-0089-2. 136
- [Presland et al., 1991] **Presland**, M. R., **Tallon**, J. L., **Buckley**, R. G., **Liu**, R. S., et **Flower**, N. E. : General trends in oxygen stoichiometry effects on Tc in Bi and Tl superconductors. *Physica C : Superconductivity*, 176(1) :95–105 (1991). doi :10.1016/0921-4534(91)90700-9. 72
- [Proust et al., 2002] **Proust**, C., **Boaknin**, E., **Hill**, R. W., **Taillefer**, L., et **Mackenzie**, A. P. : Heat Transport in a Strongly Overdoped Cuprate : Fermi Liquid and a Pure d-Wave BCS Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 89(14) :147 003 (2002). doi :10.1103/PhysRevLett.89.147003. 28, 120
- [Proust et Taillefer, 2019] **Proust**, C. et **Taillefer**, L. : The Remarkable Underlying Ground States of Cuprate Superconductors. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 10(1) :409–429 (2019). doi :10.1146/annurev-conmatphys-031218-013210. 31
- [Putilin et al., 1993] **Putilin**, S. N., **Antipov**, E. V., **Chmaissem**, O., et **Marezio**, M. : Superconductivity at 94 K in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. *Nature*, 362(6417) :226–228 (1993). doi :10.1038/362226a0. 85
- [Putzke et al., 2019] **Putzke**, C., **Benhabib**, S., **Tabis**, W., **Ayres**, J., **Wang**, Z., **Malone**, L., **Licciardello**, S., **Lu**, J., **Kondo**, T., **Takeuchi**, T., **Hussey**, N. E., **Cooper**, J. R., et **Carrington**, A. : Reduced Hall carrier density in the overdoped strange metal regime of cuprate superconductors. *arXiv :1909.08102 [cond-mat]* (2019). 29
- [Raman et Krishnan, 1928] **Raman**, C. V. et **Krishnan**, K. S. : A New Type of Secondary Radiation. *Nature*, 121(3048) :501–502 (1928). doi :10.1038/121501c0. 38
- [Ren et al., 2020] **Ren**, M.-Q., **Han**, S., **Wang**, S.-Z., **Fan**, J.-Q., **Song**, C.-L., **Ma**, X.-C., et **Xue**, Q.-K. : Direct Observation of Full-Gap Superconductivity and Pseudogap in Two-Dimensional Fullerides. *Phys. Rev. Lett.*, 124(18) :187 001 (2020). doi :10.1103/PhysRevLett.124.187001. 166
- [Ren et al., 1993] **Ren**, Y. T., **Chang**, H., **Xiong**, Q., **Wang**, Y. Q., **Sun**, Y. Y., **Meng**, R. L., **Xue**, Y. Y., et **Chu**, C. W. : Micro-Raman scattering on superconducting $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n = 1, 2, 3$) ceramics. *Physica C : Superconductivity*, 217(3) :273–279 (1993). doi :10.1016/0921-4534(93)90329-0. 141
- [Renner et al., 1998] **Renner**, C., **Revaz**, B., **Genoud**, J.-Y., **Kadowaki**, K., et **Fischer**, Ø. : Pseudogap Precursor of the Superconducting Gap in Under- and Overdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 80(1) :149–152 (1998). doi :10.1103/PhysRevLett.80.149. 24
- [Ronning et al., 1998] **Ronning**, F., **Kim**, C., **Feng**, D. L., **Marshall**, D. S., **Loeser**, A. G., **Miller**, L. L., **Eckstein**, J. N., **Bozovic**, I., et **Shen**, Z.-X. : Photoemission Evidence for a Remnant Fermi Surface and a d-Wave-Like Dispersion in Insulating $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. *Science*, 282(5396) :2067–2072 (1998). doi :10.1126/science.282.5396.2067. 14
- [Sachdev, 2010] **Sachdev**, S. : Where is the quantum critical point in the cuprate superconductors? *physica status solidi (b)*, 247(3) :537–543 (2010). doi :10.1002/pssb.200983037. 30
- [Sacuto et al., 2000] **Sacuto**, A., **Colson**, D., **Forget**, A., et **Cayssol**, J. : Raman scattering on oxide phases related to the mercurate high-Tc superconductors. *Physica C : Superconductivity*, 341-348 :2253–2254 (2000). doi :10.1016/S0921-4534(00)01097-2. 140

- [Sacuto et al., 1996] **Sacuto, A., Lebon, A., Colson, D., Bertinotti, A., Marucco, J. F., et Viallet, V.** : Normal-modes study of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ single crystals by a micro-Raman analysis. *Physica C : Superconductivity*, 259(3) :209–217 (1996). doi :[10.1016/0921-4534\(96\)00091-3](https://doi.org/10.1016/0921-4534(96)00091-3). 137
- [Sato et al., 2017] **Sato, Y., Kasahara, S., Murayama, H., Kasahara, Y., Moon, E.-G., Nishizaki, T., Loew, T., Porras, J., Keimer, B., Shibauchi, T., et Matsuda, Y.** : Thermodynamic evidence for a nematic phase transition at the onset of the pseudogap in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Nature Physics*, 13(11) :1074–1078 (2017). doi :[10.1038/nphys4205](https://doi.org/10.1038/nphys4205). 25, 95
- [Sawatzky, 2019] **Sawatzky, G. A.** : Superconductivity seen in a non-magnetic nickel oxide. *Nature*, 572(7771) :592–593 (2019). doi :[10.1038/d41586-019-02518-3](https://doi.org/10.1038/d41586-019-02518-3). 166
- [Schilling et al., 1993] **Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J. D., et Ott, H. R.** : Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature*, 363(6424) :56–58 (1993). doi :[10.1038/363056a0](https://doi.org/10.1038/363056a0). 80
- [Schilling, 2007] **Schilling, J. S.** : High-Pressure Effects. Dans **Schrieffer, J. R. et Brooks, J. S.**, éditeurs, *Handbook of High-Temperature Superconductivity*, pages 427–462. Springer New York, New York, NY (2007). ISBN 978-0-387-35071-4. 19
- [Sekine et al., 2015] **Sekine, R., Kawashima, S., Minematsu, M., Inose, T., Mikusu, S., Tokiwa, K., Watanabe, T., Tsukada, A., et Miyakawa, N.** : Doping Dependence on Two Sizes of Superconducting Gaps on Tl_{1223} by Tunneling Spectroscopy at 4.2K. *Physics Procedia*, 65 :45–48 (2015). doi :[10.1016/j.phpro.2015.05.111](https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.05.111). 83
- [Sekine et al., 2014] **Sekine, R., Ogata, K., Tsukada, A., et Miyakawa, N.** : Two Sizes of Superconducting Gaps on an Under-doped $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ with $T_c \sim 101\text{K}$ by Tunneling Spectroscopy. *Physics Procedia*, 58 :82–85 (2014). doi :[10.1016/j.phpro.2014.09.026](https://doi.org/10.1016/j.phpro.2014.09.026). 83
- [Shastri et Shraiman, 1990] **Shastri, B. S. et Shraiman, B. I.** : Theory of Raman scattering in Mott-Hubbard systems. *Phys. Rev. Lett.*, 65(8) :1068–1071 (1990). doi :[10.1103/PhysRevLett.65.1068](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.1068). 49
- [Shekhter et al., 2013] **Shekhter, A., Ramshaw, B. J., Liang, R., Hardy, W. N., Bonn, D. A., Balakirev, F. F., McDonald, R. D., Betts, J. B., Riggs, S. C., et Migliori, A.** : Bounding the pseudogap with a line of phase transitions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. *Nature*, 498(7452) :75–77 (2013). doi :[10.1038/nature12165](https://doi.org/10.1038/nature12165). 27
- [Shen et al., 1993] **Shen, Z.-X., Dessau, D. S., Wells, B. O., King, D. M., Spicer, W. E., Arko, A. J., Marshall, D., Lombardo, L. W., Kapitlnik, A., Dickinson, P., Doniach, S., DiCarlo, J., Loeser, T., et Park, C. H.** : Anomalously large gap anisotropy in the a-b plane of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 70(10) :1553–1556 (1993). doi :[10.1103/PhysRevLett.70.1553](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.1553). 18
- [Shibauchi et al., 2014] **Shibauchi, T., Carrington, A., et Matsuda, Y.** : A Quantum Critical Point Lying Beneath the Superconducting Dome in Iron Pnictides. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 5(1) :113–135 (2014). doi :[10.1146/annurev-conmatphys-031113-133921](https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031113-133921). 96
- [Shimizu et al., 2011] **Shimizu, S., Iwai, S., Tabata, S.-i., Mukuda, H., Kitaoka, Y., Shirage, P. M., Kito, H., et Iyo, A.** : Planar CuO_2 hole density in high- T_c cuprates determined by NMR Knight shift : ^{63}Cu NMR on bilayered $\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_4(\text{F}, \text{O})_2$ and three-layered $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_6(\text{F}, \text{O})_2$. *Phys. Rev. B*, 83(14) :144523 (2011). doi :[10.1103/PhysRevB.83.144523](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.144523). 19, 84
- [Simon et Varma, 2002] **Simon, M. E. et Varma, C. M.** : Detection and Implications of a Time-Reversal Breaking State in Underdoped Cuprates. *Phys. Rev. Lett.*, 89(24) :247003 (2002). doi :[10.1103/PhysRevLett.89.247003](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.247003). 49

- [Subramanian et al., 1988] **Subramanian**, M. A., **Torardi**, C. C., **Calabrese**, J. C., **Gopalakrishnan**, J., **Morrissey**, K. J., **Askew**, T. R., **Flippen**, R. B., **Chowdhry**, U., et **Sleight**, A. W. : A New High-Temperature Superconductor : $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$. *Science*, 239(4843) :1015–1017 (1988). doi :[10.1126/science.239.4843.1015](https://doi.org/10.1126/science.239.4843.1015). 70
- [Tabis et al., 2014] **Tabis**, W., **Li**, Y., **Tacon**, M. L., **Braicovich**, L., **Kreyssig**, A., **Minola**, M., **Dellea**, G., **Weschke**, E., **Veit**, M. J., **Ramazanoglu**, M., **Goldman**, A. I., **Schmitt**, T., **Ghiringhelli**, G., **Barišić**, N., **Chan**, M. K., **Dorow**, C. J., **Yu**, G., **Zhao**, X., **Keimer**, B., et **Greven**, M. : Charge order and its connection with Fermi-liquid charge transport in a pristine high-Tc cuprate. *Nature Communications*, 5(1) :5875 (2014). doi :[10.1038/ncomms6875](https://doi.org/10.1038/ncomms6875). 34
- [Tallon et al., 1995] **Tallon**, J. L., **Bernhard**, C., **Shaked**, H., **Hitterman**, R. L., et **Jorgensen**, J. D. : Generic superconducting phase behavior in high-Tc cuprates : Tc variation with hole concentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 51(18) :12 911–12 914 (1995). doi :[10.1103/PhysRevB.51.12911](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.12911). 17
- [Tallon et Loram, 2001] **Tallon**, J. L. et **Loram**, J. W. : The doping dependence of T^* – what is the real high-Tc phase diagram? *Physica C : Superconductivity*, 349(1) :53–68 (2001). doi :[10.1016/S0921-4534\(00\)01524-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(00)01524-0). 27, 28, 120
- [Tallon et al., 2020] **Tallon**, J. L., **Storey**, J. G., **Cooper**, J. R., et **Loram**, J. W. : Locating the pseudogap closing point in cuprate superconductors : Absence of entrant or reentrant behavior. *Phys. Rev. B*, 101(17) :174 512 (2020). doi :[10.1103/PhysRevB.101.174512](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.174512). 27, 95
- [Thomsen et al., 1990] **Thomsen**, C., **Cardona**, M., **Friedl**, B., **Rodriguez**, C. O., **Mazin**, I. I., et **Andersen**, O. K. : Phonon self-energies and the gap of high-temperature superconductors. *Solid State Communications*, 75(3) :219–223 (1990). doi :[10.1016/0038-1098\(90\)90273-E](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90273-E). 134
- [Tranquada et al., 1995] **Tranquada**, J. M., **Sternlieb**, B. J., **Axe**, J. D., **Nakamura**, Y., et **Uchida**, S. : Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Nature*, 375(6532) :561–563 (1995). doi :[10.1038/375561a0](https://doi.org/10.1038/375561a0). 22, 32
- [Trokiner et al., 1991] **Trokiner**, A., **Le Noc**, L., **Schneck**, J., **Pougnnet**, A. M., **Mellet**, R., **Primot**, J., **Savary**, H., **Gao**, Y. M., et **Aubry**, S. : ^{17}O nuclear-magnetic-resonance evidence for distinct carrier densities in the two types of CuO_2 planes of $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Phys. Rev. B*, 44(5) :2426–2429 (1991). doi :[10.1103/PhysRevB.44.2426](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.2426). 84
- [Tsuei et al., 1996] **Tsuei**, C. C., **Kirtley**, J. R., **Rupp**, M., **Sun**, J. Z., **Gupta**, A., **Ketchen**, M. B., **Wang**, C. A., **Ren**, Z. F., **Wang**, J. H., et **Bhushan**, M. : Pairing Symmetry in Single-Layer Tetragonal $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{\beta+\delta}$ Superconductors. *Science*, 271(5247) :329–332 (1996). doi :[10.1126/science.271.5247.329](https://doi.org/10.1126/science.271.5247.329). 18
- [Varma, 1997] **Varma**, C. M. : Non-Fermi-liquid states and pairing instability of a general model of copper oxide metals. *Physical Review B*, 55(21) :14 554–14 580 (1997). doi :[10.1103/PhysRevB.55.14554](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14554). 30
- [Varma, 2006] **Varma**, C. M. : Theory of the pseudogap state of the cuprates. *Physical Review B*, 73(15) (2006). doi :[10.1103/PhysRevB.73.155113](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.155113). 24
- [Venturini, 2003] **Venturini**, F. : Raman Scattering Study of Electronic Correlations in Cuprates : Observation of an Unconventional Metal-Insulator Transition. Ph.D. thesis (2003). 49
- [Vincini et al., 2018] **Vincini**, G., **Tanaka**, K., **Adachi**, T., **Sobirey**, L., **Miyasaka**, S., **Tajima**, S., **Adachi**, S., **Sasaki**, N., et **Watanabe**, T. : Double pair breaking peak in

- Raman scattering spectra of the triple-layer cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+z}$. *Phys. Rev. B*, 98(14) :144 503 (2018). doi :[10.1103/PhysRevB.98.144503](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.144503). 83
- [Virtanen et al., 2020] Virtanen, P., Gommers, R., Oliphant, T. E., Haberland, M., Reddy, T., Cournapeau, D., Burovski, E., Peterson, P., Weckesser, W., Bright, J., van der Walt, S. J., Brett, M., Wilson, J., Millman, K. J., Mayorov, N., Nelson, A. R. J., Jones, E., Kern, R., Larson, E., Carey, C. J., Polat, İ., Feng, Y., Moore, E. W., VanderPlas, J., Laxalde, D., Perktold, J., Cimrman, R., Henriksen, I., Quintero, E. A., Harris, C. R., Archibald, A. M., Ribeiro, A. H., Pedregosa, F., et van Mulbregt, P. : SciPy 1.0 : Fundamental algorithms for scientific computing in Python. *Nature Methods*, 17(3) :261–272 (2020). doi :[10.1038/s41592-019-0686-2](https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2). 170
- [Vishik et al., 2010] Vishik, I. M., Lee, W. S., He, R.-H., Hashimoto, M., Hussain, Z., Devereaux, T. P., et Shen, Z.-X. : ARPES studies of cuprate Fermiology : Superconductivity, pseudogap and quasiparticle dynamics. *New J. Phys.*, 12(10) :105 008 (2010). doi :[10.1088/1367-2630/12/10/105008](https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/10/105008). 26
- [Wang et al., 2018] Wang, L., Luo, X., Li, J., Zeng, J., Cheng, M., Freyermuth, J., Tang, Y., Yu, B., Yu, G., Greven, M., et Li, Y. : Growth and characterization of $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ and $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ crystals. *Phys. Rev. Materials*, 2(12) :123 401 (2018). doi :[10.1103/PhysRevMaterials.2.123401](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.123401). 141, 142
- [Wang et al., 2020] Wang, Q., Horio, M., von Arx, K., Shen, Y., John Mukkattukavil, D., Sassa, Y., Ivashko, O., Matt, C. E., Pyon, S., Takayama, T., Takagi, H., Kurosawa, T., Momono, N., Oda, M., Adachi, T., Haidar, S. M., Koike, Y., Tseng, Y., Zhang, W., Zhao, J., Kummer, K., Garcia-Fernandez, M., Zhou, K.-J., Christensen, N. B., Rønnow, H. M., Schmitt, T., et Chang, J. : High-Temperature Charge-Stripe Correlations in $\text{La}_{1.675}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 124(18) :187 002 (2020). doi :[10.1103/PhysRevLett.124.187002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.187002). 32
- [Warren et al., 1989] Warren, W. W., Walstedt, R. E., Brennert, G. F., Cava, R. J., Tycko, R., Bell, R. F., et Dabbagh, G. : Cu spin dynamics and superconducting precursor effects in planes above T_c in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$. *Phys. Rev. Lett.*, 62(10) :1193–1196 (1989). doi :[10.1103/PhysRevLett.62.1193](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1193). 22
- [Watanabe et al., 1997] Watanabe, T., Fujii, T., et Matsuda, A. : Anisotropic Resistivities of Precisely Oxygen Controlled Single-Crystal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$: Systematic Study on “Spin Gap” Effect. *Phys. Rev. Lett.*, 79(11) :2113–2116 (1997). doi :[10.1103/PhysRevLett.79.2113](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.2113). 24
- [Weber et al., 2010] Weber, C., Haule, K., et Kotliar, G. : Apical oxygens and correlation strength in electron- and hole-doped copper oxides. *Phys. Rev. B*, 82(12) :125 107 (2010). doi :[10.1103/PhysRevB.82.125107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125107). 134
- [Wen et al., 2008] Wen, J. S., Xu, Z. J., Xu, G. Y., Hücker, M., Tranquada, J. M., et Gu, G. D. : Large Bi-2212 single crystal growth by the floating-zone technique. *Journal of Crystal Growth*, 310(7) :1401–1404 (2008). doi :[10.1016/j.jcrysgro.2007.09.028](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.09.028). 72
- [Wheatley et al., 1988] Wheatley, J. M., Hsu, T. C., et Anderson, P. W. : Inter-layer effects in high- T_c superconductors. *Nature*, 333(6169) :121–121 (1988). doi :[10.1038/333121a0](https://doi.org/10.1038/333121a0). 17, 162
- [Wu et al., 1987] Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., et Chu, C. W. : Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 58(9) :908–910 (1987). doi :[10.1103/PhysRevLett.58.908](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.908). 12, 20

- [Wu et al., 2011] **Wu**, T., **Mayaffre**, H., **Krämer**, S., **Horvatić**, M., **Berthier**, C., **Hardy**, W. N., **Liang**, R., **Bonn**, D. A., et **Julien**, M.-H. : Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Nature*, 477(7363) :191–194 (2011). doi :[10.1038/nature10345](https://doi.org/10.1038/nature10345). 32, 34
- [Wu et al., 2018] **Wu**, W., **Scheurer**, M. S., **Chatterjee**, S., **Sachdev**, S., **Georges**, A., et **Ferriero**, M. : Pseudogap and Fermi-Surface Topology in the Two-Dimensional Hubbard Model. *Phys. Rev. X*, 8(2) :021 048 (2018). doi :[10.1103/PhysRevX.8.021048](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.021048). 120
- [Wuyts et al., 1995] **Wuyts**, B., **Moshchalkov**, V. V., et **Bruynseraede**, Y. : Scaling of the normal-state transport properties of underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. *Phys. Rev. B*, 51(9) :6115–6118 (1995). doi :[10.1103/PhysRevB.51.6115](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.6115). 24
- [Yabuuchi et al., 2006] **Yabuuchi**, T., **Matsuoka**, T., **Nakamoto**, Y., et **Shimizu**, K. : Superconductivity of Ca Exceeding 25 K at Megabar Pressures. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75(8) :083 703 (2006). doi :[10.1143/JPSJ.75.083703](https://doi.org/10.1143/JPSJ.75.083703). 19
- [Yamamoto et al., 2015] **Yamamoto**, A., **Takeshita**, N., **Terakura**, C., et **Tokura**, Y. : High pressure effects revisited for the cuprate superconductor family with highest critical temperature. *Nat Commun*, 6(1) :1–7 (2015). doi :[10.1038/ncomms9990](https://doi.org/10.1038/ncomms9990). 20, 21, 161
- [Yamase et Kohno, 2000] **Yamase**, H. et **Kohno**, H. : Instability toward Formation of Quasi-One-Dimensional Fermi Surface in Two-Dimensional t-J Model. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69(7) :2151–2157 (2000). doi :[10.1143/JPSJ.69.2151](https://doi.org/10.1143/JPSJ.69.2151). 97, 119
- [Yamase et al., 2005] **Yamase**, H., **Oganesyan**, V., et **Metzner**, W. : Mean-field theory for symmetry-breaking Fermi surface deformations on a square lattice. *Phys. Rev. B*, 72(3) :035 114 (2005). doi :[10.1103/PhysRevB.72.035114](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035114). 119
- [Yang et al., 1995] **Yang**, I.-S., **Shin**, H.-S., **Lee**, H.-G., **Jeon**, S.-J., **Ahn**, H.-S., **Yu**, J., **Lee**, S., **Lee**, S.-I., et **Hur**, N. H. : Micro-Raman study of the role of pressure in mercury-based superconductors. *Phys. Rev. B*, 51(1) :644–647 (1995). doi :[10.1103/PhysRevB.51.644](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.644). 139
- [Zawadowski et Cardona, 1990] **Zawadowski**, A. et **Cardona**, M. : Theory of Raman scattering on normal metals with impurities. *Phys. Rev. B*, 42(16) :10 732–10 734 (1990). doi :[10.1103/PhysRevB.42.10732](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.10732). 53
- [Zhao et al., 2020] **Zhao**, X., **Ma**, F., **Lu**, Z.-Y., et **Xiang**, T. : AFeSe_2 (A = Tl, K, Rb, or Cs) : Iron-based superconducting analog of the cuprates. *Phys. Rev. B*, 101(18) :184 504 (2020). doi :[10.1103/PhysRevB.101.184504](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.184504). 166
- [Zhou et al., 1996] **Zhou**, X., **Cardona**, M., **Chu**, C. W., **Lin**, Q. M., **Loureiro**, S. M., et **Marezio**, M. : Raman spectra of Hg-based superconductors : Effect of oxygen defects. *Phys. Rev. B*, 54(9) :6137–6140 (1996). doi :[10.1103/PhysRevB.54.6137](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.6137). 142