

ORSAY
N° D'ORDRE :

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE
présentée
pour
obtenir
Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY
PAR

Julien Bobroff

Sujet :

**Etude par RMN des corrélations magnétiques dans
les supraconducteurs à haute température critique :
effets des impuretés.**

Soutenue le 18 décembre 1997 devant la commission d'examen :

MM. Henri Alloul
Michel Héritier
Philippe Monod (rapporteur)
Louis-Pierre Regnault
Arlette Trokiner
Russel Walstedt (rapporteur)

« Sachez que l'ange m'avait dit en songe que si je voulais acquérir une science parfaite comme je la désirais, je montasse au monde de la lune où je trouverais dedans le paradis d'Adam l'arbre de science. Je fis construire un chariot de fer fort léger et j'entrai dans mon industrieuse charrette. Je montai dedans et lorsque je fus bien ferme et bien appuyé sur le siège, je ruais fort haut en l'air cette boule d'aimant. A mesure que j'arrivais où l'aimant m'avait attiré, je rejetais aussitôt ma boule en l'air au dessus de moi. L'aimant, passé qu'il était en l'air, attirait le fer droit à soi. Quand je me vis à deux ou trois cents toises près de terre, je lançai ma balle de tous côtés à fleur de chariot, tantôt deçà, tantôt de là, jusqu'à ce que mes yeux découvrirent le paradis terrestre. »

l'ascension alchimique, Savinien Cyrano de Bergerac, 1655.

Quelques merci...

Je veux remercier les membres de mon jury, Michel Héritier, que je remercie également de m'avoir conseillé depuis la maîtrise à chaque étape de mon parcours, Philippe Monod et Russel Walstedt pour leur travail attentif de rapporteurs, et Arlette Trokiner et Louis-Pierre Régnauld, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement Henri Alloul et Philippe Mendels. Henri, d'abord, qui m'a accueilli dans son groupe, et m'a amené à ce très riche sujet des impuretés dans les cuprates. Son recul, mais aussi son optimisme et son enthousiasme à toute épreuve m'ont poussé bien plus loin que je ne m'en pensais capable. Philippe, ensuite, qui m'a fait faire mes premiers pas dans le labo, et m'a aidé ensuite tout le long de ma thèse, tant pour la physique que la technique. Merci pour son écoute toujours disponible et ses précieux conseils, et, lui aussi, pour son enthousiasme pour la recherche.

Arlette Trokiner m'a accueilli pendant mon service militaire dans son équipe de l'E.S.P.C.I. Qu'elle trouve ici toute ma gratitude pour cette année de formation à la RMN, et pour sa gentillesse. Merci à Pierre-Vincent Bellot, professionnel du Brucker et du foot. Sans lui, cette année n'aurait pas été la même.

Merci à Yohsuke Yoshinari qui a contribué à plusieurs mesures présentées dans ce mémoire, et m'a initié à l'oxygène 17. Merci à Laurence Guerrin qui m'a appris l'usage de l'expérience de susceptibilité alternative. Vivien Damaschini a également contribué à ce mémoire, pour les mesures sur Li, au cours de son stage de D.E.A que j'ai tenté d'encadrer... Merci et bonne chance à lui.

Merci à Amit, d'abord scientifiquement pour les très nombreuses discussions qui m'ont notamment motivé à fouiller le problème du T_c et à tirer plus de physique que prévu de mes résultats, ensuite pour sa joie de faire de la physique, et son excellente et constante humeur. Merci aussi pour ses cours de marketing scientifique !

Je veux dire mon amitié au reste du groupe Alloul : Véronique (qui m'a supporté dans le bureau toutes ces années), Virginie (ah les thés...), Françoise, Hélène, Olivier (désolé pour les cross; dans une autre vie, peut-être), et Philippe Aymard (merci pour les pompes). Un merci tout particulier à Yves et Bertrand, pour votre gentillesse et votre intelligence.

Rien n'aurait été possible sans d'excellents échantillons, particulièrement dans le cas des cuprates ! Je veux donc remercier tout particulièrement J.F. Marucco, G. Collin, N. Blanchard, R. Villeneuve, V. Viallet, et D. Colson qui ont contribué à synthétiser les précieuses poudres noires, et à répondre à toutes mes questions.

Merci aussi au groupe des solides irradiés avec qui nous avons collaboré, Florence Rullier-Albenque et Pierre-Antoine Vieillefond.

Le labo est plein de gens que j'aimerais aussi remercier : l'équipe de l'atelier Aile Nord, pour les conseils, le soin et l'exécution impeccable de toutes les pièces dont j'ai pu avoir besoin; l'administration et les services généraux, pour tous les tracas du quotidien (hélium, hélium, ou bien hélium); Mme Dufour pour la reprographie; et plus globalement tous ceux que j'ai rencontrés et qui font du 510 un labo si riche.

Pendant ces quelques années, j'ai pu enseigner à l'université. Ça a été formidable, autant humainement que scientifiquement. Merci donc à I. Campbell, à R.J. Champeau et son équipe, à F. Naulin mon tuteur, à l'équipe de J. Aissinsky et M. Gabay, et à tous les étudiants.

Enfin, je dois cette thèse et mon plaisir à faire de la physique à quelques uns, sans qui je n'en serais pas là. *Je veux leur dédier cette thèse* : mes grand-parents, mes parents, Mme Rivailé, Dan, Cédric, Italo Calvino, Douglas Hofstadter, Claire, et Jacques Treiner.

Ces années de thèse ont été formidables parce qu'une thèse, c'est exaltant, mais aussi parce qu'à côté de la thèse, la vie est tout aussi exaltante ! Alors un grand merci à vous tous qui étiez là pour l'autre côté, toute la bande MHE (demandez à Olivier la liste complète), Stanislas Panafieu et Oskar Serti, et le cadeau divin que m'a offert le 1^{er} Sud.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
I. ORIGINALITE DES PROPRIETES PHYSIQUES DES CUPRATES	4
A. PETIT HISTORIQUE	4
B. LES PLANS CuO_2 ET LE DIAGRAMME DE PHASE	6
1. La phase antiferromagnétique.....	6
2. L'effet du dopage : passage à la phase supraconductrice.....	6
C. L'ETAT SUPRACONDUCTEUR.....	7
D. L'ETAT NORMAL	8
1. La partie sous-dopée du diagramme de phase.....	9
2. La partie surdopée du diagramme de phase.....	12
3. Résumé des propriétés.....	13
4. L'intérêt de l'étude de l'état normal.....	13
E. QUELS MODELES POUR EXPLIQUER LES CUPRATES ?.....	15
1. Description de l'état normal.....	15
2. Mécanismes pour la supraconductivité.....	17
F. L'EFFET DES SUBSTITUTIONS	19
1. L'effet des substitutions sur la température critique T_c	19
2. L'effet des substitutions dans l'état normal.....	20
3. Evolution des propriétés avec le dopage.....	25
4. Effet des substitutions dans l'état supraconducteur	26
5. Les modèles possibles.....	27
G. LES QUESTIONS OUVERTES; L'APPROCHE DEVELOPPEE DANS CETTE ETUDE.....	28
II. LES ECHANTILLONS.....	31
A. LE COMPOSE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$	31
1. Présentation de la structure.....	32
2. Synthèse du composé.....	33
3. Enrichissement en ^{17}O et oxydation.....	34
4. Alignement.....	38
5. Substitutions.....	38
6. Qualité des échantillons.....	41
B. LE COMPOSE $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+d}$	42
1. Présentation de la structure.....	42
2. Synthèse du composé.....	45
3. Traitement en ^{17}O	45
4. Variation du dopage en oxygène et tentatives d'alignement	45
5. Substitution : des résultats préliminaires	46
RESUME.....	47
III. LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	48
A. RAPPELS DES PRINCIPES GENERAUX.....	48
1. Introduction.....	48
2. Principe de base : l'effet Zeeman	49
3. Interactions entre le noyau et son environnement dans un solide.....	50
4. Le cas des poudres : distributions magnétiques et quadripolaires	54
5. Les potentialités de la RMN.....	57
B. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	57
1. La RMN par transformée de Fourier	56
2. Présentation de l'expérience.....	61
C. LA RMN DANS LES METAUX CLASSIQUES CONTENANT DES IMPURETES MAGNETIQUES	66
1. Effet des impuretés magnétiques sur le spectre de RMN.....	67
2. Le spectre de RMN du noyau de l'impureté magnétique	69
3. Le spectre de RMN de la matrice.....	69
4. Résumé des comportements pour la RMN de la matrice ou de l'impureté	73
RESUME.....	73

Table des Matières

IV. LA RMN DU ^{17}O DANS LES COMPOSES PURS : LE CAS DE $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	74
A. RAPPELS SUR LA RMN DU ^{17}O DANS LE COMPOSE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$	74
1. <i>La transition centrale : identification des sites</i>	74
2. <i>Les paramètres quadrupolaires</i>	77
3. <i>Les paramètres magnétiques</i>	78
4. <i>Cas des échantillons non alignés</i>	81
B. ETUDE DU COMPOSE MONOCOUCHE $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	83
1. <i>Identification des sites</i>	83
2. <i>Evaluation des effets quadrupolaires et orbitaux</i>	85
3. <i>Détermination de la susceptibilité locale de spin des plans CuO_2</i>	86
4. <i>Comparaison aux autres cuprates</i>	88
5. <i>Existence d'un pseudogap dans les plans CuO_2</i>	89
6. <i>Discussion du caractère de liquide de Fermi des composés surdopés</i>	91
7. <i>Analyse de la largeur de raie en terme de désordre</i>	92
RESUME.....	94
V. UTILISATION DES SUBSTITUTIONS ET DE LA RMN DU ^{17}O POUR SONDER LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES PLANS CuO_2	96
A. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	97
1. <i>Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$</i>	97
2. <i>Le composé $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$</i>	105
B. EFFET DES SUBSTITUTIONS SUR LE DEPLACEMENT DE LA RAIE RMN.....	107
1. <i>Tendance générale</i>	107
2. <i>Discussion des effets mineurs</i>	108
C. DISCUSSION POUR LES COMPOSES SURDOPES : APPROCHE METALLIQUE.....	110
1. <i>Evolution en $1/T$ des largeurs de raie pour les composés légèrement surdopés</i>	110
2. <i>Les élargissements d'origine dipolaire</i>	113
3. <i>Mise en évidence du site de substitution dans les plans CuO_2</i>	114
4. <i>Validité de l'analyse en terme d'interaction RKKY pour les composés légèrement surdopés</i>	115
5. <i>Discussion pour les composés très surdopés</i>	120
D. DISCUSSION POUR LES COMPOSES SOUS-DOPES EN TERME DE CORRELATIONS ANTIFERROMAGNETIQUES.....	122
1. <i>Déviations de la largeur des raies à une loi en $1/T$</i>	122
2. <i>Echec d'un modèle métallique simple pour la susceptibilité $\chi'(q)$</i>	126
3. <i>Echec d'une explication en terme de diffusion de spin</i>	127
4. <i>Un modèle pour $\chi'(q)$ basé sur des corrélations antiferromagnétiques</i>	129
5. <i>Une nouvelle approche pour le problème des impuretés</i>	144
RESUME.....	145
VI. LE MOMENT LOCAL DANS L'ETAT NORMAL, ET SES EFFETS SUR T_c	146
A. RESULTATS.....	147
1. <i>Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ substitué par Zr^{2+} ou Ni^{2+}</i>	147
2. <i>Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ substitué par Li^+</i>	150
B. DISCUSSION DE L'ORIGINE POSSIBLE DU MOMENT LOCAL.....	154
1. <i>Eléments de base de la discussion</i>	154
2. <i>Le cas du Zn : mise en évidence de corrélations magnétiques</i>	156
3. <i>Le cas du Ni : rôle des corrélations magnétiques</i>	158
4. <i>Le cas intermédiaire du Li</i>	160
C. DISCUSSION DE L'EFFET DES IMPURETES SUR T_c	160
1. <i>Effets attendus dans le modèle BCS</i>	161
2. <i>Effets attendus pour une supraconductivité de symétrie d</i>	162
3. <i>Une analyse du mécanisme de « pair breaking » magnétique dans le cas des cuprates</i>	162
4. <i>Quelques propositions théoriques pour expliquer l'effet sur T_c par la diffusion due aux impuretés</i>	163
RESUME.....	164
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	166
ANNEXE A : FORMULATION GENERALE DU CALCUL DE LA FORME DE RAIE RMN EN PRESENCE DE MOMENTS LOCAUX.....	171
ANNEXE B : SIMULATION NUMERIQUE DE LA RAIE RMN EN PRESENCE DE MOMENTS LOCAUX, CAS A 2 DIMENSIONS.....	173
ANNEXE C : CALCUL DE L'EFFET DE LA DIFFUSION DE SPIN SUR LA FORME DE LA RAIE RMN EN PRESENCE DE MOMENTS LOCAUX A DEUX ET TROIS DIMENSIONS.....	176
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	179

Introduction

Introduction

Un immense effort tant expérimental que théorique a porté sur l'étude des cuprates supraconducteurs depuis onze ans. Pourtant, depuis la découverte de ces céramiques en 1986 (Bednorz, 1986), la supraconductivité à haute température critique n'a toujours pas trouvé d'explication convaincante. L'essentiel de ce problème semble se résumer à la physique des plans de cuivres et d'oxygènes empilés, dans lesquels sont introduits en quantité variable des trous électroniques supplémentaires. Ces plans CuO_2 sont le siège de la supraconduction et gouvernent la plupart des propriétés de l'état normal au dessus de la température critique. La supraconductivité dans ces composés est de nature différente des supraconducteurs classiques, qu'il s'agisse de la valeur de sa température critique, mais aussi de la symétrie de son paramètre d'ordre, ou de la faible longueur de cohérence. Différents travaux ont mis en évidence la grande richesse du diagramme de phase de ces composés, selon le dopage en trous. En l'absence de dopage, le composé est antiferromagnétique. Pour un dopage suffisant, le composé devient supraconducteur, sa température critique augmentant avec le dopage (partie dite sous-dopée). A un dopage dit « optimal », la température critique atteint un maximum pour décroître ensuite avec le dopage (partie dite surdopée). Pour identifier le mécanisme à l'origine de la condensation des plans en état supraconducteur, il semble nécessaire de passer par une compréhension préalable de l'état normal du système, au dessus de la température critique, en fonction du dopage. Ce mémoire sera justement entièrement consacré à l'étude des propriétés des cuprates dans l'état normal.

Dans l'état normal de la phase sous-dopée, il a été montré que des corrélations magnétiques sont présentes, dont une des signatures est la présence d'un « pseudogap » de spin, qui semble correspondre à un gel relatif des excitations antiferromagnétiques de basse énergie. Les différentes propriétés du système (surface de Fermi, transport, magnétisme) manifestent également de fortes déviations à un liquide de Fermi usuel. Dans l'état normal de la phase surdopée, ces corrélations semblent disparaître, et le système retrouve un comportement plus métallique. Le magnétisme semble donc jouer un rôle plus ou moins important dans ces matériaux selon le dopage. Dans ce cadre, l'étude comparée de défauts magnétiques ou non magnétiques placés dans les plans CuO_2 permet de sonder le magnétisme des plans et son lien éventuel avec la supraconductivité.

L'effet des substitutions a très tôt fait l'objet de nombreuses études, parce que révélant là aussi des anomalies par rapport aux supraconducteurs classiques. En particulier, la substitution du Zn, atome non magnétique, en site Cu des plans CuO_2 détruit la supraconductivité plus vite que la substitution par le Ni, atome magnétique. Dans les supraconducteurs classiques, on attendrait l'inverse. Les mesures par ^{89}Y RMN du groupe de H. Alloul ont pu mettre en évidence qu'en fait, le Zn induit un moment magnétique localisé dans les plans, bien qu'étant lui-même non magnétique. Dans ces expériences, la présence d'un moment est mise en évidence par la signature

Introduction

dans les spectres de RMN d'un couplage à travers les plans CuO_2 entre ce moment et les noyaux d'yttrium.

Parallèlement, des mesures macroscopiques par SQUID ont été menées par P.Mendels. Ces mesures permettent de mesurer la susceptibilité du moment induit par le substituant, les mesures de RMN permettant de mesurer l'effet de ce moment sur les plans CuO_2 . A nouveau, un magnétisme localisé a pu être mis en évidence tant pour les composés sous-dopés que légèrement surdopés, la valeur du moment décroissant quand le dopage augmente.

Ces résultats surprenants pour le Zn ont motivé le sujet de ma thèse, à savoir l'étude approfondie de l'effet des substitutions dans les cuprates. Suite à cette étude portant sur l'effet du Zn dans des matériaux sous-dopés et dopés optimum, il était en effet important de mieux comprendre l'effet comparé d'autres impuretés, notamment le Ni qui est magnétique, et d'améliorer la précision des mesures pour pousser plus loin l'analyse quantitative des deux types de défauts. L'utilisation du noyau ^{89}Y limite la résolution et la sensibilité de ces mesures. Une autre sonde locale possible est la RMN de l'oxygène des plans CuO_2 . Initiée par une collaboration avec Y. Yoshinari, spécialiste dans la RMN de l'oxygène, nous avons donc entrepris une étude détaillée des effets des substitutions au Zn et au Ni sur la RMN du ^{17}O . Une collaboration avec P. Mendels a permis de mesurer conjointement la susceptibilité macroscopique associée au Ni.

Pour étendre cette étude des substitutions au régime très surdopé jusque là non étudié, nous avons également choisi d'étudier les composés au mercure monocouche (un plan CuO_2 par maille). Alors que dans le bicouche YBaCuO , seule la partie sous-dopée et dopée optimale du diagramme de phase est accessible, les composés au mercure monocouches recouvrent une gamme plus large allant du sous-dopé au très surdopé (jusqu'à une T_c presque nulle).

Enfin, au cours de cette thèse, sont apparues deux études relatives à la RMN du noyau du substituant lui-même. Dans le cas du Zn ou du Ni, le noyau ne porte pas de spin et la RMN n'est pas possible. Ces études portaient donc sur la substitution par Al dans LaSrCuO , par K. Ishida et la substitution par Li dans YBaCuO , par M. Nicolas et J. Connard. La RMN du noyau du défaut lui-même, ici Li ou Al, permet de mesurer le moment induit par le défaut directement, de façon analogue aux mesures macroscopiques, sans être gêné cependant par d'autres contributions extrinsèques à la susceptibilité (phases parasites par exemple). Nous avons entrepris une étude analogue au Zn et au Ni de la substitution par Li dans YBaCuO , en étendant les mesures de ^7Li RMN de J. Connard et M. Nicolas à d'autres dopages, et en les complétant par des mesures de ^{17}O RMN qui sonde l'effet du Li à plus longue distance.

Le plan de ce mémoire est le suivant :

Introduction

Chapitre I : Nous rappellerons d'abord quelques unes des propriétés connues des cuprates, notamment leur magnétisme et l'effet des substitutions. Ces rappels nous permettront de justifier plus en détail nos motivations et l'objet de ce mémoire, en fin de chapitre.

Chapitre II : Les deux types d'échantillons utilisés seront présentés, la famille des YBaCuO et des HgBaCuO. Les principes de la synthèse, de l'oxydation, et de la caractérisation des échantillons seront décrits. En particulier, des mesures de température critiques relatives aux différents échantillons substitués seront exposées.

Chapitre III : Nous présenterons la technique de RMN, d'abord d'un point de vue formel, puis d'un point de vue expérimental. Une partie sera spécifiquement consacrée à décrire ce que mesure la RMN dans des systèmes métalliques contenant des impuretés magnétiques.

Chapitre IV : Une étude préalable des composés sans substitution par ^{17}O RMN est nécessaire pour pouvoir ensuite comparer l'effet des substitutions. Dans le cas d'YBaCuO, cette étude ayant déjà été menée par de nombreux auteurs, nous rappellerons les résultats nécessaires à la suite de ce mémoire. Dans le cas d'HgBaCuO, nos mesures de ^{17}O RMN étant les premières, nos résultats seront exposés plus en détails. L'analyse de la susceptibilité statique des plans CuO_2 et de leur désordre permettra de mettre en évidence certains comportements génériques dans les cuprates. Ces observations permettront notamment de mettre en défaut certains modèles théoriques expliquant les anomalies magnétiques.

Chapitre V : Nous présenterons ensuite les résultats de ^{17}O RMN dans les composés substitués. Une analyse sera proposée pour chaque type de dopage (sous-dopage, dopage optimum et surdopage). L'objet de cette partie n'est pas d'étudier la structure locale du défaut lui-même, mais plutôt les comportements génériques observés dans la réponse à longue distance des plans CuO_2 à ce défaut.

Chapitre VI : Enfin, les mesures de susceptibilité macroscopique et de ^7Li RMN seront exposées. Nous tenterons de confronter ces résultats à quelques propositions théoriques, dans l'état normal et pour ce qui est de l'effet sur la supraconductivité.

Chapitre I

Originalité des propriétés physiques des cuprates

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

« Finally, of the possibility for radically new types of superconductors and interactions, the only safe prediction is that conventional superconductivity extrapolations of any type are completely unsafe. Room-temperature magnets or superconducting skis ? Probably not. For one thing, so many diverse types of materials exist in nature or have been made in the laboratory that large, obvious effects would probably already have been seen. »

P.W. Anderson, Superconductivity édité by R.D. Parks, 1968

« Metallic, oxygen-deficient compounds in the Ba-La-Cu-O system have been prepared in polycrystalline form. (...) An abrupt decrease by up to three orders of magnitude occurs, reminiscent of the onset of percolative superconductivity (...) in the 30K range. (...) It results partially from the percolative nature, but possibly also from 2D superconducting fluctuations of double perovskite layers. »

J.G. Bednorz and K.A. Müller, Zeitschrift für Physik B **64**, 189 (1986)

A. Petit historique

Même Anderson n'avait pas prévu les cuprates. La découverte de Bednorz et Müller était vraiment révolutionnaire. Un petit historique est nécessaire pour saisir l'importance de cette découverte (Matricon, 1994; Ortolì, 1989; Gervais, XX). La supraconductivité est découverte dans le mercure en 1911 par M.G. Holst et K. Onnes. Curieusement, le nom de Holst sera oublié, au profit de son supérieur, véritable maître d'oeuvre de ces expériences, Kamerlingh Onnes. Ce dernier, recevant le prix Nobel en 1913, introduit pour la première fois le mot « supraconductivité » :

« A 4.2 K, le mercure entre dans un nouvel état qui, à cause de ses propriétés électroniques particulières, doit être appelé état de supraconductivité »

La résistance du mercure s'annule en effet brutalement sous 4.2K, une température dite « température critique ». Suite à ce premier pas, l'histoire de la supraconductivité sera jalonnée de surprises, d'échecs, et de succès tant expérimentaux que théoriques, chaque grande étape étant couronnée par un prix Nobel. Les noms de ceux qui ont contribué à comprendre cette incroyable chute de la résistivité sont innombrables, parmi eux Meissner, les frères London, Bose, Casimir, Ginzburg, Landau, Abrikosov, Kapitza, Josephson, Frölich, Feynmann, Bardeen, Cooper, Schrieffer, Pines, Matthias, de Gennes, Bogolioubov, Anderson, Bednorz, Müller... Tant de noms prestigieux pour une simple chute de la résistivité ? En fait, cette chute est l'arbre qui cache la forêt, une forêt faite de lévitation, de mouvement perpétuel, d'effet Josephson, d'état cohérent quantique sur plusieurs centimètres, d'électrons qui s'attirent, de superfluidité, et de bien d'autres observations expérimentales incompréhensibles en ce début de XXème siècle. Il faut attendre 1957 pour que l'explication microscopique de la supraconductivité trouve le jour (Bardeen,

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

Cooper, Schrieffer, 1957)¹. Suivent ensuite trente ans de perfectionnement de la théorie « BCS » et des matériaux. Le record de température critique est atteint dans Nb₂Ge, avec une température critique T_c de 23.2K. Une très belle page de la physique des solides semblait être écrite, et close, comme le suggère Anderson dans notre citation initiale.

Le 27 janvier 1986, Bednorz et Müller mesurent dans une céramique « cuprate » une T_c de 30 K. Il faut attendre décembre 86 pour que la nouvelle se répande réellement parmi la communauté. Dès lors, l'histoire des supraconducteurs à haute température critique est lancée. Dès les premiers temps, les échantillons sont reproduits, améliorés, les records de T_c battus les uns après les autres, et les modèles les plus exotiques sont proposés. En effet, la théorie BCS ne peut prédire de telles valeurs de T_c dans sa formulation de départ. Faut-il l'adapter, ou inventer un nouveau mécanisme pour ces cuprates ? Pourra-t-on atteindre une T_c au delà de la température ambiante ? Les applications industrielles sont elles à portée de main ? Si cette thèse avait été rédigée au début des années 90, en plein élan initial de toute une communauté de physiciens et de chimistes, la réponse à ces questions aurait peut-être été très optimiste. La T_c à l'ambiante ne semblait pas si loin, par extrapolation de l'évolution des records de T_c avec le temps.

Mais, en 1997, le bilan n'est pas aussi positif. Après des milliers d'articles, le record de T_c est toujours à 135K, depuis 1993. Les applications industrielles sont limitées par des problèmes de synthèse en grande quantité d'échantillons de qualité, et par les limitations de courant critique. Et aucun modèle théorique n'a pour l'instant pu répondre à toutes les questions posées par les cuprates.

Cependant, comme nous allons le montrer à travers la petite revue bibliographique qui suit, l'étude des cuprates a permis de faire de grands progrès dans plusieurs autres domaines de la matière condensée, notamment dans la physique des électrons fortement corrélés et des systèmes non liquides de Fermi. C'est dans cette logique que s'inscrit cette thèse : sans chercher à comprendre directement l'origine de la supraconductivité dans les cuprates, nous étudierons la physique de ces composés quand ils ne sont plus supraconducteurs (T > T_c), d'une part pour mieux caractériser leurs spécificités par rapport aux autres supraconducteurs, d'autre part pour étudier la physique encore mal comprise des fermions corrélés de basse dimensionalité. Peut-être la compréhension de la supraconductivité doit-elle en passer par là...

Dans ce chapitre de présentation des cuprates, nous commencerons par un rappel des propriétés des plans CuO₂ en fonction de leur dopage (partie B). Les propriétés physiques connues de l'état supraconducteur et de l'état normal seront brièvement présentées, pour mettre en évidence les différences entre les cuprates et les supraconducteurs

¹La théorie « BCS » s'appuie sur des paires d'électrons qui peuvent exister par attraction entre les électrons par l'intermédiaire des vibrations du réseau cristallin.

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

conventionnels (partie C et D). Quelques pistes théoriques seront évoquées, pour montrer la diversité des modélisations possibles (partie E). Une partie sera consacrée plus particulièrement à l'état des connaissances concernant les substitutions (partie F). Cette partie permettra de justifier l'étude menée dans ce mémoire, dont les objectifs seront développés dans la partie G.

B. Les plans CuO_2 et le diagramme de phase

Les cuprates possèdent tous des plans CuO_2 dans leur structure, séparés par des plans d'autres atomes (Y, Ba, La, O...). Dire qu'il s'agit de plans est justifié car les cuivres des CuO_2 sont nettement plus proches des oxygènes du plan (1.9 \AA) que des oxygènes à leur verticale (2.4 \AA). Le recouvrement entre orbitales du cuivre et de l'oxygène est important. D'autres plans sont des réservoirs de charge pour les plans CuO_2 : ils autorisent un dopage des plans CuO_2 par des trous en nombre variable, via un mécanisme de transfert de charge. La physique des cuprates se résume presque entièrement à ces entités : des plans CuO_2 tétraogonaux ou presque, contenant un nombre variable de trous induits par un dopage extérieur. Le diagramme de phase type de ces matériaux est représenté sur la fig.1.

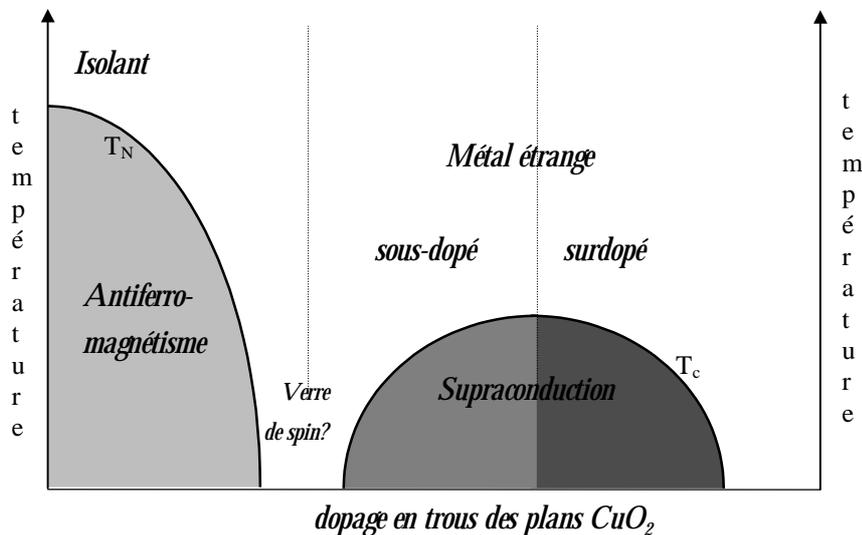


Fig. 1 : diagramme de phase typique des cuprates fonction du dopage en trous des plans CuO_2

La richesse et la complexité de ce diagramme est étonnante au regard de l'apparente simplicité des plans CuO_2 . Détaillons les différentes phases.

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

1. La phase antiferromagnétique

Un atome de cuivre a une configuration électronique $3d^{10}4s$ (en plus des niveaux pleins de l'Argon). Dans les plans CuO_2 des cuprate, l'ion cuivre de valence $2+$ a une configuration $3d^9$ et possède un spin $\frac{1}{2}$ dans l'orbitale d . En l'absence de dopage, si les interactions coulombiennes étaient négligées, les plans CuO_2 devraient constituer un métal de bande mi-remplie. En réalité, le matériau est isolant et ordonné antiferromagnétiquement. C'est un cas typique d'isolant de Mott, où les trous ont intérêt à se localiser sur les cuivres pour diminuer les interactions coulombiennes entre trous sur un même site. Les corrélations sont donc très fortes. La physique de cet antiferromagnétique est bien décrite dans un modèle Heisenberg à deux dimensions avec des spins $\frac{1}{2}$ localisés sur site Cu (Chakravarty, 1990).

2. L'effet du dopage : passage à la phase supraconductrice

Quand des trous sont transférés dans les plans CuO_2 par dopage cationique, ou par transfert de charge, la température de Néel caractérisant la transition antiferromagnétique diminue. Pour un dopage critique, l'antiferromagnétisme disparaît pour laisser place à une phase intermédiaire de magnétisme désordonné, peut-être de type verre de spin. Cette phase est très vite détruite au profit d'une phase supraconductrice. Dans une première phase dite « sous-dopée », la température critique T_c de la supraconductivité augmente avec le dopage jusqu'à une valeur maximale à un dopage optimal. Dans une seconde phase dite « surdopée », T_c décroît quand le dopage augmente jusqu'à disparition de la supraconductivité.

La suite de cette étude sera entièrement consacrée à la partie métallique/supraconductrice du diagramme de phase, et nous laisserons de côté l'étude de la phase isolante/antiferromagnétique.

C. L'état supraconducteur

La première spécificité de l'état supraconducteur dans les cuprates est la valeur anormalement élevée de T_c . D'après les modèles de type BCS dans les métaux normaux, la température maximale accessible devrait se situer autour de $T=30K$. Dans les cuprates au mercure à trois couches, T_c atteint $135K$. Quelles autres anomalies présente l'état supraconducteur, qui pourraient renseigner sur l'origine de la valeur de T_c ? Le tableau 1 résume quelques spécificités de l'état supraconducteur des cuprates par rapport aux supraconducteurs classiques (revues : Van Harlingen, 1995; Physica C **235-240**, 1994; Ginsberg, 1990). En particulier, il faut noter la symétrie de type d du paramètre d'ordre, qui implique la présence de noeuds dans le gap, par rapport à la symétrie de type s des supraconducteurs classiques. Cette symétrie n'a pu être démontrée clairement expérimentalement que récemment.

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

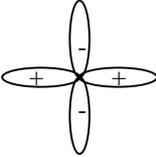
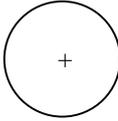
	cuprates	supraconducteurs conventionnels (BCS)
T_c	jusqu'à $T_c = 135$ K	jusqu'à $T_c \approx 20$ K
dimensionnalité	2D; $\gamma=5$ à 200	3D
entité de base pour la supra et mécanisme pour son apparition	paire de Cooper singulet via ???	paire de Cooper singulet via attraction par des phonons
symétrie du gap (paramètre d'ordre)	symétrie d 	symétrie s 
valeur du gap	$\Delta_{\max} = 3.5 k_B T_c$ à $8 k_B T_c$	$3.5 k_B T_c$
longueur de cohérence ξ (qui caractérise la taille d'une paire de Cooper)	// : 12 Å à 20 Å ⊥ : 2 Å à 5 Å	500 Å à 10000 Å
longueur de pénétration λ (qui caractérise la prof. de pénétration du champ)	0.1 à 1 μm en fonction du dopage et de la direction	de l'ordre du μm
les vortex	crêpes, colonnes peuvent former un réseau ou un liquide	colonnes qui forment un réseau
champs critique H_{c2}	$H_{c2//} \approx 100$ T; $H_{c2\perp} \approx 1000$ T	quelques dizaines de Tesla au plus

tableau 1 : quelques propriétés de l'état supraconducteur pour les cuprates et les supraconducteurs classiques.

Le tableau 1 montre que la T_c n'est pas la seule propriété anormale des cuprates. Toutes les caractéristiques de ces matériaux montrent le caractère « exotique » de la supraconductivité. Pour comprendre ces différentes propriétés, il faudra certainement élucider quel mécanisme permet l'appariement des paires de Cooper. Devant la complexité du problème, la démarche majoritairement adoptée a consisté à chercher d'abord à comprendre les propriétés de l'état normal pour déterminer le type de mécanisme de condensation possible. Nous adopterons la même approche, en étudiant dans ce mémoire les propriétés magnétiques de l'état normal.

D. L'état normal

L'état dit « normal » correspond à la partie supraconductrice du diagramme de phase où $T > T_c$. Plusieurs propriétés sont dépendantes de la famille de cuprate. Les propriétés dont nous allons faire le rappel sont en général observées dans les YBaCuO, famille de cuprate la plus largement étudiée, mais aussi dans d'autres composés. Cependant, certaines propriétés ne sont pas observées dans d'autres cuprates, notamment les LaSrCuO qui présentent de nombreuses

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

spécificités au regard des autres cuprates. *Nos rappels ne sont donc pas applicables à tous les cuprates.* Les propriétés de l'état normal sont fortement dépendantes du taux de dopage des plans CuO_2 . Il apparaît une distinction nette entre les composés sous-dopés et surdopés.

1. La partie sous-dopée du diagramme de phase

Dans la partie sous dopée du diagramme de phase, toutes les propriétés physiques des plans CuO_2 sont anormales, par rapport à un liquide de Fermi usuel. La linéarité de la résistivité (voir fig.7, Kubo, 1991) où la dépendance en $1/T$ de l'effet Hall montrent que le transport est non usuel. Le magnétisme est marqué par la présence de corrélations antiferromagnétiques entre les densités de spins sur sites cuivre, réminiscence de la phase antiferromagnétique. Les mesures de RMN et de neutrons montrent l'apparition d'un gel relatif à basse énergie des excitations magnétiques, dénommé pseudogap. En fait, plusieurs phénomènes sont regroupés sous cette appellation de pseudogap :

- Une chute progressive de la susceptibilité statique à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ pour $T < T_{\text{RMN,K}}^*$, mesurée par susceptibilité macroscopique ou par déplacement de la raie de RMN des noyaux couplés aux plans CuO_2 (voir fig.5, Alloul, 1989). Cette décroissance correspond à une susceptibilité statique qui s'annulerait à $T > 0$ si la supraconductivité n'existait pas (par extrapolation), autrement dit à un gap dans les excitations à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$. Cette chute est souvent appelée *pseudogap à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$* .

- Un gel relatif des excitations à ω presque nul ($qq \mu\text{eV}$) au vecteur d'onde antiferromagnétique, qui apparaît pour $T < T_{\text{RMN,T1}}^*$ dans $1/^{63}\text{T}_1T$. Le temps de relaxation longitudinal du Cu dans les plans $^{63}\text{T}_1$ mesure $\frac{1}{^{63}\text{T}_1T} \propto \chi''(Q_{\text{AF}}, \omega \approx 0)$ alors que le $^{17}\text{T}_1$ du site oxygène des plans n'est pas sensible à ces corrélations, par un effet de facteur de forme (voir fig.4, Takigawa, 1991). Ce gel relatif est appelé *pseudogap de spin à $\mathbf{q}=\pi,\pi$ à $\omega=0$* et correspond au pseudogap vu par les neutrons pour une échelle d'énergie plus basse².

- Une inflexion dans $\chi''(\omega)$ à une énergie E_G allant de 5 à 30 meV, au vecteur d'onde antiferromagnétique, qui apparaît pour $T < T_{\text{neutrons}}^*$ (voir fig.2 et 3, Regnault, 1994). Cette perte de poids des excitations à basse énergie correspond à un *pseudogap de spin à $\mathbf{q}=\pi,\pi$ à $\omega \neq 0$* (par analogie avec à un vrai gap de spin où le poids est nul).

- La décroissance plus rapide que la linéarité en température pour $T < T_{\rho}^*$ pour la résistivité des plans.

- Les mesures de photoémission semblent révéler la préformation d'un gap anisotrope de symétrie d au dessus de T_c .

²Une définition plus physique de $T_{\text{RMN,T1}}^*$ est donnée par la température en dessous de laquelle le rapport $^{63}(\text{T}_1T)/^{63}(\text{T}_{2G})$ augmente (Berthier, 1996).

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

Fig.2 : expérience de diffusion inélastique de neutrons. Dans un composé désoxydé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$, un pic à (π, π) apparaît à une température supérieure à T_c , signalant la présence de corrélations antiferromagnétiques au delà de T_c (d'après Regnault, 1994, *figure 5*).

Fig. 3 : dépendance en température de la largeur du pic mesuré par diffusion inélastique de neutrons à (π, π) , qui représente l'inverse de la longueur de corrélation antiferromagnétique pour $\chi''(q, \omega = 5 \text{ meV})$ (d'après Regnault, 1994, *figure 7*).

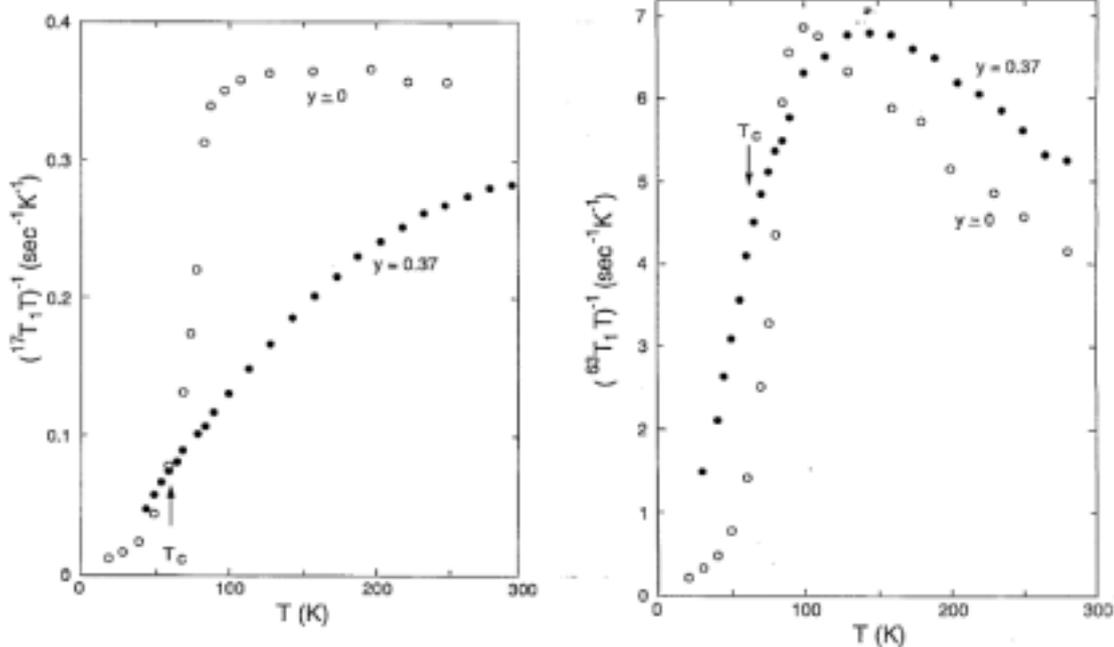


Fig.4 : mesure par RMN de $1/T_1T$ pour l'oxygène des plans (à gauche) et pour le cuivre des plans (à droite) pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Les symboles vides (pleins) correspondent au composé dopé optimum (sous dopé). Le pic observé à 100 K pour le sous-dopé sur site cuivre et non sur oxygène signale la présence d'un pseudogap de spin à basse énergie. (d'après Takigawa, 1991, *figures 9 et 10*)

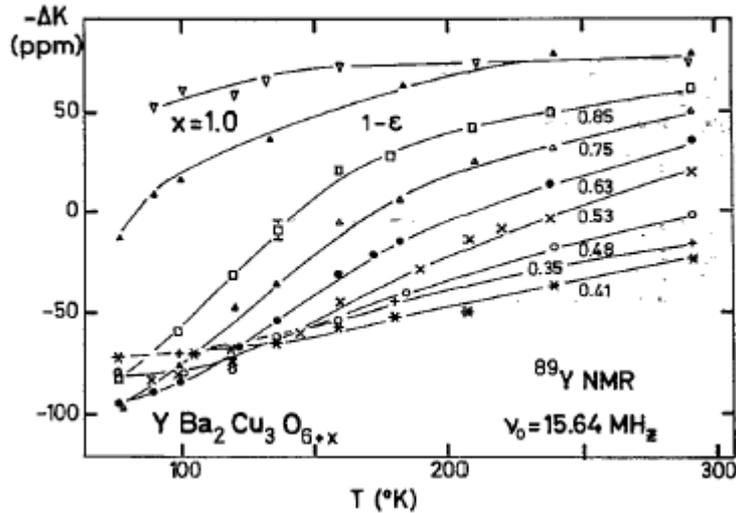


Fig. 5 : déplacement de la raie de ^{89}Y , qui représente la susceptibilité statique à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$, pour différents dopages d'un composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (x est indiqué pour chaque courbe). La décroissance rapide quand T décroît observée pour les composés sous dopés est une signature du pseudogap (d'après Alloul, 1989, *figure 1*).

Les températures où apparaissent ces différentes manifestations de pseudogap ne sont pas toutes identiques. Deux régimes peuvent être distingués : dès que $T < T_1^*$, un pseudogap est observé pour la susceptibilité à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$, pour $\sigma_c(\omega)$, et pour ρ_{ab} ; dès que $T < T_2^*$, un pseudogap est observé pour la susceptibilité à $\mathbf{q}=\pi,\pi$, et pour $\sigma_{ab}(\omega)$. La variation de T_1^* et T_2^* en fonction du dopage est représentée qualitativement sur la fig.6.

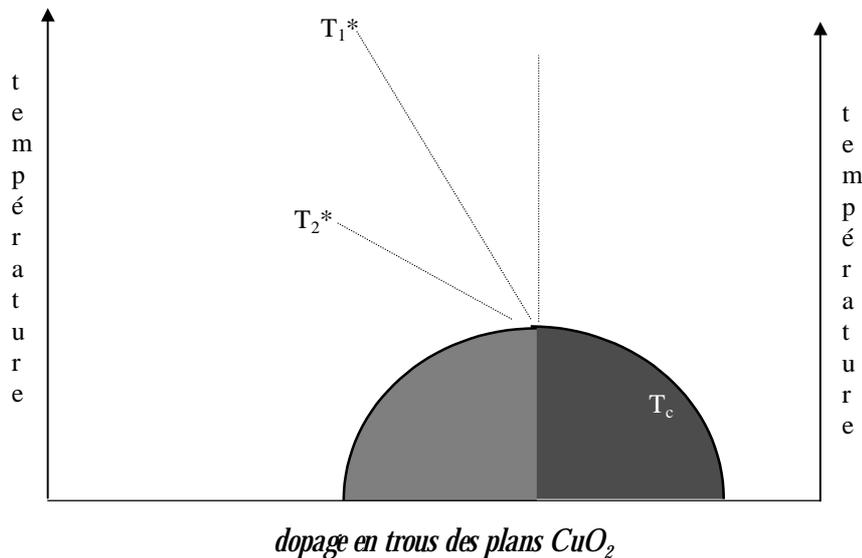


Fig.6 : diagramme de phase où sont représentés les deux types de pseudogaps, apparaissant respectivement à T_1^* et T_2^*

Au delà du dopage optimal, T_1^* et T_2^* ne peuvent plus être mesurée à cause de la phase supraconductrice. Le lien entre ces différents gels d'excitations concernant les spins (neutrons,

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

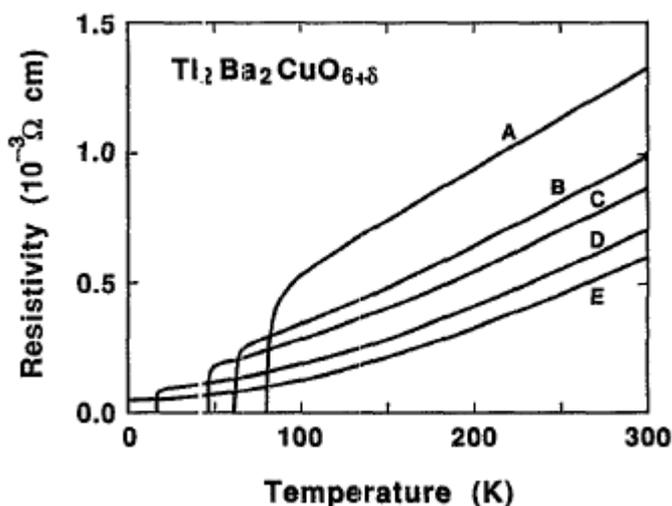
RMN) et les charges (photoémission, resistivité) n'est pas évident. De plus, la disparition de ces pseudogaps quand le dopage et la T_c augmentent semble montrer que la présence des pseudogaps s'oppose à l'apparition de la supraconductivité. Nous montrerons dans notre étude que cette opposition n'est pas claire.

Les cuprates sous-dopés sont donc des systèmes électroniques bidimensionnels dont la nature métallique est fortement affectée par la présence de corrélations magnétiques et de propriétés de transport anormales.

2. La partie surdopée du diagramme de phase

Dans le régime surdopé, les études expérimentales sont très incomplètes dans l'état actuel des connaissances par rapport aux sous-dopés. Elles sont parfois peu reproductibles d'une famille de composés à une autre. On peut cependant relever que différentes observations vont dans le même sens.

La résistivité des plans semble tendre vers un comportement en carré de la température, comme dans un métal (Kubo, 1991 dans un composé au Tl : voir fig.7).



Sample	T_c (K)
A	81
B	62
C	47
D	16
E	0

Fig.7 : résistivité dans $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ pour différents dopages, allant de A, dopage optimum ($T_c=81 \text{ K}$) à E, très surdopé ($T_c=0 \text{ K}$). La variation en température progresse de $\rho=\rho_0+AT$ (composé A) à $\rho=\rho_0+AT^{1.9}$ (composé E) (d'après Kubo, 1991, *figure 2*).

Les mesures de photoémission montrent l'existence d'une surface de Fermi. L'anisotropie est réduite. La susceptibilité statique et les mesures de $T_{1\rho}$ retrouvent un comportement plutôt constant comme dans un métal. Enfin, les mesures de neutrons ne révèlent plus la présence de forte corrélations magnétiques.

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

Ces différentes mesures montrent que les différentes manifestations des pseudogaps disparaissent, et que les propriétés physiques semblent retrouver un comportement plutôt métallique.

3. Résumé des propriétés

Le tableau 2 présente un résumé des différentes propriétés caractérisant les cuprates (ou du moins YBaCuO et plusieurs autres cuprates). Pour retrouver les références des différents travaux, on pourra se référer aux ouvrages édités par Ginsberg (1991), et à d'autres travaux de revue (Volume 3, n°3-4 du Applied Mag. Res. (1992); Dagotto, 1994; Cooper, 1996; Berthier, 1996; Volume 74, 1996 du Phil. Mag. B; Shen, 1994).

4. L'intérêt de l'étude de l'état normal

L'intérêt pour l'étude de l'état normal est d'élucider l'origine de la supraconductivité dans les cuprates : pour comprendre quel type de condensation autorise la supraconductivité, il faut savoir quel état lui donne naissance. Au delà de cette motivation initiale, l'état normal des plans CuO_2 constitue en soi une physique très riche, car ces plans manifestent des propriétés à la croisée de plusieurs thématiques très actuelles dans la physique de la matière condensée. D'une part, **la bidimensionnalité des plans CuO_2** permet de tester une situation intermédiaire **entre un métal classique à trois dimension et un liquide de Luttinger à une dimension** (organiques, fils quantiques, ...). D'autre part, la présence de corrélations plus ou moins fortes selon le dopage permet de tester **les spécificités d'un système corrélé par rapport à un liquide de Fermi** : comment un liquide de Fermi résiste-t-il à l'augmentation progressive des corrélations ? Cela explique certainement pourquoi tant de physiciens venus d'horizons aussi variés travaillent encore, onze ans après leur découverte, sur les cuprates, sans jamais même mesurer l'état supraconducteur.

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

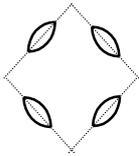
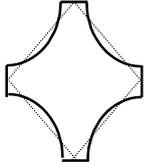
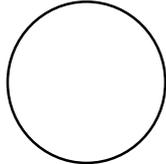
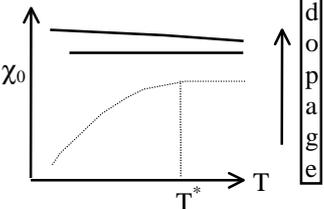
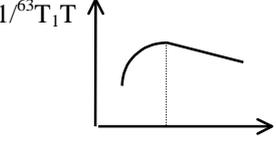
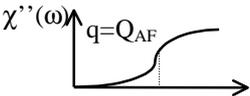
	les cuprates sous-dopés	évolution vers les cuprates surdopés	liquide de Fermi usuel
dimensionnalité	2D	2D, tendant vers 3D	3D
résistivité des plans ρ_{ab}	$\rho_{ab} = aT$ légère diminution par rapport à la linéarité si $T < T^*$	ρ_{ab} tend vers T^2	T^2 à basse température
Effet Hall	presque en $1/T$ $\cotg(\theta_H) \sim \rho_{xx}/\rho_{xy}$ en T^2	la pente augmente	R_H constant
photoémission résolue en angle	surface de Fermi réduite à des paquets  apparition de pseudogap d ?	surface de Fermi déformée 	surface de Fermi isotrope 
Entropie S (par C)	S/T décroît comme χ_0	S/T constant	???
Susceptibilité à $q=0$ des plans CuO_2	décroit quand T décroît dès une température T^* 	constant, voir légèrement croissant	constant (susceptibilité de Pauli)
RMN : temps de relaxation T_1 du Cu	courbure anormale en T^* non observée sur Ox  Korringa non respecté	$T_1 T$ légèrement décroissant. Korringa respecté.	constant relation de Korringa : $1/T_1 T \sim K^2$ où K est le déplacement de Knight
neutrons	corrélations antiferromagnétiques AF Inflexion de $\chi''(\omega)$ au vecteur d'onde AF 	disparition du signal correspondant aux corrélations AF	pas de corrélations

Tableau 2 : présentation des différentes propriétés des cuprates dans l'état normal par rapport à un métal usuel

E. Quels modèles pour expliquer les cuprates ?

« *There are probably as many theories as theorists* »

Sir Nevill Mott, 1987

« It is interesting to remember that before 1986 some theorists believed that condensed-matter physics was a mature field. The discovery of the new superconductors has shown the weakness of our area of research. It is clear that we still do not have the proper skills and tools to deal with strongly correlated electrons. (...) The fact is that no one knows why the cuprates behave as they do ». Cette citation de E. Dagotto (1994) résume la situation : aucun modèle théorique n'a pu jusqu'à présent expliquer de façon cohérente à la fois les propriétés de l'état normal et de l'état supraconducteur dans les cuprates. Plusieurs pistes ont été suivies, avec plus ou moins de succès. Une revue complète des différentes approches théoriques est hors du propos de ce mémoire. Nous proposons une classification sommaire de quelques modèles, qui permettra de mettre en évidence la diversité des mécanismes proposés pour l'état normal et pour la supraconductivité (J. Phys. Chem. Solids, 54 n°10 (1993); Fukuyama, 1991; Dagotto, 1994; Anderson, 1995).

1. Description de l'état normal

La compréhension de l'état normal est un préalable obligé pour décrire l'état supraconducteur. Les niveaux d'énergie électroniques des plans CuO_2 sont représentés sur la fig.8.

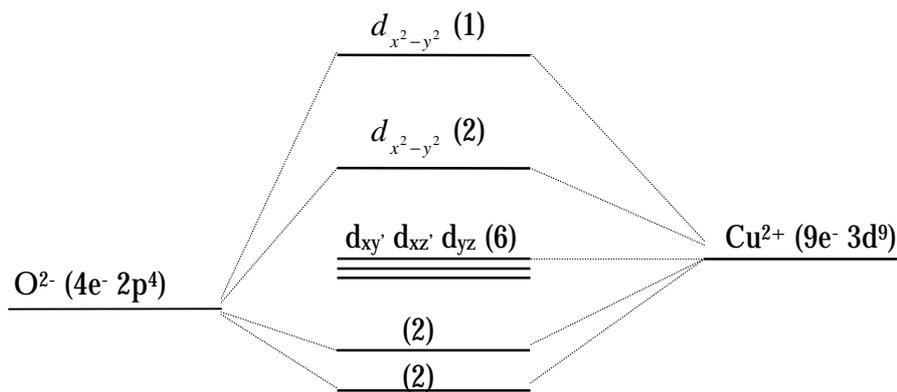


Fig.8 : niveaux d'énergie électroniques dans un plan CuO_2 (entre parenthèses, nombre d'occupation du niveau) (Fulde, 1991)

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

En l'absence de dopage, dans un modèle de bande ne tenant pas compte des corrélations, les plans CuO_2 devraient être métalliques à demi-remplissage, par délocalisation des trous 3d sur site cuivre. En réalité, ces plans sont antiferromagnétiques, chaque trou 3d étant localisé sur son cuivre. Cela prouve que la répulsion Coulombienne est suffisamment forte pour interdire la délocalisation des trous. Les corrélations doivent être prises en compte. Une description par un Hamiltonien dit de Hubbard permet de prendre en compte ces corrélations. Un tel Hamiltonien contient des termes d'énergie cinétique, de répulsion coulombienne U entre trous sur un même site, et de saut t entre sites proches voisins. Pour le plan CuO_2 , il faut faire intervenir les orbitales d du cuivre et p_σ de l'oxygène. Ce modèle contient beaucoup de paramètres. Une première simplification consiste à réduire cet hamiltonien à 3 bandes à un problème à une bande. Zhang et Rice montrent qu'on peut considérer une nouvelle entité de base pour l'hamiltonien: un singulet entre le trou localisé sur un cuivre et un trou dopé délocalisé sur les 4 oxygènes voisins (Zhang, 1988). Dans cette hypothèse, l'Hamiltonien effectif pour ce singulet se réduit à un Hamiltonien de type t - J , contenant un terme de couplage antiferromagnétique J de type Heisenberg entre spins proches voisins, et un terme de saut t entre sites proches voisins. Ce modèle est équivalent à un modèle de Hubbard à une bande où $J=4t^2/U$.

A partir de ces Hamiltoniens à une ou trois bandes, plusieurs types de descriptions théoriques ont été envisagées, qu'on peut classer en trois catégories : les modèles de corrélation forte, les modèles de corrélation faible, et les modèles ne tenant pas directement compte des corrélations.

a) Description en terme de corrélations faibles

Une première catégorie de modèles suppose que les corrélations sont suffisamment faibles pour être traitées en perturbation d'un état métallique, autrement dit $U \ll t$.

Parmi ces modèles, le groupe de Pines développe une approche phénoménologique de « liquide de Fermi presque antiferromagnétique » où les propriétés du système sont déduites des expériences de magnétisme (Millis, 1990). L'état normal est décrit par une susceptibilité généralisée RPA dominée par les fluctuations antiferromagnétiques. Une approche semblable est proposée par Moriya à partir d'un modèle d'antiferromagnétisme itinérant à deux dimensions (Moriya, 1990).

D'autres modèles utilisent les propriétés spécifiques de la surface de Fermi et du remplissage de la bande pour expliquer les anomalies dans les cuprates : singularités de Van Hove (Labbé, 1987), Liquide de Fermi emboîté (« nesté ») (Virosztek, 1990), etc...

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

b) Description en terme de corrélations fortes

Si les corrélations sont supposées fortes, le système ne peut pas être considéré comme un liquide de Fermi. Le concept de quasiparticule perd son sens. Un autre formalisme doit être développé, caractéristique des fortes corrélations et de la basse dimensionnalité. Anderson propose un modèle dit « RVB » où les degrés de liberté de spin et de charge des trous sont indépendants (Anderson, 1991, 1995). Les spins forment un ensemble de fermions appelés spinons, et les charges un ensemble de bosons appelés holons. Cette approche est inspirée des liquides de Luttinger dans les systèmes unidimensionnels. Un modèle suggéré par Nagaosa et Lee utilise les mêmes concepts en ajoutant l'invariance de Gauge locale qui induit des fluctuations autour de la solution de champ moyen (Nagaosa, 1991).

c) D'autres approches

D'autres modèles ne s'inscrivent dans aucune des deux catégories proposées. Entre autres, Varma propose une approche phénoménologique où l'échelle de basse énergie du système est dominée par la température, et non par une échelle intrinsèque (Varma, 1989, 1993). La polarisabilité de spin suivrait une loi du type $\propto \omega/T$ jusqu'à des valeurs de ω proches de T , pour être constante au delà. Dans ce cas, le poids spectral des quasiparticules caractéristiques des liquides de Fermi tend logarithmiquement vers zéro près du niveau de Fermi. Le système n'est plus un liquide de Fermi, mais un « liquide de Fermi marginal ». Les corrélations magnétiques ne sont pas, dans ce cas, explicitement tenues en compte.

2. Mécanismes pour la supraconductivité

Différents types de mécanismes pourraient expliquer la supraconductivité dans les cuprates.

Les modèles de corrélation faible expliquent en général la supraconductivité par analogie avec le modèle BCS. Dans BCS, la paire de Cooper peut exister grâce à l'attraction entre électrons médiée par les phonons (Bardeen, 1957). Dans les modèles se basant sur les corrélations antiferromagnétiques, c'est une attraction de type magnétique qui permettrait aux électrons de s'apparier. Quand le dopage augmente dans la phase surdopée, un calcul utilisant des corrections de vertex permet de montrer que la supraconductivité apparaît à une T_c qui augmente. Par contre, au delà d'un dopage optimal, les corrélations magnétiques responsables de la supraconductivité sont trop faibles et la T_c chute à nouveau.

Les modèles de corrélation forte avec séparation spin-charge prédisent la supraconductivité quand il y a condensation des holons et des spinons à la fois. Le pseudogap de spin serait une

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

signature de l'appariement des spinons seulement, et la supraconductivité une signature de l'appariement conjugué des spinons et des holons.

Plusieurs autres types de modèles existent. Il existe des modèles adaptant le concept de couplage avec les phonons, de type BCS, aux particularités des cuprates. D'autres approches se basent sur les polarons, objets décrivant la distortion introduite par le mouvement d'un électron dans un cristal. Une théorie à partir de bipolarons, consistant en un appariement de deux polarons, est notamment proposée pour expliquer les propriétés des cuprates (Mott, 1990; Alexandrov, 1994).

F. L'effet des substitutions

1. L'effet des substitutions sur la température critique T_c

Au départ de l'intérêt pour l'étude des substitutions, il y a l'effet de ces substitutions en site cuivre sur la température critique T_c . Dès les premières expériences dans YBaCuO (Tarascon, 1988), les substitutions en site Cu semblent pouvoir être classées en deux catégories. Une première famille regroupe les substitutions au Fe, Co, Ga et Al qui se substituent en site des chaînes et réduisent faiblement T_c . Une seconde famille regroupe Zn et Ni qui se substituent en site des plans et réduisent fortement T_c (Tarascon, 1988; Liang, 1990; Cooper, 1991; Kim, 1992; Miyatake, 1994; Ong, 1994; voir Ch.II.A.7). Cette classification n'apparaît pas dans les composés sans chaîne LaSrCuO et BiSrCaCuO où tous les substituants se substituent dans les plans et réduisent fortement T_c (Xiao, 1990; Maeda, 1990). Ces expériences confirment le rôle essentiel des plans CuO_2 dans la supraconduction.

Avec l'utilisation des substitutions, on tient une des clefs de la compréhension de la supraconduction : l'effet des substitutions sur la température critique peut être ou non corrélé à leur effet sur d'autres propriétés du système, ce qui permet de mieux comprendre le mécanisme responsable de l'apparition de la supraconductivité. De plus, les anomalies observées pour l'effet des impuretés par rapport aux supraconducteurs classiques constitue un autre outil pour révéler les spécificités des cuprates.

En particulier, le Zn non magnétique (bande $3d^{10}$ pleine) détruit 2 à 3 fois plus T_c que le Ni magnétique (configuration $3d^8$: spin $S=1$). Dans les supraconducteurs classiques, on attendrait l'inverse: une impureté non magnétique a peu d'effet sur T_c alors qu'une impureté magnétique détruit fortement T_c par brisure des paires de Cooper (Abrikosov, 1960; Gork'ov, 1984; Maki, 1969). Cette observation montre là une spécificité des cuprates par rapport aux supraconducteurs de type BCS à laquelle se rattacher pour expliquer la valeur anormalement élevée de la T_c .

Suite à ces mesures de T_c , des approches très diverses, tant expérimentales que théoriques, ont suivi, pour mieux comprendre l'effet des substitutions, et ce qu'il peut révéler du mécanisme de la supraconductivité dans les cuprates. Cet effort a surtout porté sur les substitutions dans les plans CuO_2 puisque ces plans sont le siège de la supraconduction.

Nous limiterons donc l'essentiel de ces rappels aux substitutions dans les plans CuO_2 , à savoir Ni et Zn dans le cas de YBaCuO.

2. L'effet des substitutions dans l'état normal

De même que dans l'état supraconducteur, l'étude des substitutions permet de mieux comprendre les propriétés magnétiques et de diffusion de l'état normal.

a) Types de diffusion : limite de Born ou unitaire.

Les interprétations des effets des substitutions dans l'état normal et dans l'état supraconducteur dépendent du type de diffusion induit par les impuretés substituées. Avant d'exposer ces effets et les modèles possibles, rappelons brièvement les types de diffusion possibles. Soit V le potentiel diffuseur localisé correspondant à l'effet d'une impureté, Friedel a montré qu'un tel potentiel dans un gaz électronique affecte la fonction d'onde des électrons. Après diffusion par V , la partie spatiale de la fonction d'onde des électrons s'écrit, à grande distance (Friedel, 1958):

$$\frac{2}{kr} \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l(\epsilon)\right)$$

où $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$ est l'énergie et l est le nombre quantique orbital. Le déphasage $\delta_l(\epsilon)$ est le seul terme qui dépend de l'amplitude de V . La section efficace de diffusion est proportionnelle à $\sin^2 \delta$. Si V est très petit, $\delta_l(\epsilon)$ est proche de zéro : c'est la limite de Born, caractérisant une faible diffusion, de section efficace petite. Si V est fort, $\delta_l(\epsilon)$ vaut $\pi/2$: c'est la limite unitaire, avec une grande section efficace de diffusion. Si V est infini, $\delta_l(\epsilon)$ est un multiple de π , et le diffuseur devient un état lié.

b) Transport

La substitution du Zn ou du Ni dans YBaCuO induit un terme résistif additionnel proportionnel au nombre de défauts. La dépendance en température n'est presque pas modifiée (Tarascon, 1988; Westerholt, 1989; Miyatake, 1991; Chien, 1991; Kim, 1992; Semba, 1994; Zagoulaev, 1995; Mizuhashi, 1995; Fukuzimi, 1996; Xu, 1996; Uchida, 1996; Kim, 1996) (on note juste une légère augmentation de la pente (Chien, 1991; Zagoulaev, 1994)). Ce comportement correspond à une loi de Matthiessen et se traduit sous la forme :

$$\rho_{\text{substitué}} = \rho_{\text{pur}} + bx$$

où x est la concentration de défauts. La substitution induit un mécanisme de diffusion additionnel indépendant de la température qui contribue à la résistivité (voir fig.9).

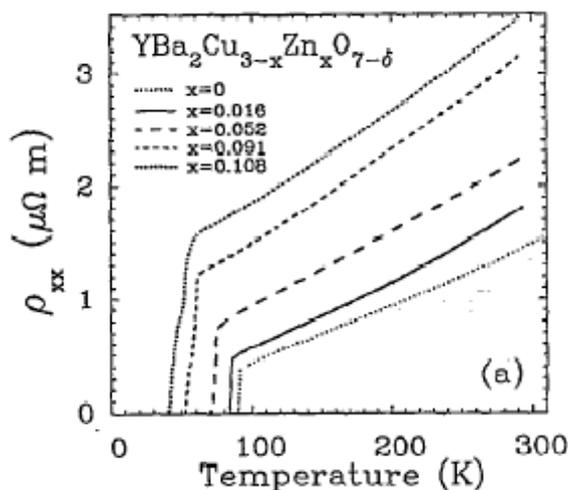


Fig.9: résistivité dans le plan pour un monocristal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (d'après Chien, 1991, *figure 1*).

Pour le Zn, il y a accord entre les différents travaux sur $b[\text{YBaCuO}_7]=210 \mu\Omega.\text{cm}/\%$ (Chien, 1991; Semba, 1994; Mizuhashi, 1995). Pour le Ni, des mesures sont encore nécessaires, une contradiction apparaissant entre les mesures de Ong (1994) où $b[\text{YBaCuO}_7]=75 \mu\Omega.\text{cm}/\%$, de Kim (1992; 1996) où $b[\text{YBaCuO}_7]=110 \mu\Omega.\text{cm}/\%$ et de Kluge (1995) où $b[\text{YBaCuO}_7]=201 \mu\Omega.\text{cm}/\%$. Quoiqu'il en soit, ce terme additionnel est très supérieur à ce qu'induirait la même substitution dans un métal. Par exemple, le coefficient b pour le Zn substitué dans un métal Cu vaut $b=0.3 \mu\Omega.\text{cm}/\%$. Il semblerait, du point de vue des mesures de résistivité, que le Zn et le Ni soient donc plus proches de la limite unitaire sans toutefois l'atteindre (Chien, 1991; Ong, 1994).

La courbure observée pour $\rho(T)$ au dessus de T_c correspondant éventuellement à un gap des excitations n'est pas affectée par le Zn. Pour le Ni, des mesures précises manquent encore sur des monocristaux.

Les mesures d'effet Hall montrent que le Zn réduit R_H à basse température. De plus, la quantité $\cotg(\Theta_H)$ où $\Theta_H = \rho_{xx}/\rho_{xy}$ suit une loi (Chien, 1991):

$$\cotg(\Theta_H) = A T^2 + B x$$

où x est la concentration de défaut. Cette dépendance est utilisée par Anderson pour justifier un modèle de spinons et de holons où l'ajout de Zn augmente les processus de diffusion de spin.

c) Magnétisme statique

Le résultat essentiel obtenu par étude de la réponse magnétique à l'ajout d'impuretés Zn ou Ni est l'apparition d'un **magnétisme localisé**, aussi bien dans les composés sous-dopés que surdopés. Les mesures de susceptibilité macroscopique $\chi(q=0)$ sous champ extérieur montrent

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

l'apparition d'un terme additif en C/T (Tarascon, 1988; Liang, 1990; Cooper, 1991; Miyatake, 1991; Mendels, 1994; Zagoulaev, 1995; Mizuhashi, 1995). Cette dépendance en C/T est caractéristique d'une loi de Curie, signature de la présence de moments locaux, qui s'exprime selon (White, 1983; Ashcroft):

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \frac{1}{T}$$

où S est le spin du moment localisé, N le nombre de moments, g le facteur de Landé électronique, k_B la constante de Boltzmann, H_{ext} le champ extérieur, et T la température. L'amplitude du moment local peut aussi s'exprimer à travers son nombre effectif p_{eff} de magnétons de Bohr défini par :

$$p_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}$$

Expérimentalement, la mesure de ce paramagnétisme est compliquée par la présence de phases parasites également paramagnétiques qui ont faussé les mesures pendant plusieurs années, de sorte que les valeurs des moments étaient surévaluées, notamment dans le cas des composés légèrement surdopés substitués au Zn où le moment induit par les substitutions est très faible. Un travail minutieux au niveau des échantillons et des mesures a permis de mesurer ce moment induit ces dernières années seulement (Mendels, 1994; Zagoulaev, 1995; Mendels, 1997; voir Ch. VI). Dans ces travaux, la constante C varie proportionnellement au nombre de défauts ce qui assure qu'il ne s'agit pas de termes extrinsèques dus à des phases parasites paramagnétiques.

Avant que la qualité des échantillons n'autorise ces mesures macroscopiques, l'utilisation d'une sonde locale telle que la RMN du ^{89}Y a vait également permis de mettre en évidence la présence de ces moments dans les plans CuO_2 de façon non ambiguë. Dans ces travaux, sous l'effet des substitutions, un élargissement de la raie des noyaux couplés aux plans est observé, qui varie en $1/T$ (voir fig.10, Alloul, 1991; Dupree, 1992; Walstedt, 1993; Mahajan, 1994; Riseman, 1994; Williams, 1995, 1996; Zheng, 1996; Bobroff, 1997). Par analogie avec les études menées dans les alliages dilués, cet élargissement en $1/T$ est la signature d'un magnétisme localisé. Dans le cas du Zn, l'observation par ^{89}Y RMN d'une raie satellite caractéristique du voisinage immédiat du Zn permet à Mahajan et Alloul de montrer que le Zn induit le moment local observé sur ses quatre cuivres voisins pour un composé sous-dopé (Mahajan, 1994; Williams, 1995). Des mesures de RPE (Finkelstein, 1990) et d'effet Mossbauer (Hodges, 1995) montrent également l'apparition de ces moments. Enfin, des mesures dans LaSrCuO où de l'aluminium est substitué en site Cu des plans révèlent aussi qu'un moment est induit dans le voisinage de l'Al, tant par RMN du Cu que par RMN du noyau Al lui même (Ishida, 1996). Cette mesure locale du moment induit est analogue à celle effectuée sur la raie satellite de l'yttrium pour la substitution au Zn.

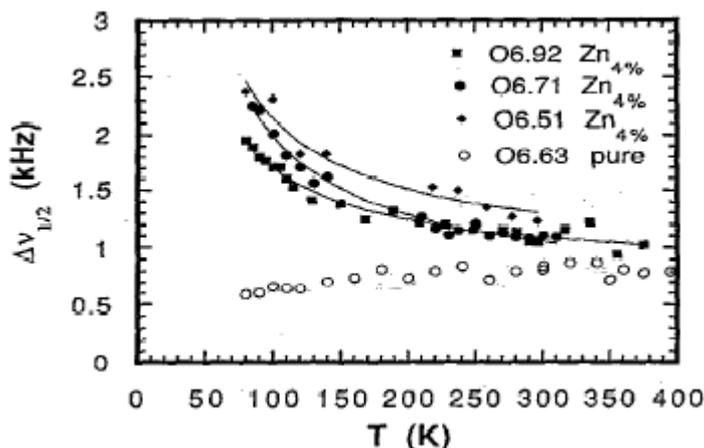


Fig.10 : largeur de raie par ^{89}Y RMN dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{96\%}\text{Zn}_{4\%})_3\text{O}_{6+x}$. L'élargissement en $1/T$ induit par le Zn est une signature d'un magnétisme localisé (d'après Alloul, 1991, *figure 3*).

Que le Ni magnétique substitué en site cuivre induise un moment local n'est pas surprenant ¹. Par contre, le fait que le Zn non magnétique puisse induire un moment local dans son voisinage immédiat est révélateur d'un état magnétique fortement non métallique. Cette observation caractérise une anomalie propre aux cuprates qu'il faudra justifier dans tout essai de modélisation de l'état normal des plans CuO_2 .

Notons également des mesures récentes étudiant la substitution du Li^+ dans YBaCuO (Sauv, 1996). Le Li qui n'est pas magnétique semble se substituer dans les plans, et induire un moment local comme le Zn. Le cas du Li^+ est cependant moins simple à traiter car sa valence est différente de celle du Cu^{2+} .

d) Mesures dynamiques du magnétisme

Les mesures de temps de relaxation longitudinal T_1 de ^{63}Cu RMN ont été mené essentiellement par le groupe de Osaka (Zheng, 1993, 1996; Kitaoka, 1994; Ishida, 1993, 1996). Le T_1 est analysé comme superposition de deux contributions : une contribution des sites Cu proches de l'impureté attribuée à un T_1 long, et une contribution des sites Cu loins de l'impureté attribuée à un T_1 plus court. A partir de cette hypothèse, il est montré que le Zn détruit le pseudo-gap de spin dans les composés sous-dopés. Le Ni semble avoir le même effet dans des proportions plus faibles. Cette analyse est actuellement sujette à un débat que nous développerons dans le Ch. VI (voir aussi Alloul, 1997; Ishida, 1997).

Les mesures de neutron ont pu être menées pour des substitutions au Zn seulement, de par la taille nécessairement grande des monocristaux (Kakurai, 1995; Sidis, 1996; Bourges, 1996). Les résultats évoqués pour la partie supraconductrice restent valables: le Zn induit des fluctuations

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

supplémentaires de basse énergie mais la température où apparaît un pseudogap de spin n'est pas affectée (caractérisée par un point d'inflexion pour $\chi''(\mathbf{Q}_{AF}, \omega)$). Ces résultats pourraient correspondre à la superposition de deux contributions : l'une à basse énergie due aux sites près du Zn, l'autre à haute énergie due aux sites loin du Zn (Sidis, 1995).

e) Les différents gaps

Les substitutions affectent-elles les anomalies magnétiques telles que le pseudogap à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ et le pseudogap de spin à $\mathbf{q}=(\pi, \pi)$ observées dans les cuprates sous-dopés ? Si les substitutions font disparaître ces anomalies et conjointement détruisent T_c , les corrélations magnétiques à l'origine de ces anomalies doivent jouer un rôle primordial dans l'explication de la supraconductivité. Au contraire, si les substitutions n'ont aucun effet sur ces anomalies, les corrélations antiferromagnétiques ne sont pas pertinentes pour la supraconductivité.

L'effet des substitutions sur ces anomalies est résumé dans le tableau 3.

	Zn	Ni
<i>pseudo gap de spin à $\mathbf{Q}_{AF} = (\pi, \pi)$ et $\omega=0$</i> mesure de $^{63}\text{T}_1$ (Ishida, 1993)	semble être affecté (débat en cours)	non affecté
<i>pseudo gap de spin à $\mathbf{Q}_{AF} = (\pi, \pi)$ et $\omega \neq 0$</i> mesure de neutrons (Kakurai, 1995; Sidis, 1996)	température caractéristique du gap non affectée, mais états supplémentaires à basse énergie	?
<i>pseudo gap à $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ et $\omega=0$</i> mesure de ^{89}Y RMN (Alloul, 1991; Williams, 1995, 1996) et de ^{63}Cu RMN (Ishida, 1993)	non affecté (sauf dans Williams, 1995)	non affecté
<i>pseudo gap vu par courbure de la résistivité</i> mesure de ρ_{ab} (Walker, 1995)	non affecté	?
<i>pseudo gap vu par courbure du pouvoir thermoélectrique</i> <i>TEP</i> mesure de TEP (Tallon, 1996)	affecté	?

Tableau 3 : effet des substitutions sur les différentes manifestations de pseudogaps, T^* étant la température à laquelle l'effet du pseudogap apparaît dans un composé sous-dopé.

¹nous verrons dans la discussion du Ch.VII que même dans ce cas, la valeur du moment local est surprenante

Ce tableau montre la diversité des réponses. Il est clair que toutes les techniques recensées ne mesurent pas le même pseudogap. De plus, il semble que ces différents pseudogap n'aient pas nécessairement la même origine.

3. Evolution des propriétés avec le dopage

Quand le dopage augmente, la chute de T_c induite par substitution Ni ou Zn diminue (Mendels, 1994). La fig.11 représente la chute de T_c mesurée dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ par Kluge (1995).

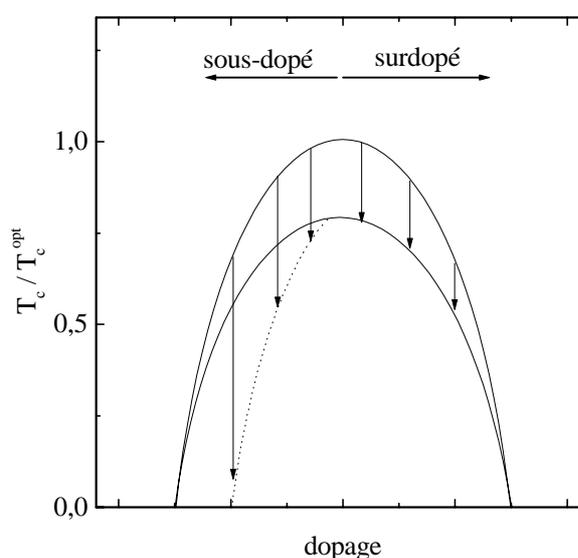


Fig.11 : effet de la substitution Ni ou Zn sur le diagramme de phase supraconducteur dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Kluge, 1995)

Une distinction semble apparaître entre l'action des substitutions dans la partie surdopé et sous-dopé du diagramme de phase. Des mesures de Bernhard sur $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})_3\text{O}_{7+\delta}$ utilisent la substitution de l'Y par le Ca pour surdoper les YBaCuO. Dans ces échantillons surdopés substitués au Zn, le même type de variation de T_c que celle de la fig.11 sont observés.

Conjointement, le moment local induit par le Zn diminue quand le dopage augmente (Mendels, 1994). L'action des substitutions dans l'état supraconducteur et dans l'état normal semble différer selon le régime de dopage. Cependant, peu d'études ont pour l'instant porté sur le régime très surdopé, car le composé YBaCuO, de loin le plus étudié, ne couvre que la partie sous-dopée et légèrement surdopée du diagramme de phase. Notamment, aucune mesure n'a été reporté quand à l'évolution du moment local associé au Zn ou Ni dans le régime surdopé à notre connaissance. Seules des mesures dans l'état supraconducteur dans des composés $\text{TlBa}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

$z\text{Zn}_z)_2\text{O}_{7+\delta}$ surdopés a été menée par ^{63}Cu RMN (Goto). D'autre part, A. Trokiner et P.V. Bellot ont mené des mesures par ^{17}O RMN dans des bicouches $(\text{Tl,Pb})\text{Sr}_{-2}\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ très surdopés (Bellot, 1997). Dans ces travaux, l'observation de largeurs de raies augmentant en $1/T$ est interprétée comme signalant la présence de moments locaux analogues aux substitutions. Cependant, l'origine de ces moments, attribués à des défauts intrinsèques, n'est pas comprise.

4. Effet des substitutions dans l'état supraconducteur

a) Longueur de pénétration

Les mesures de Hardy (Bonn, 1994) montrent que le Zn agit sur la dépendance en température de la longueur de pénétration $\lambda(T)$. La dépendance linéaire $\lambda \propto T$ devient $\lambda \propto T^2$ dès qu'on ajoute un très faible pourcentage de Zn ($x > 0.3\%$). Cet effet n'est pas observé pour le Ni jusqu'à des pourcentages plus élevés ($x = 0.75\%$). Ces mesures montrent que la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur est nécessairement de type d et pas s (Hirschfield, 1986; 1988; 1993 et Burkowski; 1992; 1994; Fehrenbacher, 1994). Elles sont interprétées comme montrant que le Zn est dans la limite unitaire contrairement au Ni.

b) RMN, neutrons, $\mu^+\text{SR}$

Les mesures de RMN montrent que le Zn introduit une densité d'état résiduelle dans le gap supraconducteur (voir fig.12, d'après Ishida, 1993 ; Kitaoka, 1994). Ce résultat est compatible avec une symétrie d du paramètre d'ordre et une diffusion pour le Zn de type unitaire (Rusinov, 1969; Hotta, 1993; Fehrenbacher, 1994, 1996). Au contraire, le Ni n'introduit pas de densité d'état, ce qui tendrait à prouver qu'il n'est pas dans la limite unitaire (Ishida, 1993).

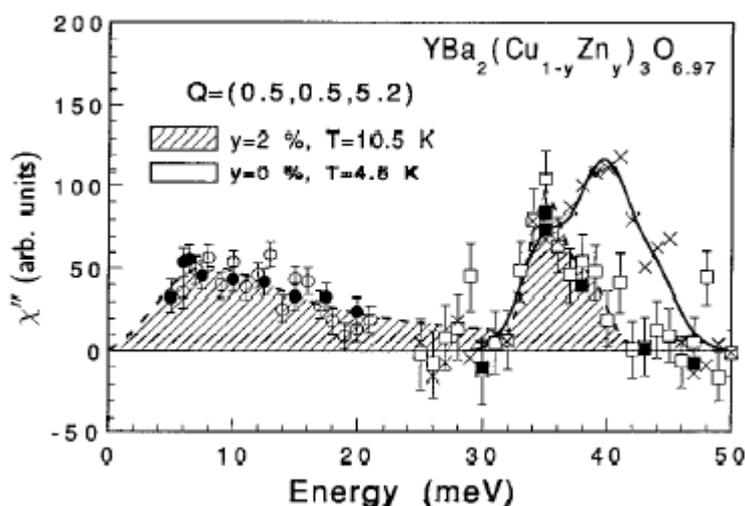
Fig.12 : Déplacement RMN perpendiculaire à c du cuivre des plans dans YBaCuO . Le Zn induit une densité d'états résiduels dans l'état supraconducteur (T_c est indiqué par les symboles), au contraire du Ni (d'après Ishida, 1993).

Les mesures de neutrons confirment cette observation: la substitution par Zn induit des excitations supplémentaires dans le gap de spin à basse énergie, comme le montre la fig.13 (Kakurai, 1995; Sidis, 1996).

Fig.13 : mesure de $\chi''(Q_{AF}, \omega)$ par diffusion inélastique de neutron (d'après Sidis, 1996).

Des mesures de μSR^+ dans des YBaCuO surdopés par ajout de Ca et substitués au Zn montrent que la densité du condensat supraconducteur décroît par ajout de Zn (Bernhard, 1996). Cette décroissance est compatible avec l'effet d'impuretés dans une limite unitaire sur un état supraconducteur de symétrie d (Kim, 1994).

5. Les modèles possibles



Deux questions sont posées par les expériences menées sur les substitutions.

D'une part, pourquoi les substitutions non magnétiques induisent des moments locaux dans l'état normal ? Plusieurs modèles sont proposés, qui mettent en avant le rôle des corrélations magnétiques, et analysent l'effet des substitutions par rapport à ces corrélations. Ils seront développés dans le Ch.VI.

D'autre part, comment expliquer les effets sur la supraconductivité des différents substituants (T_c , densité d'état résiduelle, $\lambda \sim T^2$) ? La nature de la diffusion par l'impureté (unitaire ou Born), la symétrie du paramètre d'ordre, et le magnétisme de l'impureté sont déterminants pour une explication cohérente de ces différents effets. Une revue de quelques approches possibles sera discutée dans le Ch.VI.

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

G. Les questions ouvertes, l'approche développée dans cette étude

A partir de ces rappels bibliographiques, il apparaît qu'un certain nombre de questions concernant les substitutions, tant expérimentales que théoriques, sont toujours d'actualité. On peut les séparer en trois catégories. Chaque catégorie de question se rapporte à une problématique essentielle dans la compréhension des cuprates (qui constitue notre motivation principale). Ces thématiques sont rappelées ci-dessous dans les encadrés à droite des questions ouvertes.

Questions concernant le moment local:

Pourquoi le Zn^{2+} et le Li^+ induisent un moment local quand ils sont substitués au Cu^{2+} des plans ?
Pourquoi ce moment diminue quand le dopage augmente ?
Les moments induits par le Ni^{2+} , le Zn^{2+} ou le Li^+ sont-ils de nature différente ?

⇒

en quoi l'état normal est différent d'un liquide de Fermi selon qu'il soit sous-dopé ou surdopé (rôle des corrélations et évolution avec le dopage)

Questions concernant les effets du moment sur les plans dans l'état normal:

Quand la raie RMN s'élargit en présence d'un moment, c'est un effet indirect médié par les spins des plans CuO_2 . Cet effet est directement relié à la susceptibilité magnétique $\chi'(\mathbf{q})$ des plans. D'où :

Quelles informations peut-on déduire sur $\chi'(\mathbf{q})$ par analyse de l'élargissement ? L'élargissement présente-t-il les mêmes caractéristiques pour les différentes substitutions ?

Quelle est l'évolution de ce mécanisme d'élargissement avec le dopage ?

⇒

nature du magnétisme de l'état normal et son évolution avec le dopage (rôle des corrélations et évolution avec le dopage)

Questions concernant la supraconductivité:

Quel est le lien entre ces moments locaux et la chute de T_c ?
Ce lien évolue-t-il avec le dopage ?

⇒

nature de l'état supraconducteur

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

Ces différentes questions justifient le sujet de ce mémoire, à savoir l'étude du magnétisme des cuprates substitués en fonction du dopage. Pour y apporter des éléments de réponse, voici nos choix:

Concernant le moment local, nous étudierons dans ce mémoire des composés YBaCuO substitués au Ni²⁺, Zn²⁺ et Li⁺, sous-dopés et légèrement surdopés. Des mesures de susceptibilité macroscopique menées conjointement avec P.Mendels permettront de mesurer le moment induit par Ni²⁺, et nous rappellerons les résultats obtenus par P.Mendels pour Zn²⁺. Dans le cas du Li⁺, il est possible d'utiliser la RMN du noyau ⁷Li. Les mesures de RMN du ⁷Li, qui constituent un travail encore préliminaire à une plus large étude, permettront de mesurer le moment induit par le Li⁺ par une technique locale. Des mesures de RMN du ¹⁷O des plans permettront d'évaluer le couplage entre les moments induits et les plans CuO₂. L'évolution du moment dans un composé très surdopé sera étudiée dans un monocouche au mercure substitué au Zn par RMN du ¹⁷O, cette partie du diagramme de phase n'étant pas accessible pour YBaCuO (*partie VI et VII*).

Concernant les effets du moment sur les plans, nous utiliserons la RMN du ¹⁷O, qui permet une meilleure sensibilité par rapport aux travaux existants par RMN du ⁸⁹Y et du ⁶³Cu. Des mesures sur YBaCuO et mercure monocouche substitués au Zn, Li ou Ni conjointement à des simulations numériques nous permettront de mieux comprendre la nature de $\chi'(\mathbf{q})$ et son évolution avec le dopage (*Partie VI*).

Enfin, concernant *le lien entre substitutions et supraconductivité*, nous utiliserons les mesures de T_c, de moment local, et du couplage entre les moments et les plans pour discuter du mécanisme de destruction de T_c par substitution, comparé au modèle BCS. La comparaison entre les effets du Zn, Ni ou Li pour différents dopages permettra d'analyser les effets de brisure de paire magnétiques (*partie VII*).

Ces différentes études imposent une étude préalable des composés YBaCuO et mercure monocouche sans substitution par RMN (*partie V*), précédée des rappels nécessaires concernant les échantillons (*partie III*) et la technique de RMN (*partie IV*).

Enfin, le plan de ce mémoire étant annoncé, résumons en quoi nos mesures peuvent renouveler les travaux existants.

L'utilisation de la RMN du ¹⁷O pour étudier les substitutions est une innovation qui permet de gagner en résolution expérimentale.

La comparaison entre Zn, Ni et Li a été effectuée dans des mêmes conditions de synthèse et d'expérimentation, ce qui assure une meilleure fiabilité, notamment pour pouvoir comparer les mesures de RMN et de susceptibilité macroscopique (seulement pour Zn et Ni dans ce cas).

Chapitre I : Originalité des propriétés physiques des cuprates

L'utilisation des composés monocouches au mercure permet les premières mesures dans l'état normal très surdopé de l'effet de substitutions par RMN (et également la première étude complète des composés monocouches au mercure non substitués).

Enfin, l'étude par simulations numériques des résultats expérimentaux conjointement aux spécificités du noyau ^{17}O permet d'étudier $\chi'(\mathbf{q})$ comme seules les mesures de temps de relaxation transverse du cuivre l'avaient permis jusque là.

Chapitre II

Les échantillons

Chapitre II : Les échantillons

L'histoire des nouveaux supraconducteurs à haute T_c est une histoire d'échantillons. En apparence simple, la synthèse des cuprates est en fait délicate. La qualité des échantillons a souvent constitué le facteur limitant de nombre d'expériences. Qu'entend-on par « qualité » ? En fait, chaque type d'expérience nécessite un type d'échantillon particulier, avec ses qualités spécifiques. Par exemple, les mesures de susceptibilité macroscopique dans l'état normal nécessitent des poudres contenant peu de phases parasites magnétiques, alors que les mesures de RMN du ^{17}O requièrent des poudres constituées de grains monocristallins alignables, le contenu en phase parasite n'étant pas crucial dans ce dernier cas.

Ces besoins spécifiques à chaque type d'expérience montrent l'intérêt, plus qu'ailleurs, d'une collaboration constante entre chimistes et physiciens. Dans notre cas, une collaboration avec les groupes de G. Collin au LLB, de J.-F. Marucco au LCNS, et de D. Colson au CEA, nous a permis d'obtenir des échantillons dont la « qualité » adaptée à nos besoins a pu être contrôlée par plusieurs outils à tous les stades de la synthèse et de l'élaboration des échantillons (cristallographie, diffusion de neutrons et de RX, RMN, SQUID entre autres).

Dans ce mémoire, deux types de matériaux ont été étudiés sous forme de poudres : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ et $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Dans cette présentation des échantillons, nous rappellerons les caractéristiques cristallographiques, les techniques de synthèse, d'oxydation, et d'alignement utilisées pour chaque type d'échantillon. Nous nous attacherons à mettre en évidence la qualité des poudres obtenues, et les différents moyens de contrôle utilisés.

A. Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$

Le composé YBaCuO est jusqu'à présent le plus étudié des cuprates. C'est le premier dont la T_c ait dépassé la barrière symbolique de l'azote liquide ($T_{c^{\text{opt}}}=92\text{K}$), et l'un des plus faciles à synthétiser (Wu, 1987). De plus, il est possible de contrôler son dopage par son oxydation. Il suffit de changer le degré d'oxydation d'un même échantillon pour contrôler l'évolution de ses propriétés avec le dopage, à la différence du dopage contrôlé par substitution cationique où chaque nouveau dopage nécessite une nouvelle synthèse (cas du LaSrCuO par exemple).

Nous aurons recours à deux types de synthèse pour YBaCuO , selon la mesure envisagée. Pour les mesures de ^{17}O RMN, des poudres de grains monocristallins (dites « gros grains ») sont nécessaires pour que ces grains soient alignables sous champ. En effet, l'alignement de ces grains permet d'obtenir des spectres nettement plus fins qui améliorent la précision des mesures (voir Ch.IV). Par contre, la présence éventuelle de phases parasites magnétiques ne constitue pas une gêne car elle ne perturbe pas le spectre RMN du composé lui-même.

Chapitre II : Les échantillons

Au contraire, pour les mesures de susceptibilité par SQUID dans la phase normale, il faut des poudres contenant un très faible pourcentage de phases parasites magnétiques, pour ne pas introduire de contributions magnétiques supplémentaires dans la mesure. Ces poudres ne nécessitent pas, dans ce cas, d'être alignables. On aura recours à des synthèses de poudres « céramiques ».

Nous noterons dans la suite le composé $YBa_2Cu_3O_{6+y}$: « YBaCuO »

1. Présentation de la structure

Découvert en 1987 par Chu et Wu, (Chu, 1987) le composé $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ est présenté sur la fig.1.

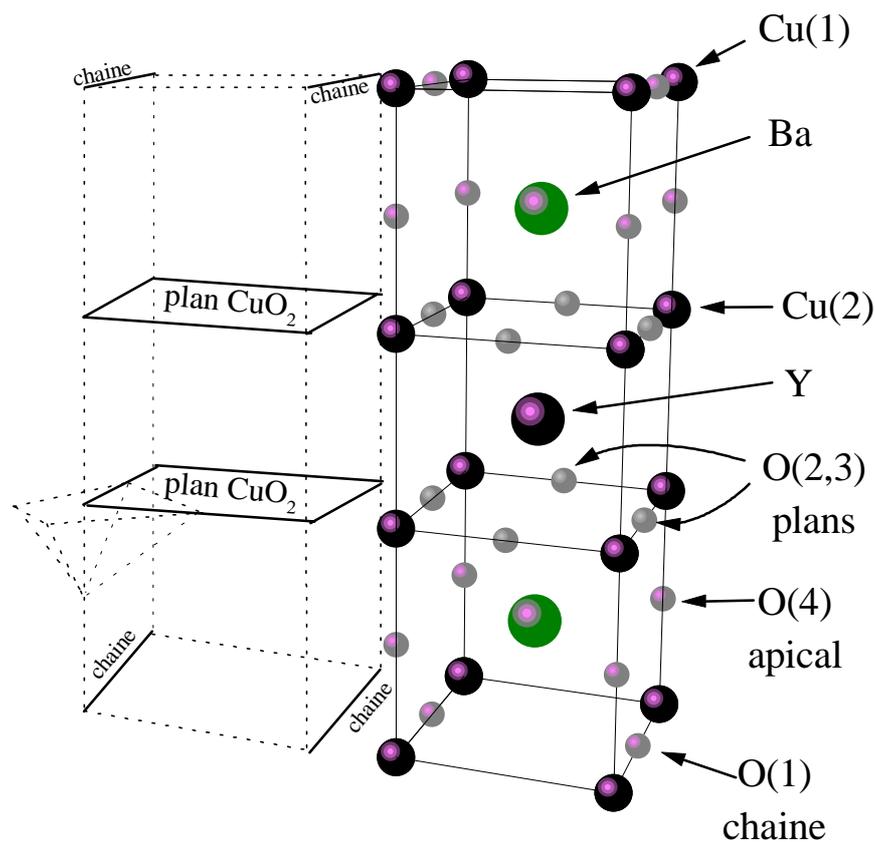


fig.1 : maille cristallographique du composé $YBa_2Cu_3O_{6+y}$

Chapitre II : Les échantillons

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est orthorhombique, de paramètres $a = 3.82 \text{ \AA}$, $b = 3.89 \text{ \AA}$, $c = 11.68 \text{ \AA}$. Il consiste en une alternance de plans $\text{CuO}/\text{BaO}/\text{CuO}_2/\text{Y}/\text{CuO}_2/\text{BaO}/\text{CuO}$. Les plans $\text{Cu}(\text{O}(1))$ sont constitués d'un ensemble de chaînes parallèles selon l'axe Cu-O-Cu . Le site accueillant l'oxygène $\text{O}(1)$ peut être vide ou plein, d'où la stoechiométrie variable continum du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ au composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. De l'oxydation $y=1$ à $y=0.4$, les oxygènes supplémentaires sont substitués en site $\text{O}(1)$, ils capturent des électrons de par leur caractère électronégatif, ou encore libèrent des trous. Ces trous chargés positivement vont se placer sur les orbitales des oxygènes des plans CuO_2 . De $y=0.4$ à $y=0$, les oxygènes supplémentaires se placent aléatoirement sur les sites $\text{O}(1)$ ou $\text{O}(5)$ (les deux sites lacunaires des plans CuO). Le diagramme de phase est représenté sur la fig.2.

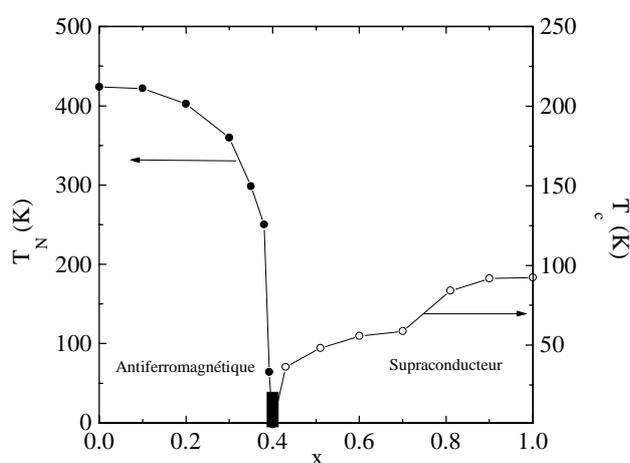


fig. 2 : diagramme de phase des YBaCuO

Ce diagramme de phase est analogue au diagramme plus schématisé présenté dans l'introduction. Un maximum de T_c aux alentours de 92 K est observé pour $y \approx 0.95$, la température critique rechantant jusque vers 89 K quand y varie de 0.95 à 1. Le composé correspondant au dopage maximum $y=1$ est donc légèrement surdopé, au sens où sa T_c est inférieure à la T_c maximale.

Le dopage maximum est atteint pour un oxygène par chaîne, et correspond à un dopage légèrement surdopé. La partie très surdopée du diagramme n'est pas accessible dans ces composés, sauf par ajout de Ca^{2+} en site Y^{3+} .

2. Synthèse du composé

La synthèse des composés YBaCuO avec ou sans impuretés a été effectuée par G. Collin, N. Blanchard, et R. Villeneuve (Villeneuve, 1996). La technique employée est l'utilisation de réactifs en phase solide. La réaction s'effectue entre grains par diffusion intergrains. Selon le traitement

Chapitre II : Les échantillons

thermique, cette méthode permet d'obtenir une poudre de grains monocristallins de diamètres jusqu'à 100 μm . Les réactifs utilisés ($\text{BaCO}_3/\text{BaO}_2, \text{CuO}, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{ZnCO}_3, \text{NiO} \dots$) sont mélangés en proportions stoechiométriques puis broyés et chauffés dans un creuset en alumine. Le traitement thermique s'effectue par paliers de montée puis de descente en température avec un plateau maximum à 940°C de 100 h (température plus élevée que pour les synthèses de types céramiques). Des mesures par diffraction de rayons X permettent de déterminer le contenu en phases parasites (phase verte notamment). Si il reste beaucoup de phases parasites, des recuits à 920°C successifs permettent de les resorber partiellement. Ces conditions expérimentales peuvent varier si on introduit des substitutions de type Ni ou Zn. Pour chaque nouveau type de synthèse, il est donc nécessaire de calibrer à nouveau le traitement thermique, une différence de seulement 10°C étant souvent cruciale.

3. Enrichissement en ^{17}O et oxydation

L'isotope du noyau oxygène présent dans la nature est à 99.7% du ^{16}O qui n'a pas de spin. Pour pouvoir faire des mesures de RMN de l'oxygène, il faut utiliser un autre isotope : le ^{17}O dont le spin est 5/2. Essayer de synthétiser les échantillons avec du gaz $^{17}\text{O}_2$ serait très couteux en ^{17}O . Il vaut mieux faire un échange par diffusion à haute température entre l'oxygène ^{16}O contenu dans l'échantillon déjà synthétisé et un environnement riche en ^{17}O .

a) La diffusion de l'oxygène

Les propriétés de diffusion de l'oxygène dans les cuprates ont fait l'objet de plusieurs études, soit par spectroscopie Raman, soit par mesure de perte de poids (Ramli, 1990; Morris, 1991; Conder, 1993; Vykhodets, 1993). La fig.3 reporte des mesures par thermogravimétrie de l'échange $^{16}\text{O} \leftrightarrow ^{18}\text{O}$ partant d'un composé complètement oxydé en ^{18}O , d'après les travaux de Conder (1993). Sur la figure, il apparaît que l'oxygène des chaînes diffuse dès 250°C à 300°C alors que l'oxygène apical ne diffuse qu'au delà de 310°C, et ceux des plans vers 400°C.

b) Traitement en ^{17}O

Pour obtenir un échange complet entre un gaz enrichi en ^{17}O et les oxygènes ^{16}O contenus dans l'échantillon, il faut chauffer l'échantillon à une température supérieure à 400°C. Dans la pratique, les échantillons sont placés dans un tube sous vide qu'on remplit de gaz $^{17}\text{O}_2$ sous une pression $P=0.2$ à 0.4 Bar à température ambiante. Le tube est mis dans un four coulissant. On choisit une température de recuit $T=500^\circ\text{C}$. Les durées typiques de cuisson sont de 5 jours. L'échantillon est ensuite refroidi.

Chapitre II : Les échantillons

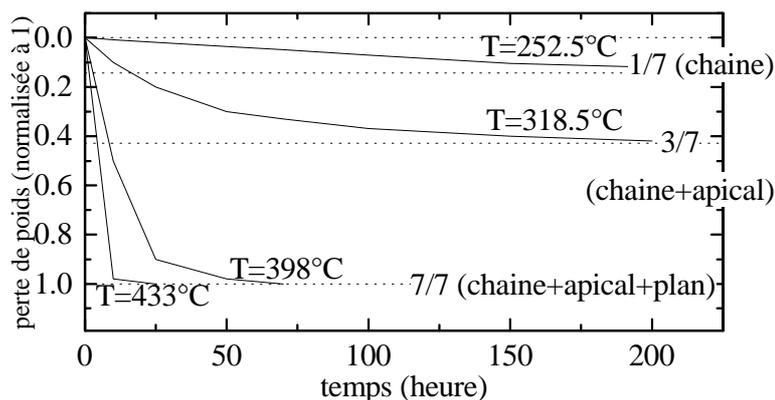


fig. 3 : Mesures de perte de poids par thermogravimétrie au cours d'un échange isotopique d' ^{18}O par K.Conder (1993). Quand le poids perdu est 1/7 (3/7,7/7), c'est interprété comme une diffusion du site des chaînes (chaînes+apical, chaîne+apical+plan respectivement).

Calculons l'enrichissement en ^{17}O pour une diffusion parfaite. Le nombre de moles ^{17}O disponibles dans un volume V à pression P à température ambiante pour un enrichissement x d'un gaz O_2 est $(2xP/22.4)V$. Le nombre de moles ^{16}O contenues dans l'échantillon de masse m , de masse molaire M , de nombre d'atomes d'oxygène par maille n est $(n/m)M$. L'enrichissement X en ^{17}O est donc, pour une diffusion parfaite :

$$X = \frac{2xP \frac{V}{22.4}}{2xP \frac{V}{22.4} + n \frac{m}{M}}$$

Nous utilisons les conditions: $m=1$ g, $V=0.1$ l, $P=0.3$ Bar, $n=7$, $M=666$ g/mol, $x=40\%$, d'où un enrichissement $X=9.2\%$.

c) Contrôle du dopage en oxygène

Suite à ce traitement, les échantillons sont a priori dans un état d'oxydation (ou de dopage) inconnu. Il faut s'assurer que tout traitement pour contrôler ce dopage conserve l'enrichissement en ^{17}O , autrement dit qu'il n'y ait pas de diffusion des atomes ^{17}O vers l'extérieur. Pour cela, nous procédons en deux étapes.

Dans un premier temps, les échantillons sont recuits sous un flux de gaz $^{16}\text{O}_2$ à 300°C pendant quelques jours. La fig.3 montre qu'à cette température, seuls les oxygènes des chaînes diffusent. On perd donc a priori le contenu en ^{17}O seulement sur les sites des chaînes. Par contre, les sites des plans et apicaux ne diffusent pas et leur enrichissement en ^{17}O est conservé. Ce traitement assure une oxydation maximale, c'est à dire un état $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Chapitre II : Les échantillons

Dans un second temps, les échantillons peuvent être désoxydés pour obtenir un dopage quelconque. Dans les traitements usuels, les désoxydations s'effectuent sous flux d'oxygène gazeux. Dans le cas présent, aux températures de désoxydations usuelles, il y aurait un échange entre le flux d'oxygène extérieur et les ^{17}O des plans et apicaux. La désoxydation doit donc être effectuée sous vide. Une nouvelle calibration des conditions expérimentales de traitement thermique adaptées à chaque désoxydation est nécessaire. Cette étude a été menée par J.-F. Marucco, tant pour les composés YBaCuO que HgBaCuO . Les échantillons ont en général été désoxydés pour obtenir un contenu $\text{YBaCuO}_{6.66}$. Le palier observé dans le diagramme de phase autour de ce niveau d'oxydation pour T_c et la faible variation des propriétés magnétiques autour de ce dopage assurent qu'une légère inhomogénéité et distribution d'oxydation autour de cette composition influera peu les propriétés du matériau, contrairement au cas YBaCuO_{7} ou une grande sensibilité au dopage semble être observée (voir fig.21, Ch.V).

d) Tentatives d'enrichissement sélectif

La fig.3 montre que le site O(1) des chaînes diffuse à une température plus basse (inférieure à 300°C) que les autres sites. Nous avons entrepris une série d'expériences pour tenter de peupler en ^{17}O sélectivement ce site seulement, afin de pouvoir étudier son spectre RMN spécifique sans être gênés par les raies des autres sites. D'après la fig.3, un enrichissement en ^{17}O à 300°C devrait peupler seulement ces sites des chaînes. Cependant, nos différents essais montrent que le processus de diffusion est plus complexe. Ces essais sont reportés sur le tableau 1. On peut dresser plusieurs conclusions.

D'une part, le temps de recuit est déterminant : les recuits effectués pendant quelques heures n'aboutissent à aucun échange, alors que ceux effectués sur quelques jours sont efficaces. La comparaison avec les résultats de Conder n'est pas directement possible car la thermalisation des fours utilisés n'est pas nécessairement identique.

D'autre part, le taux d'oxydation de départ semble crucial. Quand le composé est complètement oxydé au départ du traitement ($\text{YBa}_{2}\text{Cu}_3\text{O}_7$), l'échange s'effectue seulement à haute température (observé à 380°C et pas à 310°C). Au contraire, quand le composé est partiellement oxydé au départ ($\text{YBa}_{2}\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$), l'échange s'effectue à plus basse température (dès 305°C).

Enfin, l'échange s'effectue soit sur tous les sites d'oxygène, soit sur aucun. Nous ne sommes pas parvenus à un enrichissement sélectif du site des chaînes uniquement.

Ces observations montrent que si les sites des chaînes sont déjà peuplés en ^{16}O au départ de la procédure, ils ne diffusent pas et bloquent la diffusion du reste du composé à basse température. Si les sites des chaînes sont vides en partie (lacunes d'oxygène) au départ de la procédure, on peut les peupler par diffusion, ainsi que tous les autres sites à basse température.

Chapitre II : Les échantillons

Dit de façon imagée, si un site des chaînes est vide, il laisse la porte ouverte également aux autres sites de la maille par diffusion. Une diffusion intramaille est en effet bien moins coûteuse énergétiquement qu'une diffusion entre le site des chaînes et l'extérieur ¹. Il ne semble donc pas possible de peupler seulement le site des chaînes sans faire diffuser également les autres sites, sauf dans des conditions très précises de température et de durée de diffusion que nous n'avons pas pu atteindre.

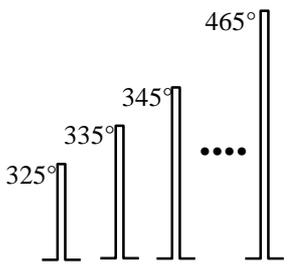
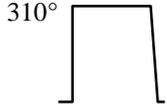
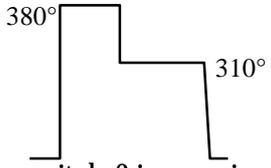
état d'oxydation au départ	traitements thermiques		
	 <p>recuits de 1h tous les 10°</p>	 <p>recuit de 2 jours</p>	 <p>recuit de 2 jours puis palier de 4 jours</p>
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	suite à chaque recuit, aucun échange	aucun échange	échange sur tous les sites
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$	aucun échange à 305°	échange sur tous les sites	-----

Tableau 1: différents traitements thermiques effectués sous atmosphère enrichie en ^{17}O sous une pression de gaz de 0.2 à 0.3 Bar sur des poudres de 1g de YBaCuO_{6+y} (sauf pour le composé YBaCuO_7 recuit toutes les heures qui est initialement enrichi en ^{17}O et traité sous atmosphère normale). L'échange éventuel $^{16}\text{O} \leftrightarrow ^{17}\text{O}$ est contrôlé par RMN du ^{17}O . *Les températures indiquées sont en °C.*

Plusieurs conditions expérimentales pourraient varier entre l'étude de Conder et nos mesures, pour expliquer le fait que nous ne soyons pas parvenus à faire diffuser l'oxygène des chaînes seulement. En particulier, la taille des grains pourrait jouer un rôle déterminant, ainsi que le taux exact d'oxydation au départ et la pression extérieure du gaz (Ramli, 1990).

Si l'on reconsidère notre procédure d'oxydation, il apparaît qu'au cours de la seconde étape, le composé est déjà très oxydé, et on ne fait diffuser que les quelques sites des chaînes encore lacunaires. La majorité des sites des chaînes est donc au départ **et** à la fin de cette procédure vraisemblablement enrichi en ^{17}O .

¹En effet, dans le premier cas, la distance pertinente de diffusion est la distance site des chaînes-site apical/planaire; dans le second cas, c'est le diamètre du grain.

Chapitre II : Les échantillons

4. Alignement

Si les échantillons sont alignés suivant un axe préférentiel z , la situation est équivalente du point de vue de la RMN à des monocristaux pour des observations avec H_0 parallèle à z (voir Ch.III). Dans ce cas, les raies des spectres de RMN sont plus fines et ne présentent pas de distribution due à une désorientation aléatoire (voir Ch.IV.A.4). C'est la raison essentielle qui nous permet d'utiliser des poudres et non des monocristaux. La procédure d'alignement n'est possible que si il y a un axe préférentiel d'aimantation. C'est le cas de l'axe c pour YBaCuO dans l'état normal, ou la susceptibilité statique χ est anisotrope. Voici la procédure d'alignement utilisée alors :

1. une masse de 1g. de poudre finement broyée est mélangé à une colle à prise lente (stycast epoxy n°1266) dans un cylindre de diamètre 0.7cm, de hauteur 2cm.
2. le mélange liquide est inséré dans un champ magnétique de 7.5 T
3. les grains s'orientent librement dans le champ selon leur axe c
4. la colle se fige en quelques heures, figeant du même coup les grains dans leur orientation préférentielle

Le résultat est un cylindre collé composé de grains orientés selon leur axe c . On peut contrôler la qualité de l'alignement par une mesure de ^{89}Y RMN dans les directions parallèle et perpendiculaire au champ. Les raies sont en effet très différentes pour un échantillon bien aligné et semblables sinon.

A. Dooglav a adapté cette méthode d'alignement, en utilisant de la parafine qu'on fait fondre et sécher (Dooglav, 1997). Dans ce cas, on peut réorienter ou redésorienter l'échantillon à volonté.

5. Substitutions

- a) Le Zn^{2+} et le Ni^{2+}

Plusieurs ions peuvent être substitués au cuivre dans les cuprates. Il est admis que, pour YBaCuO, les ions Fe, Co, Ga, Al se substituent préférentiellement en site Cu(1) des chaînes. Au contraire, les ions Zn et Ni se substituent préférentiellement en site Cu(2) des plans (Joyce, 1988; Xiao, 1988; Chan-Soo Jee, 1988; Roth, 1989; Alloul, 1991; Mahajan, 1994). Ni, Cu et Zn se suivent dans la classification périodique des éléments, ce qui assure des rayons ioniques proches pour Ni, Cu et Zn : $r_{\text{Ni}}=0.81\text{\AA}$, $r_{\text{Cu}}=0.87\text{\AA}$, $r_{\text{Zn}}=0.88\text{\AA}$, une valence identique $2+$, et un magnétisme très différent : $S=1$ pour Ni, $S=1/2$ pour Cu, non magnétique pour le Zn (bande $3d^{10}$ pleine). *La substitution des ions Ni^{2+} et Zn^{2+} permettra donc l'étude comparée de l'effet sur les plans CuO_2 d'une perturbation magnétique ou non localement.*

Chapitre II : Les échantillons

- Dans le cas du Zn, pour une concentration jusqu'à 4%, la substitution en site Cu(2) des plans est directement prouvée par les mesures de ^{89}Y RMN (Mahajan, 1994). Dans ces mesures, une raie associée aux sites yttrium premiers voisins du Zn est détectée. L'intensité intégrée de cette raie et sa variation en fonction de la concentration de Zn correspond à une substitution des Zn dans les plans seulement. Une étude plus détaillée des paramètres structuraux par diffraction X et neutrons (Villeneuve, 1996) montre les limites de la substitution au Zn. L'orthorombicité de la structure est à peu près inchangée jusqu'à 4% et chute ensuite. L'étude détaillée des paramètres de maille et de l'ion Baryum montre que la substitution s'effectue dans les plans jusqu'à $x=4\%$, mais qu'au delà, une substitution dans les chaînes est possible. De plus, on observe un décentrement de site de substitution de 0.2 \AA vers l'oxygène apical par rapport à la position des cuivres des plans non substitués

- Dans le cas du Ni, la raie satellite associée aux yttrium premiers voisins n'a pu être détectée (Riseman, 1994). Un doute subsiste donc quand au site de substitution effectif du Ni. Les mesures par diffraction X et neutrons montre que l'effet sur la structure est plus grand que pour le Zn (Villeneuve, 1996). Notamment, le volume de la maille réduit plus fortement. Pour la suite de notre discussion, les comparaisons entre Zn et Ni seront donc sujettes à caution, puisque la concentration de nickel annoncée n'est peut-être pas la concentration effective dans les plans. Cependant, les effets de la substitution par Ni sur T_c et sur la RMN de l'oxygène des plans viennent seulement des Ni substitués dans les plans. Ces effets s'avereront en général linéaire entre 0 et 4%, ce qui garantit qu'une proportion constante de Ni se substitue dans les plans pour ces concentrations.

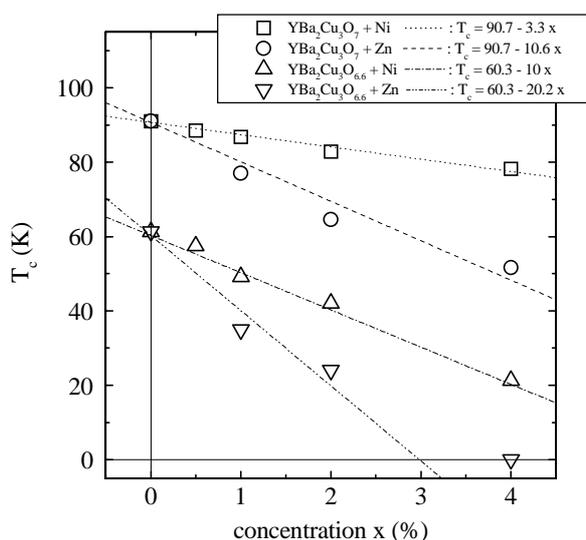


Fig. 4 : mesures de la température critique T_c en fonction de la concentration en défauts dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{6+y}$. Les traits hachurés sont des ajustements linéaires spécifiés dans la légende.

Nous avons effectué des mesures de T_c sur des synthèses semblables aux nôtres, en utilisant un dispositif de mesure de susceptibilité alternative décrit ailleurs (Casalta, 1993; Guerrin, 1996). Ces

Chapitre II : Les échantillons

mesures sont reportées sur la fig. 4. La linéarité de la chute de T_c assure la qualité des échantillons et la valeur du taux de substitution. On observe une chute pour T_c de $3.3(\pm 0.4)K/\%$ pour $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_7$, de $10.6(\pm 1.5)K/\%$ pour $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_{6.66}$, de $10(\pm 0.8)K/\%$ pour $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_7$, de $20.2(\pm 2)K/\%$ pour $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{6.66}$. Ces résultats sont semblables à ceux reportés en général dans la littérature (Mendels, 1994).

b) Le Li^+

Le cas du lithium diffère de celui du Zn et du Ni. Sa valence est $1+$ et non $2+$. Si il se substitue en site cuivre, le Li^+ peut à priori libérer un trou de plus que le Cu^{++} . Son effet sur le dopage en trous des plans CuO_2 n'est donc pas à priori le même que pour Ni ou Zn. Enfin, il est non magnétique comme le Zn.

Plusieurs travaux ont traité dans les premiers essais de substitution cationique le cas des alcalins et celui du Li en particulier (Strobel, 1988; Ausloos, 1988; Strobel, 1990; Nicolas, 1993). Une étude plus récente et plus complète a été menée à la fois sur des mesures de transport, de neutrons et de RMN du noyau 7Li par K. Sauv, M. Nicolas-Francillon et J. Conard (Sauv, 1994 et 1996) pour des échantillons $YBaCuO_7$ substitués au Li. Les analyses Rietveld des mesures de diffraction de neutrons semblent montrer que le Li se substitue en site $Cu(2)$, conformément à son caractère tétracoordonné, qui favorise ce site d'accueil².

Notons x la concentration de Li dans $YBa_2(Cu_{1-x}Li_x)_3O_7$. Pour une concentration $x < 2\%$, K.Sauv et al. ne reportent pas de changement marqué des paramètres de maille. Pour $x > 2\%$, les paramètres de maille augmentent de 0.1 à 0.3%. La T_c chute linéairement avec le Li de 6K par % de Li jusqu'à une concentration de 8%. La forte valeur de cette chute de T_c comparée aux chutes induites par les autres impuretés suggère également que le Li se substitue plutôt en site plan. Nous verrons que nos résultats de RMN à la fois du 7Li et du ^{17}O confirment que le Li se substitue bien en partie au moins dans les plans CuO_2 .

Dans nos mesures de T_c , la fig.5 montre un comportement linéaire pour les concentrations 1% et 2%, correspondant à une chute de T_c de $5.3(\pm 0.5)K/\%_{Li}$ analogue aux autres observations citées ci-dessus. Cette linéarité assure que le Li s'est substitué dans le composé en proportion voulue. La T_c du composé de concentration $x=3\%$ dévie de la linéarité de 4 K. Les observations par ^{17}O RMN présentées plus loin (voir Ch.V) confirment la spécificité de cet échantillon: l'élargissement de la raie RMN correspond à un désordre magnétique anormal. Cet échantillon présente donc des particularités dont il faudra vérifier la pertinence avec d'autres synthèses de même concentration.

²Les autres études mentionnées évoquent également une substitution possible en site Y ou Ba.

Chapitre II : Les échantillons

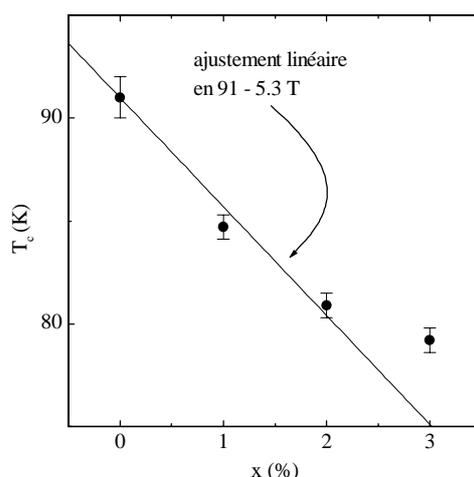


fig. 5 : mesure de T_c dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{O}_7$ pour les échantillons Li1%, Li2% et Li3%.

6. Qualité des échantillons

Les étapes de la procédure décrite pour obtenir nos échantillons est le fruit de plusieurs années d'ajustement et de perfectionnement en collaboration étroite avec les chimistes. La qualité des échantillons est assurée par plusieurs contrôles:

- la synthèse est contrôlée par diffraction des rayons X, à chaque étape de la synthèse (après chaque recuit)
- les désoxydations sont très finement calibrées grâce à la thermobalance, et l'état saturé en oxygène avant désoxydation est assurée par un traitement long à 300°C sous O_2 .
- des mesures de largeur de transition supraconductrice par susceptibilité macroscopique et de ^{89}Y RMN contrôlent la qualité du degré d'oxydation et l'homogénéité de l'échantillon, ainsi que son alignement. Elles ont été menées dans des cas types.
- l'évolution linéaire de T_c avec le taux de substitution en impuretés permet de contrôler le contenu en impuretés (pour des concentrations faibles inférieures à $x=4\%$).

Toutes ces précautions assurent que nos échantillons sont de bonne qualité pour les mesures RMN. Pour les mesures de SQUID, nous avons également utilisé des céramiques contenant moins de phases parasites (voir Ch.VI)

B. Le composé $HgBa_2CuO_{4+\delta}$

Nous noterons dans la suite le composé $HgBa_2CuO_{4+\delta}$: « $HgBaCuO$ »

Au départ de cette étude, nous cherchions un composé qui puisse recouvrir la partie surdopée du diagramme de phase, non accessible dans les composés $YBaCuO$. Ce composé devait être de plus suffisamment « ordonné » pour que la RMN soit possible avec une résolution comparable aux composés $YBaCuO$ (ce qui n'est pas le cas de $LaSrCuO$). Par contre, la RMN du ^{17}O ne nécessite pas l'utilisation de monocristaux, ni même nécessairement de poudres alignables.

V. Viallet, D. Colson et J.F. Marucco, l'équipe de chimistes du CEA et du LCSN avec laquelle nous collaborons, ont attiré notre attention sur les composés au mercure, dont ils étudiaient la synthèse et les propriétés en fonction du nombre de plans CuO_2 (Bertinotti, 1996; Marucco, 1997). Il est apparu dans cette étude que le composé monocouche présentait les caractéristiques recherchées pour notre étude :

- Le dopage du composé finement broyé peut-être changé par des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée. Ce faisant, on peut accéder à la fois à la partie sous-dopée du diagramme de phase (équivalente à la partie $YBaCuO_{6.6}$ - $YBaCuO_7$) et la partie très surdopée (jusqu'à des T_c presque nulles).
- c'est un composé à un plan CuO_2 par maille. On peut donc y éliminer toute conséquence indirecte d'un couplage entre plans CuO_2 adjacents ou d'un effet de chaîne.
- c'est un composé tétragonal. Tout effet de l'orthorhombicité sur certaines propriétés peut être éliminé.

En fait, l'essentiel de notre travail a consisté en l'étude des propriétés des composés purs par ^{17}O RMN (Bobroff, 1997), avant tout essai de substitutions. Les résultats que nous présenterons plus loin sur des substitutions au zinc dans ces composés sont encore préliminaires.

1. Présentation de la structure

Le composé à base de mercure à un plan CuO_2 , $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, a été synthétisé pour la première fois par S.N. Putilin et collaborateurs (Putilin, 1993). Il contient un seul plan CuO_2 par maille élémentaire, comme les autres monocouches $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, et $Bi_2Sr_2CuO_6$. La maille élémentaire représentée sur la fig.6 est tétragonale, de paramètres $a=3.874(1)\text{\AA}$, $c=9.504(9)\text{\AA}$, de volume $V=142.65(3)\text{\AA}^3$.

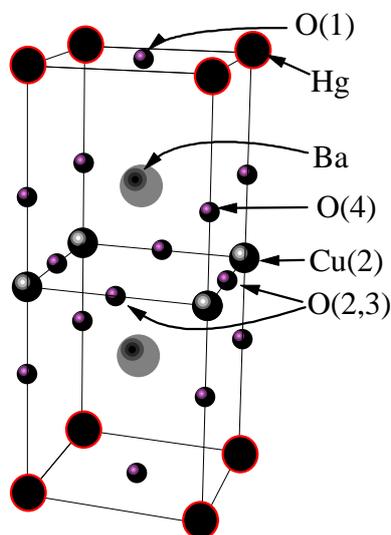


fig. 6 : maille élémentaire de $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (on a numéroté les sites d'oxygène par analogie avec YBaCuO , mais la distinction entre O(2) et O(3) n'a à priori pas lieu d'être ici)

Le dopage des plans CuO_2 est contrôlé par oxydation, comme YBaCuO . Les oxygènes supplémentaires par rapport à la composition stoechiométrique se placent dans le plan de base mercure. Certains auteurs montrent par diffraction des rayons X que l'oxygène excédentaire occupe un seul site O(1) est au centre des plans mercure (Bertinotti, 1996). D'autres, au contraire, soutiennent que l'oxygène se place soit au centre des plans mercure, soit dans une position décalée par rapport au centre, selon le dopage (exposé de Joergensen, Conference M2SHTSC V, Pekin). Cette controverse est toujours d'actualité. L'effet de cette oxydation est le même que dans YBaCuO et permet de parcourir un diagramme de phase du sous-dopage au surdopage. Ce diagramme est représenté sur la fig.7. Un tel contrôle de l'oxydation n'est possible que dans des poudres, les monocristaux étant plus difficiles à désoxyder. Avec ce type de synthèse, le sous-dopage est limité à une température critique minimale aux alentours de 60 K, et la phase non supraconductrice antiferromagnétique n'est pas accessible. Au dopage optimal, pour $T_c=95\text{K}$, on observe un plateau qui n'existe pas pour YBaCuO . Joergensen explique ce plateau par l'existence d'un recouvrement entre deux diagrammes associés à deux types d'oxydation, chacune associée à un site différent d'oxydation dans les plans HgO . Le surdopage peut aller jusqu'à une température critique presque nulle.

Chapitre II : Les échantillons

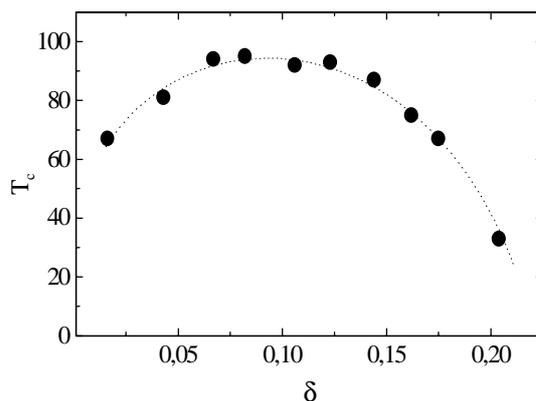


Fig.7: T_c mesurée par SQUID fonction du dopage δ mesuré par thermogravimétrie (Marucco, 1996)

2. Synthèse du composé

La synthèse des cuprates à base de mercure, dont $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, fait l'objet d'une partie de la thèse de Virginie Viallet, sous la direction de J.-F. Marucco et D. Colson (Bertinotti, 1996; Marucco, 1997; Bertinotti, 1997).

Le groupe de chimie du SPEC (CEA-Saclay) a développé une technique de synthèse sous vide dans des tubes de quartz scellés sous vide. Cette technique tire partie des propriétés d'amalgamation de l'or avec le mercure pour élaborer des monocristaux de bonne qualité mais également des poudres polycristallines quasiment pures de Hg-1201. Trois pastilles sont utilisées: deux pastilles R à la stoechiométrie de $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, à base de HgO, BaO, CuO (broyées et mélangées), et une pastille P sans mercure à la stoechiométrie de Ba_2CuO_3 . Les pastilles sont préparées à partir des oxydes HgO, BaO et Cu. Les pastilles sont juxtaposées sous forme R-P-R puis enveloppées étroitement dans une feuille d'or³. Elles sont placées dans un tube en quartz sous vide. Ce tube est chauffé à 750°C pendant 10 à 24 heures puis lentement refroidi (10°C/h jusqu'à 600°C). Cette méthode n'a pas encore permis l'obtention de monocristaux de taille suffisante pour la RMN. Par contre, les poudres obtenues après broyage des pastilles R ou P après cuisson ont des spectres de diffraction de rayons X qui assurent l'existence de la phase Hg1201 sans trace de phases impures significatives.

3. Traitement en ^{17}O

³Les feuilles d'or sont utilisées comme agent amalgament : les enveloppes d'or semblent assurer un meilleur contrôle de la pression de mercure en absorbant le mercure issu de la décomposition de HgO vers 450°C et en le désorbant à plus haute température.

Chapitre II : Les échantillons

Le traitement pour introduire le ^{17}O est semblable au cas d' YBaCuO : la diffusion de l'oxygène permet de faire un échange avec un gaz riche en ^{17}O . Alors que pour YBaCuO , la diffusion est complète pour une température de l'ordre de 500°C , nous sommes parvenus à une diffusion de tous les sites dès 300°C pour HgBaCuO (à 500°C , il y aurait un risque de décomposition de l'échantillon). Pour cela, l'échantillon brut de synthèse doit subir le traitement thermique représenté sur la fig.8.

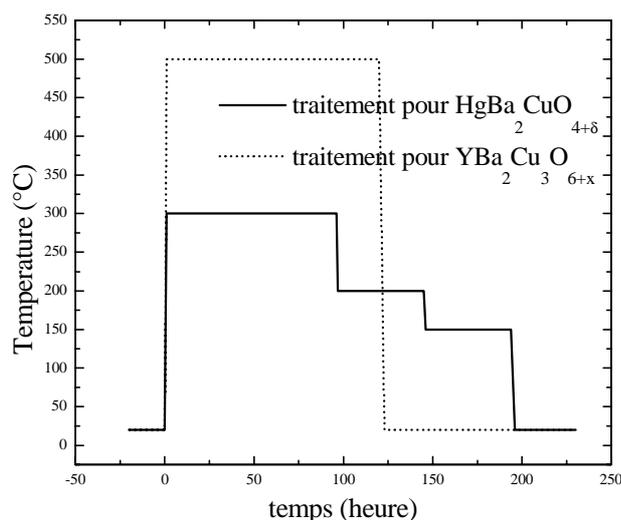


Fig.8 : traitement thermique pour faire un échange $^{16}\text{O} \leftrightarrow ^{17}\text{O}$ sous pression ext. de $^{17}\text{O}_2$

Calculons l'enrichissement en ^{17}O pour une diffusion parfaite. En reprenant le calcul pour YBaCuO , avec $m = 1 \text{ g}$, $V = 0.1 \text{ l}$, $P = 0.3 \text{ bar}$, $n = 4 + \delta$, $M = 602.8 + 16\delta \text{ g/mol}$, $x = 40\%$, on calcule un enrichissement théorique de $X = 13.9\%$. Dans le cas YBaCuO , nous avons calculé $X = 9.2\%$. En comparant les signaux RMN à masse et pression égales, il semble que les échantillons d' YBaCuO soient au contraire mieux enrichis. Cela signifie que la diffusion dans les Hg1201 n'est pas parfaite, et que l'enrichissement effectif est certainement inférieur à la valeur théorique 13.9% . On peut peut-être l'expliquer par le fait qu'à 300°C , le processus de diffusion n'est pas total, et qu'il faudrait une température plus élevée pour un échange optimal. Cependant, nous sommes limités par la température de destruction de l'échantillon lui-même.

4. Variation du dopage en oxygène et tentatives d'alignement

L'échantillon à la sortie du traitement en ^{17}O est à priori de dopage inconnu. Des mesures de température critique reportées dans le tableau 2 montrent cependant que le composé est dans un état très surdopé. On fait varier le niveau d'oxydation, c'est à dire le paramètre δ , par un traitement sous azote à température variable. La désoxydation est à chaque fois contrôlée par

Chapitre II : Les échantillons

thermogravimétrie dans une thermobalance Setaram B60 (sensibilité 0.015 mg, ce qui pour 1g de matériau donne une précision de l'ordre de $\Delta\delta=10^{-4}$ sur la composition $4+\delta$ de l'oxyde). Le traitement habituel sous flux d'oxygène ^{16}O est ici impossible puisqu'on veut préserver le contenu en ^{17}O de l'échantillon. Le tableau 2 résume les traitements de desoxydation utilisés par J.-F. Marucco pour les différentes synthèses utilisées.

échantillon	T_c (K)	température du traitement thermique sous N_2 ($^\circ\text{C}$)
Hg n°91_under	75	450 $^\circ\text{C}$
Hg n°109	80	375 $^\circ\text{C}$
Hg n°120B	87.8	320 $^\circ\text{C}$
Hg n°120C	95.7	280 $^\circ\text{C}$
Hg n°96	89	trempe
Hg n°91_over	61	pas de traitement
Hg n°100	16	pas de traitement

Tableau 2 : T_c et traitements thermiques des échantillons de mercure purs étudiés

Quelques essais d'alignement des échantillons sous champ de 7.5 Tesla ont été effectués dans une colle Stycast Epoxy Blanche n°1266 à prise lente (typiquement 1g dans un cylindre de 0.77 cm^3). Le test de la qualité de l'alignement est effectué par ^{17}O RMN en comparant les spectres avant et après alignement. Un échantillon seulement présente un affinement conséquent des raies, les autres essais ne donnant pas de modification. Dans le cas d'un alignement, la variation en température de la position de la raie des plans est identique au cas non aligné. De plus, le spectre pour des échantillons non alignés permet d'effectuer des mesures propres pour l' ^{17}O (voir Ch.IV.A.4). Nous avons donc préféré ne pas aligner les autres échantillons qui feront l'objet de notre étude.

5. Substitution : des résultats préliminaires

Des essais de substitution de cuivre par du zinc ont été effectués pour différentes teneurs en zinc. Les échantillons substitués au Zn sont caractérisés par diffusion des rayons X. Les résultats présentés se rapportent à un échantillon synthétisé avec une teneur nominale en zinc $x=15\%$ (en notation $\text{HgBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_{4+\delta}$). La détermination exacte du contenu en Zn effectif en fin de synthèse n'est pas possible. Par analogie avec YBaCuO , on suppose que les ions Zn^{2+} se substituent au cuivre, le seul site disponible étant celui des plans. Nous montrerons que nos mesures de RMN semblent confirmer cette hypothèse. La mesure de T_c pour l'échantillon sous-dopé substitué est $T_c = 51$ K, au lieu de $T_c = 75$ K dans l'échantillon non substitué ayant subi un même traitement. Cet effet non négligeable confirme également que le Zn se substitue en partie dans les plans. Par comparaison, une concentration de l'ordre de $x=1.5\%$ est nécessaire pour provoquer la même chute de T_c dans un YBaCuO sous-dopé. Nous évaluons donc que la

Chapitre II : Les échantillons

concentration effective en Zn dans ce composé est de l'ordre de 1% à 2%, par analyse de son effet sur T_c .

Résumé

Nous avons exposé les caractéristiques des différents composés étudiés dans ce mémoire. Dans le cas des composés $YBa_2Cu_3O_{6+y}$, des substitutions par du Zn^{2+} , du Ni^{2+} ou du Li^+ sont possibles et affectent la température critique linéairement avec la concentration en défauts. Le Zn se substitue au cuivre des plans CuO_2 . Le Ni et le Li semblent également se substituer en partie au moins dans les plans, des doutes subsistant (que nous rediscuterons plus loin). Pour pouvoir effectuer des mesures de RMN de l'oxygène, les échantillons sont enrichis par un isotope ^{17}O , grâce à des traitements thermiques utilisant la diffusion de l'oxygène dans ces matériaux. Enfin, la procédure permettant de contrôler avec précision le dopage est décrite dans le cas particulier des échantillons enrichis par ^{17}O . Dans le cas des composés $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, les différents traitements (substitution par le Zn, enrichissement par ^{17}O , contrôle du dopage) sont décrits de façon analogue.

Les techniques permettant de contrôler la qualité des échantillons sont spécifiées pour les différentes étapes de la synthèse des matériaux : mesures par diffraction des rayons X et diffusion de neutrons, par thermogravimétrie, par RMN de ^{89}Y , et de la température critique.

Chapitre III

La résonance magnétique nucléaire

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

« One day, in september 1945, during a lunch time discussion on post-war research, Purcell asked Torrey if he thought it would be possible to detect the nuclear magnetic resonance of protons placed in a magnetic field by applying a radio frequency which corresponded to the energy difference of the two energy levels of the protons. Torrey was skeptical at first, but that night he made some calculations that suggested that the rate of absorption would be high enough to detect. (...)

On saturday, december 15, 1945, Purcell, Pound and Torrey made a last attempt. To their surprise, resonance was found at a current higher than estimated. »

Université de Harvard, Science Center,
légende sur une vitrine, au sous-sol, où sont exposés les
instruments utilisés par Purcell, Pound et Torrey en 1945.

A. Rappel des principes généraux

La résonance magnétique nucléaire est une technique utilisée en physique, chimie, biologie, et même médecine. La RMN en tant que technique expérimentale fait l'objet encore aujourd'hui de nombreux apports nouveaux, comme le montre le nombre élevé de publications mensuelles la concernant : J. Mag. Reson., App.Mag.Res, Prog. NMR Spectr., J. Mag. Res. Imag., NMR Biomed., J. Biomolecular NMR, Magn. Res. Med., etc.... Nous introduirons ici les seuls concepts et outils de RMN dont nous aurons besoin dans les chapitres suivants. En particulier, il ne sera pas fait mention des mesures dynamiques de temps de relaxation transverse ou longitudinal, puisqu'aucune mesure de ce type n'est présentée ensuite. Le cas des noyaux quadrupolaires, des échantillons polycristallins, de la technique dite par transformée de Fourier seront abordés. Les mesures des propriétés magnétiques en présence d'impuretés magnétiques seront plus particulièrement décrites, ce qui nous permettra d'introduire le formalisme nécessaire à la simulation de formes de raies RMN, utilisé plus loin dans ce mémoire. Le lecteur pourra trouver dans les ouvrages de C.P. Slichter et de A. Abragam les développements théoriques de ces rappels (Abragam, 1961; Slichter, 1978), et une introduction vivante et très simple par E. Fukushima (Fukushima, 1981).

1. Introduction

Les premiers articles où un signal de RMN est observé ne dévoilent pas toute la potentialité et l'essor futur de cette technique. Qu'il s'agisse de l'observation du signal RMN des protons dans la parafine par Purcell (Purcell, 1946) ou, sept mois plus tard, du très complet travail de Bloch (Bloch, 1946), on ne peut deviner ni l'imagerie médicale, ni le développement incroyable tant en physique qu'en chimie qui vont suivre. Pourtant, le principe de base et la physique de l'effet Zeeman y sont déjà intégralement présentés. Le succès de la RMN vient de deux facteurs prépondérants :

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

- une excellente résolution: c'est une technique de résonance, qui permet de détecter des variations de la fréquence de résonance allant jusqu'à 10^{-8} .
- la détection d'effets perturbatifs: le noyau est relativement peu couplé au reste de la matière, contrairement à l'électron, ce qui permet de détecter les effets de son environnement sous forme de perturbations seulement (sauf dans les matériaux ferro ou antiferromagnétiques).

Nous allons réintroduire le principe de base de la RMN pour montrer ensuite quelles en sont les potentialités dans les solides.

2. Principe de base : l'effet Zeeman

Considérons un noyau qui porte un spin I . Sous l'effet d'un champ statique extérieur \mathbf{H}_0 orienté selon un axe z , l'Hamiltonien du spin s'écrit :

$$H = - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = - \gamma \hbar H_0 I_z$$

et les énergies du spin sont quantifiées :

$$E = - m \gamma \hbar H_0 \quad \text{où } m = -I, -I+1 \dots I-1, I$$

Pour une population de spins nucléaires, le champ H_0 lève la dégénérescence des niveaux nucléaires en $2I+1$ niveaux Zeeman. A l'équilibre, la population P_m de chaque niveau m est donnée par la loi de Boltzmann caractérisant un équilibre thermodynamique :

$$P_m = A \exp (- E_m / k_B T)$$

On ne peut espérer détecter directement l'aimantation nucléaire résultant de cette distribution des spins nucléaires sur les niveaux Zeeman, puisque chaque moment individuel est déjà 10^3 à 10^4 fois plus faible que les moments électroniques. La résonance magnétique nucléaire consiste au contraire à provoquer des transitions entre ces niveaux d'énergie, puis à détecter les changements d'aimantation induits. Pour ce faire, on utilise un champ magnétique alternatif \mathbf{H}_1 de fréquence ν selon l'axe x pour provoquer une transition entre deux niveaux E_m et E_n telle que

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu$$

Ce champ affecte le spin via un hamiltonien perturbatif

$$H_1 = - \gamma \hbar H_{1x} \cos (2\pi\nu t) I_x$$

Dans une approche classique, l'évolution de l'aimantation $\boldsymbol{\mu}$ sous l'effet de \mathbf{H}_0 et \mathbf{H}_1 est décrite par l'équation dynamique :

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1)$$

qui traduit le fait que l'aimantation possède un moment angulaire et précesse comme un gyroscope (le champ magnétique jouant un rôle analogue au champ gravitationnel).

Dans une approche quantique, il faut recourir à l'équation de Schrödinger, gouvernant l'évolution de la fonction d'onde Ψ :

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\mu \cdot (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1) \Psi$$

Les deux approches sont équivalentes, et montrent que l'aimantation nucléaire moyenne précesse autour de l'axe de \mathbf{H}_1 dans un référentiel tournant à la fréquence ν , perpendiculairement à \mathbf{H}_0 . Si \mathbf{H}_1 est appliqué pendant un temps t , l'aimantation bascule d'un angle $\theta = \gamma H_1 t$. Une fois le champ \mathbf{H}_1 coupé, l'aimantation précesse autour de \mathbf{H}_0 à la vitesse de rotation $\omega = 2\pi\nu$ dans un plan perpendiculaire à H_0 , ou encore qu'elle est immobile dans le référentiel tournant. C'est cette précession autour de H_0 que l'on détecte dans le plan perpendiculaire (xy) lors d'une expérience de RMN. Hors résonance, le champ H_1 n'a pas d'effet et l'aimantation ne basculera pas. La RMN consiste à mesurer l'écart entre énergies Zeeman sous l'effet d'un champ statique H_0 , c'est à dire la fréquence $\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$ ¹. Avons nous juste décrit une façon perfectionnée de mesurer un champ magnétique statique H_0 ? A priori, oui. C'est d'ailleurs l'un des outils utilisés en magnétométrie, en champ faible (par exemple les champs terrestres de moins d'un Gauss) ou en champ fort (pour calibrer des bobines de plusieurs T). Cependant, si un phénomène physique quelconque crée un champ magnétique additionnel δH dans l'environnement du noyau, la résonance sera décalée de $\delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \delta H$. Une mesure de la résonance permet alors de déterminer δH . La RMN est donc une sonde très fine des champs locaux dans les environnements immédiats des spins nucléaires. En rappelant les phénomènes physiques qui peuvent créer ces champs additionnels, les potentialités de la RMN dans les solides apparaîtront clairement.

3. Interactions entre le noyau et son environnement dans un solide

On peut classer les interactions qui peuvent affecter le spin nucléaire et changer sa fréquence de résonance en trois catégories : avec les électrons, avec les autres spins nucléaires, avec le champ électrique.

- a) Interaction magnétique avec l'environnement électronique du noyau

Les champs magnétiques additionnels dus aux électrons autour d'un noyau trouvent leur origine dans le champ statique extérieur H_0 . L'hamiltonien de couplage électrons-noyau s'écrit :

$$H = -\hbar\gamma\mathbf{I} \cdot \vec{K} \mathbf{H}_0$$

¹nous avons restreint cette présentation aux mesures statiques. Les mesures de temps de relaxation, c'est à dire du temps mis par l'aimantation pour son retour à un équilibre thermodynamique, constituent également un grand champ d'investigation possible pour la RMN, que nous n'aborderons pas ici.

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

où le tenseur \vec{K} caractérise les effets des électrons, et où H_0 apparaît effectivement comme la source indirecte de ces effets. Spécifions quels effets H_0 peut avoir sur les électrons, qui induisent à leur tour un champ local décalant la résonance :

- *une contribution orbitale des couches internes :*

le champ extérieur H_0 est responsable d'un mouvement orbital des électrons des couches internes qui induit un champ local (par analogie avec une boucle de courant). Ce champ local dépend de la nature de l'orbitale considérée. Il induit un déplacement de la résonance proportionnel à H_0 , qui dépend de la direction que fait H_0 avec le solide. Le déplacement est donc anisotrope. Nous le notons dans la direction i : $K_{orb, chimique}^i$ en référence à son autre appellation : le déplacement chimique. Cette appellation vient du fait qu'à partir de sa mesure, il est possible d'obtenir des informations sur les orbitales entourant le noyau. Par exemple, la RMN du ^{13}C a permis, dans les fullerènes A_1C_{60} , de montrer l'existence d'une polymérisation sp_3 entre boules C_{60} à partir de la mesure de ce déplacement (Brouet, 1996). Il est également souvent noté K_{dia} en référence au diamagnétisme de cette contribution.

- *une contribution orbitale des électrons non-appariés :*

Le moment orbital \mathbf{L} d'un électron non apparié est couplé au spin \mathbf{I} du noyau selon l'Hamiltonien :

$$H = -\hbar^2 \gamma_e \gamma_{noyau} \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{L}}{r^3}$$

où r est la distance entre l'électron et le noyau. De même, ce couplage induit un déplacement de la résonance anisotrope proportionnel à H_0 , que nous notons $K_{orb, externe}^i$.

- *une contribution du spin des électrons non-appariés des orbitales p,d,f :*

Le spin \mathbf{s} d'un électron non apparié sur une orbitale non isotrope se couple avec le spin nucléaire \mathbf{I} par un effet dipolaire :

$$H = \hbar^2 \gamma_e \gamma_{noyau} \left(\frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right)$$

où \mathbf{r} est le vecteur noyau-électron. Ce couplage est proportionnel à la valeur moyenne de $1/r^3$ qui dépend de l'orbitale considérée. Il induit un déplacement anisotrope puisqu'il dépend de l'orientation de \mathbf{H}_0 par rapport à \mathbf{r} , que nous noterons K_{dip}^i . Cet effet ne peut être traité ainsi pour une orbitale s où la probabilité que l'électron soit sur le site du noyau est non nulle; il y aurait divergence (voir ci-dessous le traitement correct).

- *une contribution des couches internes s polarisées :*

une couche interne s est polarisable par des électrons de conduction. Il s'agit d'une contribution indirecte mais du même type que la contribution de contact évoquée ci-dessus. On la note K_{coeur} , en référence au mécanisme de polarisation de coeur.

- *une contribution du spin des électrons non-appariés des orbitales s :*

Il faut utiliser un traitement relativiste par la théorie de Dirac. L'Hamiltonien de couplage entre le spin de l'électron \mathbf{s} et le spin du noyau \mathbf{I} est alors:

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

$$H = \frac{8\pi}{3} \hbar^{-2} \gamma_e \gamma_{noyau} \mathbf{I} \cdot \mathbf{s} \delta(\mathbf{r})$$

La fonction de dirac indique qu'il s'agit d'un terme de contact, effectif quand l'électron et le noyau se « recouvrent ». Le caractère isotrope de cette interaction induit un déplacement de la résonance isotrope, noté K_{contact} .

Les différentes interactions jusqu'à présent évoquées décalent la résonance dans la direction i selon :

$$\delta\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} (K_{orb, chimique}^i + K_{orb, externe}^i + K_{dip}^i + K_{coeur} + K_{contact}) H_0$$

- b) Interaction magnétique avec les autres noyaux ou électrons de la matrice

Le noyau peut être couplé aux autres noyaux ou électrons du solide. Il subira une interaction dipolaire avec les spins électroniques non appariés localisés de même qu'avec les spins nucléaires. De plus, des effets indirects dans les métaux, de type RKKY, peuvent également coupler des spins localisés (nucléaires ou électroniques) et le spin du noyau, via la bande de conduction. Nous détaillerons ces effets dans la dernière partie de ce chapitre.

- c) Interaction avec le gradient de champ électrique : effets quadrupolaires

Le traitement complet du problème quadrupolaire est développé par Cohen et Reif (Cohen, 1957)

Un spin nucléaire $I = 1/2$ n'est pas sensible au champ électrique. Par contre, un spin $I \neq 1/2$ est couplé à tout gradient de champ électrique non nul. En effet, la caractéristique $I \neq 1/2$ correspond à un noyau ellipsoïdal non isotrope. Si on admet qu'il est uniformément chargé positivement, il va avoir tendance à « s'aligner » dans des directions de gradients de champ électrique de façon à minimiser l'interaction coulombienne avec les charges électriques du réseau cristallin (Voir fig. 1).

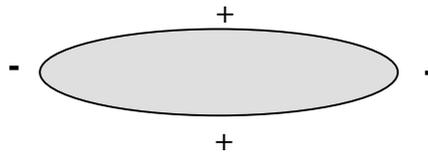


fig. 1 : noyau de spin $I \neq 1/2$ dans un gradient de champ électrique particulier provoqué par deux charges + et deux charges -. Le noyau s'aligne préférentiellement dans l'axe - -.

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

Ce gradient de champ électrique est un tenseur d'ordre 2, d'éléments $\epsilon_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ où V est le potentiel statique. Notons x, y et z les axes où ce tenseur est diagonal, avec pour convention $V_{xx} < V_{yy} < V_{zz}$. L'Hamiltonien traduisant les effets quadrupolaires s'écrit :

$$H = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left\{ (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2) \right\}$$

où Q est le moment quadrupolaire du noyau, défini dans une approche classique par :

$$eQ = \frac{1}{2} \int (3z^2 - r^2) \rho d^3R$$

où ρ est la densité de charge et l'intégration est effectuée sur le volume du noyau. On introduit le paramètre d'assymétrie $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ et la fréquence quadrupolaire dans la direction i :

$$\nu_i = \frac{3e^2 Q V_{ii}}{2I(2I-1)h}$$

On peut alors montrer que l'Hamiltonien quadrupolaire lève la dégénérescence des transitions Zeeman, c'est à dire différencie les différentes transitions $m \leftrightarrow m-1$. L'effet de cet Hamiltonien est montré sur la fig.2 dans l'exemple d'un spin 5/2. L'intensité d'une transition $m \leftrightarrow m-1$ est proportionnelle à $\sqrt{I(I+1) - m(m-1)}$.

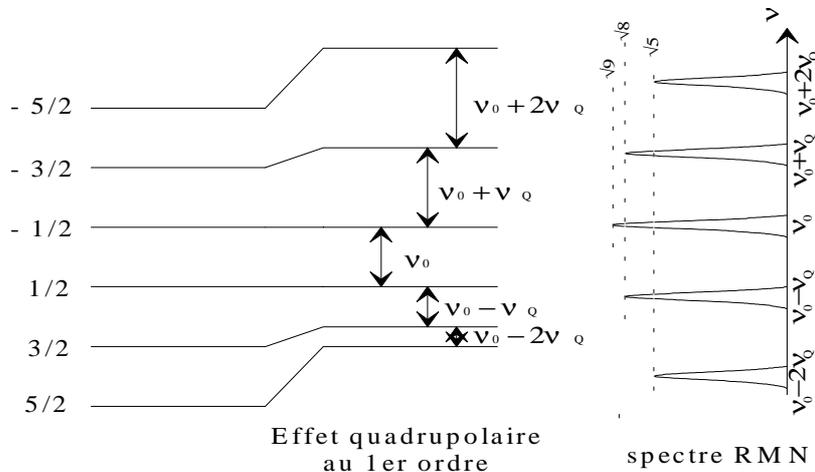


fig.2 : effets quadrupolaires pour un spin $I = 5/2$ (les valeurs $\sqrt{9}$, $\sqrt{8}$, $\sqrt{5}$ correspondent aux intensités relatives des différentes raies quadrupolaires). Au lieu d'une raie si le spin est $1/2$, les effets quadrupolaires induisent $2I$ raies.

L'effet quadrupolaire est anisotrope, puisqu'il dépend des directions des gradients de champ quadrupolaires. Il induit des effets de premier ordre en perturbation sur les transitions satellites indépendants de ν_0 , et des effets de second ordre en perturbation variant en $1/\nu_0$ sur toutes les transitions. En faisant varier le champ extérieur, il est possible de distinguer ces effets des autres effets de déplacements qui varient au contraire proportionnellement à ν_0 . Pour des valeurs de ν_i suffisamment grandes, les différentes transitions $-5/2 \leftrightarrow -3/2$, $-3/2 \leftrightarrow -1/2$, ... peuvent être

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

observées distinctement. Les raies associées à ces transitions sont séparées au premier ordre en perturbation par ν_i . Au second ordre en perturbation, la raie centrale est décalée dans la direction i pour un spin I de :

$$\delta\nu_i = \frac{[I(I+1) - \frac{3}{4}]}{36} \frac{(\nu_j - \nu_k)^2}{\nu_0}$$

où j et k sont les deux autres directions. On trouvera dans l'article de Creel (Creel, 1974) les formules pour les raies satellites, que nous n'utiliserons pas dans la suite de ce mémoire.

Les gradients de champs électriques trouvent leur origine dans la distribution ionique des charges dans le réseau et dans l'anisotropie éventuelle des couches électroniques de valence associées au noyau. Pour un matériau conducteur, les électrons (ou trous) délocalisés peuvent également contribuer au gradient de champ. En l'absence de champ H_0 , le gradient de champ électrique peut être suffisant pour qu'on observe la résonance entre niveaux quadrupolaires, de l'ordre de ν_i (par exemple pour le site Cu dans les cuprates où ν_i est de l'ordre de quelques dizaines de Mhz) : c'est la résonance quadrupolaire nucléaire (NQR). Comme on impose un champ H_0 en RMN pour lever une dégénérescence de niveaux et autoriser des résonances, on pourrait imaginer imposer des gradients de champ électrique extérieurs constants pour observer la NQR même en l'absence de gradients de champ internes (dans les cristaux cubiques par exemple). Cependant, les gradients de champ sont en $e/(r^3 4\pi\epsilon_0)$, donc pour un cristal de l'ordre de 10^{21} V/m² (pour $e=10^{-19}$ C, $r=10^{-10}$ m). Peut-être dans un avenir lointain parviendra-t-on à créer des gradients de champ aussi gigantesques (affecteront-ils la structure électronique du cristal ?). Pour l'instant, seuls les gradients dans l'échantillon pourront avoir un effet mesurable sur la résonance du noyau.

Les calculs de gradients de champs sont en général assez compliqués. Deux revues des différents paramètres quadrupolaires dans les cuprates, et des tentatives de calculs théoriques des gradients de champs sont disponibles (Masterov, 1995; Winter, 1993). Puisque nous utiliserons le noyau ^{17}O de spin $5/2$, nous tiendrons compte des effets quadrupolaires dans le reste de ce mémoire. Mais nous ne tirerons pas d'informations physiques nouvelles de nos mesures d'effets quadrupolaires, par rapport aux travaux déjà existants (Takigawa, 1989; Hanzawa, 1990).

4. Le cas des poudres : distributions magnétiques et quadrupolaires

Pour une poudre alignée suivant un axe \mathbf{i} , les spectres RMN pour un champ H_0 parallèle à la direction \mathbf{i} sont identiques à ceux mesurés pour un monocristal orienté suivant le même axe. Par contre, pour une poudre non alignée, le champ H_0 est distribué aléatoirement par rapport aux axes du cristal. Les parties anisotropes des interactions entre le noyau et son environnement induisent, dans ce cas, une distribution de déplacements de résonance, c'est à dire un spectre élargi de forme spécifique. Nous allons rappeler les expressions permettant de calculer la forme

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

de ce spectre, dans un cas général avec des effets quadrupolaires et magnétiques anisotropes. Nous supposons de façon restrictive que les axes principaux x, y et z du tenseur quadrupolaire sont confondus en direction avec les axes du cristal, hypothèse généralement admise dans les cuprates où la distribution ionique induit des gradients selon **a**, **b** et **c** (Marestov, 1995; Winter, 1993). Pour le traitement du cas le plus général d'axes non coïncidant, on pourra se reporter aux travaux de P.W. France (France, 1991).

a) Conventions

Soient les angles d'Euler θ et ϕ définissant l'orientation du champ extérieur H_0 par rapport aux axes principaux x, y et z des tenseurs quadrupolaires et de déplacement magnétique anisotrope, il existe deux façons de les définir, par rapport aux angles sphériques usuels. On peut en effet faire pivoter le système d'axes quadrupolaires pour le faire coïncider avec H_0 en effectuant une première rotation d'angle ϕ (ou $\pi/2 - \phi$) autour de l'axe z avec une seconde rotation d'angle θ par rapport au nouvel axe x (ou y). Nous avons relevé dans la littérature qu'il n'y a pas d'accord parmi les différents auteurs sur le choix d'une de ces conventions:

Convention 1 : $(Oz, H_0) = \theta$ et $(Ox, H_0 \text{ projeté sur } Oxy) = \phi$ (Abragam, 1961 p.236; Narita, 1966)

Convention 2 : $(Oz, H_0) = \theta$ et $(Ox, H_0 \text{ projeté sur } Oxy) = \pi/2 - \phi$ (Baughner, 1969; Creel, 1974; Takigawa, 1989)

On notera K_x , K_y , et K_z les déplacements selon Ox, Oy et Oz pour toutes les interactions non quadrupolaires, qu'on peut aussi exprimer sous forme de déplacements isotropes, anisotropes et axiaux:

$$K_{iso} = \frac{1}{3}(K_x + K_y + K_z)$$
$$K_{aniso} = \frac{1}{2}(K_y - K_x)$$
$$K_{axial} = \frac{1}{6}(2K_z - K_x - K_y)$$

b) Spectre de poudre

Par un calcul perturbatif, la fréquence de résonance pour une position (θ, ϕ) de H_0 est, pour la transition centrale $-1/2 \leftrightarrow 1/2$, dans la convention 1 (Narita, 1966; Baughner, 1969):

$$\nu = \nu_0 + \nu_0(K_x \sin^2 \theta \cos^2 \phi + K_y \sin^2 \theta \sin^2 \phi + K_z \cos^2 \theta)$$
$$- \frac{\nu_z^2}{6\nu_0} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) [A(\phi) \cos^4 \theta + B(\phi) \cos^2 \theta + C(\phi)]$$

où :

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

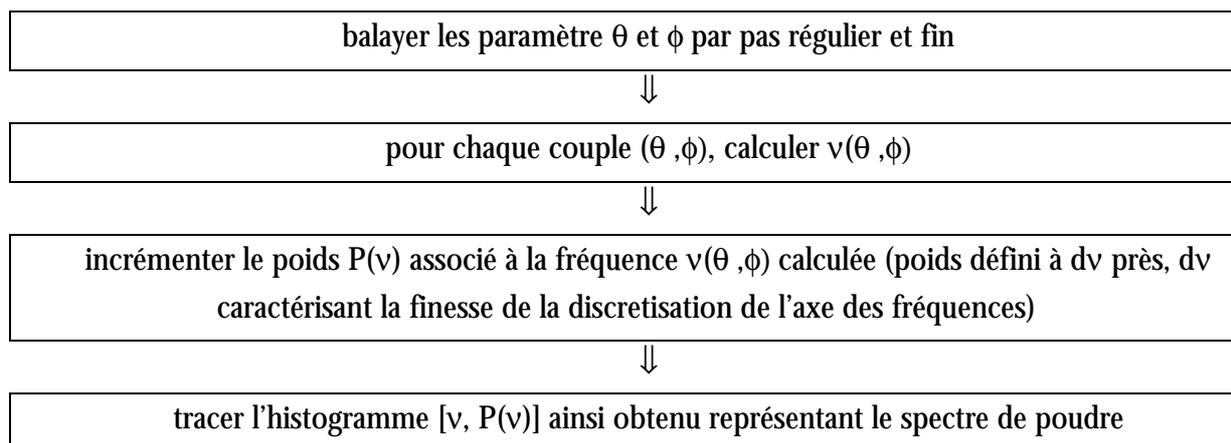
$$A(\phi) = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2(2\phi)$$

$$B(\phi) = \frac{30}{8} - 2\eta \cos(2\phi) + \frac{3}{4}\eta^2 \cos^2(2\phi) - \frac{\eta^2}{2}$$

$$C(\phi) = -\frac{3}{8} - \frac{1}{4}\eta \cos(2\phi) - \frac{3}{8}\eta^2 \cos^2(2\phi) + \frac{\eta^2}{3}$$

On retrouve l'expression de l'effet quadrupolaire déjà citée quand \mathbf{H}_0 coïncide avec Ox ($\theta=\pi/2, \phi=0$), Oy ($\theta=\pi/2, \phi=\pi/2$) ou Oz ($\theta=0$). Dans la convention 2, les expressions ci-dessus restent valables en procédant aux inversions $\eta \leftrightarrow -\eta$, et $\cos\phi \leftrightarrow \sin\phi$.

Dans une poudre, les angles θ et ϕ sont distribués aléatoirement par rapport à H_0 . A l'aide des formules précédentes, il est possible de simuler numériquement la forme d'un spectre à partir des paramètres quadrupolaires et magnétiques. A l'inverse, il est très difficile de retrouver à partir d'un spectre expérimental les trois paramètres magnétiques et les deux paramètres quadrupolaires. Ce spectre de poudre sera simulé dans le cas du ^{17}O des plans CuO_2 (voir Ch.IV.A.4). Le principe de la simulation d'un spectre est le suivant :



Les expressions obtenues pour $\nu(\theta, \phi)$ permettent également de simuler un spectre pour une poudre distribuée aléatoirement selon deux axes seulement, alignée selon le troisième, utile par exemple pour les poudres orientées selon l'axe \mathbf{c} avec H_0 perpendiculaire à \mathbf{c} (Takigawa, 1989; Bobroff, 1995). Dans ce cas, un calcul analytique du poids $P(\nu)$ est possible.

5. Les potentialités de la RMN

Le succinct exposé que nous avons fait des propriétés de la RMN statique dans les solides permet de souligner les potentialités de cette technique. L'intérêt essentiel de la RMN vient de ce qu'il s'agit d'une sonde locale. La fréquence de résonance nucléaire est proportionnelle au facteur giromagnétique γ du noyau étudié. Il est donc possible de distinguer les champs locaux sur les différentes familles d'atomes d'un échantillon (comme le cuivre, l'yttrium ou l'oxygène dans les

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

cuprates). De plus, le déplacement de la résonance est proportionnelle au champ local sur le site nucléaire. Cela permet de distinguer deux sites cristallographiques non équivalents magnétiquement (comme le site apical et le site des plans pour l'oxygène dans les cuprates). Enfin, la mesure du champ local permet une mesure des différentes susceptibilités locales dans l'échantillon, selon le site ou le noyau étudié. Derrière ce vocable de spécialiste, on ne prend pas toujours conscience de l'incroyable puissance de cette technique : la RMN permet de distinguer deux noyaux à quelques Å d'écart, dans la masse de l'échantillon et non en surface comme les microscopies usuelles. Elle permet de mesurer un champ magnétique avec une précision de 10^{-3} Gauss. Elle permet de mesurer une distribution de champ magnétique ou de distortion structurale d'un réseau sans en faire la moyenne. Et nous n'avons rien mentionné des mesures dynamiques, qui ouvrent un champ plus large encore d'investigation, permettant notamment de sonder les fluctuations de champ magnétique. L'apport important de la RMN dans la description des propriétés magnétiques des cuprates n'est donc pas si surprenant...

B. Le dispositif expérimental

Ne seront développés ici que les aspects du dispositif et des techniques expérimentales utilisés dans la suite de ce mémoire. Pour une description complète de la RMN par transformée de Fourier, on pourra se reporter à l'excellent ouvrage de E. Fukushima et B.W. Roeder (Fukushima, 1981), et à celui de D. Shaw (Shaw, 1984).

1. La RMN par transformée de Fourier

a) Principe de base

Au départ de l'histoire de la RMN, la détection de la résonance nucléaire s'effectuait par mesure de l'absorption d'une onde continue alternative dont la fréquence était balayée continuellement. Un progrès remarquable vint avec l'idée d'E. Hahn d'utiliser des « pulses », c'est à dire d'émettre l'onde excitatrice pendant un temps court à une fréquence fixe proche de la résonance (Hahn, 1950). Une impulsion temporelle de durée Δt de forme parfaite rectangulaire contenant un signal alternatif de fréquence ν_0 a pour transformée de Fourier un spectre du type :

$$f(\nu) = f_0 \frac{\sin(\pi\Delta t(\nu - \nu_0))}{\pi\Delta t(\nu - \nu_0)}$$

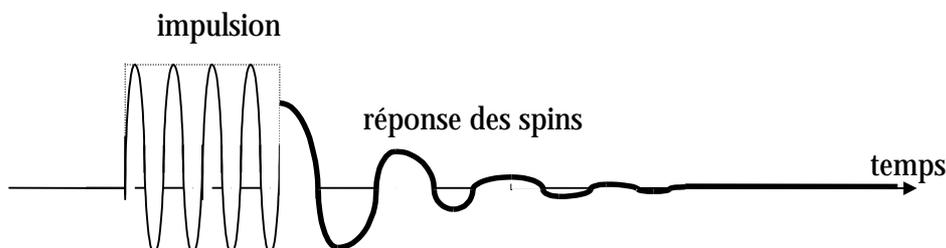
L'impulsion temporelle construite seulement à partir de la fréquence ν contient une enveloppe de fréquences de forme sinus cardinal centrée sur la fréquence ν_0 . La réponse des spins à une impulsion correspond donc à la superposition des réponses à toutes les fréquences proches de ν_0 . Quelle économie de temps et quel gain en résolution ! Une transformée de Fourier (TF) de la réponse temporelle globale permet de déconvoluer la réponse à chaque fréquence. La RMN par TF revient à mesurer par transformée de Fourier la cartographie des différentes fréquences de résonance autour d'une fréquence ν_0 sur un intervalle typique $[\nu_0 - \frac{1}{4\Delta t}; \nu_0 + \frac{1}{4\Delta t}]$ (intervalle sur lequel les fréquences sont atténuées par rapport à ν_0 de moins de 10%). **La transformée de Fourier du signal temporel permet donc d'obtenir le spectre en fréquence dans sa totalité** si la largeur ci-dessus exposée est suffisante.

Ce même procédé basé sur l'utilisation de la transformée de Fourier est utilisé en optique pour les interféromètres Michelson. Dans ce cas, la transformée de Fourier du signal lumineux détecté au cours du temps permet de déconvoluer la réponse de l'interféromètre à chaque fréquence. Ces deux techniques, RMN pulsée et Michelson à TF, trouvèrent leur essor dans les années 70 où les ordinateurs devenaient capables de calculer des transformées de Fourier numériques à partir des spectres expérimentaux.

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

b) Technique d'écho

La RMN par impulsion consiste donc à créer une impulsion de temps court qui induit une modification de population des niveaux Zeeman, et provoque la précession de l'aimantation nucléaire. Théoriquement, l'expérience suit le schéma :



Expérimentalement, l'impulsion fait plus de 100V et le signal de réponse des spins nucléaires est de l'ordre du μV . L'électronique de détection est aveuglée suite à l'impulsion sur un temps mort de quelques μsec , et des vibrations mécaniques de la bobine peuvent également masquer la réponse des spins sur quelques dizaines de μsec . Cet « aveuglement » est mis en évidence sur le spectre expérimental de la fig.XX:

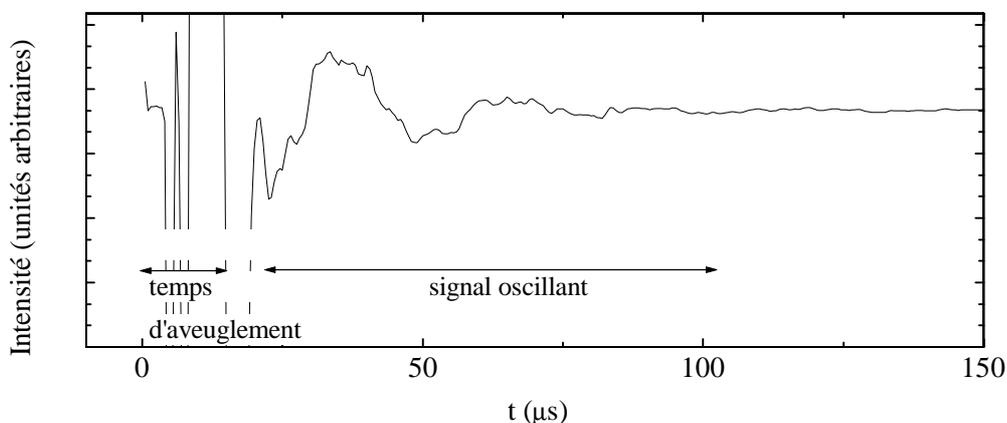


Fig.4 : signal expérimental enregistré pour un cuprate par RMN du ^{17}O suite à une impulsion de $1.4 \mu\text{s}$. On remarque que le temps mort suite à l'impulsion masque le début du signal oscillant induit par les spins dans la bobine.

Pour palier à ce défaut, Hahn imagine une technique d'échos qui permet d'observer la réponse des spins au delà du temps mort. Il s'agit de jouer sur la défocalisation et la refocalisation des spins provoquée par des inhomogénéités statiques reproductibles de champ. Une séquence d'impulsions astucieuse permet alors de renvoyer la réponse des spins au delà du temps mort. Par exemple, on peut utiliser une séquence d'impulsion de la forme : impulsion 1 de temps t_1 - temps

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

τ - impulsion 2 de temps t_2 . Hahn propose la séquence telle que $\gamma H_1 t_1 = \gamma H_1 t_2 = \pi/2$, et montre par des arguments géométriques qu'une refocalisation de la réponse des spins doit apparaître au bout d'un temps τ après la seconde impulsion. Nous préférons employer la séquence $\pi/2$ - τ - π , car le signal de refocalisation est plus important, mais le principe est le même : envoyer la réponse au delà du temps mort (schématisé par le rectangle grisé). Le traitement quantique général de ce type de séquences pour des spins quadrupolaires $I \neq 1/2$ a été calculé par P. Pin Man (Pin Man, 1993). La fig.5 montre pour le signal présenté sur la fig.4 un exemple d'utilisation des échos de spin. La transformée de Fourier de l'écho présenté sur la fig.5 est présentée sur la fig.6. Ce spectre est obtenu par cette technique de RMN pulsée en une seule expérience.

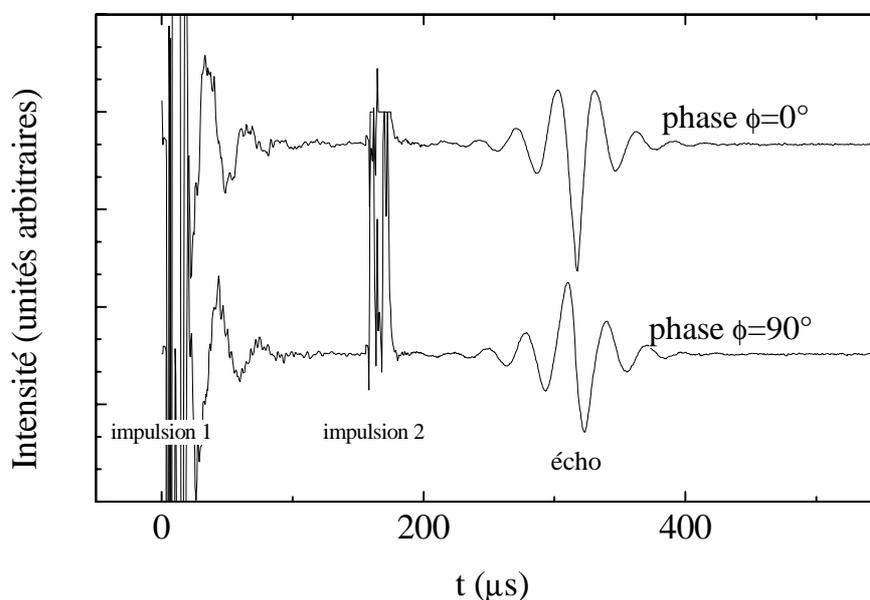


Fig.5 : les deux phases de l'écho de spin pour un signal de ^{17}O RMN dans un cuprate. L'utilisation des deux impulsions (ici $1.4 \mu\text{s}$ et $2.8 \mu\text{s}$) permet de refocaliser le signal au delà du temps mort qui suit les impulsions. L'écho ainsi obtenu correspond à la transformée de Fourier du spectre RMN en fréquence.

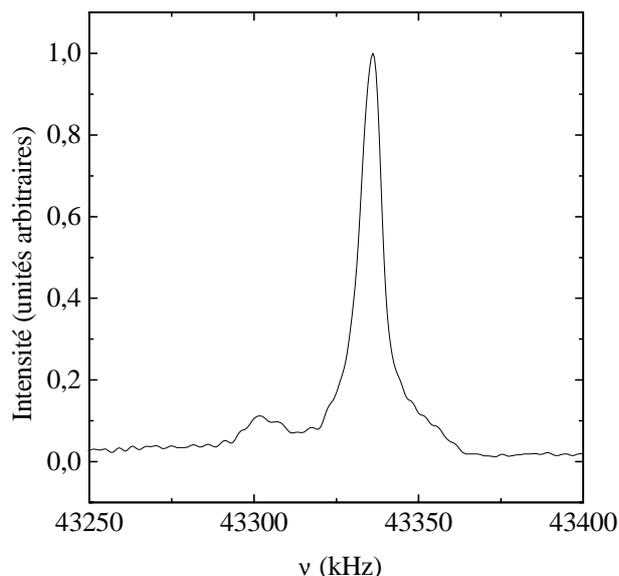


Fig.6 : partie imaginaire de la transformée de Fourier des deux phases de l'écho de la fig.5

c) Limitations techniques

La RMN pulsée par TF présente une limitation principale : la largeur en fréquence observable. Le spectre réel peut être artificiellement filtré par :

- la durée Δt de l'impulsion *la plus longue* dans la séquence utilisée.

Ce filtre est de la forme $f(\nu) = f_0 \frac{\sin(\pi\Delta t(\nu - \nu_0))}{\pi\Delta t(\nu - \nu_0)}$. Il atténue la raie au delà de

l'intervalle $[\nu_0 - \frac{1}{4\Delta t}; \nu_0 + \frac{1}{4\Delta t}]$ déjà mentionné. Il faut une impulsion courte, donc un H_1 fort. Mais un H_1 trop fort provoque des arcs électriques dans le montage expérimental entre les points à haute tension et la masse, court-circuitant le signal exciteur, en particulier dans l'hélium qui s'ionise facilement. De plus, plus l'impulsion est longue, plus la probabilité d'un arc est importante. Un compromis doit être trouvé, par exemple en choisissant des séquences du type $\pi/n-\tau-\pi/n$ où $n > 2$. Dans ce cas, les impulsions sont plus courtes et les champs H_1 ne sont pas nécessairement forts. L'utilisation de ce type de séquences diminue cependant le rapport signal sur bruit.

- la réponse du circuit résonant

Plus son facteur de qualité Q est important, plus le circuit résonant filtre la réponse fréquentielle. La réponse de ce circuit dépend essentiellement de la nature du fil utilisé pour la bobine, qu'il faudra choisir suffisamment résistif pour assurer un Q bas. A nouveau, un compromis doit être trouvé car plus Q est faible, plus le signal sur bruit est faible.

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

Si ces deux types de filtre affectent les bords de la raie à observer, il faut avoir recours à des techniques de point par point que nous évoquerons dans la suite de ce chapitre. Sinon, la transformée de Fourier permet d'obtenir le spectre dans son intégralité en une mesure.

2. Présentation de l'expérience

Une expérience de RMN nécessite un champ extérieur H_0 pour provoquer l'effet Zeeman, un champ radiofréquence H_1 pour inverser les niveaux de population Zeeman, et une détection du signal radiofréquence dû à l'inversion de population. Le spectromètre utilisé dans le cadre de ce mémoire est non commercial. La mise en place de l'environnement électronique, informatique et cryogénique ont été rendu possibles grâce à la contribution technique de H. Alloul, O. Duarte, C. Fermon, F. Hippert, P. Mendels, Y. Yoshinari et l'équipe de l'atelier Aile Nord entre autres. Le dispositif expérimental est schématisé sur la fig.7.

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

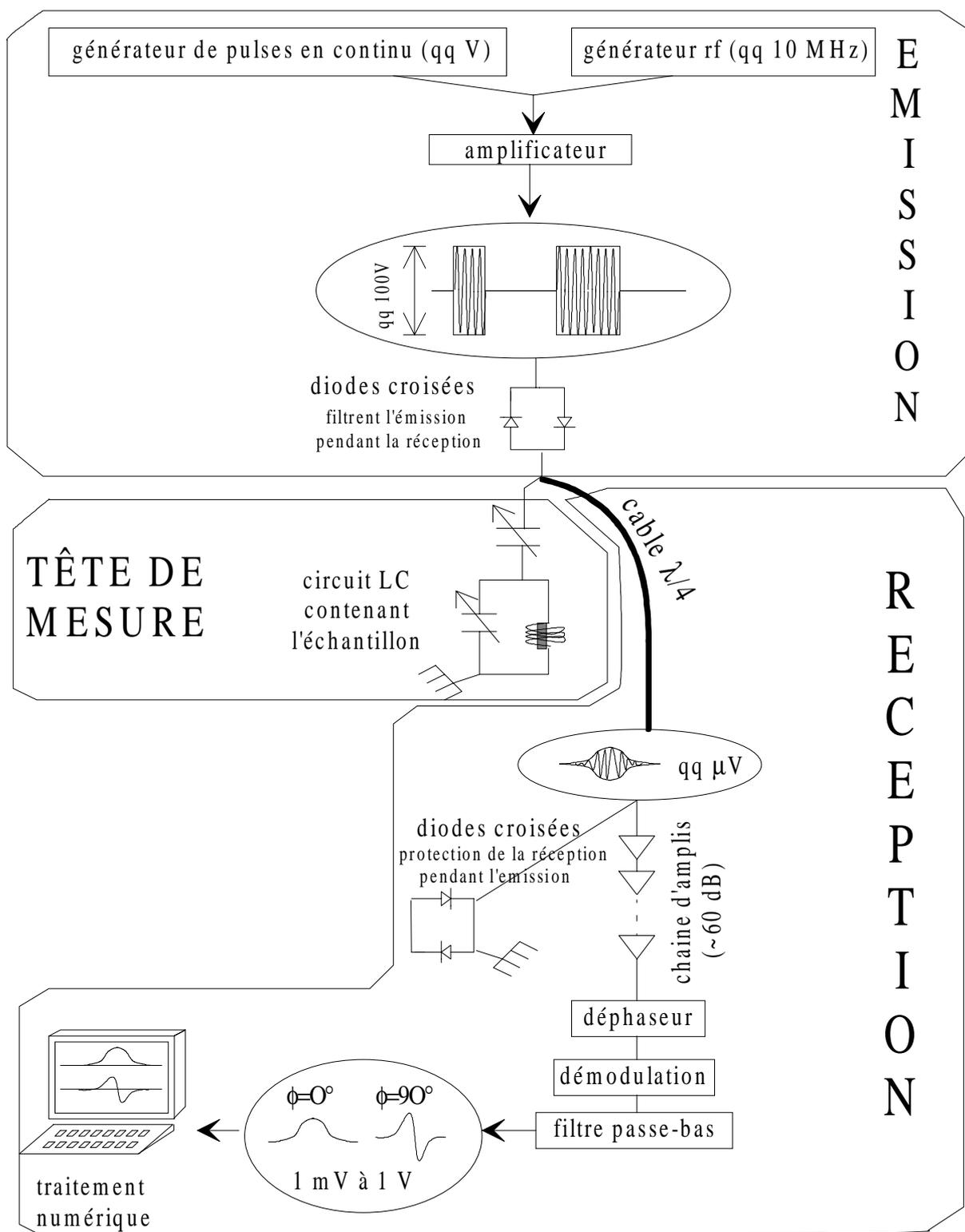


fig. 7 : schéma expérimental pour la RMN par impulsion et transformée de Fourier

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

a) Le champ extérieur H_0

Le champ H_0 statique et uniforme est induit par une bobine supraconductrice plongée dans l'hélium liquide. Il vaut $H_0=7.5$ Tesla (signal de l'eau en 43.2524 MHz) et son homogénéité est de 2 ppm.

b) L'émission

La technique de RMN par transformée de Fourier impose d'utiliser des impulsions rectangulaires de fréquence alternative pendant des intervalles de temps de l'ordre de la μsec (dit « pulses »), avec des délais intermédiaires τ allant de quelques dizaines de μsec à quelques sec. Pour ce faire, un générateur radiofréquence émet un signal alternatif à une fréquence ν_0 qui est envoyé à un interrupteur commandé par des portes TTL crénaux (« switch »). Le signal en sortie du « switch » est un créneau contenant une tension radiofréquence de quelques Volts. Ce signal est amplifié jusqu'à quelques centaines de Volts. Le signal amplifié est ensuite transmis dans une bobine contenant l'échantillon d'axe perpendiculaire au champ H_0 . Ce signal alternatif induit le champ radiofréquence H_1 dans l'axe de la bobine pendant le temps des impulsions.

Ordres de grandeur : $H_1 \approx 500$ Gauss au maximum; temps de impulsions $\approx 1 \mu\text{s}$; Puissance \approx qq centaines de W; $\nu_0 \approx$ qq dizaines de Mhz; temps de répétition de la séquence de 10 msec à l'heure.

c) La détection

Le signal à détecter correspond à la rotation des spins nucléaires à leur fréquence de Larmor. L'échantillon étant contenu dans la bobine d'émission, et le champ H_1 n'étant plus actif pendant la détection, la rotation des moments nucléaires crée un champ alternatif dans cette bobine. Ce champ induit un courant alternatif d'intensité proportionnelle aux nombres de spins. Ce signal est adapté en impédance à la chaîne de réception. Dans la pratique, cette adaptation est possible grâce à l'utilisation d'un circuit représenté sur la fig.8 :

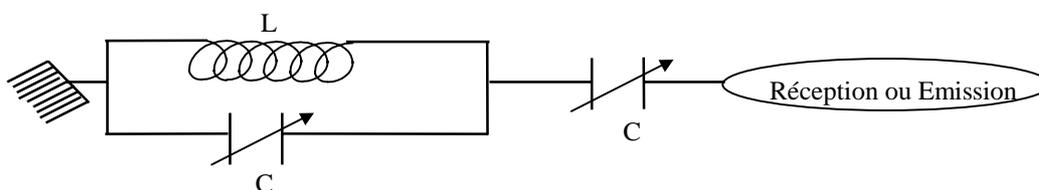


Fig. 8 : circuit utilisé dans la tête de mesure autour de la bobine L contenant l'échantillon

L'utilisation d'un circuit bouchon LC_1 parallèle permet de créer une surtension aux bornes de la bobine et d'augmenter ainsi H_1 . Les deux capacités variables C_1 et C_2 permettent d'accorder la fréquence et l'impédance du circuit indépendamment à l'impédance de la réception. La tension

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

alternative à détecter en sortie de ce circuit est en pratique très faible (de l'ordre de qq μV). Il doit être amplifié et la mesure doit être répétée pour augmenter le rapport Signal/Bruit qui détermine la qualité de la mesure ¹. La chaîne d'amplification composée de préamplificateurs et d'amplificateurs en série permet un gain de l'ordre de 1000. Cette chaîne est protégée de l'émission par des diodes croisées et un câble $\lambda/4$, qui filtrent un signal émis à $v=c/\lambda$ de tension forte.

Le signal est démodulé et détecté en phase et en quadrature de phase. L'obtention du signal et de sa quadrature sont nécessaires pour obtenir la partie réelle (absorption $\chi'(\omega)$) et la partie imaginaire (dispersion $\chi''(\omega)$) de la transformée de Fourier complexe sans la symétriser artificiellement.

Les deux phases du signal temporel détecté et sommé sur un grand nombre d'acquisition sont transformées de Fourier numériquement, puis rephasées (avec pour critère $\int_{-\infty}^{\infty} \chi'(v)dv = 0$). Une technique dite de « remplissage par zéros » permet d'améliorer l'allure du spectre (détaillée dans Fukushima).

Ordres de grandeur : amplification = 40 à 80 dB; acquisition de 1 à 10^5 coups; signal final du mV au V.

d) La cryogénie; traitement des spectres larges

Les résultats présentés dans ce mémoire portent sur une gamme de température de $T=30\text{ K}$ à $T=450\text{ K}$. Distinguons les différents régimes et les techniques de cryogénies utilisées.

De $T=77\text{ K}$ à $T=350\text{ K}$, l'azote liquide permet de refroidir les échantillons, avec une régulation thermique assurée par un chauffage corrélé à un contrôle mécanique du débit d'azote.

De $T=350\text{ K}$ à $T=450\text{ K}$, l'emploi d'un four adapté chauffé par une alimentation extérieure et de matériaux non magnétiques résistant à ces températures permet des mesures rendues difficiles par un signal plus faible (le signal varie en inverse de la température).

Enfin, de $T=30\text{ K}$ à $T=77\text{ K}$, il faut avoir recours à l'hélium liquide. Un circuit de pompage fermé permet d'établir un flux d'hélium à partir d'une bouteille. Le gaz sortant du cryostat est récupéré et utilisé pour être à nouveau liquéfié. Les raies mesurées pouvant être très larges (jusqu'à quelques centaines de kHz), il faut utiliser un H_{-1} grand pour éviter les effets de filtre. Mais des arcs électriques sont alors possibles, rendus possibles par l'ionisation facile de l'hélium. Ces « claquages » empêchent alors toute mesure fiable et reproductible. Du point de vue du

¹Le rapport Signal/Bruit est proportionnel à \sqrt{N} , où N est le nombre d'acquisitions.

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

pouvoir d'ionisation de l'hélium, il faut une pression d'hélium élevée autour de la bobine pour diminuer les possibilités d'arcs. Il faut de plus éviter toute pointe métallique qui jouerait le rôle de paratonnerre. Du point de vue de l'émission, il faut réduire la durée des impulsions même pour un H_1 faible, avec des séquences du type $\pi/4-\tau-\pi/4$ par exemple. Pour réduire le facteur de qualité de la réception, un fil résistif, type alliage, sera préférable à un fil bon conducteur comme le cuivre pour les bobines. On pourra enfin volontairement réduire le facteur de qualité Q du circuit sans le désadapter en jouant sur une des deux capacités du circuit LCC.

Si ces précautions ne suffisent pas à empêcher les arcs électriques et/ou que les raies à détecter sont trop larges, on doit avoir recours à un autre type de mesure : la mesure point par point. La réponse des spins est mesurée pour chaque fréquence excitatrice, afin de décrire le spectre point par point. Cette technique n'est pas équivalente à la technique de balayage de champ, car la réponse du circuit peut varier en fréquence, et fausser la mesure. De plus, il faut réadapter en impédance le circuit à chaque nouvelle fréquence de façon reproductible. Un exemple de spectre obtenu par cette méthode est fourni sur la fig.6, et comparé à la méthode de Transformée de Fourier.

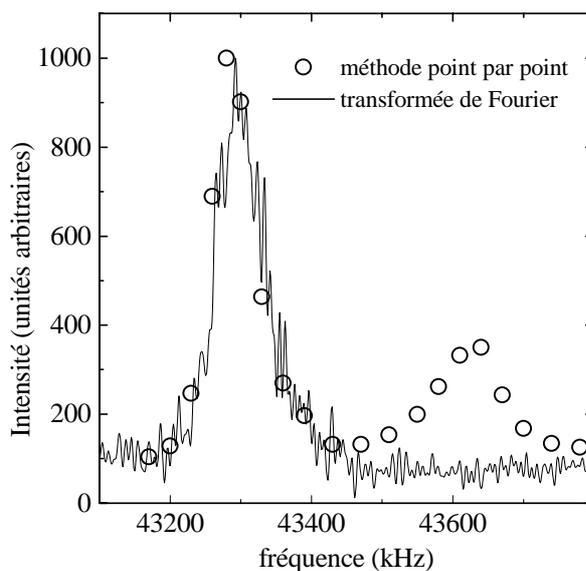


fig. 9: mesure à $T=100K$ pour $YBa_2Cu_3O_{6.6}+Ni4\%$: la transformée de Fourier est filtrée au delà de $\nu=43400kHz$ et ne permet pas de visualiser le premier satellite quadrupolaire à haute fréquence

Outre son manque de fiabilité, cette méthode est très coûteuse en temps et demande une présence constante de l'expérimentateur. Nous y avons eu recours uniquement pour les mesures à l'hélium pour des spectres de largeur supérieure à 50 kHz. Cette technique est inutile quand il est possible de balayer le champ extérieur en travaillant à fréquence fixe, méthode analogue mais qui ne nécessite pas d'accorder le circuit pour chaque point. Ce balayage de champ est la

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

technique employée en général pour des spectres très larges. Aucun dispositif autorisant ce balayage n'était cependant disponible au cours de cette étude, d'où l'emploi occasionnel du balayage par fréquence à champ extérieur fixe.

C. La RMN dans les métaux classiques contenant des impuretés magnétiques

L'étude par RMN des impuretés magnétiques a fait l'objet de très nombreux travaux dans les années 60, 70 et 80, notamment dans les alliages dilués, l'étude de l'effet Kondo, et les verres de spin. Il faut remonter à la découverte de l'effet RKKY pour comprendre le rôle prépondérant joué par la RMN pour l'étude des propriétés magnétiques locales. Les expériences de RMN menées par Ramsey et Purcell dans les molécules (Ramsey, 1952) puis par Walstedt, Dowley, Hahn et Froidevaux (Walstedt, 1962) dans le Pt mettaient en évidence une largeur de raie trop importante par rapport à ce qui était attendu des effets dipolaires. Ces observations incitèrent Ruderman et Kittel, puis Kasuya et Yosida à proposer un mécanisme d'interaction entre deux spins nucléaires via un bain métallique, pour justifier la largeur de raie observée (Ruderman, 1954; Kasuya, 1956; Yosida, 1957). D'autres expériences de RMN confirmèrent ensuite ce modèle (Walstedt, 1965; Narath, 1966), appelé depuis du nom de ses inventeurs « RKKY ». Le problème des impuretés magnétiques localisées dans un métal noble, étudié par RMN, est donc un « vieux problème », dont on pourra trouver des revues dans (Alloul et Bernier, 1973; Walstedt et Walker, 1974; Alloul, 1974; Hippert, 1979; Narath, 1972; Heeger, 1969). L'effet des défauts par substitution dans les cuprates renouvelle cette thématique.

On pourra donc certainement traiter les observations RMN par analogie aux alliages dilués, en tenant cependant compte des différences entre les deux situations physiques. Nous allons donc rappeler les résultats connus de RMN dans les alliages dilués, pour pouvoir les adapter au cas bidimensionnel des cuprates. Dans un premier temps, les interactions possibles entre les noyaux et les moments localisés seront décrites. Leur effet sera décrit d'abord pour le spectre RMN du noyau du moment local lui-même, puis pour le spectre des noyaux du reste du cristal, appelé ici matrice.

1. Effet des impuretés magnétiques sur le spectre de RMN

a) Les interactions entre le noyau et les moments localisés

Un noyau **I** peut interagir avec un moment local **S** selon trois processus possibles :

- une interaction dipolaire entre le moment localisé électronique **S** et le moment nucléaire **I** donnée par l'hamiltonien de couplage :

$$H_{dip} = \hbar^{-2} \gamma_e \gamma_{noyau} \left(\frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right)$$

- une interaction RKKY à travers une polarisation du bain de spins. Cette interaction, schématisée par la fig.10, ne peut avoir lieu que si le moment local **S** et le moment nucléaire **I** sont tous deux couplés à un bain de spins comme dans un métal par exemple.

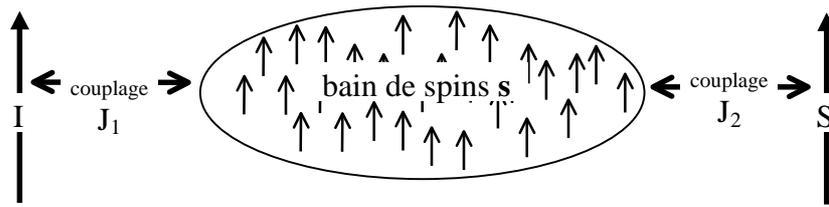


Fig. 10 : interaction RKKY schématisée entre le moment nucléaire **I** et le moment localisé **S** à travers un bain de spins **s**.

Cette interaction correspond à l'hamiltonien de couplage (asymptotiquement à grand r) :

$$H_{RKKY} = -J_1 J_2 \alpha \frac{\sin(2k_F r + \varphi)}{r^d} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$$

où r est la distance entre **I** et **S**, J_1 et J_2 sont les couplages indiqués sur la figure, α dépend des caractéristiques du bain de spins, et d est la dimension du bain de spins ($d=2$ ou 3) (cette forme n'est valable qu'à grande distance).

- une interaction pseudodipolaire : il s'agit d'un mécanisme analogue à l'interaction RKKY. La seule différence vient de la nature du couplage entre le moment localisé et les spins délocalisés **s** qui est dipolaire et non direct. L'effet de polarisation attendu est identique au cas RKKY. Le couplage dipolaire est cependant bien plus faible que le couplage direct, et cette interaction pourra être négligée dans une première approximation. Nous ne tiendrons pas compte de cette interaction dans la suite de ce mémoire.

Les deux types d'interactions, RKKY et dipolaire, sont de nature très différentes car l'interaction dipolaire ne nécessite pas la présence d'un bain de spins. Dans le cas dipolaire, le calcul tridimensionnel reste valable, comme le montre la Fig.11.

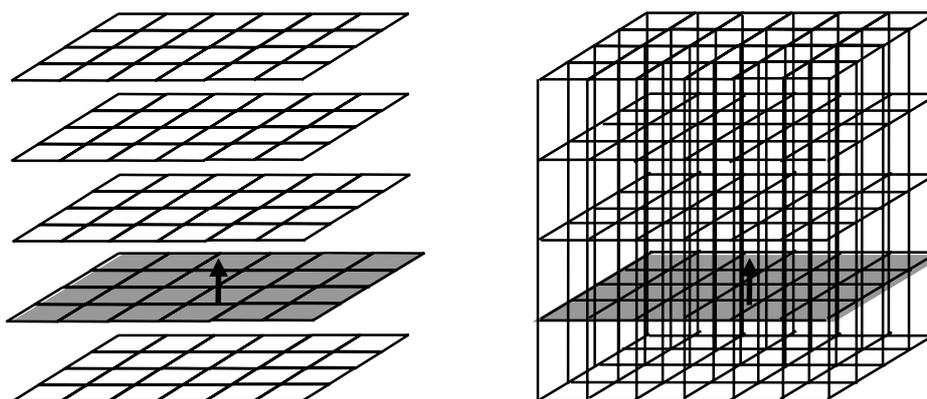


Fig. 11 : comparaison entre une géométrie bidimensionnelle à gauche (2D) et tridimensionnelle à droite (3D). Dans le cas 2D, le moment localisé interagit via RKKY avec les noyaux de son plan seulement (grisé), au contraire du cas 3D où il interagit avec tout l'espace. L'interaction est alors bi ou tridimensionnelle. Au contraire, pour l'interaction dipolaire, les moments interagissent avec tous les noyaux de l'espace, dans les deux géométries.

Avant d'exposer les différentes modifications de raie RMN induites par ces interactions avec les moments locaux, il convient de rappeler pourquoi l'interaction RKKY a une forme alternée.

b) Pourquoi l'interaction RKKY est en $\cos(2k_F r)/r^3$?

La forme de la polarisation RKKY (Kittel, 1968; Aristov, 1997) fut calculée par analogie avec le problème d'une charge électrique localisée dans un métal (Friedel, 1958). Proposons une justification qualitative de la forme asymptotique en $\cos(2k_F r)/r^3$. A une ou deux dimensions, des propriétés d'emboîtement de surface de Fermi peuvent faire diverger la susceptibilité $\chi(\mathbf{q})$ d'un bain de spin pour la valeur particulière $\mathbf{q}_0=2\mathbf{k}_F$ de \mathbf{q} (propriétés dites de « Nesting »). Le système développe alors spontanément une onde de densité de spin à grande distance oscillant spatialement, de période $2\pi/\mathbf{q}_0$, dans le bain de spins. A trois dimension, les propriétés d'emboîtement ne sont pas aussi efficaces, et ne permettent pas de transiter vers un ordre à grande distance de la même façon. Cependant, une singularité de $\chi(\mathbf{q})$ existe toujours en $\mathbf{q}=2\mathbf{k}_F$ (singularité de Kohn, où \mathbf{k}_F est le vecteur d'onde au niveau de Fermi), réminiscence du « nesting ». Un moment magnétique (nucléaire ou électronique localisé) induit un champ magnétique localisé spatialement $H(\mathbf{r}) \propto \delta(\mathbf{r})$ qui correspond à un champ magnétique dans l'espace réciproque $H(\mathbf{q})$ constant pour tout \mathbf{q} . Le bain de spins est donc sollicité par ce champ à tous les vecteurs d'onde \mathbf{q} , contrairement à une expérience où on appliquerait un champ uniforme, qui ne solliciterait que $\chi(\mathbf{q}=\mathbf{0})$. La singularité en $\mathbf{q}=2\mathbf{k}_F$ doit nécessairement apparaître dans la forme de la polarisation du bain de spins à la perturbation locale induite par le moment. Celle ci se manifeste sous forme d'une oscillation de période $2\pi/2k_F$. La décroissance de cette oscillation avec la distance traduit le fait qu'il n'y a pas d'ordre à grande distance dans ce cas.

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

2. Le spectre RMN du noyau de l'impureté magnétique

Considérons la RMN du noyau sondant les moments magnétiques localisés eux-mêmes, par exemple Mn dans CuMn (Walstedt, 1973), ou ${}^7\text{Li}$ dans le cas des plans CuO_2 substitués par Li (Sauv, 1996; Ishida, 1996 pour une substitution par ${}^{27}\text{Al}$). La résonance du noyau est essentiellement affectée par le moment électronique localisé dans son propre nuage électronique. Les couplages hyperfin et dipolaire avec ce moment induisent un déplacement de la résonance directement proportionnel à l'aimantation moyenne du moment localisé. Les temps de mesure de la RMN (de l'ordre de la μs) étant beaucoup plus longs que les temps de relaxation électronique, le noyau n'est en effet sensible qu'à la moyenne thermodynamique $\langle S_z \rangle$ du moment électronique localisé. La fréquence de résonance du noyau suit alors une variation:

$$\nu = \nu_0 + A_{hf} \langle S_z \rangle / h$$

Cette résonance est indépendante de la concentration de défauts, mais l'intensité de la raie varie comme le nombre de spins nucléaires présents dans l'échantillon, donc proportionnellement à la concentration de moments locaux introduits dans la matrice. Le déplacement suivant la susceptibilité du moment local a effectivement été observé, pour des moments paramagnétiques ou des moments subissant l'effet Kondo (Alloul, 1971; Narath, 1972; Walstedt, 1973). Si le moment est trop important, il est impossible de détecter la raie RMN, car elle est très déplacée, et très élargie.

Par ailleurs, le noyau subit un effet RKKY induit par les autres moments locaux au même titre que les noyaux de la matrice. L'effet RKKY qui élargit les raies pour la matrice va ici aussi élargir la raie. La seule différence vient de la valeur du couplage hyperfin entre le noyau du moment et le bain de spin, à priori différente du couplage hyperfin entre noyau de la matrice et bain de spin.

3. Le spectre RMN de la matrice

Considérons le cas des noyaux de la matrice, couplés au bain de spin, comme par exemple l'oxygène, le cuivre ou l'yttrium dans les plans CuO_2 des cuprates, ou le cuivre dans l'alliage CuMn . Nous montrerons que le spectre de RMN se subdivise en plusieurs raies. Les raies « satellites » les plus extérieures peuvent être détectées, alors que les raies centrales sont convoluées en une raie élargie, dont nous reformulerons le calcul exact.

a) Une vue intuitive des effets RKKY sur le spectre de RMN

Soit la situation où un seul moment local induit une polarisation RKKY dans un bain de spins métalliques sondé par un noyau disposé régulièrement dans le métal. Quel est l'effet de la polarisation sur le spectre RMN de ce noyau ? Le spectre RMN est un histogramme des

différents champs locaux possibles sur les sites des noyaux. Pour recenser les différents champs possibles, aidons nous d'une représentation graphique de la polarisation dans le cas à deux dimensions (fig.12).

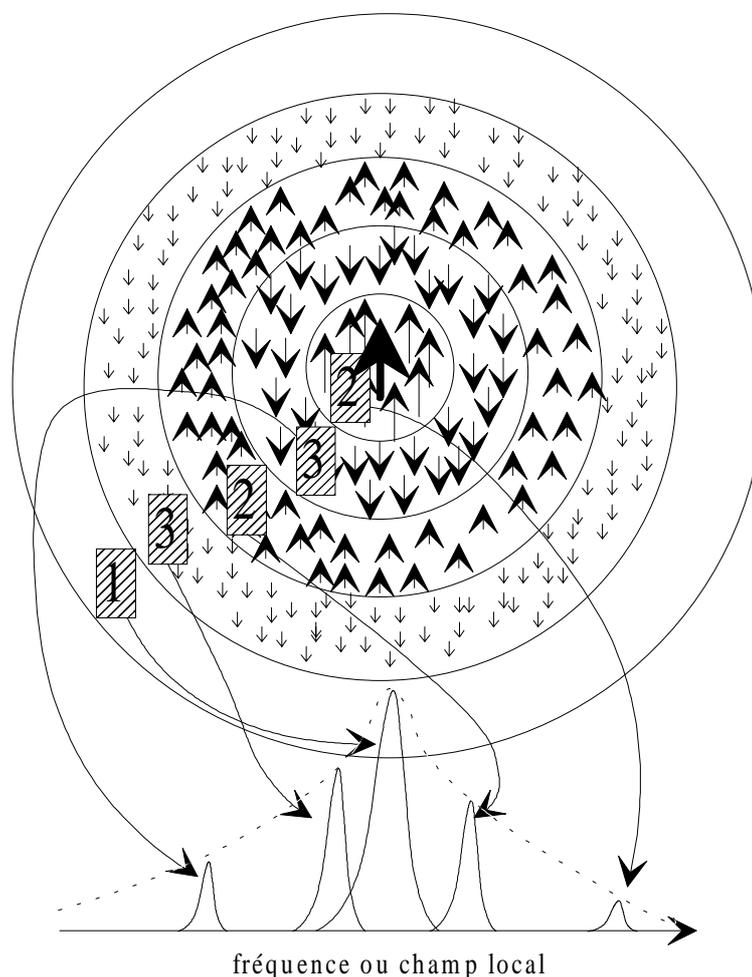


Fig. 12 : dessin de la polarisation et flèches montrant comment telle zone polarisée contribue au spectre dessiné dessous

Les noyaux correspondant aux zones numérotées 2 (respectivement 3) où les spins électroniques sont polarisés parallèlement (antiparallèlement) voient leur résonance nucléaire décalée dans le sens positif (négatif). Plus le noyau est proche du défaut, plus la polarisation du bain de spin est forte, et plus le déplacement de la fréquence des noyaux associés est important. Le spectre RMN doit se subdiviser en plusieurs raies satellites décalées dans les deux sens par rapport à la raie centrale. Géométriquement, une zone à une distance r du moment correspond à un nombre de noyaux proportionnel à rdr . La raie qui leur est associée a une intensité proportionnelle à rdr . Plus on s'approche du défaut, plus les raies sont décalées, et plus elles sont d'intensité faible. Au contraire, plus on s'en éloigne, plus on s'approche de la position de la raie sans effet de défauts (zone 1), plus l'intensité des raies augmente. Ce raisonnement est valable à deux et à trois dimensions. Selon la résolution expérimentale et la largeur de ces différentes raies, on pourra les distinguer ou bien ne voir que leur convolution expérimentale. On peut espérer

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

voir les satellites les plus décalés, mais les satellites proches de la raie centrale contribuent en général à une raie large les regroupant (Stakelon, 1976; Boyce, 1974; Alloul, 1975; Hippert, 1979; Mahajan, 1994). Cette raie peut présenter une structure plus ou moins résolue, selon la concentration d'impuretés et la largeur des satellites. Le barycentre du spectre n'est pas déplacé.

b) La raie de RMN associée aux satellites premiers voisins

Si un ou plusieurs satellites se distinguent de la raie centrale, ils constituent une sonde du voisinage immédiat du moment local induit par l'impureté. En particulier, le satellite associé aux noyaux premiers voisins du moment local a un comportement analogue à la raie RMN du noyau du moment lui-même (Boyce, 1974; Alloul, 1975; Stakelon, 1976; Mahajan, 1994).

c) La raie centrale de RMN: calcul analytique des modifications à deux et trois dimensions

Pour la raie centrale où les satellites ne sont plus résolus, on attend un élargissement qui doit croître quand le nombre de moments ou l'amplitude de ces moments croît. Ce calcul a été formulé par Walstedt et Walker (1974). Reformulons ce calcul analytique. L'annexe A contient l'introduction au formalisme du calcul de raie développé par Walstedt. Partons de la forme obtenue pour la transformée de Fourier inverse du spectre RMN :

$$f(t) = \exp \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n c^n}{n(1-c)^n} \sum_{sites.i} [1 - \exp(in\gamma H(\mathbf{R}_i)t)]$$

où c est la concentration de moments localisés, et $H(\mathbf{R}_i)$ le champ magnétique induit par un moment localisé en un point à \mathbf{R}_i du moment. Dans le cas d'une interaction RKKY, le champ local s'écrit, pour une dimension d ($d=2$ ou 3) et un couplage entre moment localisé et spin nucléaire noté A :

$$\gamma H(\mathbf{R}_i) = A \frac{\cos(2k_F R_i + \varphi)}{R^d} \langle S_z \rangle$$

Cette expression est classique pour trois dimensions à grande distance (Kittel, 1968). A deux dimensions, le terme en $1/R^3$ se transforme en $1/R^2$ (traitement à deux dimensions : Korenblit, 1975; Beal-Monod, 1987; traitement à toute dimension : Aristov, 1997). Le couplage A contient à la fois le couplage entre moment localisé et bain de spins, noté usuellement J , et le couplage hyperfin entre bain de spins et le noyau RMN.

On remplace pour R suffisamment grand la somme sur les sites i par $\rho \int_{R_{\min}}^{\infty} d^d R$ où ρc est le nombre d'impuretés par unité de volume (ou d'aire à 2 dimensions). Le cosinus variant bien plus vite que le facteur $1/R^d$, on peut le remplacer par sa moyenne, d'où

Chapitre III : La Résonance Magnétique Nucléaire

$$\sum_{sites.i} [1 - \exp(in\gamma H(R_i)t)] = \rho \int_{R_{min}}^{\infty} d^d R \int_0^{\pi} \frac{d\psi}{\pi} (1 - \exp(in\gamma A \frac{\cos(2k_F R_i + \varphi)}{R^d} \langle S_z \rangle))$$

L'intégration, suite à un changement de variable $u = \langle S_z \rangle \frac{|A \cos \psi|}{R^d}$, permet finalement de calculer f(t) au premier ordre en n (limite diluée). Après transformée de Fourier, on trouve que le spectre RMN s'écrit comme une lorentzienne, à deux ou trois dimensions :

$$g(\nu) = \frac{1}{\pi^2 \Delta\nu} \frac{1}{1 + \frac{\nu^2}{(\Delta\nu/2)^2}}$$

de largeur totale à mi-hauteur à trois dimensions $\Delta\nu_{RKKY,3D} = \frac{4}{3} \rho c |A| \langle S_z \rangle$ et à deux dimensions $\Delta\nu_{RKKY,2D} = \rho c |A| \langle S_z \rangle$ (dans le cas 3D, ρc est la densité volumique de moments; dans le cas 2D, c'est la densité surfacique). Dans le cas des alliages dilués, la proportionnalité au nombre de moments localisés et à $\langle S_z \rangle$ a été vérifiée expérimentalement (par exemple dans par RMN du cuivre dans **CuMn** (Alloul, 1973).

Un calcul identique avec une interaction dipolaire $\gamma H(R_i) = B \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{R^3} \langle S_z \rangle$ où θ est l'angle entre **R** et le champ extérieur **H**₀ donne également une forme de raie lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{dipolaire} = \frac{8\pi}{9\sqrt{3}} \rho c |B| \langle S_z \rangle$ (résultat indépendant de la dimension du bain de spins). Dans le cas où les interactions dipolaires et RKKY sont de même ordre de grandeur, la convolution de leurs effets sur la largeur de raie n'est pas triviale, car ces effets ne sont pas indépendants. Elle est traitée numériquement pour le cas à trois dimensions dans (Walstedt, 1974). Nous ne l'aborderons pas dans le cas du noyau oxygène car les effets dipolaires sont négligeables par rapport aux effets RKKY (voir Ch. V.C.2).

Nous avons donc calculé que dans un cas bidimensionnel, la raie RMN d'un noyau sondant la matrice s'élargit comme une lorentzienne, proportionnellement à la concentration en impuretés, au couplage A, et au moment magnétique local dans une limite diluée. Dans le Ch.V.D.3, un même type de calcul sera développé pour tenir compte d'un effet additionnel de diffusion de spin qui affecte la polarisation RKKY, également à deux et trois dimensions.

4. Résumé des comportements pour la RMN de la matrice ou de l'impureté

On peut retenir les effets qualitatifs suivants pour une matrice métallique en dimension deux ou trois, et des moments localisés dont la susceptibilité suit une loi de Curie en $1/T$ et en faible concentration, reportés dans le tableau 1.

	<i>position de la raie RMN</i>	<i>forme de la raie RMN</i>
<i>RMN de la matrice</i>	non affectée, sonde toujours la susceptibilité moyenne du métal	élargie en $1/T$ proportionnellement au nombre de défauts, d'intensité intégrée inchangée
<i>RMN du moment localisé</i>	déplacée en $1/T$ indépendante du nombre de défauts	élargie en $1/T$ proportionnellement au nombre de défauts, d'intensité intégrée proportionnelle au nombre de défauts
<i>RMN des satellites premiers voisins</i>	déplacée en $1/T$ indépendante du nombre de défauts	élargie en $1/T$ proportionnellement au nombre de défauts, d'intensité intégrée proportionnelle au nombre de premiers voisins de défauts

tableau 1: effets attendus pour la RMN dans une matrice métallique contenant des moments localisés.

Pour les comportements dynamiques, des informations physiques peuvent également être extraites des temps de relaxation des spins nucléaires de la matrice et du moment localisé, comme le temps de corrélation du moment localisé (Alloul, 1973, p.212; Alloul, 1975; Mahajan, 1994; Ishida,1996).

Résumé

Les principes fondamentaux de la RMN ont été décrit en rappelant comment les interactions reliant le spin nucléaire et son environnement permettent d'obtenir des informations magnétiques de nature locale. Les formes de spectres particulières dans le cas de poudres polycristallines non alignées ont été présentées. Dans la description des conditions expérimentales, une attention particulière a été portée sur les précautions à prendre dans le cas de mesures de spectres larges. Enfin, une présentation de la RMN dans les alliages dilués a permis de rappeler les différentes mesures locales possibles dans ce cas. La RMN des noyaux de la matrice permet de mesurer la susceptibilité moyenne par le déplacement de la raie centrale du spectre. Cette raie centrale est également élargie par l'effet de la polarisation RKKY. Cet élargissement calculé à deux et trois dimensions est proportionnel au nombre d'impuretés et au couplage RKKY. Des raies satellites liées au voisinage immédiat des impuretés magnétiques peuvent être détectées dans certains cas. Dans ce cas, de même que pour la raie RMN du noyau des impuretés elles-mêmes, le déplacement de la raie varie proportionnellement à la susceptibilité du moment local de l'impureté.

Chapitre IV

La RMN du ^{17}O dans les composés purs:
le cas de $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Les deux cuprates étudiés dans ce mémoire sont les $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ et les $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ substitués. Une étude préalable des spécificités de la RMN du ^{17}O dans ces composés *sans substitution* est nécessaire, pour permettre une analyse comparée des composés substitués.

Dans le cas d' YBaCuO , cette étude a été menée extensivement par Oldfield, Takigawa, et Yoshinari dans la fin des années 80, essentiellement à partir de l'étude des satellites quadrupolaires. Notre étude porte plutôt sur la raie centrale associée à la transition $-1/2 \leftrightarrow 1/2$. Nous rappellerons les résultats principaux nécessaires pour la suite du mémoire (*partie A*).

Dans les cas d' HgBaCuO , notre étude est la première concernant la RMN de l' ^{17}O (Bobroff, 1997). Les mesures seront présentées et les paramètres de la RMN déterminés. Suivra une analyse de ce que ces mesures impliquent pour la physique des cuprates, tant pour les composés sous-dopés (présence d'un pseudogap dans un monocouche) que pour les surdopés (la question du liquide de Fermi). Cette étude du composé au mercure monocouche non substitué s'inscrit dans la même problématique que l'étude des substitutions : la mise en évidence et l'analyse des anomalies magnétiques dans l'état normal des cuprates (*partie B*). Elle ouvre de plus la porte aux expériences de substitutions dans les systèmes surdopés (voir Ch.V).

A. *Rappels sur la RMN du ^{17}O dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$*

Face aux cuprates nouvellement découverts, les spécialistes de la RMN devaient choisir un noyau. Puisque les propriétés bidimensionnelles faisaient jouer un rôle particulier aux plans CuO_2 , les premières études ont naturellement porté sur la RMN du cuivre. L'étude du noyau oxygène et yttrium sont arrivés plus tard. Dans le cas de l'oxygène, ce délai venait de la difficulté de devoir enrichir les échantillons en ^{17}O (1988,1989). Les différents paramètres pour le composé YBaCuO sont maintenant bien connus. L'objet de ce chapitre n'est pas de les rappeler de façon exhaustive. Nous préciserons ici les points qui nous serviront ensuite dans l'analyse des composés substitués : les couplages entre le noyau ^{17}O et les plans CuO_2 ; l'analyse du spectre RMN de la transition centrale de l' ^{17}O ; le rappel de quelques paramètres quadrupolaires et magnétiques associés à ce spectre; et l'étude des spectres pour des poudres non alignées.

1. **La transition centrale : identification des sites**

Un spectre typique de RMN de l' ^{17}O dans un composé YBaCuO_7 dont l'axe c est parallèle au champ H_0 est représenté sur la fig.1.

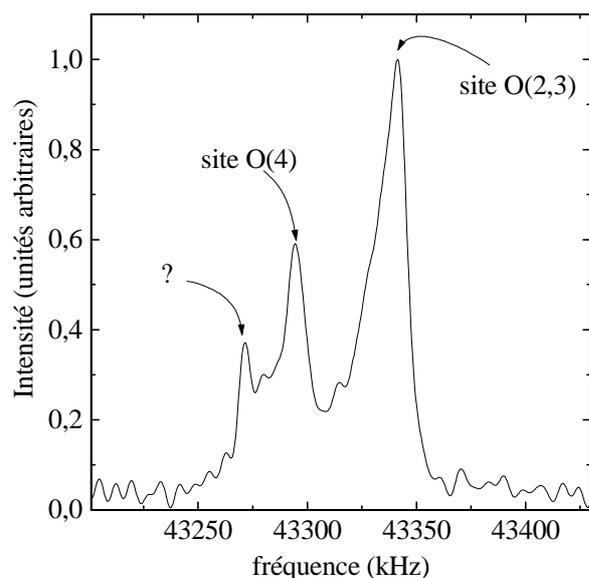


Fig. 1a: spectre RMN de la transition centrale $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ d'un $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pour un champ $H_0=7.5$ T sur un échantillon aligné ($c//H_0$)

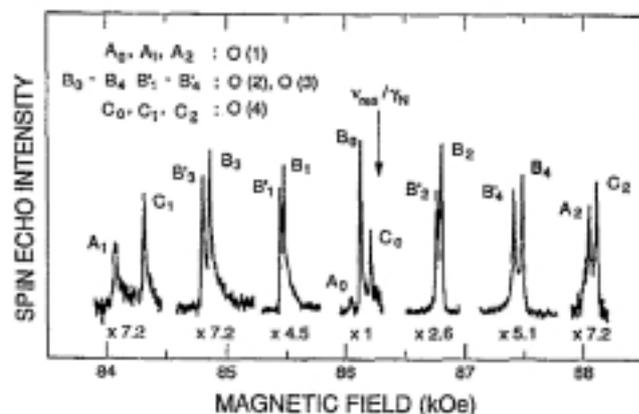


Fig.1b : spectre de ^{17}O RMN pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ à $T=160$ K et 49.8 Mhz pour $H//c$. On distingue les différentes transitions $m \leftrightarrow m-1$ associées au spin $5/2$ pour les différents sites cristallographiques (d'après Takigawa, 1989, *figure 1*).

L'identification des sites et des paramètres associés est possible en croisant les dépendances en température des déplacements en fréquence, les valeurs absolues de ces déplacements, et la connaissance de la maille cristallographique (Oldfield, 1989). Puisqu'il s'agit de poudres orientées, la procédure d'identification n'est pas aussi simple que pour un monocristal (où l'on regarderait les déplacements dans chaque direction cristallographique). Il faut utiliser à la fois les différents satellites quadrupolaires pour $H//c$ et les singularités de la raie centrale pour $H \perp c$. Les différents satellites quadrupolaires sont représentés sur la fig.1b (Takigawa, 1989).

- Le paramètre quadrupolaire ν_c est mesuré comme l'écart séparant les satellites quadrupolaires (transitions $m \leftrightarrow m-1$) pour $H//c$ (voir fig.1b). On observe que les satellites associés à la raie haute fréquence se dédoublent, et correspondent donc aux sites O(2) et O(3), ce qui coïncide avec les valeurs de déplacement magnétique et de T_1 observés sur la raie centrale. Les paramètres ν_a et ν_b se déduisent de $\nu_a + \nu_b + \nu_c = 0$. La raie à basse fréquence correspond au site apical pour des raisons de symétrie géométrique du tenseur quadrupolaire (par rapport aux chaînes).

- Le déplacement magnétique K_c se déduit du déplacement des raies en fonction de la température pour $H//c$

- Les déplacements magnétiques K_a et K_b se déduisent de la position des singularités dans le spectre H perpendiculaire à c . Dans cette géométrie, H balaye le plan CuO_2 . Il y a singularité

quand H coïncide avec l'un des axes **a** ou **b**. Cette analyse fine de ces singularités a été effectuée par M. Takigawa (1989).

De cette analyse, il faut retenir que le massif haute fréquence représente les oxygènes O(2,3) des plans, et que le massif intermédiaire représente l'oxygène apical O(4).

Le massif de l'oxygène des chaînes O(1) n'apparaît pas dans la fig.1a. La procédure d'enrichissement suivie pourrait empêcher l'enrichissement en ^{17}O sur ces sites (voir Ch.II.A.3). Cela pourrait aussi être dû à une largeur importante de la raie associée à ce site, induite par un désordre non identifié.

Le massif à basse fréquence non identifié a également été observé par d'autres équipes (Bleier, 1988; Oldfield, 1989). Ce site ne représente pas l'oxygène des chaînes, suite à l'analyse des satellites (Oldfield, 1989; Takigawa, 1989). Il pourrait s'agir d'une phase parasite, par exemple un carbonate. Pour mieux caractériser cette raie et son intensité réelle par rapport aux autres, nous avons mené des mesures de temps de relaxation transverse T_2 pour les trois sites.

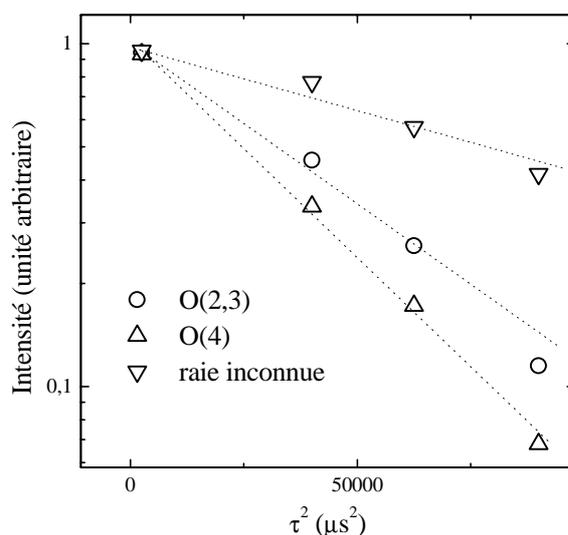


Fig. 2 : mesure d'intensité en fonction de τ dans une séquence $\pi/2-\tau-\pi$ pour les trois raies dans YBaCuO_7

La fig.2 montre que l'intensité de chaque raie suit en première approximation une loi du type $\exp(-\tau^2/T_2^2)$. Le temps de relaxation longitudinal T_2 est plus long pour la raie parasite que pour les raies O(2,3) et O(4), ce qui permettra de la sélectionner par contraste en comparant des mesures pour des τ différents. Une fois ces effets de temps de relaxation corrigés, l'intensité de cette raie correspond à 10% du nombre de noyaux ^{17}O . Si cette phase inconnue est en symétrie cubique, les satellites quadrupolaires et la raie centrale sont confondus, et l'intensité relative de la raie est alors de seulement 3%, ce qui est compatible avec l'hypothèse d'une phase parasite.

2. Les paramètres quadrupolaires

Les mesures complètes fonction du dopage et de la température peuvent être trouvées dans les travaux de Y. Yoshinari (Yoshinari, 1990, 1997). Les conventions habituelles pour les axes du tenseur quadrupolaire dans YBaCuO sont reportées dans le tableau 1, en choisissant $\nu_x < \nu_y < \nu_z$. Le rappel de ces conventions sera utile aux spécialistes de RMN seulement.

axe cristallographique	Site O(1)	Site O(2,3)	Site O(4)
a (selon les chaînes)	ν_z	ν_y	ν_y
b (perpendiculaire aux chaînes)	ν_x	ν_z	ν_x
c (vertical)	ν_y	ν_x	ν_z

tableau 1 : conventions pour les axes principaux du tenseur quadrupolaire dans YBaCuO

Notons quelques points utiles pour la suite de notre étude :

- les fréquences quadrupolaires sont à peu près indépendantes de la température (variation entre 280K et 4K de moins de 2%)
- elles sont très peu dépendantes du dopage (variation de moins de 8% quand on passe de $\text{YBCO}_{6.6}$ à YBCO_7)
- elles sont toutes comprises entre 300 kHz et 1 MHz.

Ces points communs montrent que le déplacement quadrupolaire du second ordre de la raie centrale est peu dépendant de la température ou du dopage. Dans les analyses qui suivront, l'effet du second ordre pourra être considéré comme un simple effet de déplacement constant, valant :

$$\delta\nu_c = \frac{2}{9} \frac{(\nu_a - \nu_b)^2}{\nu_0}$$

La valeur de $\delta\nu_c$ est reportée dans le tableau 2, pour nos conditions expérimentales (champ de 7.5 T):

	Site O(1)	Site O(2,3)	Site O(4)
$\delta\nu_c \text{ YBCO}_7$ (kHz)	22.9	12.1	0.5
$\delta\nu_c \text{ YBCO}_{6.6}$ (kHz)	pas de mesure	10.6	0.5

tableau 2 : déplacement de la raie RMN dû au second ordre quadrupolaire pour $\nu_0=43252.4$ kHz, d'après (Yoshinari, 1990).

3. Les paramètres magnétiques

De même que pour les paramètres quadrupolaires, les paramètres magnétiques de la RMN de l' ^{17}O sont connus dans les cuprates (Yoshinari, 1990). Nous rappellerons les dépendances en température des paramètres pertinents pour notre étude, et analyserons plus en détail ce que la comparaison entre paramètres isotrope et anisotrope permet de conclure.

a) Dépendance en température

La fig.3 reporte nos mesures du paramètre de déplacement magnétique mesuré selon l'axe c pour le site ^{17}O des plans.

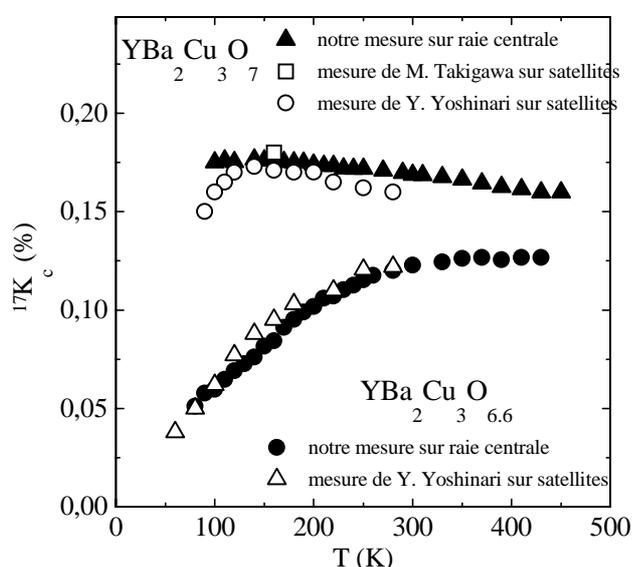


Fig.3 : déplacement magnétique K_c pour la raie $^{17}\text{O}(2,3)$ dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ où nos mesures sont superposées aux mesures de Takigawa (1989) et Yoshinari (1990)

On reconnaît la variation usuelle de la susceptibilité locale des plans CuO_2 dans ces composés, tant pour le légèrement surdopé que pour le sous-dopé. Cette mesure coïncide avec les mesures proposées par Yoshinari (1990) ou Takigawa (1989), ce qui assure l'identité entre des mesures sur satellites quadrupolaires et sur raie centrale. Nos mesures sont plus précises du fait que la largeur de la raie centrale est plus faible.

b) Les couplages hyperfins du site ^{17}O dans le plan CuO_2

L'analyse des paramètres magnétiques nécessite en préalable une compréhension des mécanismes de couplages possibles entre le noyau ^{17}O et son environnement. Dans le cas des plans CuO_2 , les couplages hyperfins du noyau ^{17}O ont été étudiés en détail dans le composé

YBaCuO par de nombreux auteurs : M. Takigawa (1989), E. Olfeld (1989), M. Horvatic, P. Butaud et C. Berthier (1989, 1990), H. Bleier et D. Jerome (1988), F. Barriquand (1991), Y. Yoshinari (1990, 1997).

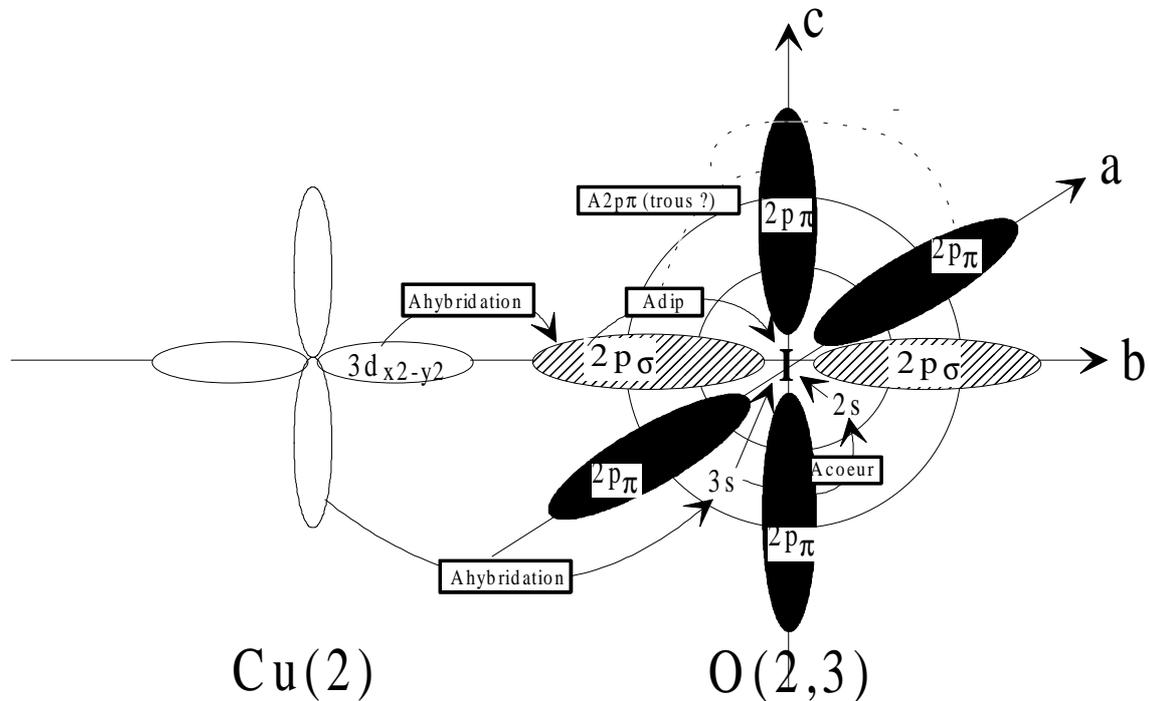


Fig. 4 : les différents couplages hyperfins entre le noyau de l'oxygène et le plan CuO_2

Les couplages possibles sont résumés dans la fig.4 :

- un couplage dipolaire avec les orbitales $\text{O}2p_{\pi}$ qui ne sont pas couplées au cuivre (*anisotrope*)
- un couplage avec le cuivre $\text{Cu}(2)$ via :
 - un couplage dipolaire avec l'orbitale $\text{O}2p_{\sigma}$ le long de l'axe Cu-O qui est hybridée avec l'orbitale $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ (*anisotrope*)
 - un couplage de contact avec l'orbitale $\text{O}3s$ hybridée avec l'orbitale $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ (*isotrope*)
 - un couplage de contact avec l'orbitale $\text{O}2s$ qui subit une polarisation de coeur avec $\text{O}3s$, hybridée avec l'orbitale $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ (*isotrope*)
- un couplage avec les trous si ils sont sur l'orbitale $\text{O}2p_{\sigma}$ par couplage dipolaire avec cette orbitale.

Le déplacement magnétique isotrope K_{iso} représente uniquement la susceptibilité de spin des sites Cu, alors que le déplacement anisotrope K_{ani} est dû à la fois à la susceptibilité de spin sur site cuivre et sur les orbitales 2p de l'oxygène.

c) Comparaison entre couplages anisotropes et isotropes

Pour tous les dopages en trou observés ($\text{O}_{6.6}$, $\text{O}_{6.8}$ et O_7), toutes les mesures montrent que les déplacements isotropes K_{iso} et anisotropes K_{ani} ont les mêmes dépendances en température que le déplacement dans le plan du cuivre $^{63}\text{K}_{\text{ab}}$ et que celui de l'yttrium ^{89}K (Takigawa, 1991). Les trous sont localisés sur les orbitales $\text{O}2\text{p}$, comme le montre la RMN (Takigawa, 1989) et la spectroscopie de photoémission X (Nücker, 1988). K_{iso} représente la susceptibilité sur les cuivres, et K_{ani} celle sur cuivre et $\text{O}2\text{p}$. Dans un modèle à deux bandes, si les trous avaient une susceptibilité différente de celle des spins sur les cuivres, K_{iso} devrait avoir un comportement différent de K_{ani} . La similitude des différents déplacements soutient fortement le modèle où les trous et les spins localisés des cuivres forment une seule bande. De plus, le déplacement de la raie RMN de l' ^{89}Y devrait être positif si les trous occupaient les orbitales 2p_{π} , ce qui n'est pas le cas (Alloul, 1989). Notons cependant que ce modèle a ses limites quand on effectue une analyse quantitative très poussée des résultats expérimentaux pour l' ^{17}O (Barriquand, 1991; Yoshinari, 1997). Les mesures des déplacements magnétiques sont reportées pour 300K et 100K pour deux dopages dans le tableau 3.

	YBCO_7 T=300K ou T=100K	$\text{YBCO}_{6.6}$ T=300K	$\text{YBCO}_{6.6}$ T=100K
$^{17}\text{K}_{\text{iso}}$	0.23 %	0.17 %	0.09 %
$^{17}\text{K}_{\text{aniso}}$	0.04 %	0.035 %	0.02 %
$^{17}\text{K}_{\text{ax}}$	0.04 %	0.036 %	0.025 %
$^{17}\text{K}_{\text{iso}} / (^{17}\text{K}_{\text{aniso}} \text{ ou } ^{17}\text{K}_{\text{ax}})$	6	5	4

tableau 3 : déplacements magnétiques mesurés par Y.Yoshinari (1990) pour la RMN du ^{17}O

Le rapport entre partie isotrope et anisotrope du déplacement est à peu près 5. Cela signifie que seulement 20% des effets observés sont dûs aux orbitales 2p. Le reste est entièrement dû aux orbitales 3s liées par hybridation au cuivre. Cela signifie, en termes simples, que 4/5 du déplacement magnétique observés sur l'oxygène des plans est en fait dû à la densité de spin électronique sur les deux cuivres voisins. Le 1/5 restant vient à la fois des deux cuivres hybridé à $\text{O}2\text{p}_{\sigma}$ et de la fraction de spin directement sur les orbitales 2p. Ce résultat sera essentiel dans l'analyse des élargissements provoqués par les impuretés sur ^{17}O .

4. Cas des échantillons non alignés

Quand un échantillon est à l'état de poudre polycristalline, le spectre RMN observé est distribué et ne permet pas de mesure fine des paramètres magnétiques ou quadrupolaires. La RMN de l' ^{17}O dans les plans CuO_2 permet cependant de contourner partiellement cet obstacle et de pouvoir travailler avec des échantillons non alignés.

Dans le Ch. II, il a été rappelé comment simuler numériquement la forme du spectre de poudre à partir des paramètres quadrupolaires et magnétiques. A partir des paramètres de la raie de l'oxygène des plans dans YBaCuO_7 , nous avons simulé la forme du spectre de poudre reportée sur la fig.5.

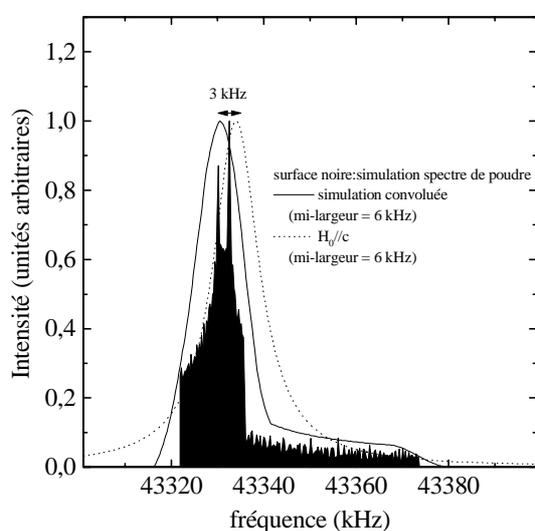


Fig. 5 : simulation d'un spectre de poudre et comparaison avec le spectre aligné pour $H_0//c$ pour la raie des oxygènes des plans dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ d'après les paramètres de Y.Yoshinari (1990).

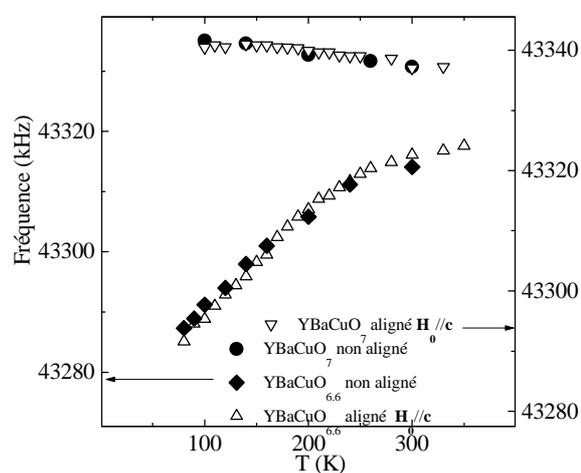


Fig.6 : position de la raie du $^{17}\text{O}(2,3)$ mesurée pour une poudre non alignée via la double singularité (axe de gauche) et pour un échantillon aligné (axe de droite pour YBaCuO_7 et axe de gauche pour $\text{YBaCuO}_{6.6}$)

Les paramètres utilisés sont $K_{//}=0.28\%$, $K_{\perp}=0.162\%$, $K_c=0.162\%$, $\nu_{zz}=954\text{kHz}$, $\eta=0.232$. Le spectre simulé présente un épaulement à basse fréquence, suivi de deux singularités très proches et d'un épaulement à bien plus haute fréquence (surface noire). Une fois convolué par une gaussienne qui traduit le désordre intrinsèque à l'échantillon, le spectre apparaît comme une unique raie à la position des deux singularités, suivie d'un épaulement de faible intensité à haute fréquence (trait plein). En comparaison, le spectre dans une configuration où l'échantillon est aligné selon c est presque à la même position (trait pointillé). Il y a presque coïncidence entre le pic basse fréquence du spectre de poudre et le spectre pour un échantillon aligné. Ce résultat

s'explique géométriquement : la forme du spectre de poudre vient de la distribution aléatoire de la direction des grains par rapport au champ extérieur. Les déplacements magnétiques selon les deux directions de H_{ext} perpendiculaires à l'axe Cu-O-Cu d'un oxygène sont presque égaux et nettement inférieurs au déplacement quand H_{ext} coïncide avec la direction Cu-O-Cu. Les deux singularités proches correspondent à la coïncidence entre le champ extérieur et les deux directions perpendiculaires à Cu-O-Cu. Une mesure selon l'un de ces axes (en l'occurrence l'axe c) coïncide donc en partie avec cette double singularité.

Cette coïncidence permet de mesurer le pic basse fréquence du spectre de poudre comme si il s'agissait de la raie associée à un échantillon aligné. La fig.6 présente une mesure de la position de la raie pour un échantillon aligné et une poudre.

Dans le cas sous-dopé $\text{YBaCuO}_{6.6}$, il y a similitude entre les deux types de mesure. Dans le cas légèrement surdopé YBaCuO_7 , on observe une différence systématique de 5 kHz entre les deux méthodes, mais les dépendances en températures sont identiques. Cette différence constante vaut 0.01% en déplacement relatif. On peut estimer que l'erreur introduite par cette méthode est du même ordre de grandeur. **L'identité des deux mesures assure que la mesure de la position de la raie principale d'un spectre de poudre de ^{17}O (2,3) permet une mesure du déplacement magnétique de la raie presque identique au cas aligné.** De plus, dans une première approximation, la largeur de raie peut être mesurée sur la partie basse fréquence de la double singularité du spectre de poudre.

Cette analyse permettra dans la suite de ce mémoire d'effectuer des mesures de précision y compris sur des échantillons non alignés, ce qui constitue une opportunité unique dans les cuprates. Plus généralement, *pour toute étude d'un cuprate non alignable, il sera judicieux de choisir la RMN du noyau ^{17}O pour étudier le magnétisme statique des plans CuO_2 .*

B. Etude du composé monocouche $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

L'étude par ^{17}O RMN des composés mercure substitués au Zn nécessite une étude préalable des composés purs. Cette étude n'existait pas au moment de ce travail. L'existence ou non des anomalies magnétiques dans les monocouches étant un sujet de débat, de nombreux auteurs ont effectué des mesures par RMN en même temps que nous. Nous mentionnerons notamment des mesures de relaxation dynamique par ^{63}Cu qui confirment nos résultats (Itoh, 1996). Un travail sur ^{17}O préliminaire a été entrepris depuis, qui confirme également nos résultats (Michalak, 1997; Williams, 1997). Par ailleurs, une étude par ^{199}Hg et ^{63}Cu RMN dans un composé dopé optimum a été réalisée par Suh (Suh, 1996). Mais le diagramme de phase complet en fonction du dopage n'a été étudié par aucun de ces auteurs, ce que nous proposerons ici.

Dans une étude typique de RMN dans les cuprates, pour un noyau quadrupolaire comme l'oxygène (spin 5/2), les étapes sont : l'identification des différentes raies RMN associées aux différents sites cristallographiques; la détermination des paramètres magnétiques et quadrupolaires qui leur sont associés; la mesure des dépendances en température de ces paramètres fonction du dopage des composés. N'ayant pas à notre disposition des échantillons monocristallins ou toujours parfaitement alignables, nous nous sommes limités à la détermination de ces paramètres pour la raie centrale (transition -1/2-1/2) dans la direction \mathbf{c} . Les résultats expérimentaux montrent une grande analogie avec les composés YBaCuO et permettent de montrer la généralité de certaines anomalies magnétiques dans les cuprates, comme le pseudogap à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ (Bobroff, 1997a).

1. Identification des sites

Considérons un échantillon en poudre non aligné après traitement en ^{17}O , donc surdopé. Les conditions expérimentales sont celles utilisées pour les mesures sur YBaCuO . La séquence d'impulsions choisie est un écho de spin $\pi/2-\tau-\pi$ ($\tau=150 \mu\text{s}$ et $\pi/2=1.4\mu\text{s}$). Le spectre de ^{17}O RMN obtenu pour cet échantillon aligné est représenté sur la fig.7, pour deux temps de répétition différents, pour une référence de l'eau $\nu_0=43.2524 \text{ Mhz}$. Le spectre équivalent pour le même échantillon non aligné est représenté sur la fig.8 à temps de répétition rapide.

Le même échantillon $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ est ensuite désoxydé au maximum (traitement sous azote à 420°C). La perte de poids en oxygène correspond à $\Delta\delta\approx 0.15$. Une mesure dans les mêmes conditions que pour l'échantillon surdopé est également reproduite sur la fig.8.

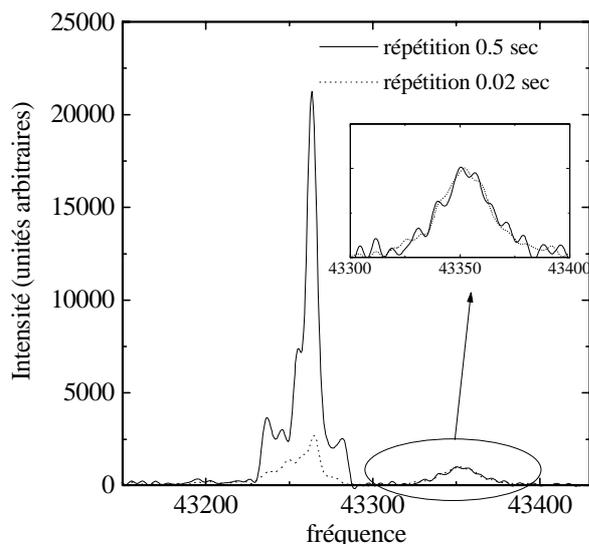


Fig.7 : Spectre à $T=300\text{K}$ pour un échantillon surdopé ($T_c=61\text{K}$) pour deux temps de répétition dans une configuration aligné $\mathbf{c} // \mathbf{H}_0$. Le massif haute fréquence est identique pour les deux répétitions, au contraire du massif basse fréquence qui croit fortement pour le temps long.

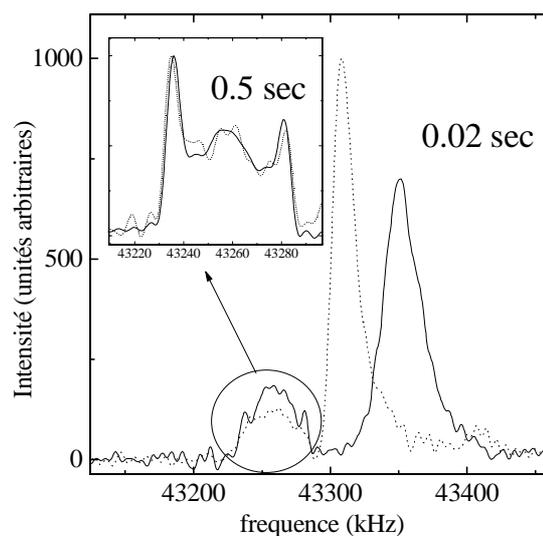


Fig. 8 : Spectre à $T=300\text{K}$ pour un échantillon non aligné surdopé (trait plein, $T_c=61\text{K}$) puis sousdopé (pointillé, $T_c=75\text{K}$) pour un temps de répétition 0.02sec. Dans l'insert, le massif basse fréquence est représenté pour un temps de répétition 0.5sec.

Pour le site haute fréquence, nous observons que :

- le déplacement en fréquence est du même ordre de grandeur que pour O(2,3) dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (de l'ordre de 100 kHz par rapport à la référence de l'eau).
- ce site a la même intensité pour les deux temps de répétition 0.02 sec et 0.5 sec. Cela signifie que les spins associés ont déjà complètement retourné à l'équilibre pour une répétition 0.02 sec. Autrement dit, son temps de relaxation longitudinal T_1 est de l'ordre de la dizaine de msec, comme le site O(2,3) dans YBaCuO_7 .
- son déplacement en fréquence se réduit de 39 kHz quand on désoxyde le matériau, mais son intensité varie peu.

Pour le massif basse fréquence, nous observons que :

- il est constitué de plusieurs singularités représentant au moins deux sites pour des formes de spectres de poudre usuels
- son déplacement en fréquence est faible (de -10 à 30 kHz par rapport à la référence de l'eau).
- ce site a une intensité bien plus forte pour le temps de répétition 0.5 sec que pour le temps de répétition 0.02 sec. Son temps de relaxation longitudinal T_1 est donc de l'ordre de la seconde, comme le site apical O(4) et le site parasite dans YBaCuO_7 .
- il est inchangé quand on désoxyde le matériau.

Ces observations permettent de conclure que le site O(2,3) est associé au massif haute fréquence. En effet, le temps de relaxation et la valeur du déplacement coïncident avec les mesures dans YBaCuO et tous les autres cuprates : un T_1 court et un déplacement magnétique important qui varie avec l'oxydation. On peut éliminer l'hypothèse que ce massif soit associé au site apical car son déplacement ne devrait pas varier fortement avec le taux d'oxydation, par analogie avec YBaCuO_7 et $\text{YBaCuO}_{6.6}$, le T_1 de l'apical étant également plus long. En effet, plus un temps T_1 est court, plus les fluctuations de champs magnétique sont fortes dans l'environnement du noyau.

Le massif basse fréquence est associé au moins à deux sites. Le T_1 et les valeurs de déplacement en fréquence sont compatibles avec le site apical et la phase parasite observés dans YBaCuO_7 . Le fait qu'il n'y ait pas de changement après la désoxydation montre qu'il n'est pas associé au site des plans HgO . En effet, cette désoxydation correspond à une perte d'un facteur 6 au moins pour le nombre d'oxygènes du site HgO . Une perte d'intensité d'un facteur 6 par rapport aux autres sites devrait être observée, si ce site était associé à une des raies observées, ce qui n'est pas le cas. Ce site des plans HgO n'est pas visible sur nos spectres, ce qui pourrait être dû à un désordre ou une distribution de sa position, qui induit une raie associée trop large pour être identifiable, et/ou à un T_1 trop long. Ou encore, la lente redescente en température du traitement en ^{17}O pourrait autoriser la diffusion de ces sites seulement ce qui entraîne un enrichissement en ^{17}O moindre par rapport aux sites apicaux et planaires.

En conclusion : **le massif haute fréquence est associé aux sites O(2,3); le massif basse fréquence est associé en partie au site O(4), en partie à un autre site non identifié (phase parasite ?); le site des plan HgO ne semble pas contribuer de façon visible au spectre RMN.**

2. Evaluation des effets quadrupolaires et orbitaux

Nous cherchons à évaluer ces effets seulement pour la raie centrale du site O(2,3), puisque ce site fera l'objet des études suivantes. Pour mesurer ces effets, nous utilisons l'échantillon dont nous avons réussi l'alignement parallèlement à \mathbf{c} . C'est un composé surdopé ($T_c=65$ K). La position du site O(2,3) est donnée par

$$\nu = \nu_0(1 + K_s + K_{orb} + K_{dia}) + \delta\nu_Q$$

où K_s , K_{orb} , K_{dia} sont les déplacements de spin, orbitaux, diamagnétiques¹ selon l'axe \mathbf{c} , et où le second ordre quadrupolaire $\delta\nu_Q$ est défini par $\delta\nu_Q = \frac{2}{9}(\nu_a - \nu_b)^2 / \nu_0$, ν_a , et ν_b étant les fréquences quadrupolaires selon a et b, et ν_0 la fréquence de référence. Le spectre RMN est mesuré dans un champ $H_0=11.5$ Tesla, à l'E.S.P.C.I avec l'aide de P.V.Bellot et A.Trokiner (voir fig.9).

¹ K_{dia} correspond au courant orbital des couches internes, noté également $K_{orb, chimique}$

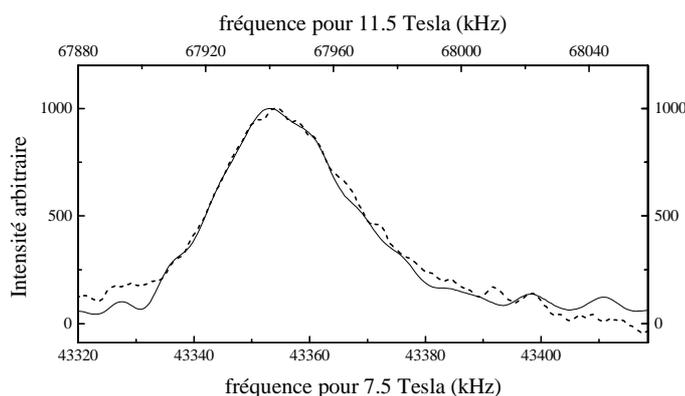


Fig.9: raie O(2,3) du spectre du $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ surdopé ($T_c=65$ K) aligné selon \mathbf{c} pour un champ de 11.5 T (axe du haut, trait hachuré) superposé au spectre pour un champ de 7.5 T (axe du bas, trait plein) pour $\mathbf{H}_0//\mathbf{c}$.

Le site O(2,3) est mesuré en $\nu=67.9413$ MHz au lieu de $\nu=43.3535$ MHz pour un champ $H_0=7.499$ T. La référence est mesurée sur le signal de l'eau du robinet ($\nu_0=67.7990$ MHz dans 11.5 T et $\nu_0=43.2524$ MHz dans 7.5 T). La détermination des deux inconnues $\delta\nu_Q$ et K_{tot} est possible par comparaison des deux mesures (système de deux équations à deux inconnues). Il vient :

$$K_s + K_{\text{orb}} + K_{\text{dia}} = 0.193\%$$

$$\delta\nu_Q = \frac{2}{9} \frac{(\nu_a - \nu_b)^2}{\nu_0} = 17.4 \pm 3 \text{ kHz pour le champ 7.5 T}$$

Ce résultat est cohérent avec les mesures dans les composés au Tl à une couche où $\delta\nu_Q = 19.4$ kHz (Kambe, 1993). La partie de déplacement orbital K_{orb} est choisie par analogie avec YBaCuO (Takigawa, 1989) : $^{17}K_{\text{orb,c}}=^{17}K_{\text{orb,a}}=0.01\%$. Le déplacement diamagnétique correspondant aux électrons de coeur est supposée négligeable, par analogie aux autres études (Takigawa, 1989).

3. Détermination de la susceptibilité locale de spin des plans CuO_2

La raie de l'oxygène des plans CuO_2 est identifiée, ses paramètres quadripolaires, orbitaux et diamagnétiques étant évalués selon l'axe \mathbf{c} . On en déduit la susceptibilité de spin des plans CuO_2 . Certains échantillons ne sont pas alignés. Cependant, la similitude entre spectres de poudre et poudres orientées selon \mathbf{c} (voir Ch.IV.A.4) permet de déterminer leur susceptibilité de spin de la même façon. Il s'agit certes d'une approximation, mais pour le cas de l'échantillon aligné, nous avons mesuré selon cette méthode les mêmes susceptibilités de spin avant et après alignement. A partir de l'analyse des différentes contributions au déplacement de la fréquence, la susceptibilité de spin associée au déplacement magnétique K_s (« Knight Shift » pour les métaux) peut être

déduite de nos mesures. L'incertitude sur K_s vient à la fois des incertitudes sur $\delta\nu_Q$, sur K_{orb} , et sur la similitude supposée entre spectre de poudre et échantillon aligné. Nous l'évaluons au maximum à $\pm 0.01\%$.

Pour les différents échantillons (présentés dans la partie synthèse), K_s est mesuré entre 80K et 300K, à temps de répétition rapide (0.02sec)². Les résultats sont présentés sur la fig.10, conjointement avec ceux obtenus pour YBaCuO .

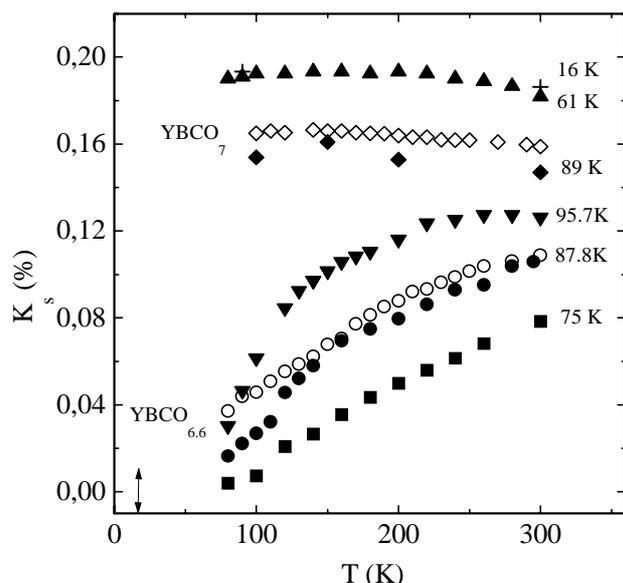


Fig.10 : Le déplacement magnétique K_s proportionnel à la susceptibilité locale de spin, en fonction de la température pour différents dopages et la T_c associée pour $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (symboles pleins) et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ (symboles vides). Le zéro de déplacement est incertain à $\pm 0.01\%$, et représenté par la flèche.

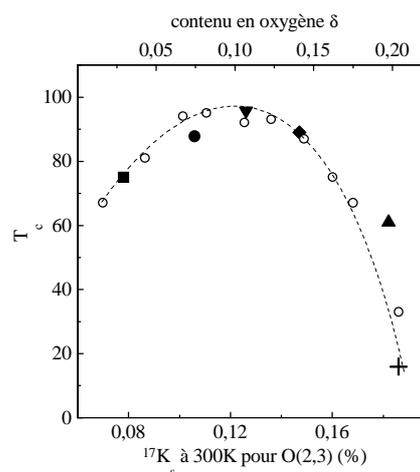


Fig.11 : *Axe du bas* : T_c fonction du déplacement magnétique K_s pour les échantillons de la fig.10, avec les mêmes symboles. *Axe du haut* : T_c fonction du dopage déterminé par thermogravimétrie sur des synthèses analogues (Marucco, 1997). La ligne pointillée est un guide visuel.

Nous observons pour la susceptibilité locale des plans CuO_2 , que :

- elle croit avec le dopage, comme dans les autres cuprates
- à fort dopage, elle croit légèrement quand T décroît
- à faible dopage, au contraire, elle décroît fortement quand T décroît. En extrapolant à basse température la mesure, elle s'annule pour une température positive.
- son comportement est similaire aux YBaCuO , tant qualitativement que quantitativement, dans la gamme de dopage correspondante.

²Le massif basse fréquence est ainsi artificiellement éliminé, car il ne peut relaxer pour une répétition aussi rapide, et ne gêne donc pas les mesures du massif haute fréquence

Comme pour d'autres cuprates, la susceptibilité locale (ou de façon équivalente K_s) peut être un indicateur du taux de dopage. Si on reporte la température critique T_c en fonction du déplacement magnétique K_s à $T=300\text{K}$, nous retrouvons la forme usuelle de courbe en cloche caractérisant les sous-dopés et surdopés (voir Fig.10). Sur la même figure, sont reportées les T_c et les oxydations mesurées par thermogravimétrie sur des synthèses analogues (Marucco, 1997). Les abscisses sont choisies pour mettre en accord les deux courbes. Une loi phénoménologique peut être déduite de cet ajustement reliant le déplacement magnétique et le taux de dopage :

$$K_s(T=300\text{ K}) = 0.063 + 0.64 \delta$$

Le taux de dopage dépend du choix de référence utilisé pour la thermogravimétrie. La valeur de base 0.063 n'est donc pas certaine. La mesure de K_s à température ambiante permet une détermination relative de dopage entre différents échantillons, grâce à la pente 0.64 ± 0.05 .

4. Comparaison aux autres cuprates

Comparons ces résultats avec la susceptibilité locale des plans CuO_2 dans les autres cuprates, également mesurée par ^{17}O RMN (ou par ^{63}Cu , ^{89}Y). Distinguons les différentes parties du diagramme de phase.

a) Les composés sous-dopés; similitude avec $\text{YBaCuO}_{6.6}$

Une décroissance de la susceptibilité magnétique est observée quand T décroît. Ce comportement est analogue au composé $\text{YBaCuO}_{6.6}$ comme le montre la fig.10. Pour des T_c comparables (de 60 à 75 K) par rapport à des T_c^{opt} comparables (92 à 95K), les mesures absolues de K_s sont *quantitativement* similaires. Le magnétisme des plans CuO_2 est identique entre composés sous-dopés YBaCuO et HgBaCuO pour les excitations à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ et $\omega=0$. Il ne dépend pas du nombre de plans par maille élémentaire, ni de l'orthorombicité ou de la présence des chaînes. Le pseudogap à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ est donc une propriété intrinsèque des plans CuO_2 . Nous discuterons ce point plus en détail dans le paragraphe suivant.

b) Les composés dopés optimum; sensibilité au dopage

La susceptibilité magnétique présente un plateau jusqu'à $T=200\text{K}$ puis une décroissance quand T décroît pour $T < 200\text{K}$. La décroissance est plus forte que pour des dopages analogues $\text{YBaCuO}_{6.9}$ à 6.96 . Cependant, les mesures sur YBaCuO montrent que la dépendance en température de la susceptibilité est très sensible à de petites variations de dopage dans cette région du diagramme de phase (voir fig.21, Ch.V). Le passage d'un comportement plongeant en

température à un comportement constant puis légèrement croissant est très rapide. Une comparaison quantitative semble donc hasardeuse d'un composé à l'autre pour ces dopages

- c) Les composés surdopés; comparaison aux composés au Tl ou au Bi

Pour un léger surdopage, la similitude avec $\text{YBaCuO}_{7-\delta}$ est encore une fois non seulement qualitative mais aussi quantitative (voir fig.10). Quand le surdopage devient important, la susceptibilité croît peu pour une température donnée, et sa dépendance en température est inchangée. Une étude sur les composés à deux couches $(\text{Tl,Pb})\text{Sr}_{1-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ menée par P.V. Bellot et A. Trokner (Bellot, Pekin97, thèse) montre un comportement analogue. Deux composés surdopés y sont mesurés : $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ (composé surdopé avec $T_c=65\text{K}$ pour $T_c^{\text{opt}}=107\text{K}$) et $(\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ (composé surdopé sans phase supraconductrice). Dans le composé légèrement surdopé, $K_s(T)$ varie linéairement de 0.2% à 0.23% (de 300K à 100K). Dans le composé très surdopé, $K_s(T)$ varie linéairement de 0.225% à 0.26%. Ces résultats sont analogues aux nôtres. Une autre étude sur les composés à une couche $\text{Tl}_{1-x}\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ menée par ^{63}Cu RMN (Y. Kitaoka, 1991 numéro si plusieurs en 91) montre des résultats semblables.

Discutons maintenant des implications physiques de ces différentes observations expérimentales.

5. Existence d'un pseudogap dans les plans CuO_2

La susceptibilité des plans CuO_2 chute quand T décroît pour les composés sous-dopés. Si on extrapole cette chute à basse température en imaginant que la supraconductivité n'existe pas, la susceptibilité locale s'annule pour une température strictement positive. Autrement dit, cette chute se traduirait par un vrai « gap » de spin si il n'y avait pas de supraconductivité, c'est à dire le gel de toute excitation magnétique (mesurée ici à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$) en dessous d'une température finie. Voilà pourquoi ce comportement anormal de la susceptibilité par rapport à un métal est appelé « pseudogap à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ ».

Plusieurs études théoriques ont attribué l'origine de ce gap dans le cas d' $\text{YBaCuO}_{6.6}$ à un couplage entre plans CuO_2 d'un même biplan (Altshuler et Ioffe, 1992; Millis et Monien, 1993; Altshuler, Ioffe et Millis, 1996). Ce couplage serait singulet et trouverait son origine dans le couplage antiferromagnétique entre deux plans CuO_2 dans une même bicouche. Ces modèles s'appuient sur les résultats RMN comparés du bicouche YBaCuO et du monocouche LaSrCuO . Dans LaSrCuO , des mesures de ^{63}Cu RMN montrent que la susceptibilité décroît plus lentement quand T décroît et ne s'annule pas pour des températures positives si elle est extrapolée (Zheng, 1993). Il n'y aurait donc pas de pseudogap à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ mais une décroissance moins marquée attribuée à une onde de densité de spin qui se développerait à basse température. Ces modèles s'appuient

aussi sur des mesures de temps de relaxation longitudinal T_1 révélant un gap des excitations magnétiques à $\mathbf{q}=(\pi,\pi)$ pour YBaCuO et non pour LaSrCuO . Dans nos composés, ces modèles sont mis en échec. L'observation claire dans un composé à un plan CuO_2 d'une susceptibilité des plans s'extrapolant à zéro pour des températures nettement positives ne peut s'expliquer par une onde de densité de spin. De plus, des mesures de T_1 par ^{63}Cu RMN sur les mêmes monocouches $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ montrent l'existence d'un gap à $\mathbf{q}=(\pi,\pi)$ comme pour YBaCuO (Itoh, 1996). Ce résultat est soutenu par des mesures identiques plus anciennes effectuées dans des composés au mercure à 3 couches où le pseudogap à $\mathbf{q}=(\pi,\pi)$ est également observé (Julien, 1996), ce qu'on ne peut expliquer dans les modèles de couplage dans un biplan. Ces mesures de T_1 conjointement à nos mesures de susceptibilité statique des plans CuO_2 montrent que **les « pseudogaps » à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ et $\mathbf{q}=(\pi,\pi)$ ne sont pas dus à un couplage entre plans. Ce sont des propriétés intrinsèques des plans CuO_2 générales aux cuprates.**

On peut alors se demander pourquoi les mesures dans le monocouche LaSrCuO sont si différentes dans les composés sous-dopés et ne semblent pas manifester ces gaps de façon claire. Il y a d'abord une limitation expérimentale : dans ce composé, les largeurs des raies RMN sont très importantes (voir paragraphe suivant). La détermination précise de la position de la raie est donc sujette à caution. De plus, ces composés sont connus pour présenter des particularités structurales par rapport aux autres cuprates (voir paragraphe suivant). Il faudrait chercher dans ces propriétés structurales l'origine des différences avec YBaCuO et HgBaCuO . En tous cas, LaSrCuO ne peut être considéré comme un cas générique de monocouche quand il est sous-dopé, et doit être considéré au vu de notre analyse comme un cas à part dans les cuprates. Par contre, ce composé semble recouvrir un comportement analogue à YBaCuO à dopage optimal.

L'évolution du pseudogap avec le dopage dans HgBaCuO est analogue aux autres cuprates également. On pourrait définir une température T^* de pseudogap correspondant au passage du régime plat à haute température au régime de gel des excitations à basse température. Pour le composé $T_c=95.7\text{K}$, cette température T^* vaut 220K . Pour les composés sous-dopés, T^* est supérieure à $T=300\text{K}$. Des mesures à haute température pour ces composés manquent pour déterminer T^* avec précision. Pour les composés surdopés, l'apparition de la supraconductivité empêche une mesure de T^* . Cependant, il apparaît que T^* diminue avec le dopage, comme pour les autres cuprates (Williams, 1997). Le sens de croissance de T^* indique la disparition progressive des corrélations magnétiques à l'origine du pseudogap quand on dope le matériau, comportement génériques des cuprates. Des interprétations plus quantitatives à base d'ajustement et de lois activées (Williams, 1997) semblent montrer que le pseudogap aurait une symétrie de type d comme le gap supraconducteur. Ces analyses nous semblent pour l'instant prématurées, d'autant qu'aucune justification microscopique ne permet de justifier l'expression utilisée pour ce pseudogap, supposé arbitrairement identique à un gap BCS.

6. Discussion du caractère de liquide de Fermi des composés surdopés

Plusieurs auteurs semblent considérer que les cuprates retrouvent un comportement « liquide de Fermi » dans la partie surdopée du diagramme de phase (voir Ch.I.D.2). Qu'en est-il de cette image de liquide de Fermi retrouvé avec le surdopage du point de vue de nos mesures de RMN ?

En première approximation, la susceptibilité semble également retrouver un comportement à peu près constant avec la température, du type susceptibilité de Pauli. La disparition du pseudogap quand on surdope va dans le sens d'une évolution vers un liquide de Fermi sans corrélations magnétiques. Cependant, deux faits posent problème dans cette image purement « liquide de Fermi » :

1. la susceptibilité magnétique n'est pas tout à fait constante, comme une susceptibilité de Pauli d'un gaz d'électrons libres. On observe une légère croissance de cette susceptibilité quand T décroît, commune à nos mesures dans HgBaCuO , et aux composés au Tl monocouches et au Bi bicouches (Kitaoka, 1991; Bellot, 1997). Cette différence avec un comportement constant pourrait trouver son origine dans un effet de singularité de la densité d'états au niveau de Fermi due au caractère bidimensionnel et à la structure de bande de ces composés (Bok, Bouvier). Une variation en température de la densité au niveau de Fermi $n(E_F)$ n'est de plus pas incompatible avec l'image de liquide de Fermi. Ces petites variations ne constituent donc pas une anomalie forte.

2. dans les composés très surdopés, une très faible différence de dopage induit des modifications très faibles sur la susceptibilité, et, au contraire, des températures critiques T_c très différentes. Par exemple un composé de $T_c=65\text{K}$ a une susceptibilité différente de moins de 5% en valeur absolue par rapport à un composé de $T_c=16\text{K}$. L'étude de P.V. Bellot montre les mêmes variations très fortes des propriétés supraconductrices pour des susceptibilités magnétiques quasi inchangées. Dans l'image de liquide de Fermi où la susceptibilité est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi, on comprend mal comment deux composés de même susceptibilité « de Pauli » ont des T_c si différentes. Dans un modèle de type BCS, on attendrait en effet une variation de T_c en $\exp(-1/Vn(E_F))$. Si on voulait attribuer cette anomalie à une éventuelle inhomogénéité du dopage, l'effet attendu serait contraire : si une petite partie de l'échantillon sous dopée gouverne les propriétés supraconductrices, alors que le reste de l'échantillon est bien surdopé, on attend une chute de T_c plus lente que celle observée. **Cette observation montre donc une absence apparente de lien entre $n(E_F)$ et T_c , que tout mécanisme expliquant la supraconductivité dans l'état surdopé doit pouvoir justifier.**

7. Analyse de la largeur de raie en terme de désordre

L'essentiel de ce mémoire est consacré à l'effet des défauts dans les plans : il sera montré plus loin que la largeur de la raie RMN révèle l'effet de ces défauts. La largeur de raie est donc

porteuse d'informations physiques. En général, les études par RMN des cuprates (sans défauts) trouvées dans la littérature ne présentent pas des mesures de largeur de raie, alors que cette information est souvent accessible, pour peu que quelques conditions expérimentales soient observées (facteur de qualité de la bobine assez faible, temps d'impulsion courts). Nous allons analyser cette largeur de raie pour les composés $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

a) Mesure de la largeur de raie

Nous avons montré qu'il est possible pour la RMN du ^{17}O dans les plans CuO_2 de mesurer la largeur sur un spectre de poudre non alignée (voir Ch. IV.A.4). Ces mesures sont reportées sur la Fig.12 pour les différents dopages étudiés.

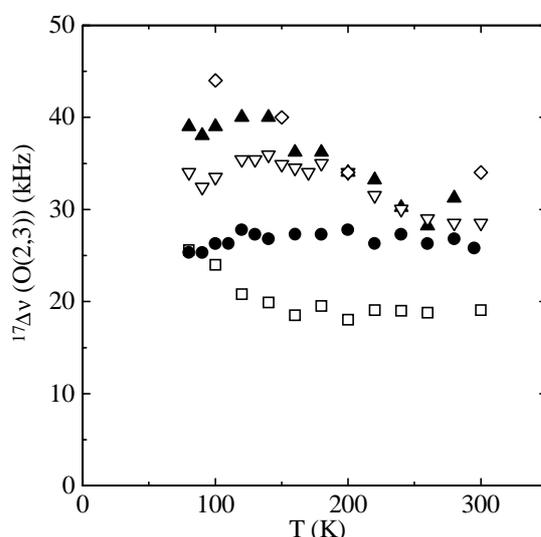


Fig.12 : largeur totale = 2 * mi-largeur à basse fréquence à mi-hauteur en kHz. Les symboles choisis sont les mêmes que pour les fig.10 et 11. Des symboles vides sont utilisés uniquement pour faciliter la lecture.

b) Discussion des origines possibles de la largeur

La largeur de raie varie entre 20kHz et 30kHz à 300K. Pour le composé surdopé, le rapport de la mesure dans les deux champs donne, pour un rapport des champs valant 1.6 :

$$\Delta\nu[11.75 \text{ T}] / \Delta\nu[7.5 \text{ T}] = 1.8$$

La largeur est essentiellement d'origine magnétique puisqu'elle varie presque proportionnellement au champ appliqué. Elle n'est pas d'origine quadrupolaire, car elle varierait au contraire en inverse du champ le cas échéant. Cette origine magnétique peut être attribuée à plusieurs effets :

- *un désordre magnétique dû à des défauts localisés* : il devrait induire une dépendance de la largeur en $1/T$ au moins (voir Ch.V).

- *un désordre magnétique dû à des défauts structuraux* : un défaut structural peut modifier localement le champ hyperfin ou le dopage, et donc la position de la raie. Sur tout l'échantillon, on devrait observer une distribution de la position apparaissant comme une largeur.

- *une inhomogénéité de dopage* : puisque K_s varie avec le dopage, une distribution du dopage équivaut à une distribution de K_s , donc de la position de la raie, d'où un élargissement apparent. Cependant, le fait que la largeur soit plus faible dans les sous-dopés et plus forte à basse température va en effet inverse de ce qu'on attend pour cette hypothèse.

Pour nos composés HgBaCuO , la dépendance en $1/T$ de la largeur n'est pas clairement observée. On peut citer, à titre de comparaison, une étude sur un bicouche $(\text{Tl,Pb})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$, où, au contraire, l'existence de défauts localisés intrinsèques induit des élargissements en $1/T$ de 15kHz (quand T varie de 100 à 300K) (Bellot, 1997). On peut donc supposer que les différents effets combinés induisent dans notre cas la largeur observée.

c) Comparaison des largeurs pour différents cuprates monocouches; corrélation avec la température critique

Comparons nos mesures avec les autres composés à une couche. Les mesures relevées dans la littérature sont reportées dans le tableau 4 (renormalisées à un champ de 7.5 Tesla).

Composé monocouche	T_c^{max} (K)	largeur totale par ^{17}O RMN des plans CuO_2	largeur par rapport au déplacement de spin K_s	référence bibliographique
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	95	30 kHz	50 %	Bobroff, 1997
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$	85	15 kHz	20 %	Kambe, 1993
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	38	90 kHz	120 %	Zheng, 1993
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	10	70 kHz	110 %	Dupree, 1991

Tableau 4 : comparaison des propriétés de RMN et de T_c de différents composés monocouches

Les deux composés LaSrCuO et BiSrCuO ont une largeur de raie très importante. Cette largeur ne peut être expliquée par une simple inhomogénéité de dopage : en effet, une telle inhomogénéité ne peut induire que des effets bien plus faibles que la valeur absolue de K_s . Au contraire, la largeur pour ces deux composés excède la valeur de leur déplacement moyen K_s . Il faut chercher l'origine de ces valeurs de largeurs dans d'autres types de désordres. Pour le

composé BiSrCuO , des incommensurabilités selon l'axe c ont été mis en évidence par analyse par rayons X et neutrons (Dumont, 1996). Pour le composé LaSrCuO , il existe un pivotement (« tilt ») possible des octaèdres constitués par les oxygènes des plans et apicaux, ainsi qu'une phase magnétique particulière au dopage $x=1/8$. Ces différentes particularités pourraient justifier les largeurs observées. Au contraire, dans les composés HgBaCuO ou TlBaCuO , des petites inhomogénéités suffisent à justifier les largeurs observées.

Une nette corrélation apparaît dans le tableau présenté entre la valeur maximale de T_c du composé et sa largeur RMN. **Plus la T_c maximale est importante, plus la largeur RMN est faible.** Le désordre des plans CuO_2 mis en évidence par la largeur de raie pourrait gouverner en partie la valeur de T_c , de façon limitante. **Plus la structure (au sens large) et le dopage du composé sont bien ordonnés, plus il peut développer une grande T_c .** Des travaux récents de l'équipe d'Osaka semblent confirmer en partie cette hypothèse (Zheng, 1997). Des mesures de temps de relaxation du ^{63}Cu dans un composé au Tl à 3 couches permettent de mesurer la densité d'états résiduelle dans la phase supraconductrice. Quand cette densité d'état est réduite par un traitement chimique adapté, la température critique T_c augmente. Ce changement est attribué à la diminution du désordre structural du composé. A nouveau, une corrélation entre désordre structural et valeur de la température critique semble être observée.

Par ailleurs, notre analyse met à nouveau en évidence le fait que le composé LaSrCuO souvent pris comme un exemple de la physique des cuprates doit être considéré à part.

Résumé

Les rappels des résultats connus pour la RMN de l' ^{17}O dans YBaCuO nous ont permis de montrer que nos mesures de la raie centrale de l'oxygène des plans présentent une bonne résolution expérimentale dans le cas d'échantillons alignés, mais aussi des poudres non alignés.

Dans les composés HgBaCuO monocouches, notre étude par RMN de la raie de l' ^{17}O des plans a permis de mesurer la susceptibilité locale de spin des plans en fonction de la température pour différents dopages. Dans les composés sous-dopés, la présence d'un pseudogap identique aux composés YBaCuO montre qu'il n'est pas possible d'expliquer ce gel progressif des excitations magnétiques par un couplage entre plans comme il a été proposé dans les composés bicouches tels qu' YBaCuO . Au contraire, le pseudogap apparaît comme une propriété intrinsèque de chaque plan CuO_2 . Dans les composés surdopés, la susceptibilité retrouve une dépendance en température faible comme dans un liquide de Fermi. Cependant, il ne semble pas exister de lien entre $n(E_F)$ et T_c . Enfin, les mesures de largeur de raie montrent que les composés au mercure présentent peu de désordre magnétique, par rapport aux autres monocouches. De

plus, une corrélation semble exister entre la largeur de raie, représentant le désordre magnétique, et T_c .

Les HgBaCuO constituent donc un bon outil d'étude de la phase surdopée par rapport à ce qui est connu de la phase sous-dopée pour YBaCuO , en particulier dans le cas qui nous concerne : l'étude de l'effet des défauts. Certes, les facilités de synthèse des composés LaSrCuO ont amené dans un premier temps beaucoup d'équipes à travailler sur ces matériaux. Mais, au vu de nos résultats sur monocouches de mercure, il nous semble hasardeux de vouloir tirer des conclusions générales des travaux expérimentaux sur LaSrCuO , un composé à part à plus d'un titre parmi les cuprates. Les composés au thalium ou au mercure devraient s'avérer plus génériques.

Chapitre V

Utilisation des substitutions et de la
RMN du ^{17}O pour sonder les propriétés
magnétiques des plans CuO_2

Les différentes substitutions dans les plans CuO_2 ont été étudiées pour leur effet sur T_c et sur le transport et le magnétisme des plans. L'étude a surtout porté sur le mécanisme de destruction de T_c et sur la nature du magnétisme induit par le moment dans son voisinage (voir II et VII). Il a été montré que les substitutions induisent des moments localisés distribués aléatoirement dans les plans CuO_2 (Alloul, 1991). Il est intéressant d'inverser cette problématique : maintenant que le caractère local du moment induit est prouvé, étudier la réponse des plans à ce moment revient à mesurer indirectement leur susceptibilité magnétique en réponse à une perturbation localisée, autrement dit dans tout l'espace réciproque. Pour cela, une mesure macroscopique est sans intérêt car l'effet du moment sur les plans est masqué par la susceptibilité du moment lui-même. Seule une mesure par une sonde locale qui distingue spatialement la forme de la réponse des plans sans la moyenniser peut convenir. La RMN d'un noyau sondant les plans, ^{89}Y , ^{63}Cu ou ^{17}O , en est un bon exemple.

La « philosophie » de ce chapitre est donc de mesurer l'effet des moments locaux induits par les substitutions sur la RMN de l'oxygène des plans. Ces mesures doivent permettre d'obtenir des informations sur la partie réelle de la susceptibilité $\chi'(\mathbf{q})$ des plans, à $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$ (Bobroff, 1997)¹.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans une première partie (*partie A*). Suit une discussion de la position des raies commune à tous les échantillons étudiés (*partie B*).

Puis nous distinguerons les effets observés dans les diverses parties du diagramme de phase. Pour un dopage presque optimal, nous montrerons que les moments locaux induisent une polarisation dans les plans CuO_2 compatible avec un modèle métallique, dit « RKKY », plus ou moins réaliste (*partie C*).

Pour les composés sous-dopés, une forte déviation avec le modèle métallique « RKKY » sera mise en évidence (*partie D*). Cette déviation sera interprétée en terme de corrélations antiferromagnétiques. Les mesures actuelles de la RMN du cuivre (T_{2G} et T_1) et celles de diffusion inélastique de neutrons ne suffisent pas à déterminer tous les paramètres phénoménologiques décrivant ces corrélations. Nous montrerons que nos mesures permettent d'apporter un type d'informations complémentaires sur la dépendance en température de la longueur de corrélation et de l'amplitude de celles-ci.

Pour les composés surdopés, des résultats préliminaires permettront de faire apparaître la problématique propre à cette partie mal connue du diagramme de phase (*partie E*).

¹Nous noterons $\chi'(\mathbf{q})$ la susceptibilité à $\omega=0$, la susceptibilité généralisée étant définie par $\chi(\mathbf{q},\omega) = \chi'(\mathbf{q},\omega) + i\chi''(\mathbf{q},\omega)$

A. Résultats expérimentaux

Nous présentons dans cette partie les mesures statiques des spectres de ^{17}O RMN pour des échantillons substitués.

1. Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$

a) Présentation des échantillons étudiés

Différents types de substitutions et de dopages ont été étudiés pour le composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{6+x}$. De plus, nous avons mené une étude systématique de la dépendance en concentration des spectres. Le tableau ci-dessous résume les différents échantillons étudiés.

	sans substitutions	M = Ni	M = Zn	M = Li
composé légèrement surdopé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_7$	x = 0%*	x = 0.5%, 0.8%, 1.5%, 2%*, 4%*	x = 0.5 %*, 1%*, 2%*, 4%*	x = 1%, 2%, 3% non alignés
composé sous-dopé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{6.6}$	x = 0%*	x = 1%#, 2%, 4%#	x = 0.5%, 1%*, 2%*, 4%*	x = 2% non aligné

Tableau 1 : les composés étudiés dans ce mémoire pour YBaCuO , entre $T=80\text{K}$ et $T=350\text{K}$. Le signe * signifie que l'échantillon a été étudié jusqu'à $T=450\text{K}$ Le signe # signifie que l'échantillon a été étudié pour $T<80\text{K}$. Tous les échantillons sont alignés selon leur axe c, sauf contre indication.

Les mesures des spectres RMN ont été effectuées entre $T=80\text{ K}$ et $T=350\text{ K}$. Ces mesures ont été étendues dans une tête contenant un four adapté jusqu'à $T=450\text{ K}$ pour les échantillons marqués d'une astérisque dans le tableau. L'analyse qui suivra montrera qu'il est en effet important de mesurer si la largeur de raie varie en température dans cette gamme $T=350\text{K}$ à $T=450\text{K}$.

Des mesures à plus basse température ont été également entreprises avec refroidissement à l'hélium (marquées d'un \$ dans le tableau) pour le composé sous-dopé substitué au Ni. Il n'est pas dans l'objet de cette étude de mesurer les propriétés dans la phase supraconductrice. La valeur de T_c n'autorise donc pas des mesures dans l'état normal en dessous de 77 K le composé dopé optimal.

b) Evolution typique d'un spectre de RMN

Nous reportons sur les figures 1 et 2 l'évolution du spectre RMN en température pour un échantillon $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{96\%}\text{Ni}_{4\%})_3\text{O}_{6.6}$, pour deux temps de répétition, respectivement 0.5 sec et 0.01 sec.

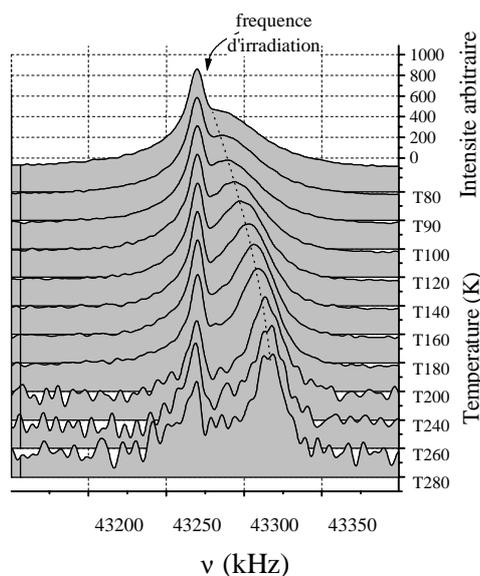


Fig 1 : spectre du ^{17}O du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{96\%}\text{Ni}_{4\%})_3\text{O}_{6.6}$ pour différentes températures allant de 80K à 280K d'intensité normalisée à 1000, pour un temps de répétition 0.5 sec. La raie à basse fréquence représente l'oxygène apical O(4); celle à haute fréquence représente les oxygènes O(2,3) des plans (pointillé reliant la position de cette raie pour les différentes températures).

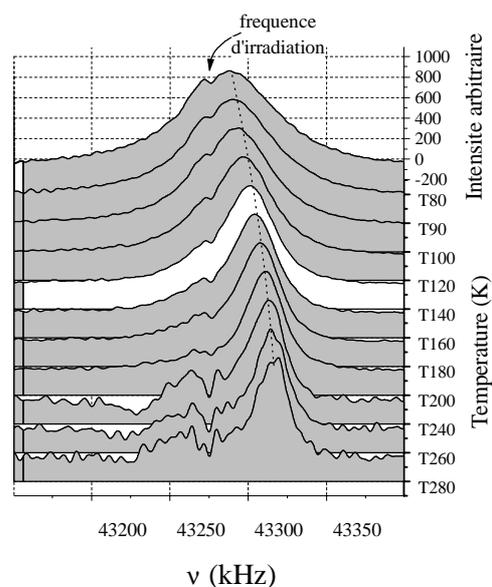


Fig. 2 : comme la Fig.1 pour un temps de répétition de 0.01 sec. Seule la raie des oxygènes O(2,3) des plans est encore clairement visible (pointillé reliant la position de cette raie pour les différentes températures).

Comme il en a déjà été fait mention (voir Ch.IV.A.), le temps de répétition de la séquence de mesure en RMN permet de différencier artificiellement la raie correspondant à l'oxygène apical et celle des oxygènes des plans. Pour la fig.1, le temps de répétition de 0.5 sec est suffisamment long pour que les deux raies apparaissent, parcequ'ayant eu le temps de relaxer toutes deux. Pour la fig.2, au contraire, le temps de répétition plus court de 0.01 sec n'autorise la relaxation que de la raie des oxygènes des plans, et la raie des oxygènes apicaux est alors artificiellement réduite. La comparaison de ces deux figures permet de faire plusieurs observations qualitatives :

1. la raie de l'oxygène apical O(4) ne se déplace pas et s'élargit peu quand la température T varie
2. la raie de l'oxygène des plans O(2,3) se déplace vers les basses fréquences quand T décroît

3. la raie de l'oxygène des plans O(2,3) s'élargit symétriquement quand T décroît en préservant une forme lorentzienne.

Ces trois observations sont à la base de l'essentiel de ce chapitre. C'est en effet à partir de l'analyse conjointe de la variation de la largeur et de la position de la raie que nous pourrions déduire l'effet du moment local sur les plans CuO_2 . Afin de quantifier ces comportements, il est nécessaire de mesurer la largeur de la raie RMN et sa position. En général, la mesure de la largeur totale pour O(2,3) peut être entachée de trois types d'erreurs. D'une part, le massif apical à basse fréquence ne peut être totalement supprimé par un temps de répétition court quand son temps de relaxation devient proche de celui des oxygènes O(2,3). Cette situation a lieu à basse température ($T < 150\text{K}$) pour les composés sous-dopés et gêne la mesure pour O(2,3). D'autre part, une légère désoxydation du composé peut introduire une largeur artificielle de la raie due à une distribution de la position de la raie à basse fréquence pour les composés légèrement surdopés. Enfin, quand la raie est très large (au delà de 80 kHz), des limitations expérimentales font que la raie peut être artificiellement filtrée sur ses bords (on sous-estime alors la largeur réelle de la raie) (voir Ch.III.B). Face à ces trois causes possibles d'erreurs, il est plus prudent de mesurer la largeur de la raie en utilisant seulement la partie à haute fréquence de la raie, en s'assurant cependant que l'élargissement de la partie basse fréquence reste à peu près identique en variations relatives. Les résultats présentés pour les largeurs de raie $\Delta\nu$ sont donc calculés via :

$$\Delta\nu = 2 * \frac{1}{2} \Delta\nu_{\text{haute fréquence}}$$

La mi largeur est mesurée directement à mi-hauteur du spectre. Une autre méthode de détermination consiste en un ajustement de la partie haute fréquence de la raie par une lorentzienne. Les deux mesures, l'une visuelle, l'autre par ajustement, coïncident et permettent d'assurer la justesse des mesures.

Pour les mesures à très basse température où les élargissements sont très importants, la technique de transformée de Fourier n'est plus utilisable et la raie est mesurée point par point en fréquence sur le premier satellite quadrupolaire des oxygènes des plans.

c) Résultats pour l'oxygène apical

La mesure de la largeur de l'oxygène apical est reportée pour le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{96\%}\text{Ni}_{4\%})_3\text{O}_{6.6}$ sur la figure 3. La largeur de la raie de l'oxygène apical O(4) varie de moins de 2 kHz, et sa variation est négligeable par rapport à celle des oxygènes des plans. De plus, sa position est inchangée à $\nu = 43.270\text{ MHz}$. Dans la barre d'erreur des mesures, la raie de l'oxygène apical ne varie donc pas en température par rapport à l'oxygène des plans. Ce comportement est le même dans tous les composés étudiés. Souvent, seules une mesure à basse et haute température ont été réalisées pour vérifier ce comportement, la mesure du massif apical étant coûteuse en temps (de l'ordre d'une heure pour obtenir un spectre, à cause du temps de relaxation long de O(4)). Toutes les mesures confirment que la raie de l'oxygène apical n'est pas modifiée en présence de moments locaux.

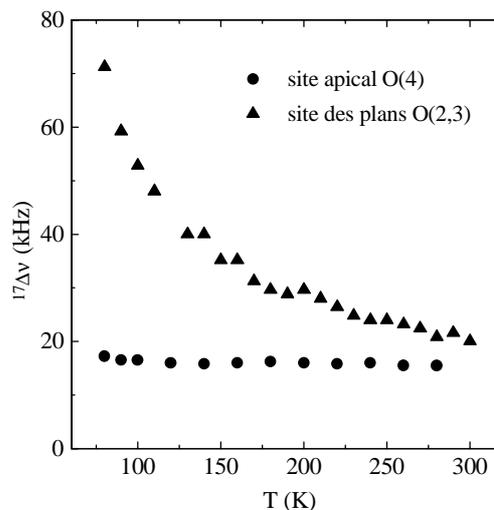


Fig.3 : largeur totale des raies des oxygènes O(4) et O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{96\%}\text{Ni}_{4\%})_3\text{O}_{6.6}$

- d) Résultats pour le déplacement de la raie des oxygènes O(2,3) des plans

La position de la raie de l'oxygène des plans CuO_2 est mesurée en fréquence. Une conversion en déplacement magnétique peut être effectuée en utilisant les paramètres quadrupolaires connus pour les composés purs ² (voir Ch.IV.A.2). Ce déplacement magnétique (parfois abusivement nommé Knight Shift) est donné par :

$$K = \frac{\nu - \nu_0 - \delta\nu_Q}{\nu_0}$$

où la fréquence de référence de l'eau est $\nu_0 = 43.2524$ Mhz, et le second ordre quadrupolaire $\delta\nu_Q$ vaut 12.1 kHz pour le composé YBaCuO_7 et 10.6 kHz pour $\text{YBaCuO}_{6.6}$ (selon l'axe c). L'incertitude de la mesure est de ± 0.5 kHz, sauf pour les mesures pour $T < 80$ K où elle augmente considérablement (car la largeur de raie est très importante dans ce cas et nécessite des mesures point par point qui sont moins précises). Les figures 4 et 5 représentent le déplacement magnétique de la raie pour les composés légèrement surdopés substitués au Ni ou Zn. Les figures 6 et 7 représentent le déplacement magnétique de la raie pour les composés sous-dopés substitués au Ni ou Zn.

Pour le lithium, les mesures sont effectuées pour un échantillon non aligné. Les mesures sans lithium correspondantes sont également effectuées sur des échantillons non alignés. L'analyse proposée dans le Ch.IV.A.4. montre que les variations relatives de position de raie pour la double singularité mesurée sur un spectre de poudre non alignée sont les mêmes que pour un spectre

²Les paramètres quadrupolaires sont à priori peu affectés par les substitutions qui créent un désordre structural seulement local.

aligné. Nous utilisons donc les mesures faites sur échantillon non aligné que nous convertissons en déplacement magnétique, étant entendu que nous introduisons une petite erreur (de l'ordre de qq kHz) pour la valeur absolue de ce déplacement, mais pas d'erreur pour sa variation relative. La mesure est reportée pour les différentes teneurs en lithium sur la fig.8.

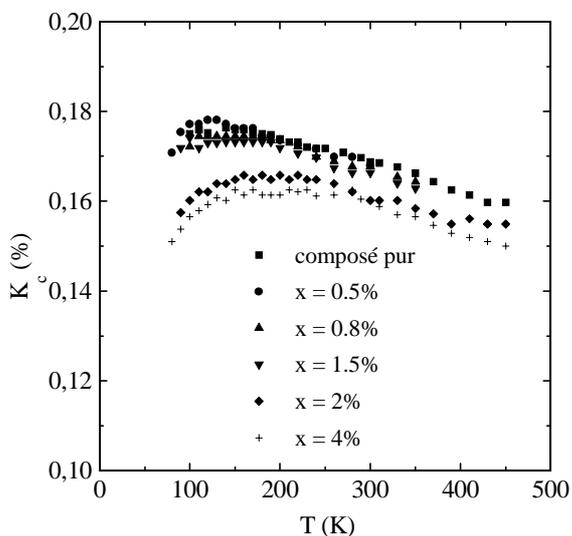


Fig. 4 : déplacement magnétique de la raie O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_7$

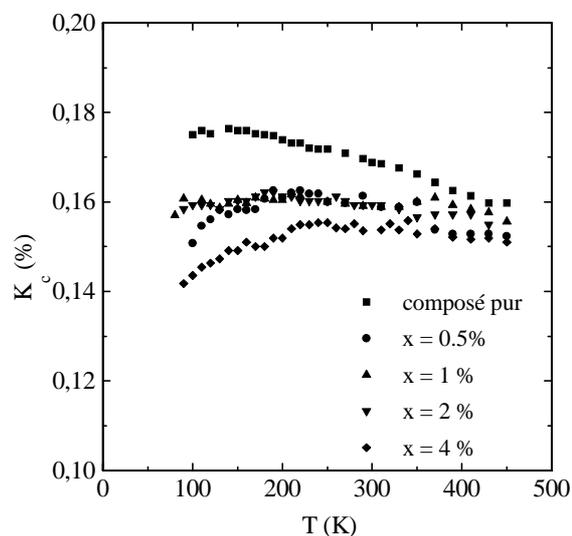


Fig. 5 : déplacement magnétique de la raie O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$

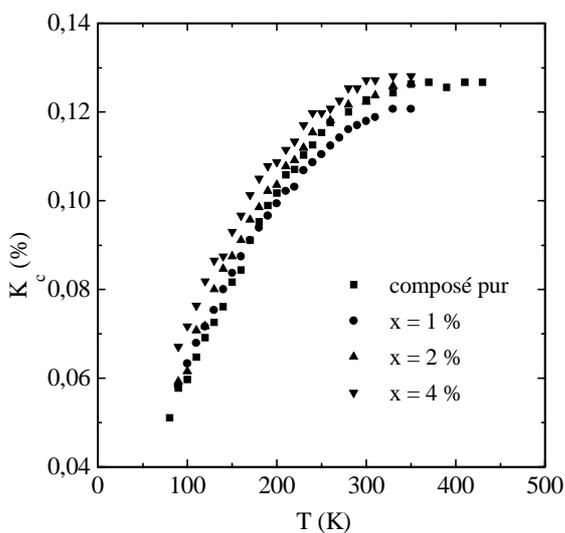


Fig. 6 : déplacement magnétique de la raie O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{6.6}$

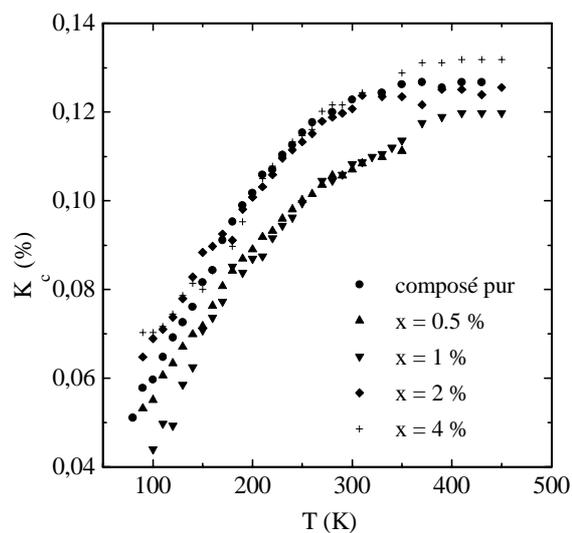


Fig. 7 : déplacement magnétique de la raie O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.6}$

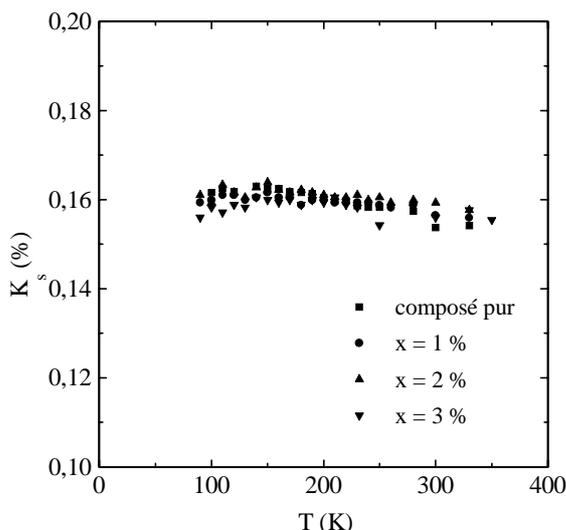


Fig.8 : déplacement magnétique de la raie O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{O}_7$

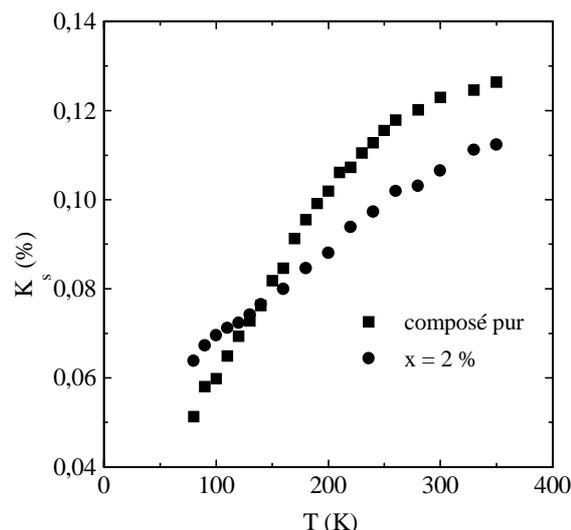


Fig. 9 : déplacement magnétique de la raie O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{O}_{6.6}$

De même, la fig.9 représente le déplacement de la raie pour le composé sous-dopé (seule la concentration $x=2\%$ a été synthétisée pour ce dopage). Avant de discuter ces résultats en détail (voir Ch.V.B), une observation semble générale à tous les échantillons : **le déplacement de la raie des plans O(2,3) est peu affecté par les substitutions au Zn, Ni ou Li.** Les déviations observables pour les composés légèrement surdopés sont petites quand on compare sur une même échelle ces déviations aux variations du même déplacement de la raie quand on passe de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ à $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$. Une analyse quantitative des petites déviations, notamment pour le composé légèrement surdopé, permettra d'évaluer ces effets de desoxydation.

e) Résultats pour la largeur de la raie des oxygènes O(2,3) des plans

Les figures 10,11,12, 14 représentent la largeur mesurée comme annoncé précédemment pour les échantillons substitués au Ni et Zn, légèrement surdopés puis sous-dopés. Une figure supplémentaire (fig.13) permet de visualiser sur une échelle appropriée les mesures à basse température pour les composés sous-dopés au Ni.

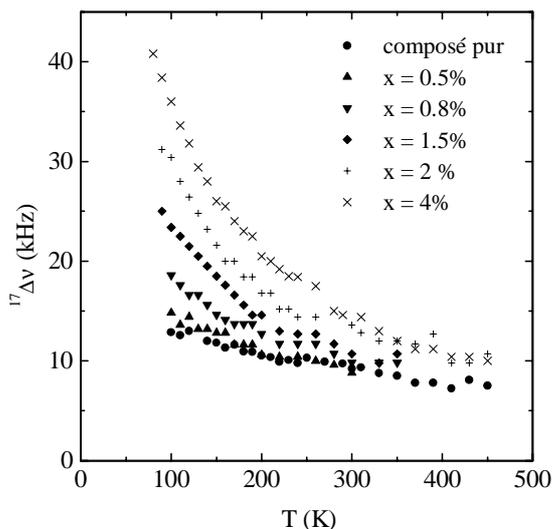


Fig. 10 : largeur totale de la raie O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_7$

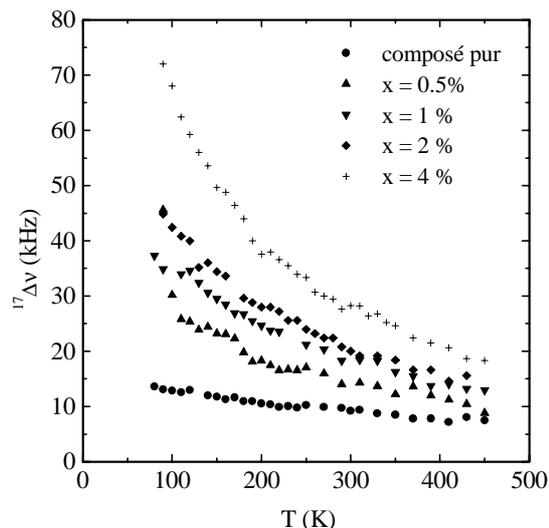


Fig. 11 : largeur totale de la raie O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$

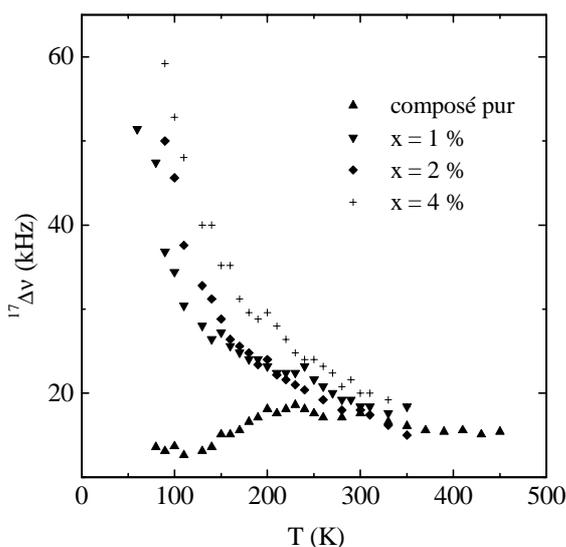


Fig. 12 : largeur totale de la raie O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{6.6}$ sauf les points à basse T

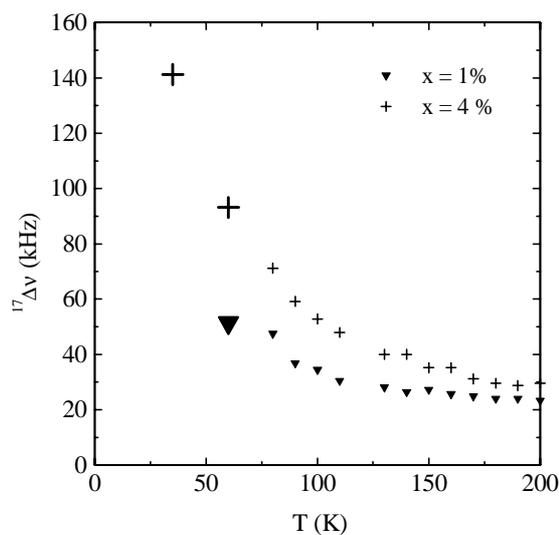


Fig. 13: points à basse température (plus importants sur la figure) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{6.6}$

Ces différentes mesures ont été effectuées pour un champ extérieur H_0 toujours parallèle à l'axe c des échantillons. Dans la configuration où H_0 est perpendiculaire à l'axe c , l'anisotropie des couplages magnétiques et quadrupolaires entraîne une distribution des déplacements, d'où une forme caractéristique de la raie (Takigawa, 1989; Bobroff, 1995). On peut cependant, comme pour les spectres de poudres non alignées, extraire une largeur mesurée sur la partie basse fréquence d'une singularité géométrique. Des mesures dans cette configuration sont reportées

dans la fig. 15 pour un échantillon $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{99\%}\text{Zn}_{1\%})_3\text{O}_{6.6}$, qui montrent la grande similitude des largeurs de raie dans les deux configurations géométriques.

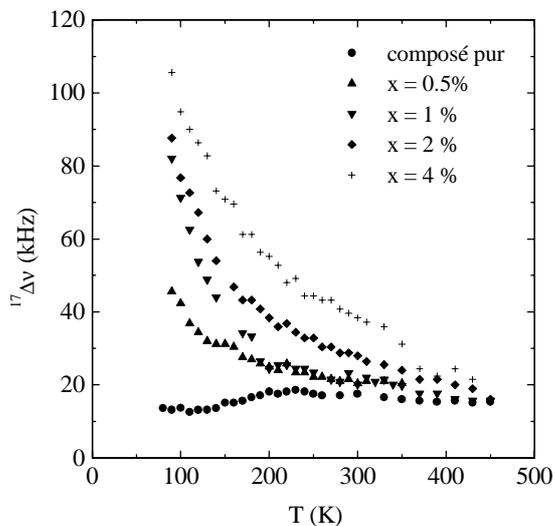


Fig. 14 : largeur totale de la raie O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.6}$

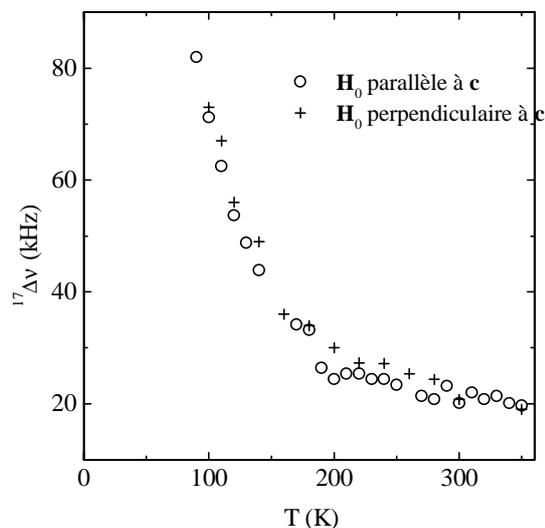


Fig.15 : largeur de raie pour deux configurations géométriques différentes de l'échantillon aligné par rapport au champ extérieur \mathbf{H}_0 pour un échantillon $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{99\%}\text{Zn}_{1\%})_3\text{O}_{6.6}$.

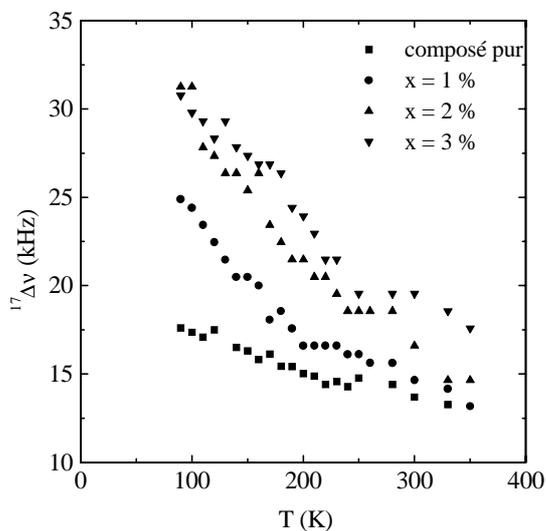


Fig. 16 : largeur totale de la raie O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{O}_7$

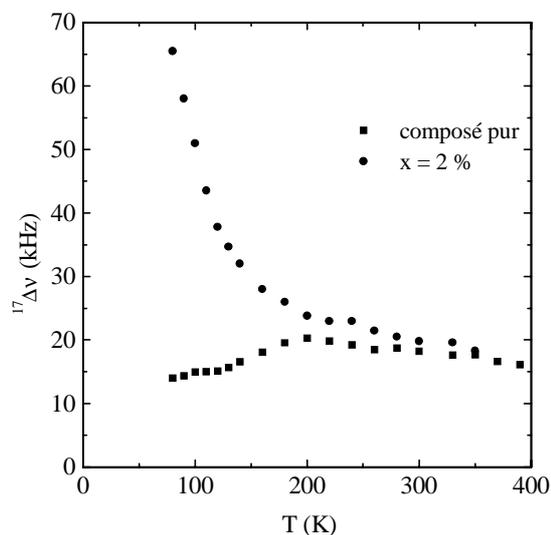


Fig. 17 : largeur totale de la raie O(2,3) pour $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{O}_{6.6}$

Pour le lithium, les mesures sont effectuées pour un échantillon non aligné, représentées sur la Fig.16. De même, la fig.17 représente la largeur de la raie pour le composé sous-dopé (seule la

concentration $x=2\%$ a été synthétisée pour ce dopage). De ces différents résultats, nous pouvons tirer un fait général: qu'il s'agisse de substitution au Ni, Zn ou Li, **les largeurs augmentent quand la température T décroît, quand la concentration de défauts x croît, et quand le dopage décroît.** De plus, aucune structure nouvelle n'apparaît dans les spectres, telle qu'une raie satellite caractéristique des noyaux premiers voisins de l'impureté, contrairement à la ^{89}Y RMN où un tel satellite apparaît dans le sousdopé substitué au Zn (Mahajan, 1994). La sensibilité actuelle de nos mesures et les concentrations étudiées ne permettent pas de détecter d'éventuelles structures, ce qui n'exclue pas qu'elles puissent exister.

2. Le composé $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

a) Présentation des échantillons étudiés

L'étude de la substitution dans les composés au mercure monocouche en est encore à l'état préliminaire, par rapport à l'étude des YBaCuO . La teneur en Zn de l'échantillon est de l'ordre de 1% à 2% (voir Ch.II.B.6). Cet échantillon est surdopé suite au traitement pour un échange avec ^{17}O . Le *même* échantillon est ensuite desoxydé avec un traitement équivalent au sous-dopage maximum pour les composés non substitués. Les poudres ne sont pas alignées, comme pour une partie des composés purs.

b) Résultats pour le déplacement de la raie des oxygènes O(2,3) des plans

Sur la fig.18 est reportée la position de la raie des O(2,3) pour l'échantillon surdopé puis sous-dopé contenant du zinc, à comparer avec la position pour un échantillon non substitué ayant subi les mêmes traitements thermiques. Les déplacements magnétiques sont calculés comme pour les composés non substitués

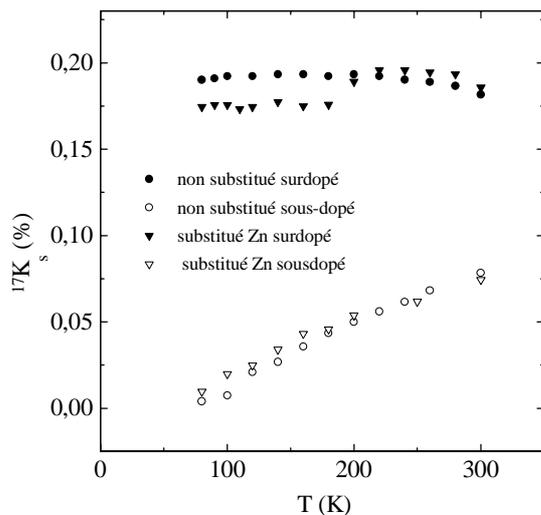


Fig. 18 : position de la raie O(2,3) pour $\text{HgBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_{4+\delta}$ surdopé au maximum et sous-dopé comparé au composé non substitué.

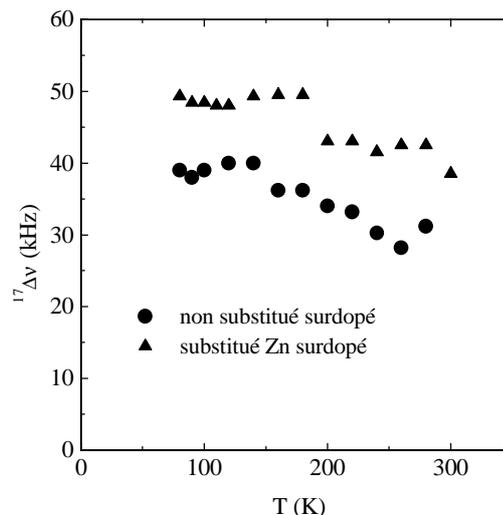


Fig. 19 : largeur totale de la raie O(2,3) pour $\text{HgBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_{4+\delta}$ surdopé au maximum comparée au composé surdopé non substitué.

c) Résultats pour la largeur de la raie des oxygènes O(2,3) des plans

La largeur de la raie des O(2,3) pour l'échantillon surdopé contenant du zinc est représentée sur la fig. 19, avec la largeur de l'échantillon non substitué ayant subi le même traitement thermique. Sur la fig. 20, nous reportons les mêmes mesures après desoxydation maximale. Ces différentes mesures sont effectuées sur spectre de poudre comme pour les échantillons non substitués.

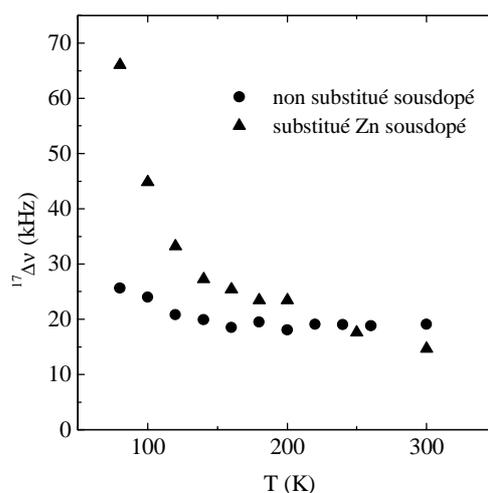


Fig. 20 : largeur totale de la raie O(2,3) pour $\text{HgBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_{4+\delta}$ sous-dopé comparée au composé sous-dopé non substitué.

Les remarques effectuées pour YBaCuO substitué au Zn, Ni ou Li restent valables pour ce composé : **les largeurs augmentent quand la température T décroît, et quand le dopage décroît.** Aucune conclusion quand à la dépendance en concentration ne peut être effectuée. Une mesure préliminaire sur une autre composition en zinc (20%) aboutit aux mêmes valeurs pour les largeurs et les positions. Ceci tendrait à montrer que l'échantillon est saturé en zinc, et qu'il n'y a aucune différence entre 15 et 20%, la véritable concentration contenue dans l'échantillon étant certainement très inférieure à ces concentrations de départ.

B. Effet des substitutions sur le déplacement de la raie RMN

1. Tendances générales

Les résultats exposés dans la partie précédente montrent que la position de la raie des oxygènes des plans O(2,3) est peu affectée par la substitution dans les plans CuO_2 (fig. 4,5,6,7,8,9). Ce résultat est valable quelque soit le dopage et le substituant.

La position de la raie représente le déplacement magnétique moyen des O(2,3), c'est à dire la susceptibilité de spin moyenne des plans CuO_2 (voir Ch.III.C.3). Le déplacement magnétique des composés sans substitution suit la variation usuelle de la susceptibilité des plans CuO_2 pour les trois dopages étudiés. La même variation est observée pour les composés substitués. Cela signifie que **le dopage des plans CuO_2 est peu affecté par la présence d'impuretés Zn^{2+} , Ni^{2+} ou Li^+** . L'impureté induit donc un désordre localisé qui n'affecte pas les propriétés des plans à grande distance.

a) Cas du Zn et du Ni

Dans le cas du Zn, ces mesures confirment les mesures par ^{89}Y RMN (Alloul, 1991; Mahajan, 1994; Riseman, 1994) et ^{63}Cu RMN (Ishida, 1993; Zheng, 1993). Elles contredisent par contre les mesures faites par Williams (1995) dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (à priori équivalent à $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$). Dans ce travail, les auteurs reportent une susceptibilité locale dont le pseudogap disparaît progressivement quand la concentration en Zn augmente. Cependant, des mesures récentes par MAS des mêmes auteurs montrent qu'une seconde raie satellite doit être prise en compte, et qu'une nouvelle analyse indique que la raie centrale n'est pas affectée en position par le Zn, contrairement aux travaux publiés (communication orale, Tallon, 1997).

Dans ce cas particulier des composés sous-dopés, la décroissance observée quand T décroît, dite « pseudogap à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ », est conservée pour tous les types de substitutions, dans YBaCuO et dans HgBaCuO . La substitution n'a pas d'effet sur le pseudogap à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ alors qu'elle affecte T_c très fortement. **Il n'y a donc pas de lien évident entre pseudogap à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ et supraconductivité** dans ces matériaux. Les mesures de résistivité dans les plans confirment cette observation (pour une revue, Cooper, 1996). Par contre, une analyse de Zheng et collaborateurs de mesures de $^{63}\text{T}_1$ semble montrer que le pseudogap de spin à $\mathbf{q}=(\pi,\pi)$ est détruit par substitution du Zn (Zheng, 1993). Si on accepte ce résultat, cela montre qu'il n'y a pas de lien entre pseudogap à $\mathbf{q}=(\pi,\pi)$ et à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$, résultat surprenant et non expliqué jusqu'à présent. Cependant, il existe un débat non encore tranché quand à la fiabilité de cette analyse (Alloul, « comment » et Ishida, « reply », 1997).

Dans le cas du Ni, nos mesures sont en accord avec des mesures par ^{89}Y RMN (Riseman, 1994; Williams, 1996).

b) Cas du Li

Dans le cas du Li dans les composés légèrement surdopés, le fait que la position de la raie soit inchangée est plus surprenant. En effet, le Li⁺ substitué à un Cu²⁺ devrait introduire un trou supplémentaire dans le plan CuO_2 . Le dopage devrait être augmenté. La susceptibilité devrait alors augmenter en valeur absolue et croître légèrement quand T décroît, comme le montrent les mesures dans la partie surdopée du diagramme de phase des composés au mercure (voir Ch.IV, fig.10). Rien de tel n'est observé. **Le trou introduit par le Li pourrait être localisé dans l'environnement immédiat du Li** (contrairement aux prédictions théoriques de G. Qiang (Qiang, 1992). Dans cette hypothèse, le trou ne contribuerait alors pas à la bande métallique des plans CuO_2 , et n'aurait pas d'effet sur la susceptibilité moyenne, ce que nous observons. De plus, la localisation de ce trou pourrait expliquer la présence d'un moment local induit par le Li. La nature de ce moment sera discutée à nouveau à partir des mesures de RMN du ^7Li (voir Ch.VI).

c) Cas du composé au mercure

Pour le composé au mercure, le fait que le pseudogap ne soit pas affecté dans le composé sous-dopé montre à nouveau le caractère intrinsèque au plan CuO_2 de cette anomalie magnétique (Bobroff, 1997).

2. Discussion des effets mineurs

Nos mesures montrent que certaines déviations de la position de la raie sont cependant observées, pour les composés $\text{O}_{7-\epsilon}\text{Zn}$, $\text{O}_{7-\epsilon}\text{Ni}$, $\text{O}_{6.6}\text{Li}$, . Bien que mineures, elles méritent d'être commentées, pour mieux asseoir notre analyse.

Pour les composés légèrement surdopés, des déviations sont observées allant vers un comportement plus constant en température et plus bas en valeur absolue dans le cas du Ni (pour $x=2\%$ et 4%) et du Zn (surtout pour $x=4\%$). Ces comportements correspondent à une susceptibilité d'un système un peu moins dopé. Comme le montrent des mesures par ^{89}Y RMN sur des composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\epsilon}$ purs menées par A. Mahajan, pour une faible variation du dopage, on observe de fortes variations de la susceptibilité (voir fig.21).

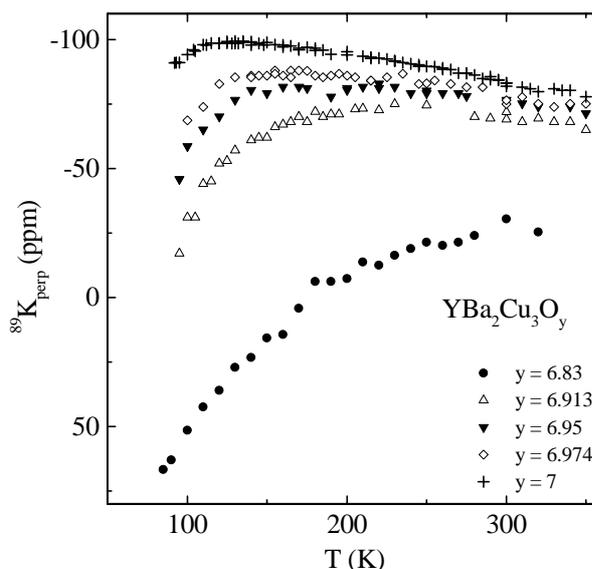


Fig. 21 : déplacement de la raie RMN du ^{89}Y pour $H_{\text{ext}} \perp c$ fonction de la température pour différents dopages (d'après A. Mahajan). Le zéro de susceptibilité est aux alentours de $K = -150$ ppm.

On peut utiliser les mesures par ^{89}Y RMN pour évaluer le dopage effectif des composés substitués. Nos mesures sur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pur par ^{89}Y et ^{17}O RMN permettent de définir une conversion phénoménologique :

$$^{89}\text{K} = - 2.125 \ ^{17}\text{K} + 0.2752$$

où les déplacements sont exprimés en %. Cette calibration permet de déduire un dopage effectif pour les composés substitués, indiqué dans le tableau 2.

	0.5 % à 1.5 %	2 %	4 %
Ni	O_7	$\text{O}_{6.94}$	$\text{O}_{6.92}$
Zn	$\text{O}_{6.92}$	$\text{O}_{6.92}$	$\text{O}_{6.90}$

Tableau 2 : dopage apparent par mesure du déplacement de la raie ^{17}O des plans comparée aux mesures de ^{89}Y RMN

Ainsi, au vu des mesures de déplacement magnétique, certains de nos composés ne sont pas complètement oxydés. Des mesures par ^{89}Y sur des compositions similaires non « gros-grains » mais céramiques, et non enrichies en ^{17}O ne montrent pas cette légère desoxydation. On peut donc attribuer cette desoxydation soit au traitement thermique particulier de l'enrichissement en ^{17}O , soit au caractère « gros-grains » des synthèses utilisées, plus difficiles à bien oxyder. Mais il ne s'agit pas d'un effet de la substitution, puisque des composés substitués parfaitement oxydés ont par ailleurs été obtenus (Mendels, 1997). Des effets similaires de diminution de la susceptibilité de spin sous l'effet du Zn ont été mesurés par susceptibilité macroscopique par Zagoulaev et Monod (Zagoulaev, 1995). Dans cette étude, le terme de Curie associé aux moments induits par le Zn et

les contributions de Van Vleck et diamagnétique sont déduites de la susceptibilité totale, ce qui permet de déterminer la susceptibilité de spin. Cette susceptibilité décroît linéairement avec la concentration x de Zn. Les auteurs proposent que le Zn affecte son environnement local d'où l'effet sur χ_{spin} . Il pourrait s'agir d'effets de désoxydation également.

Pour le composé sous-dopé substitué au Li, on observe une légère différence entre position de la raie du composé non substitué et substitué. Cette différence est du même ordre de grandeur que l'incertitude introduite par le fait que les échantillons ne sont pas alignés. Des mesures sur échantillons alignés sont nécessaires pour déterminer si cette différence est pertinente.

C. Discussion pour les composés surdopés : approche métallique

Aucune expérience n'ayant encore été menée sur une composition légèrement surdopée pour les composés au mercure, notre discussion se limitera au composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ substitué au Ni, Zn et Li.

1. Evolution en $1/T$ des largeurs de raie pour les composés légèrement surdopés

Sous l'effet des substitutions, les raies des oxygènes des plans s'élargissent symétriquement, la raie RMN gardant une forme lorentzienne. L'élargissement croît quand la température T décroît et quand la concentration x croît. Pour quantifier ces variations, il faut d'abord déconvoluer la largeur du composé non substitué. La largeur induite par les substitutions n'est pas corrélée à la largeur du composé non substitué, due à des inhomogénéités magnétiques ou chimiques. Les deux élargissements se convoluent donc aléatoirement. La convolution de deux lorentziennes de largeurs a et b est une lorentzienne de largeur $(a+b)$. Pour évaluer l'élargissement induit par les substitutions, on doit donc soustraire de la largeur totale du composé substitué la largeur du composé non substitué. Les élargissements obtenus sont reportés sur les figures 22,23,24 pour les différentes substitutions. Les élargissements induits par les substitutions suivent tous une loi du type ¹:

$$\Delta v_{\text{impureté}} = a + \frac{D}{T}$$

Le tableau 3 donne les paramètres a et D , après ajustement (reporté en trait plein sur les figures).

¹sauf pour l'échantillon Li, $x=3\%$ qui présente un comportement anormalement élevé et erratique. En l'attente d'une nouvelle synthèse pour vérifier ce comportement, nous préférons exclure cet échantillon de notre analyse des élargissements.

x	0.5%		0.8%		1%		2%		4%	
	a	D	a	D	a	D	a	D	a	D
Ni	-1	288±50	-1	629 ±90	1.5%	1.5%	-2	1833 ±200	-3.6	2736 ±250
Zn	-0.7	1721±300	---	-----	-2	2661±400	1.3	3079 ±300	3	5695 ±400
Li	---	-----	---	-----	-1	870±70	-2.3	1450±150	---	-----

Tableau 3: paramètres a et D d'un ajustement en $a+D/T$ de l'élargissement induit par l'impureté (a en kHz, D en kHz.K).

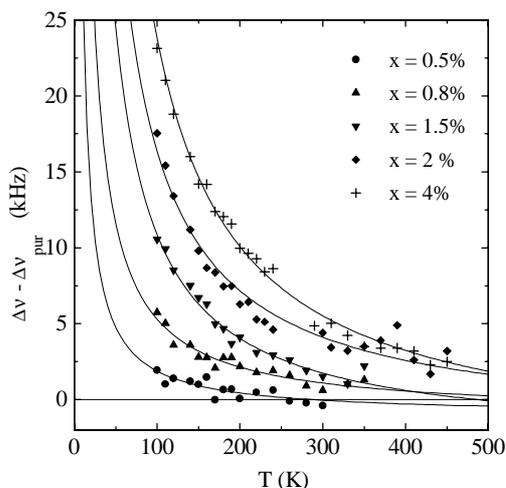


Fig. 22 : élargissement induit par le Ni dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_7$ (largeur totale à laquelle on soustrait la largeur du composé non substitué). Les traits pleins sont des ajustements en $(a+D/T)$.

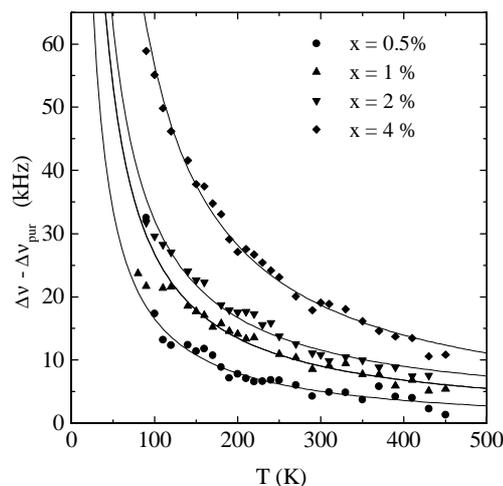


Fig. 23 : élargissement induit par le Zn dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ (largeur totale à laquelle on soustrait la largeur du composé non substitué). Les traits pleins sont des ajustements en $(a+D/T)$.

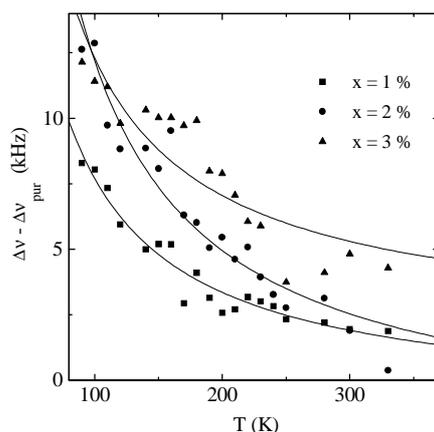


Fig. 24 : élargissement induit par le Li dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{O}_7$ (largeur totale à laquelle on soustrait la largeur du composé non substitué). Les traits pleins sont des ajustements en $(a+D/T)$.

La constante additionnelle a est presque nulle dans la barre d'erreur de la mesure (de l'ordre du kHz), sauf pour les concentrations $x=4\%$ où elle est légèrement supérieure. Dans ce dernier cas, les positions des raies dévient également plus de la position de la raie pour un composé sans substitution. On atteint vraisemblablement avec de telles concentrations un régime où un désordre structural ou chimique additionnel pourrait induire des élargissements constants supplémentaires, comme le montrent également les mesures cristallographiques effectuées par R. Villeneuve (Villeneuve, 1996). Quoiqu'il en soit, les largeurs suivent toutes une loi en D/T . La constante D est reportée fonction de la concentration pour les trois types de substitutions sur les fig. 25, 26. La constante D suit une loi à peu près linéaire avec la concentration x . Cette loi linéaire passe par l'origine, ce qui confirme la justesse de notre méthode de déconvolution de la largeur du composé non substitué : en l'absence de défauts, il n'y a pas d'élargissement supplémentaire.

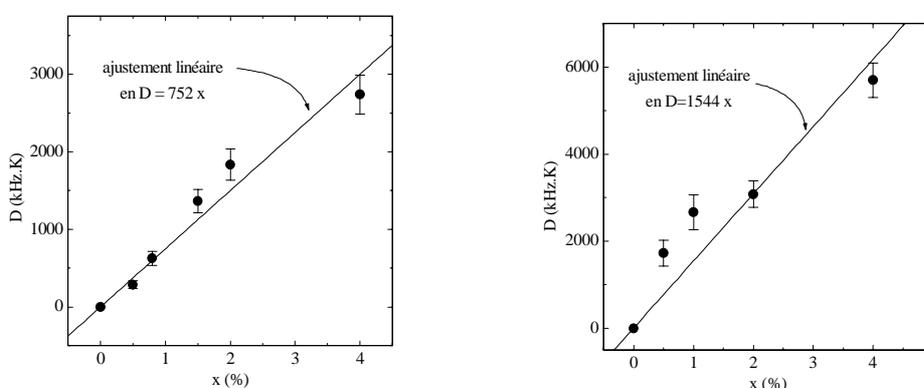


Fig. 25 : paramètre D d'un ajustement en $a+D/T$ de l'élargissement induit par le Ni (à gauche) et le Zn (à droite) dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_7$ ($M=\text{Zn}, \text{Ni}$)

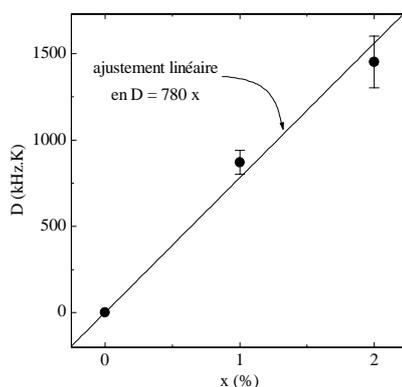


Fig. 26 : paramètre D d'un ajustement en $a+D/T$ de l'élargissement induit par le Li dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{O}_7$

2. Les élargissements d'origine dipolaire

Au vu des deux parties précédentes, trois faits expérimentaux apparaissent systématiquement :

- la position de la raie est peu affectée par les substitutions
- l'élargissement induit par les substitutions varie comme l'inverse de la température
- l'élargissement induit par les substitutions est linéaire avec la concentration

Ces trois observations coïncident exactement avec ce que l'on attend d'un élargissement trouvant son origine dans une interaction dipolaire entre le moment localisé induit par la substitution et le moment nucléaire. On peut calculer cet élargissement, connaissant la valeur du moment localisé par les mesures d'aimantation présentées dans le chapitre MomentLocal. Il a été montré dans le chapitre RMNImpuretés que la largeur induite par couplage dipolaire vaut :

$$\Delta v_{\text{dipolaire}} = \frac{8\pi}{9\sqrt{3}} \frac{3x}{V} |B| \langle S_z \rangle$$

où B est le couplage dipolaire, V est le volume d'une maille, et $\gamma \hbar \langle S_z \rangle$ le moment moyen selon l'axe z induit par le défaut. On utilise les expressions du couplage dipolaire et de la loi de Curie :

$$B = \hbar \gamma_{\text{electron}} \gamma_{\text{noyau}}$$

$$\gamma_{\text{electron}} \hbar \langle S_z \rangle = \frac{p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2 H_0}{3k_B T}$$

avec $H_0 = 7.5 \cdot 10^4$ Gauss, $\gamma_{\text{noyau}} = 3626$ Hz/Gauss et $p_{\text{eff}} = 0.36$ pour le Zn et $p_{\text{eff}} = 1.6$ pour le Ni (mesures du chapitre MomentLocal). D'où il vient :

$$\Delta v_{\text{dipolaire, Ni, O}_7} = \frac{4 \cdot 10^4 x}{T} (\text{Hz} \cdot \% \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\Delta v_{\text{dipolaire, Zn, O}_7} = \frac{2 \cdot 10^3 x}{T} (\text{Hz} \cdot \% \cdot \text{K}^{-1})$$

Ces valeurs correspondent au maximum à un élargissement pour $x=4\%$ de 80Hz à $T=100$ K pour le Zn et de 1.6 kHz à $T=100$ K pour le Ni. Ces élargissements sont d'un à deux ordres de grandeur inférieurs aux valeurs expérimentales (quelques dizaines de kHz). **L'effet dipolaire contribue de façon négligeable aux élargissements induits par substitutions dans nos composés pour ^{17}O .**

Ce raisonnement n'est pas valable pour d'autres noyaux, notamment pour le ^{89}Y où les élargissements sont du même ordre de grandeur que les effets dipolaires dans le cas du Ni (Riseman, 1994). Cela est dû à la valeur bien plus faible du couplage hyperfin entre noyau Y et plans CuO_2 qui entraîne un effet RKKY moindre. Dans cette situation, les largeurs de raie par ^{89}Y ne peuvent être déconvoluées simplement pour déduire les différentes contributions. Outre une sensibilité moindre, c'est la limitation essentielle du noyau ^{89}Y par rapport au noyau ^{17}O . On

pourra, à titre de comparaison, se reporter aux travaux sur ^{89}Y RMN de H. Alloul (Alloul, 1991; Mahajan, 1994; Riseman, 1994) ou de G.V.M. Williams (Williams, 1995 et 1996).

3. Mise en évidence du site de substitution dans les plans CuO_2

La raie de l'oxygène apical ne subit pas d'élargissement, contrairement à la raie de l'oxygène des plans. Le noyau de l'oxygène apical n'est que très peu couplé aux plans CuO_2 (Takigawa, 1989; Yoshinari, 1991). La raie correspondante ne subit qu'un élargissement d'origine dipolaire, négligeable. L'élargissement observé pour les oxygènes des plans vient donc nécessairement d'une interaction au sein des plans entre les moments locaux et les noyaux des oxygènes. Si le moment local se situait par exemple en site Cu(1) dans les chaînes, on s'attendrait au contraire à un élargissement plus grand ou égal sur site apical que sur site planaire. Cette observation prouve **qu'une partie au moins des défauts Zn, Ni ou Li sont dans les plans CuO_2** . Il n'est pas possible d'affirmer que tous les défauts soient bien dans les plans par cette expérience. Par contre, **l'élargissement observé ne vient que des défauts dans les plans**.

Cette série d'expériences confirme les résultats obtenus par ^{89}Y RMN pour le Zn, qui prouvaient déjà la présence effective de moments locaux dans les plans CuO_2 induits par les Zn (Alloul, 1991). Pour le Ni, les mesures de ^{89}Y RMN sont plus difficiles à analyser car l'effet dipolaire joue un rôle important (Riseman, 1994). Dans le cas du ^{17}O présenté ici, cet effet dipolaire étant négligeable, nos mesures montrent qu'une partie non négligeable du Ni induit des défauts électroniques dans les plans. Pour le Li, il s'agit de la première mesure de RMN d'un noyau couplé aux plans. Nous confirmons ainsi les mesures cristallographiques de K.Sauv (Sauv, 1996), à savoir que le Li crée un défaut électronique dans les plans.

4. Validité de l'analyse en terme d'interaction RKKY pour les composés légèrement surdopés

a) Justification

Comme on le verra plus loin dans l'analyse des composés sous-dopés, plusieurs modèles peuvent être envisagés pour caractériser l'interaction médiée par les plans CuO_2 entre les moments locaux et les noyaux. Partons de l'image la plus simple pour les plans CuO_2 substitués : un métal bidimensionnel contenant des moments locaux. L'hypothèse que les plans CuO_2 constituent un métal est sujette à caution, étant donné les propriétés anormales de transport et de magnétisme de ces composés. Cependant, dans le cas du composé YBaCuO_{7-x} légèrement surdopé, du point de vue du magnétisme, les comportements de susceptibilité statique et de temps de relaxation semblent se rapprocher de ceux d'un liquide de Fermi. Dans cette approximation, l'élargissement dû à des effets RKKY vaut (voir Chapitre RMN Impuretés):

$$\Delta\nu_{\text{RKKY},2D} = \frac{1.5x}{S} |A| \langle S_z \rangle$$

où A est le couplage RKKY, et S la surface d'une plaquette CuO_2 . Contrairement à l'élargissement dipolaire, il n'est pas possible ici de calculer la valeur de cet élargissement car le couplage entre le moment local électronique et le métal bidimensionnel des plans CuO_2 n'est pas connu. Par contre, on peut vérifier les dépendances en température et en concentration de ce modèle par rapport à nos mesures.

b) Dépendance en température

Pour la dépendance en température, le moment local $\langle S_z \rangle$ suit une loi de Curie en $1/T$ (chapitre Biblio substitution et MomentLocal). Les autres termes ne variant pas avec T, la dépendance en température de la largeur prévue par le modèle coïncide bien avec la variation de la largeur expérimentale, en inverse de T.

c) Dépendance en concentration; particularité du site ^{17}O

Pour la dépendance en concentration, la variation linéaire en x est bien vérifiée expérimentalement, comme le montrent les fig. 25 et 26. Cependant, l'expression de la largeur proposée ci-dessus n'est valable que pour une limite très diluée, pour $x \ll 1$. A de fortes concentrations comme $x=2\%$ ou 4% , un noyau ^{17}O a de fortes chances d'interagir avec plusieurs moments locaux à la fois. Rien ne garantit que l'élargissement RKKY doit conserver une dépendance linéaire en x. Pour définir la dépendance réelle de la largeur RKKY pour x grand, il faut avoir recours à une simulation numérique de la forme de raie tenant compte de l'effet de

plusieurs moments à la fois sur un même noyau. La technique de simulation que nous avons employée est présentée dans l'annexe B. Nous choisissons une interaction RKKY à deux dimensions du type $\cos(2k_F r + \phi) / r^2$. Le paramètre k_F est choisi d'après des mesures de réflectivité donnant une densité d'états $n=0.25$ e⁻/plan via $k_F = \sqrt{2\pi n}$ (Chien, 1991). Les simulations sont calculées pour un damier contenant 100×100 plaquettes CuO_2 . Un exemple de raie simulée est fourni dans la fig.27.

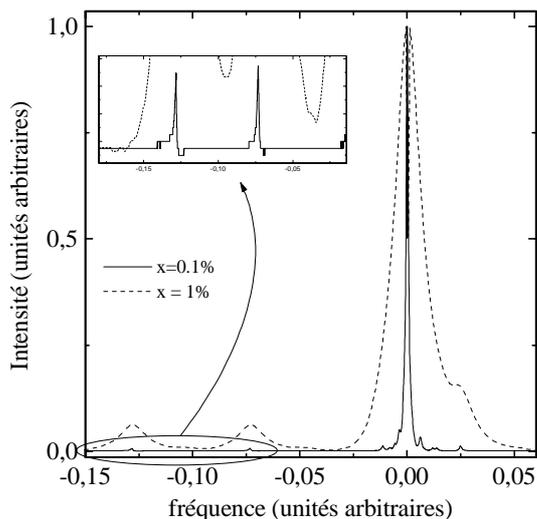


Fig.27 : simulation numérique de la raie pour une polarisation RKKY à deux dimensions (paramètres $\phi=\pi$, $k_F=1.25a$)

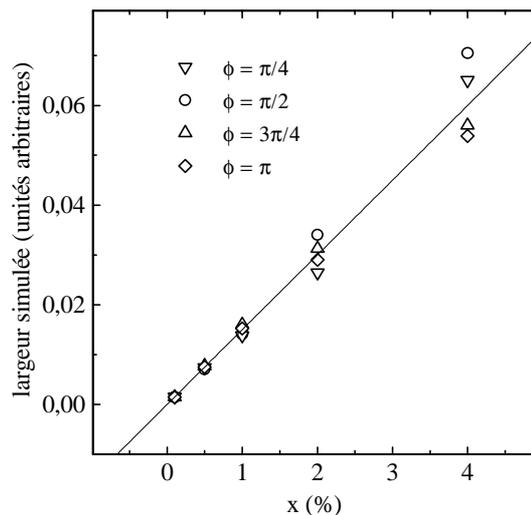


Fig. 28 : simulation numérique de l'élargissement de la raie RMN dans un modèle RKKY à deux dimensions en $\cos(2k_F r + \phi) / r^2$. En trait plein est représenté le calcul pour une limite diluée de défauts.

La raie centrale est de forme lorentzienne, accompagnée des satellites représentant les voisins plus proches des moments locaux (voir chapitre RMN Impuretés). La largeur est extraite par un ajustement de la raie en lorentzienne. On procède de même pour différentes concentrations x et différentes phases ϕ . (on doit tenir compte en fait de $1.5x$ défauts par plan). Les résultats sont reproduits sur la fig.28 pour différentes phases ϕ .

Quelque soit la phase ϕ choisie, l'élargissement simulé fonction de x est très proche du comportement linéaire associé au cas dilué, dans la gamme de concentration étudiée (de $x=0.5\%$ à $x=4\%$).

Dans le cas du noyau ^{17}O , il faut pousser plus loin l'analyse. Il a été montré dans le chapitre RMNYBCO que le noyau oxygène est couplé aux plans CuO_2 à 80% via ses deux cuivres voisins par hybridation de l'orbitales s de l'oxygène et de l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre (par comparaison

des déplacements isotropes et anisotropes). Expérimentalement, la fig. 15 montre que l'élargissement induit par substitution est le même pour un champ extérieur appliqué perpendiculairement ou parallèlement à l'axe c des échantillons, donc qu'il est effectivement d'origine isotrope. On ne peut donc se limiter à une simulation numérique où la polarisation RKKY est calculée en chaque site ^{17}O directement. Pour chaque site ^{17}O , il faut sommer la contribution de la polarisation sur les deux sites Cu voisins. La fig.29 détaille par un schéma ce point essentiel dans la suite de notre analyse.

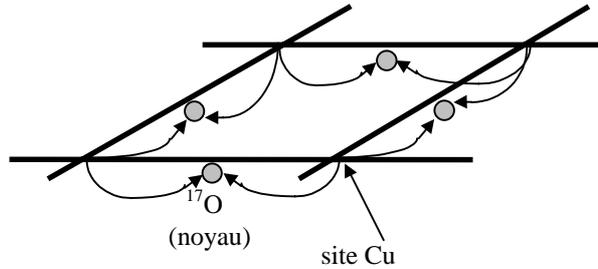


Fig.29 : Couplage hyperfin entre le noyau ^{17}O et les plans CuO_2 schématisé pour une plaquette : le noyau se couple à la densité de spin sur ses deux Cu voisins et non pas à la densité sur son propre site.

Cet effet de moyenne associé aux particularités des couplages hyperfins du site ^{17}O peut se résumer de façon imagée à : *chaque noyau ^{17}O ne voit pas directement la polarisation de spin des plans CuO_2 mais à travers ses deux cuivres voisins* . Quelques soient les modèles envisagés plus loin, il faudra toujours tenir compte de cet effet de facteur de forme pour ^{17}O . Les autres noyaux couplés aux plans sont le siège du même type d'effets. Dans le cas de ^{89}Y , il y a moyenne de la polarisation via les 8 cuivres l'entourant, effet pris en compte seulement qualitativement dans le travail de Mahajan (1994). Dans le cas du ^{63}Cu , chaque cuivre est couplé à lui même, par un couplage A, et à ses quatre cuivres voisins, par un couplage B (Mila et Rice, 1989; Walstedt, 1993). Dans ce cas, l'effet de moyenne est donc pondéré, pondération qui dépend de la direction du champ appliqué (car $A_{\text{parallèle}} \neq A_{\text{perpendiculaire}}$). Sur la fig. 30 sont schématisés les effets de moyenne associés à l'yttrium et au cuivre. Pour tenir compte de cet effet de moyenne dans les simulations numériques, il suffit dans une première approximation de remplacer la polarisation au site ^{17}O par la somme des polarisations sur sites cuivre voisins. Ayant noté $P(\mathbf{r})$ la polarisation entre un défaut et un noyau distants de \mathbf{r} , le champ local au site ^{17}O est donné par :

pour les oxygènes sur l'axe \mathbf{a} des plans CuO_2 :

$$H\left[\left(n_x + \frac{1}{2}\right)\mathbf{a} + n_y\mathbf{b}\right] \propto P[n_x\mathbf{a} + n_y\mathbf{b}] + P[(n_x + 1)\mathbf{a} + n_y\mathbf{b}]$$

pour les oxygènes sur l'axe \mathbf{b} des plans CuO_2 :

$$H\left[n_x\mathbf{a} + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\mathbf{b}\right] \propto P[n_x\mathbf{a} + n_y\mathbf{b}] + P[n_x\mathbf{a} + (n_y + 1)\mathbf{b}]$$

où n_x et n_y sont des nombres entiers représentant les coordonnées dans les plans CuO_2 des $^{17}\text{O}(2,3)$. Le fait qu'il y ait deux plans CuO_2 n'intervient pas car les effets des défauts sur ces plans sont décorrélés entre eux.

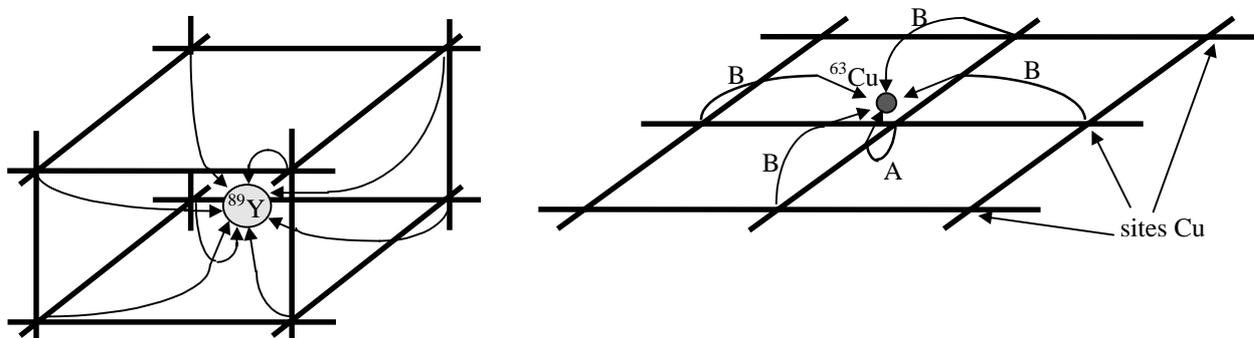


Fig.30 : Couplage hyperfin entre le noyau ^{89}Y et les plans CuO_2 (à gauche): le noyau se couple à la densité de spin sur ses huit Cu voisins. Couplage hyperfin entre le noyau ^{63}Cu et les plans CuO_2 (à droite): le noyau se couple à la densité de spin de ses quatre Cu voisins par un couplage B et à la densité de spin sur son propre site par un couplage A.

On utilise les expressions ci-dessus pour procéder aux mêmes simulations dans le cas d'une polarisation RKKY à deux dimensions. Le damier choisi a une taille de 60×60 plans CuO_2 ¹. La raie centrale garde une forme lorentzienne, comme le montre la fig. 31. La largeur simulée est reportée sur la Fig. 32 en fonction de la concentration pour une phase particulière (la faible dépendance vis à vis de la valeur de la phase étant montrée par la fig. 28 précédente). De même que sans effet du couplage hyperfin sur site ^{17}O , la largeur simulée reste linéaire en concentration jusqu'à $x=4\%$. Ces simulations ont permis de vérifier que la largeur de raie induite par interaction RKKY est linéaire en x dans toute la gamme que nous avons étudié. **Le modèle RKKY est compatible avec nos mesures expérimentales qui montrent également cette dépendance linéaire jusqu'à $x=4\%$.**

- d) Succès et limites du modèle; effet de l'anisotropie de la surface de Fermi

La forme de raie expérimentale lorentzienne est compatible avec le modèle RKKY à deux dimensions. La dépendance en x/T de la largeur observée est également en accord avec ce modèle. L'expérience valide donc la modélisation métallique bidimensionnelle. Mais il faut soulever certains problèmes inhérents au choix du modèle. La surface de Fermi de ces composés est connue pour ne pas être isotrope. Le calcul de l'interaction RKKY utilisé à partir des travaux de I. Korenblit (1975) ou M.T. Beal-Monod (1987) doit être modifié.

¹Il a été vérifié que la taille du damier est suffisamment grande pour ne pas fausser le calcul.

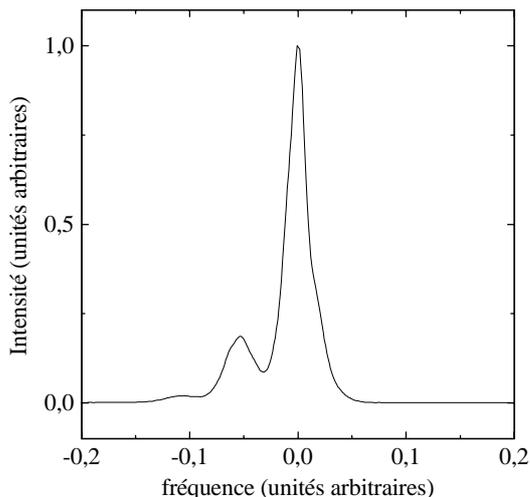


Fig. 31 : simulation numérique de la raie du site ^{17}O pour une polarisation RKKY à deux dimensions (paramètres $\phi=\pi$, $k_F=1.25a$)

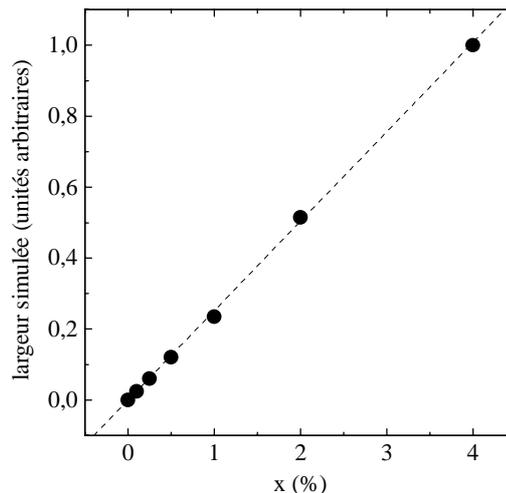


Fig. 32 : largeur de raie simulée pour le site ^{17}O dans un modèle RKKY à deux dimensions pour une phase $\phi=\pi$.

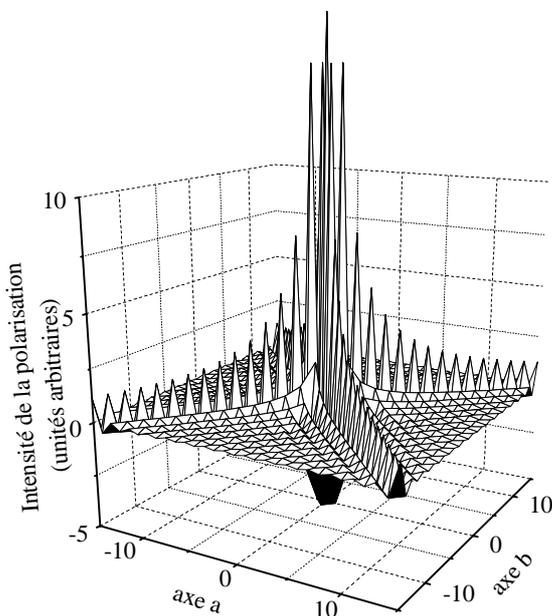


Fig. 33 : polarisation des plans CuO_2 pour un modèle plus réaliste de surface de Fermi de type liaison forte calculé par M. Gabay.

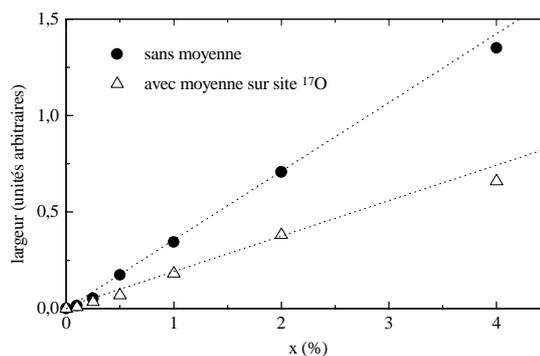


Fig. 34 : largeur simulée pour une polarisation plus réaliste (M. Gabay, Aristov), sur site normal ou sur site ^{17}O (pointillé : guide visuel)

M. Gabay a calculé numériquement ce que devient la polarisation RKKY en tenant compte d'une surface de Fermi plus réaliste de forme losange, dans un modèle de liaison forte à deux dimensions (Gabay, 1994 et communication personnelle), travail effectué analytiquement

également par D. Aristov (1997b). Pour une surface de Fermi en losange, les parties de la surface de Fermi près de $(0, \pm\pi)$ et $(\pm\pi, 0)$ contribuent à une polarisation de type RKKY classique. Les parties de la surface de Fermi près de $\pm(\pi/2, \pi/2)$ contribuent à une polarisation de type antiferromagnétique, induite par un emboîtement possible de la surface avec elle-même (« nesting »). Tenant compte de ces deux effets superposés, la polarisation calculée par M. Gabay est reproduite à deux dimensions sur la fig. 33. À partir de cette polarisation, nous avons procédé au même type de simulations numériques que pour le modèle RKKY. Les résultats donnent des formes de raie lorentzienne. La largeur de raie simulée est reportée sur la fig. 34. Que la polarisation soit simulée avec ou sans l'effet de couplages hyperfins sur site ^{17}O , la largeur de la raie suit une loi à peu près linéaire avec la concentration de défauts. Ce modèle est donc également compatible avec nos résultats expérimentaux, et s'approche certainement plus de la situation réelle pour le composé légèrement surdopé.

5. Discussion pour les composés très surdopés

L'étude de la partie très surdopée du diagramme de phase ne peut être effectuée dans YBaCuO qui n'est synthétisable que jusqu'à un dopage optimal ou légèrement surdopé. C'est ce qui a motivé notre étude du composé $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ dont la RMN du ^{17}O a été présentée dans le Ch.IV. Nous avons effectué des mesures sur un échantillon $\text{HgBa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ substitué à un taux inconnu de Zn. Dans le même échantillon sous-dopé, le Zn a des effets semblables au Zn dans $\text{YBaCuO}_{6.6}$, ce qui garantit qu'il est bien substitué dans les plans CuO_2 en partie au moins (voir fig.20). Les effets du Zn dans le composé surdopés sont donc a priori représentatifs de la partie surdopée du diagramme de phase, par rapport à la partie sous-dopée.

a) Effet mineur sur la largeur des raies

La fig. 19 montre que la largeur du composé substitué est plus élevée que celle du composé non substitué de 10 kHz. Cependant, la variation en température est semblable, dans les incertitudes expérimentales. Aucune évolution claire en $1/T$ n'est observée. Compte tenu des incertitudes, un élargissement en d/T avec $d < 1\text{MHz.K}$ est au plus compatible avec nos observations. Cet élargissement est bien moins important que dans le même échantillon sous-dopé. En particulier, **aucun élargissement significatif n'est observé entre 200K et 80K**, où un terme en $1/T$ devrait être très apparent (voir les mesures de YBaCuO par exemple).

Nous ne disposons pas des mesures de moment induit par le Zn par SQUID pour déduire la valeur du couplage avec le plan. Il n'est donc pas possible de savoir si la baisse de l'élargissement induit par substitution quand on dope l'échantillon est due à une baisse du moment induit par le

Zn, ou à une baisse du couplage entre le Zn et les plans, ou aux deux. Une chose est sûre : **l'effet de la substitution est bien moins important dans la partie surdopée que sous-dopée.** Ce résultat confirme l'évolution entre YBaCuO sous-dopé et surdopé ou les mêmes types de diminution d'élargissement sont observés. La composante constante additionnelle de 10 kHz peut être due à un désordre plus important dans l'échantillon dû à une inhomogénéité du dopage après traitement pour l'échange avec ^{17}O (car elle n'est pas observée pour l'échantillon sous-dopé).

b) Comparaison avec d'autres travaux

Deux autres mesures de RMN existent dans la phase surdopée pour les substitutions. D'une part, T. Goto a étudié la substitution de Zn dans des composés $\text{TlBa}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-z}\text{Zn}_z)_2\text{O}_{7+\delta}$ surdopés par ^{63}Cu RMN, mais aucune mesure de largeur de raie n'est malheureusement reportée (Goto). D'autre part, A. Trokiner et P.V. Bellot ont mené des mesures par ^{17}O RMN dans des bicouches $(\text{Tl,Pb})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ très surdopés (Bellot, 1997). Un élargissement en $1/T$ est observé. Les auteurs interprètent cet élargissement comme la signature d'un magnétisme localisé dû à des défauts locaux non identifiés dans les plans CuO_2 (observation du même type dans $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ par ^{63}Cu RMN). Notre mesure montre que, dans le cas de défauts de type Zn, aucune signature claire de magnétisme localisé n'est détectée. Aucune comparaison quantitative n'est cependant possible entre ces deux études, puisque le nombre ou la nature des défauts n'est pas quantifiée. Cependant, notre étude permet de montrer que le moment induit par le Zn et/ou son couplage avec les plans CuO_2 réduit fortement avec le dopage, par comparaison avec le même composé sous-dopé. Dans le cas de l'étude de Trokiner et Bellot, les moments apparents pourraient au contraire être intrinsèquement magnétiques, sans que des corrélations magnétiques soient nécessaires pour l'apparition d'un magnétisme induit.

Nous espérons compléter cette analyse grâce à l'étude de la substitution du Li dans HgBaCuO pour avoir une mesure indépendante du moment induit par le défaut par ^7Li RMN. De plus, l'intensité de la raie du ^7Li permettrait de quantifier le nombre de défauts introduit, par comparaison relative entre intensité pour différents taux de substitution. La comparaison entre sous-dopé et surdopé indiquerait alors l'évolution du moment induit par Li et l'évolution du couplage entre Li et plans indépendamment. Des essais de synthèses sont en cours.

D. Discussion pour les composés sousdopés en terme de corrélations antiferromagnétiques

1. Déviation de la largeur des raies à une loi en $1/T$

a) Analyse générale

De même que pour YBaCuO_7 , l'élargissement induit par substitution est obtenu après soustraction de la largeur du composé non substitué à la largeur totale mesurée. Cet élargissement est reporté dans les fig.35,36,37,38 pour les différents composés étudiés. Le moment local induit par substitution suit une loi en $1/T$ (chapitre Moment Local). Il semble naturel d'ajuster les élargissements induits par ces moments en $a+D/T$ également, comme pour YBaCuO_7 . Ces ajustements produisent une valeur du paramètre a variant de -10 kHz à -20 kHz.

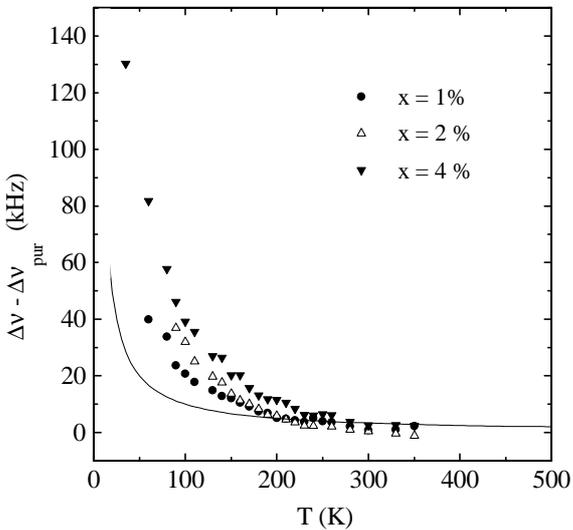


Fig. 35 : élargissement induit par le Ni dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{6.6}$ (largeur totale à laquelle on soustrait la largeur du composé non substitué). Un ajustement en $a+D/T$ des points à haute T est représenté en traits pleins.

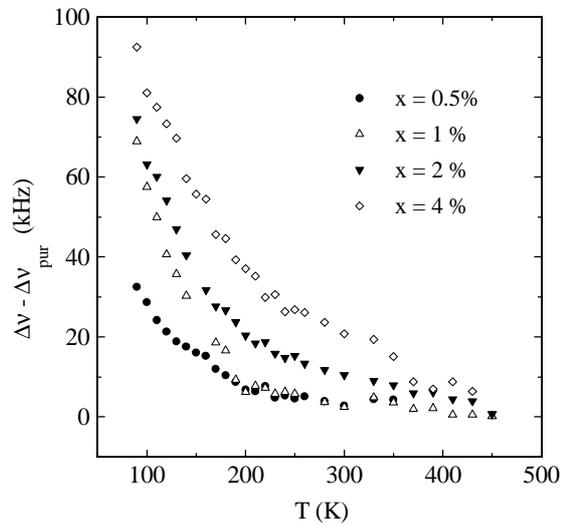


Fig. 36 : élargissement induit par le Zn dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.6}$ (largeur totale à laquelle on soustrait la largeur du composé non substitué).

Le paramètre a devrait représenter la largeur induite par les impuretés à température élevée. Les valeurs de l'ordre de -10 à -20 kHz sont aberrantes, parceque négatives et non négligeables par rapport aux élargissements mesurés. Au contraire, pour YBaCuO_7 , les valeurs trouvées étaient toutes inférieures à 3kHz. L'ajustement $a+D/T$ n'a donc aucun sens physique. Un exemple d'ajustement en $a+D/T$ des points à haute température seulement sur la fig.35 montre qu'une déviation forte à cette loi a lieu à plus basse température. Une représentation graphique de $T\Delta v$ permet de mettre en évidence cette déviations : un comportement en $1/T$ doit y apparaître constant. Les fig. 39,40,41,42 représentent la quantité $T\Delta v$ où Δv est l'élargissement induit par l'impureté.

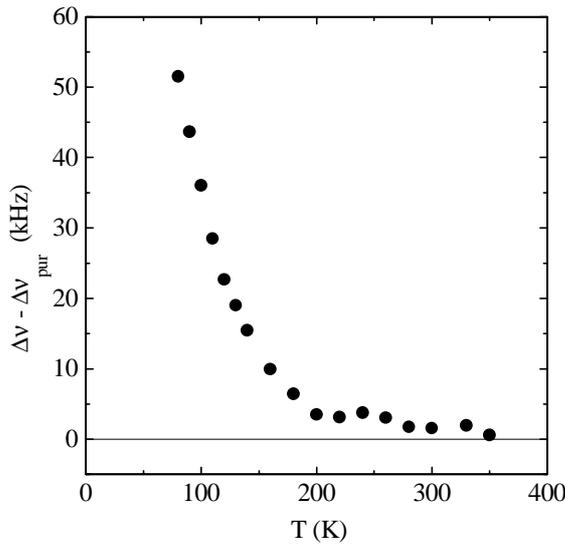


Fig. 37 : élargissement induit par le Li dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{98\%}\text{Li}_{2\%})_3\text{O}_{6.6}$ (largeur totale à laquelle on soustrait la largeur du composé non substitué).

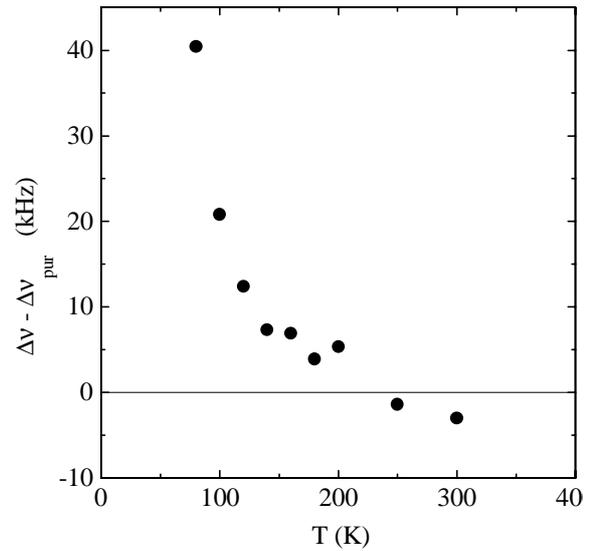


Fig. 38 : élargissement induit par le Zn (concentration inconnue) dans $\text{HgBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$ sous-dopé (largeur totale à laquelle on soustrait la largeur du composé non substitué).

Sur ces toutes ces figures, la déviation à une loi $1/T$ apparaît clairement. Les barres d'erreurs sont bien plus importantes à haute température car l'erreur s'écrit $T\delta\Delta v + \Delta v\delta T$ où $\delta T = \pm 0.5\text{K}$ et $\delta\Delta v = \pm 1\text{kHz}$, ce qui induit une erreur importante à haute température. Dans la suite de l'analyse de ces figures, il faudra surtout tenir compte des points à basse température ($T < 200\text{K}$).

Ce résultat expérimental est surprenant : **des moments locaux dont la susceptibilité varie en $1/T$ induisent une largeur de raie qui varie plus vite que $1/T$** . Nous allons montrer qu'il faut faire appel à d'autres modèles que celui d'un simple métal pour justifier ces déviations. Notons la généralité de cette observation, quelque soit le substituant, Zn, Ni ou Li, le nombre de plans CuO_2 (un plan dans HgBaCuO , deux dans YBaCuO), et l'orthorombicité (tétragonal dans HgBaCuO , orthorombique dans YBaCuO).

Pour comparer les valeurs absolues des élargissements pour les différents échantillons, on peut faire un ajustement phénoménologique sans signification physique en $a+d/T^2$. Les paramètres a et d sont reportés dans le tableau 5.

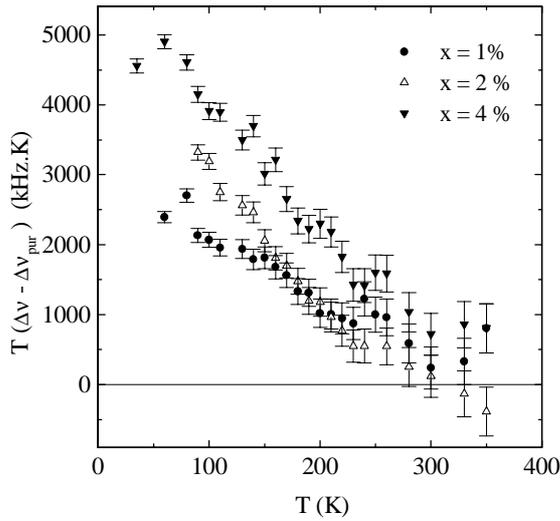


Fig. 39 : représentation de $T\Delta\nu$ pour le Ni dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{6.6}$ (une loi en $1/T$ doit apparaître constante).

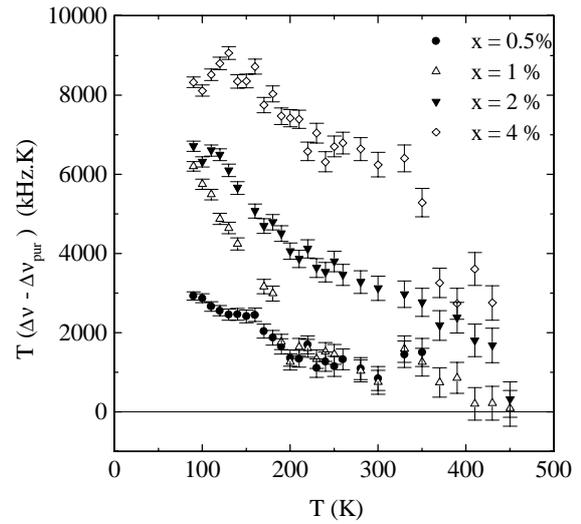


Fig. 40 : représentation de $T\Delta\nu$ pour le Zn dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.6}$ (une loi en $1/T$ doit apparaître constante).

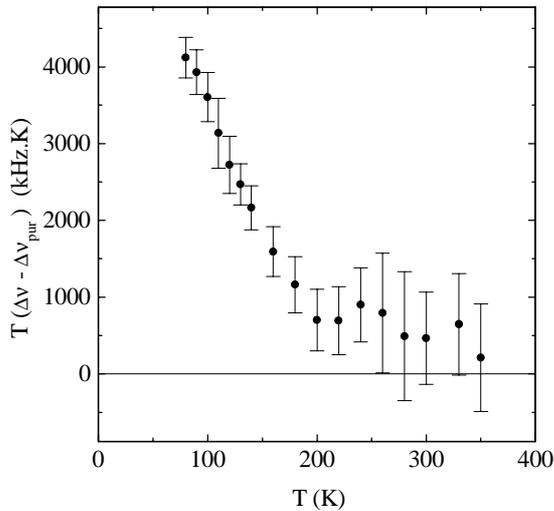


Fig. 41 : représentation de $T\Delta\nu$ pour le Li dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{98\%}\text{Li}_{2\%})_3\text{O}_{6.6}$ (une loi en $1/T$ doit apparaître constante).

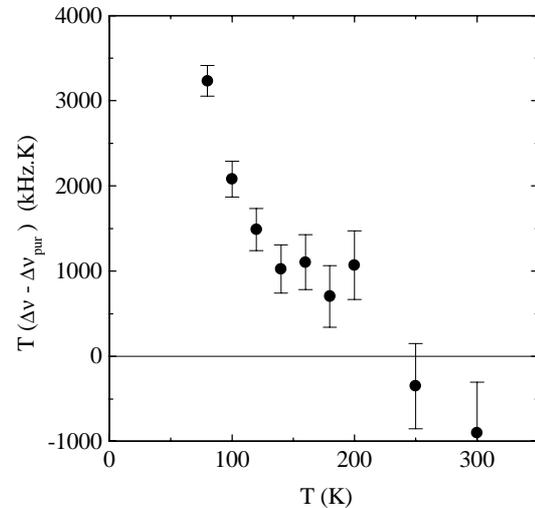


Fig. 42 : représentation de $T\Delta\nu$ pour le Zn (concentration inconnue) dans $\text{HgBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$ sous-dopé (une loi en $1/T$ doit apparaître constante).

	x = 0.5%		x = 1%		x = 2%		x = 4%	
	a	d	a	d	a	d	a	d
Ni dans YBaCuO	-----	-----	0.6	269	-2.9	344	1	384
Zn dans YBaCuO	1.4	274	-3.5	611	3.7	640	13	763
Li dans YBaCuO	-----	-----	-----	-----	-3	366	-----	-----
Zn dans HgBaCuO (concentration inconnue)	-4	266	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tableau 5 : paramètres a (en kHz) et d (en MHz.K²) d'un ajustement en $a+d/T^2$ des élargissements induits par substitution dans les composés sous-dopés

Le paramètre a est faible ce qui assure la cohérence de l'ajustement. Seul le composé YBCO,Zn 4% a un paramètre $a=13\text{kHz}$ anormalement élevé. Il peut s'agir d'une largeur constante additionnelle due à un désordre structural ou chimique dû à la trop forte concentration de Zn (Villeneuve, 1996). Cela n'a rien à voir avec l'ajustement en $a+D/T$ où $a=-14\text{kHz}$ est négatif et n'a aucune signification physique possible. Le paramètre d est reporté sur la fig.43.

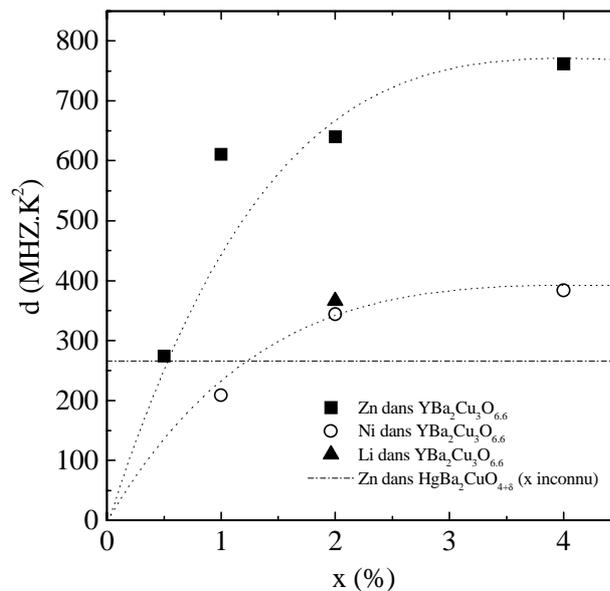


Fig. 43 : paramètre d d'un ajustement en $a+d/T^2$ pour l'élargissement induit par substitution dans les composés sous-dopés (les traits pointillés sont des guides pour l'oeil).

La variation de l'élargissement avec la concentration sature à forte concentration de façon plus marquée que pour les composés légèrement surdopés.

b) Le composé au mercure substitué au Zn

Dans le cas particulier du composé au mercure, notre échantillon constitue à notre connaissance le premier essai de substitution par Zn dans ces monocouches. Nos résultats

méritent d'être commentés dans ce cas précis. Les élargissements observés sont semblables qualitativement à YBaCuO . Une partie du Zn se substitue effectivement dans les plans CuO_2 . Le Zn substitué induit un moment local, et la polarisation induite par ce moment a les mêmes caractéristiques que dans YBaCuO , à savoir une dépendance en température identique. Ce résultat montre la généralité de notre analyse des moments locaux dans les sous-dopés.

La concentration du Zn substitué dans le composé HgBaCuO est inconnue. La fig.43 (paramètre d des fits en D/T^2) montre que l'élargissement dans $\text{HgBa}_2\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{4+\delta}$ correspond à l'effet de $x=0.5\%$ de Zn dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.6}$, ce qui correspondrait à une concentration $y=0.75\%$ pour $\text{HgBa}_2\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{4+\delta}$. Si le moment et les effets du Zn sont les mêmes dans ces deux composés, cela signifie qu'une concentration $y=0.75\%$ de Zn est substituée dans les plans CuO_2 . La mesure de T_c indique que la concentration en Zn est de l'ordre de $y=1.5\%$ (voir Ch.II.B.6). La synthèse a été effectuée pour une concentration initiale de 15%. Il semble clair qu'une autre phase est formée durant la synthèse, qui contiendrait le zinc restant. Des mesures du moment effectif induit par le Zn sont nécessaires pour aller plus avant dans l'analyse. Les mesures par SQUID sont rendues difficiles par la présence de nombreuses phases parasites magnétiques dans la synthèse des poudres. Une substitution au Li présenterait l'avantage de pouvoir utiliser la RMN du ^7Li , qui permet d'obtenir des informations sur le moment induit indépendamment de toute mesure macroscopique, et de la présence de phases parasites. Des essais de synthèse de HgBaCuO substitué au Li sont en cours.

2. Echec d'un modèle métallique simple pour la susceptibilité $\chi'(q)$

Le cas « RKKY » classique correspond à un calcul à partir d'une forme métallique pour la susceptibilité. Dans ce cadre, la largeur RMN induite par les défauts s'exprime selon :

$$\Delta v_{RKKY,2D} = \frac{1.5x}{S} |A| \langle S_Z \rangle$$

où A est proportionnel à $n(E_F)$, la densité d'état au niveau de Fermi, et au couplage hyperfin du noyau avec le plan CuO_2 . Il a été montré que $\langle S_Z \rangle$ suit une loi $1/T$. Le modèle RKKY ne peut donc pas expliquer la dépendance en température de l'élargissement qui dévie de $1/T$. On pourrait essayer d'adapter ce modèle à la physique du composé sous-dopé qu'on sait ne pas être métallique. Dans un métal, la susceptibilité de Pauli à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ est proportionnel à $n(E_F)$. Si on veut prolonger cette propriété dans le sous-dopé, la chute de la susceptibilité à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ quand T décroît (le « pseudogap ») pourrait alors se refléter dans $n(E_F)$. Mais dans ce cas, $n(E_F)$ décroissant quand T décroît, l'élargissement induit devrait varier plus lentement que $1/T$. Nous observons le comportement inverse. Ainsi, même en adaptant grossièrement le modèle métallique RKKY, il n'est pas possible de justifier des dépendances en température observées pour les élargissements. **Une explication en reprenant une susceptibilité métallique dans un modèle RKKY n'est plus valable pour les composés sous-dopés.**

3. Echec d'une explication en terme de diffusion de spin

Pour expliquer la dépendance en température des largeurs en maintenant l'hypothèse de l'interaction RKKY, on peut avoir recours à l'effet de la diffusion de spin dans les plans CuO_2 . L'argument développé par de Gennes (de Gennes, 1962) est le suivant : l'interaction RKKY entre deux moments magnétiques localisés via des électrons délocalisés sera amortie par tout processus renversant le spin de ces électrons. En effet, l'interaction RKKY étant médiée par la polarisation des spins du métal, si un de ces spins est renversé dans un processus de diffusion, sa polarisation n'est pas maintenue. Plus généralement, toute diffusion non élastique amortira de la même façon l'interaction RKKY (Jagannathan, 1989). Si on associe un libre parcours moyen λ à cette diffusion de spin, la probabilité que l'onde sphérique diffusée par le moment magnétique et responsable de l'interaction RKKY parcourt une distance R sans subir d'autre diffusion est $\exp(-R/\lambda)$. Comme le souligne de Gennes, il est faux de supposer que la susceptibilité spatiale est simplement amortie par un facteur multiplicatif $\exp(-R/\lambda)$ sous la forme :

$$\chi(r) = A \frac{\cos(2k_F r + \varphi)}{R^3} \exp\left(-\frac{R}{\lambda}\right)$$

En effet, il y aurait alors violation de la règle de somme exprimant que la susceptibilité globale pour une perturbation homogène à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ est la même pour un métal avec impuretés et un métal pur. Cependant, les calculs de de Gennes montrent que la polarisation amortie par la diffusion est peu différente en amplitude de la formule approximative proposée ci-dessus, les changements consistant essentiellement en un facteur de phase additionnel. Nous supposons donc que la forme « naïve » reste correcte, en accord avec la démarche de Heeger et collaborateurs (Heeger, 1966).

Si la diffusion de spin croît avec la température, son effet doit donc diminuer la largeur de raie induite par les oscillations RKKY à haute température. Cet amortissement pourrait alors expliquer qualitativement l'absence d'élargissement à haute température (dés 200 K) dans nos mesures. Pour vérifier cette hypothèse, il est nécessaire d'évaluer les effets quantitatifs attendus pour des valeurs réalistes du libre parcours moyen $\lambda(T)$ dans nos matériaux. Nous devons donc calculer dans un premier temps l'effet de cet amortissement sur la forme de la raie RMN. Ce calcul est fait dans l'annexe C où il est montré que l'élargissement $\Delta v_{\text{RKKY},2D}$ est amorti à deux dimensions selon :

$$\Delta v_{\text{amortissement},2D} = \Delta v_{\text{RKKY},2D} \exp\left(-\frac{1.93}{\sqrt{\pi\rho c}} \frac{1}{\lambda}\right)$$

où ρc est le nombre de défauts par unité de surface. Dans le cas des cuprates, il n'est pas évident qu'on puisse appliquer l'hypothèse de l'amortissement par diffusion de spin. Comme l'a montré A. Jagannathan (Jagannathan, 1988, 1989, 1992), cet amortissement n'a lieu que dans la limite diluée $R \gg \lambda$ et de faible désordre $k_F \lambda \gg 1$ (k_F est le vecteur d'onde au niveau de Fermi, et R est la distance typique de l'interaction RKKY, autrement dit ici la distance moyenne entre

noyaux et moments localisés). En termes simples, la première condition $R \gg \lambda$ signifie qu'il faut que la distance typique RKKY soit suffisamment grande pour qu'il y ait diffusion possible, et donc un effet d'amortissement. Au contraire, dans une limite opposée $R \ll \lambda$, des effets de rétrodiffusion peuvent augmenter l'effet RKKY. Dans notre cas, R vaut quelques mailles, et $1/k_F$ est de l'ordre de l'angstrom (par mesures de réflectivité par exemple, Chien 1991). Le libre parcours moyen de diffusion de spin n'est pas connu par d'autres techniques expérimentales. Determinons le à partir de l'expression de largeur amortie à deux dimensions et de nos résultats expérimentaux. Dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{6+x}$, on obtient, pour une surface de maille CuO_2 égale à $3.82 \times 3.88 \text{ \AA}^2$, et pour $\rho_c = 1.5x$:

$$\begin{aligned} \Delta v_{\text{amortissement},2D} &= \Delta v_{\text{RKKY},2D} \exp\left(-\frac{1.93}{\sqrt{\pi * 1.5 * x / (3.82 * 3.88)}} \frac{1}{\lambda}\right) \\ &= 1.5Ax \langle S_z \rangle \exp\left(-\frac{34}{\sqrt{x}} \frac{1}{\lambda}\right) \end{aligned}$$

où λ est en \AA , x en %. D'où, en utilisant $\langle S_z \rangle \sim 1/T$, on remonte à la dépendance en température du libre parcours moyen :

$$\frac{1}{\lambda(T)} = cste - \frac{\sqrt{x}}{34} \ln(T \Delta v_{\text{amortissement},2D})$$

Les figures 45 et 46 représentent la mesure expérimentale de $-\ln(T \Delta v_{\text{imp}})$, où la largeur Δv_{imp} est la contribution des impuretés à la largeur totale, dans le cas du zinc et du nickel respectivement.

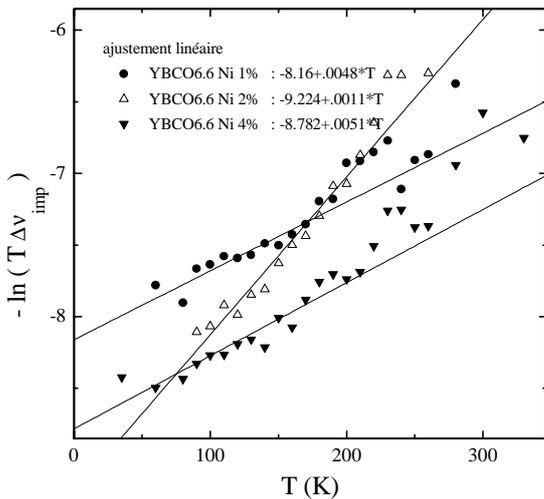


Fig.45 : représentation de $-\ln(T \Delta v_{\text{imp}})$ pour une impureté Ni où Δv_{imp} est l'élargissement dû à l'impureté.

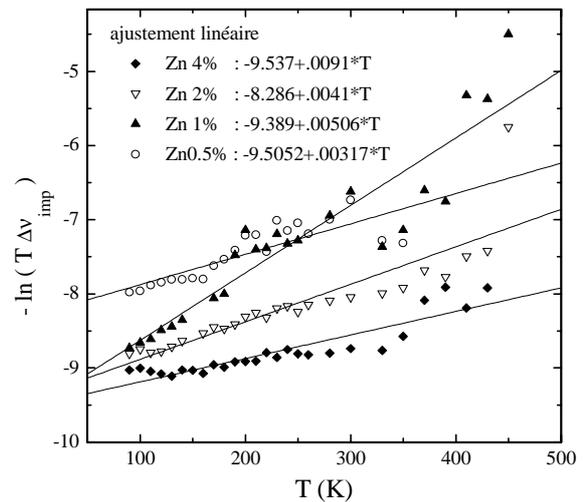


Fig. 46 : représentation de $-\ln(T \Delta v_{\text{imp}})$ pour une impureté Zn où Δv_{imp} est l'élargissement dû à l'impureté.

Nous observons sur ces figures un comportement du type :

$$\lambda(T) = \frac{1}{cste + \frac{\sqrt{x}}{34} aT}$$

Pour évaluer la constante, on peut utiliser les résultats de résistivité où un terme résiduel apparaît à $T=0$ quand on introduit des impuretés. Cette mesure donnera un simple ordre de grandeur, et non un résultat exact. Cependant, pour tester la condition $R \gg \lambda$, seul un ordre de grandeur pour λ est nécessaire. Les mesures de Chien et Ong (1991) de cette résistivité résiduelle permettent d'évaluer le libre parcours moyen dans un modèle à deux dimensions où

$$\left[\frac{1}{\rho_{\text{résiduel}}} \right]_{2D} = \frac{2}{c} \left[\frac{1}{\rho_{\text{résiduel}}} \right]_{3D} = \frac{2 ne^2 \tau}{c m^*} = \frac{2 ne^2 \lambda_{2D}}{c \hbar k_F}$$

La mesure $\rho_{\text{res}} = 1.25 \cdot 10^{-6} \text{ x } \Omega \cdot \text{m} \cdot \%$ donne un libre parcours moyen $\lambda_{2D} \sim 46/x$ ($\text{\AA}/\%$) pour le zinc dans $\text{YBCO}_{6.6}$ et des valeurs du même ordre de grandeur pour nickel (Ong, China) (avec $k_F = 2.6 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$, $c = 11.7 \text{ \AA}$, $n = 0.66 \cdot 0.25 e^+/\text{plan}$). Cette évaluation grossière de $\lambda(T=0)$ permet de déduire des valeurs typiques de λ : entre 100 et 300K, pour des concentrations entre $x=1\%$ et 4% , λ vaut de 2 à 7 mailles de plan CuO_2 . Pour ces valeurs, *ni l'hypothèse de limite très diluée $R \gg \lambda$, ni celle de faible désordre $k_F \lambda \gg 1$ ne sont valables*. Ceci montre qu'il est **non cohérent de vouloir expliquer les anomalies de température par un effet de diffusion de spins dans ces matériaux**. Le calcul effectué pourra cependant servir dans d'autres cas de physique bidimensionnelle métallique, notamment éventuellement dans le régime surdopé. Ce calcul n'est donc pas aussi inutile qu'il peut sembler, au vu de cette conclusion, d'autant qu'il n'était possible de conclure qu'après avoir évalué quantitativement λ . Enfin, toute anomalie de dépendance de la largeur fonction de la concentration pourra également s'expliquer avec ce type d'arguments, pour peu que les deux hypothèses de limite diluée et de faible désordre soient applicables.

4. Un modèle pour $\chi'(\mathbf{q})$ basé sur des corrélations antiferromagnétiques

a) Introduction au modèle; justifications

Le modèle RKKY a pour hypothèse de base le caractère métallique du milieu dans lequel l'interaction a lieu. L'échec de ce modèle dans le composé sous-dopé est une preuve d'une déviation forte à l'image de liquide de Fermi pour ce dopage. Cette observation s'ajoute à toutes les autres propriétés magnétiques et de transport qui dévient également du comportement liquide de Fermi pour les sous-dopés (voir Ch.I). Quel modèle peut alors justifier des élargissements observés ? Reformulons le principe de l'interaction RKKY pour faire apparaître naturellement une modélisation possible. Un défaut par substitution induit un moment local $\langle S_Z \rangle$. Ce moment local peut être assimilé à un champ statique localisé dans les plans CuO_2 . L'amplitude de ce champ varie comme celle du défaut, $\langle S_Z \rangle$, en $1/T$:

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) \propto \langle S_Z \rangle \delta(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{T} \delta(\mathbf{r})$$

L'aimantation des porteurs de spin des plans CuO_2 est affectée par ce champ selon :

$$m_{\mathbf{q}} = \chi'_{\mathbf{q}} \mathbf{H}(\mathbf{q})$$

où $m_{\mathbf{q}}$, $\chi'_{\mathbf{q}}$ et $\mathbf{H}(\mathbf{q})$ sont les composantes dans l'espace réciproque de l'aimantation, de la partie réelle de la susceptibilité et du champ. Ici, $\mathbf{H}(\mathbf{q})$ est constant pour tout \mathbf{q} . *L'intérêt de l'étude des substitutions par RMN vient de ce point : la RMN sonde une réponse à une perturbation locale, et permet d'accéder à la réponse dans tout l'espace réciproque, contrairement à une mesure où le champ appliqué est uniforme, et ne permet de sonder que $\mathbf{q}=0$.*

Par transformée de Fourier inverse, l'aimantation moyenne des spins à une distance \mathbf{r} du défaut s'écrit :

$$m(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{T} \chi(\mathbf{r})$$

Un noyau RMN couplé au bain de spins en \mathbf{r} subit un champ local proportionnel à $m(\mathbf{r})$. L'expression de l'interaction RKKY peut alors être retrouvée par un simple calcul de $\chi(\mathbf{r})$ pour un gaz d'électrons libres (Kittel, 1968). Dans notre cas, les déviations des élargissements à la loi $1/T$ trouvent nécessairement leur origine dans la dépendance en température de $\chi(\mathbf{r})$. Il est naturel de faire appel aux mesures des autres propriétés magnétiques pour choisir un modèle plus réaliste pour la susceptibilité que celui du gaz d'électrons libres.

Les mesures de neutrons et de temps de relaxation longitudinal T_1 de l'oxygène et du cuivre montrent la présence de corrélations antiferromagnétiques dans le régime sous-dopé pour la partie imaginaire χ'' de la susceptibilité des plans CuO_2 (voir Ch.I.D.1). Les relations de Kramers-Kronig relie la partie imaginaire et la partie réelle de la susceptibilité par:

$$\chi'(\mathbf{q}, \omega) - \chi'(\mathbf{q}, \infty) = \frac{1}{\pi} \text{vp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\mathbf{q}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

ou « vp » est la partie principale de l'intégrale, c'est à dire la limite quand $\varepsilon \rightarrow 0$ de la somme $(\int_{-\infty}^{\omega-\varepsilon} + \int_{\omega+\varepsilon}^{\infty})$. Cette intégration ne portant pas sur \mathbf{q} , le pic observé par les neutrons au vecteur d'onde antiferromagnétique $\mathbf{Q}_{\text{AF}} = (\pi, \pi)$ pour χ'' doit aussi apparaître pour χ' . Il est légitime de supposer pour χ' une forme piquée autour de \mathbf{Q}_{AF} . Le modèle de Millis, Monien et Pines (MMP) (Millis, 1990) fait le même type de supposition phénoménologique. D'après les mesures de neutrons, la forme du pic est plutôt gaussienne. Nous traiterons cependant le cas d'une forme gaussienne et lorentzienne, les deux modélisations n'aboutissant pas aux mêmes résultats numériques. Nous limiterons notre modélisation à la susceptibilité à $\omega=0$ puisque nos mesures sont statiques.

Une forme gaussienne de la susceptibilité peut s'écrire :

$$\chi'(\mathbf{q}, \omega = 0) = 4\pi\xi^2 \chi^* \exp\left[-\xi^2(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{\text{AF}})^2\right]$$

où ξ est la longueur des corrélations antiferromagnétiques, correspondant à l'inverse de la largeur du pic vu par les neutrons autour de \mathbf{Q}_{AF} , et $4\pi\xi^2\chi^*$ est l'amplitude de $\chi'(\mathbf{q})$. Dans l'espace direct, après une transformée de Fourier inverse à deux dimensions, cette susceptibilité devient :

$$\chi'(\mathbf{r}, \omega = 0) = \chi^* \cos(q_x x) \cos(q_y y) \exp\left[-\frac{r^2}{4\xi^2}\right]$$

où $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b}$ est un vecteur du plan CuO_2 . La notation est telle que χ^* est l'amplitude de la susceptibilité dans l'espace direct. Sur les sites des cuivres, l'expression se réduit à :

$$\chi'(\mathbf{r}, \omega = 0) = \chi^* (-1)^{x+y} \exp\left[-\frac{r^2}{4\xi^2}\right]$$

Ce modèle a déjà été utilisé pour analyser la RMN du ^{63}Cu dans YBaCuO_7 substitué au Zn par Walstedt (1993).

De même, une forme lorentzienne de la susceptibilité peut s'écrire (Millis, Monien et Pines, 1990; Pennington et Slichter, 1991):

$$\chi'(\mathbf{q}, \omega = 0) = \frac{4\pi\xi^2 \chi^*}{1 + \xi^2(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{\text{AF}})^2}$$

Dans ce cas, la transformée de Fourier inverse à deux dimensions est une fonction de Bessel:

$$\chi'(\mathbf{r}, \omega = 0) = \chi^* K_0\left(\frac{r}{\xi}\right)$$

Il semble plus légitime d'utiliser ces formulations antiferromagnétiques de la susceptibilité pour $\text{YBaCuO}_{6.6}$ que pour YBaCuO_7 , car la présence des corrélations antiferromagnétiques y est

certaine. Comparons ces expressions au cas métallique RKKY où $\chi'(\mathbf{r}, \omega = 0) = A \cos(2k_F r + \phi) / r^2$. La fig. 50 montre une représentation de ces deux polarisations dans un damier de plans CuO_2 . Les deux expressions changent de signe de façon alternée quand \mathbf{r} varie. Cependant, la polarisation antiferromagnétique est alternée de site en site, ce qui n'est pas le cas de RKKY où la polarisation est isotrope. Le caractère alterné de la polarisation assure que la raie RMN est élargie des deux côtés. Pour une polarisation sans changement de signe, les champs locaux induits par le moment seraient tous de même signe, et la raie ne serait décalée que d'un côté.

Le choix d'une susceptibilité de type antiferromagnétique apparaît donc légitime pour justifier nos mesures. En l'adoptant pour notre analyse, nous supposons l'image qualitative suivante : la substitution induit un moment local. Autour de ce moment se développe parmi les spins des plans CuO_2 un ilot antiferromagnétique sur sites Cu de taille ξ d'amplitude χ^* (l'antiferromagnétisme diminuant avec la distance selon une gaussienne).

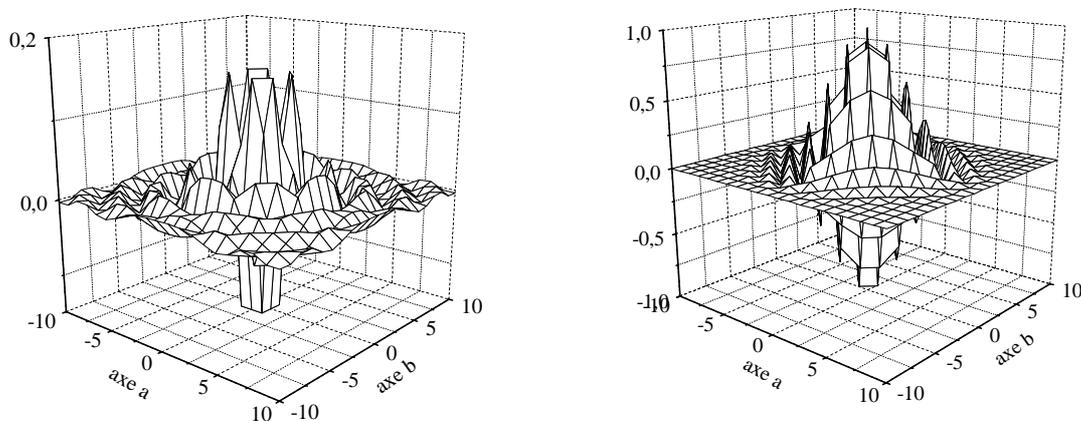


Fig. 50 : polarisations RKKY (à gauche) et antiferromagnétique gaussienne ($\xi=2$ mailles) (à droite) pour un damier de 20×20 plans CuO_2 (d'intensité arbitraire)

b) Simulation numérique du spectre de RMN

Il faut tester la validité du modèle antiferromagnétique par rapport à nos mesures de RMN. Pour cela, le modèle et l'expérience doivent être en accord sur quatre points :

- la forme de la raie RMN, lorentzienne pour l'expérience

¹Ce résultat se retrouve en passant par les coordonnées polaires à deux dimensions, puis en utilisant les intégrales $\int d\theta \cos(z \cos \theta) \cos(n\theta) = \pi \cos(n\pi/2) J_n(z)$ et $\int dr r J_0(rq) / (r^2 + \xi^2) = K_0(\xi q)$

Ch.V : Substitutions et ^{17}O RMN pour sonder les propriétés magnétiques des plans CuO_2

- la position de la raie RMN, non affectée par les substitutions pour l'expérience
- la dépendance en concentration, linéaire et légèrement amortie pour $x > 2\%$ pour l'expérience
- la dépendance en température, plus rapide que $1/T$ pour l'expérience

Pour vérifier ces quatre points, la raie RMN est simulée numériquement pour le modèle de $\chi(\mathbf{r})$ proposé, en utilisant la procédure développée dans l'annexe B. Les paramètres libres sont χ^* et ξ . L'amplitude χ^* est un facteur multiplicatif qui n'intervient pas dans la forme de la raie, mais la dilate dans son ensemble. Par contre, ξ caractérise la portée de la polarisation, et a à priori un effet sur la forme de la raie. L'élargissement induit par les substitutions est relié à χ^* , ξ et le moment local $\langle S_z \rangle$ par :

$$\Delta\nu = a \langle S_z \rangle \chi^* f(\xi, x)$$

où a est une constante dépendant des couplages entre le moment et le noyau à travers les plans, et f est une fonction de ξ et de la concentration d'impuretés x , qui dépend de la forme de la polarisation. Le but des simulations numériques est, entre autre, de déterminer cette fonction f selon le noyau étudié.

Dans le cas de l' ^{17}O , il faut tenir compte de la particularité des couplages hyperfins entre le noyau et ses deux cuivres voisins (voir Ch.IV.A.3.b). Choisissons pour plus de clarté de ne pas tenir compte dans un premier temps de cet effet : considérons un noyau RMN en site Cu des plans couplé à une polarisation gaussienne antiferromagnétique en son propre site seulement. Dans ce cas, un exemple de raie simulée est donné dans la fig.51.

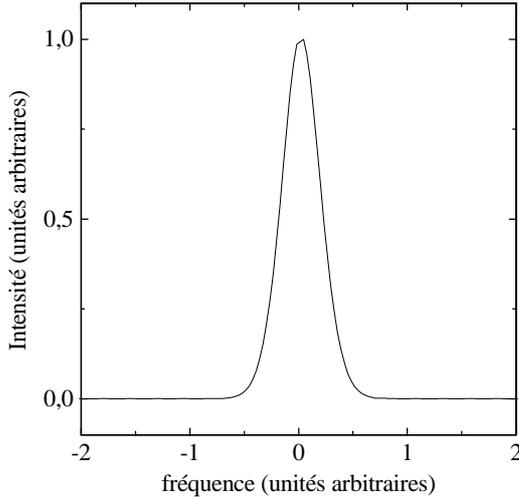


fig. 51: simulation d'une raie pour une polarisation antiferromagnétique gaussienne, de longueur de corrélation $\xi=2a$, pour $x=4\%$.

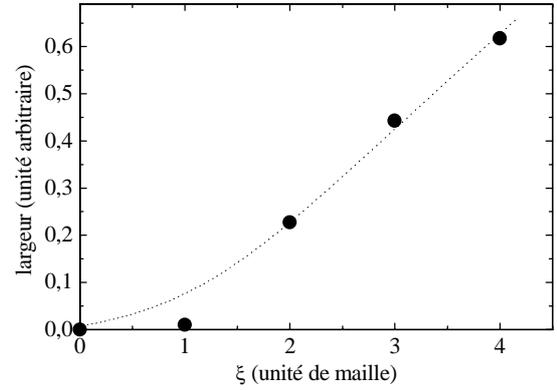


Fig. 52 : largeur de la raie simulée sans effet de moyenne dans un modèle antiferromagnétique, de longueur de corrélation ξ pour $x=4\%$.

La raie est lorentzienne. Aucun satellite de sites premiers voisins du défaut n'apparaît, par rapport au cas RKKY. Cela vient de la non divergence de la polarisation gaussienne pour $r \rightarrow 0$. Si le paramètre ξ varie, l'élargissement de la raie simulée est reporté sur la fig. 52, pour une concentration de défauts donnée $x=4\%$. La largeur croît linéairement avec ξ (pour les faibles valeurs, la raie est moins bien convoluée et les satellites apparaissent, ce qui fausse l'évaluation de la largeur; il ne faut pas en tenir compte). La largeur représente l'effet de l'impureté sur le bain de spin médié par la polarisation AF. Il est logique qu'elle croisse avec la portée de la polarisation. Autrement dit, plus le nombre de sites touchés par la polarisation est grand, plus la raie RMN est distribuée et élargie.

Introduisons l'effet de couplages hyperfins sur site ^{17}O . La polarisation au site ^{17}O des plans s'exprime comme la somme des polarisations sur les deux cuivres voisins. Il faut alors distinguer les deux formes de susceptibilité $\chi'(\mathbf{q})$ envisagées : une forme gaussienne et une forme lorentzienne.

Dans le cas d'une polarisation gaussienne :

La polarisation sur site ^{17}O s'exprime pour les oxygènes sur l'axe **a** des plans CuO_2 :

$$H\left[\left(n_x + \frac{1}{2}\right)\mathbf{a} + n_y\mathbf{b}\right] \propto \chi^* (-1)^{n_x+n_y} \exp\left[-\frac{(x^2 + y^2)}{4\xi^2}\right] + \chi^* (-1)^{n_x+1+n_y} \exp\left[-\frac{((x+1)^2 + y^2)}{4\xi^2}\right]$$

pour les oxygènes sur l'axe **b** des plans CuO_2 :

$$H\left[n_x\mathbf{a} + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\mathbf{b}\right] \propto \chi^* (-1)^{n_x+n_y} \exp\left[-\frac{(x^2 + y^2)}{4\xi^2}\right] + \chi^* (-1)^{n_x+n_y+1} \exp\left[-\frac{(x^2 + (y+1)^2)}{4\xi^2}\right]$$

La raie simulée dans ce cas est de forme lorentzienne, élargie symétriquement, comme le montre un exemple sur la Fig.53.

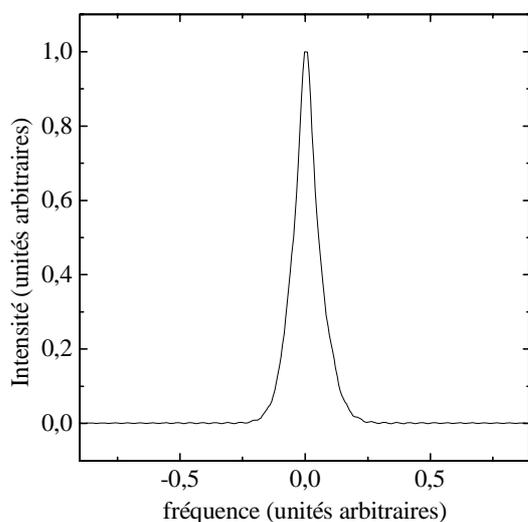


Fig. 53: simulation d'une raie ^{17}O pour une polarisation antiferromagnétique gaussienne, de longueur de corrélation $\xi=2a$, pour $x=2\%$.

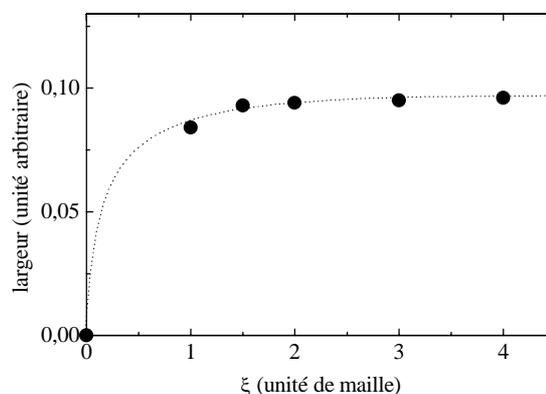


Fig.54 : largeur de la raie simulée pour le site ^{17}O dans un modèle antiferromagnétique, de longueur de corrélation ξ pour $x=4\%$.

La position de la raie est toujours affectée de façon négligeable par rapport à sa largeur. A forte concentration, pour des fortes valeurs de ξ , la forme de raie devient plutôt intermédiaire entre lorentzienne et gaussienne. Une fois reconvoluée par la forme lorentzienne correspondant à la largeur intrinsèque sans substitution, notre résolution expérimentale ne nous permet pas de distinguer la forme simulée de l'expérience. Les largeurs de raie simulées sont reportées sur la fig.54 pour différentes valeurs de ξ pour une concentration de défauts donnée $x=4\%$. La largeur de raie sature dès $\xi=1$ maille, pour ne presque plus varier ensuite. Ce résultat est surprenant : la polarisation croît en taille, mais sans effet sur la raie du ^{17}O . Une justification intuitive est cependant possible. Sommer les polarisations des deux cuivres entourant un oxygène revient à sommer la polarisation gaussienne en un site, et cette même polarisation au site suivant, donc de signe opposé.

On peut écrire, pour les oxygènes sur l'axe **a** :

$$\text{Polarisation sur le site } ^{17}\text{O} = + G(x,y) - G(x+1,y)$$

où G est une gaussienne. C'est exactement le taux de variation de la gaussienne, sa dérivée. Le tracé du champ local effectif sur site ^{17}O sur l'axe **a** est reporté sur les fig.55 et 56, respectivement pour une ligne de ^{17}O , et pour le plan entier

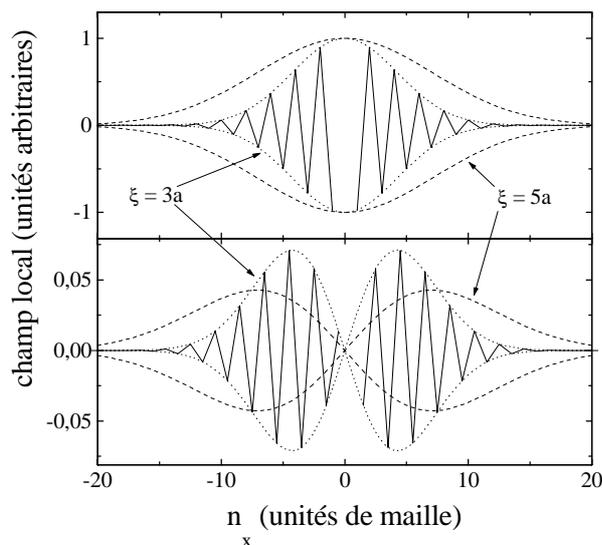


Fig.55 : représentation de la polarisation AF gaussienne de portée ξ dans le cadre supérieur le long de l'axe **a**. Dans le cadre inférieure, résultante de cette polarisation sur les sites ^{17}O : on reconnaît la forme de la dérivée de la gaussienne.

Les deux bosses caractérisent bien la dérivée de la gaussienne. Pour les oxygènes selon l'axe **b**, la figure doit être pivotée de $\pi/2$. Si il n'y avait pas d'effet de couplage hyperfin sur site ^{17}O , le nombre de site touché par la gaussienne augmenterait proportionnellement à la largeur de la gaussienne ξ . Ici, quand ξ augmente, les deux bosses s'aplatissent et s'élargissent, se superposant progressivement, affectant moins de sites et atteignant des champs locaux moins forts. Cela explique la très faible variation de la largeur avec ξ . La forme particulière de cette cartographie de champ local devrait également affecter la forme lorentzienne de la raie. Cependant, il sera possible de l'observer seulement pour des concentrations assez faibles en impuretés, ce qui fait l'objet de mesures en cours. La dépendance en concentration pour différentes valeurs de ξ est reportée sur la fig. 57.

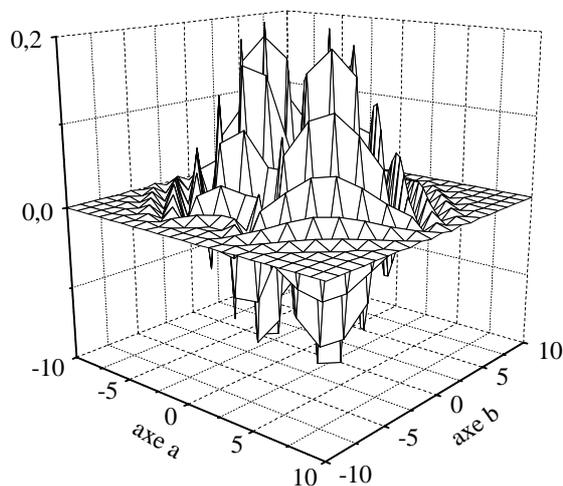


Fig. 56 : polarisation antiferromagnétique gaussienne pour les sites ^{17}O selon l'axe a ($\xi=2$ mailles) (d'intensité arbitraire)

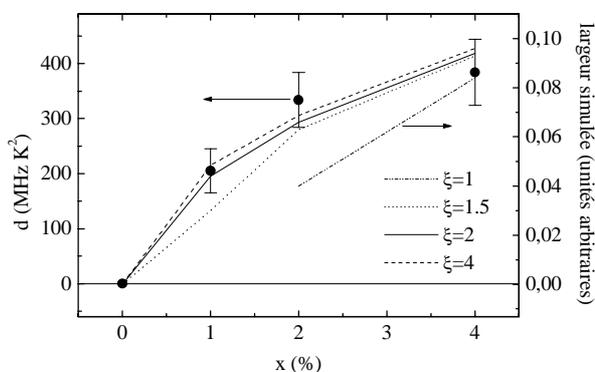


Fig. 57 : les traits représentent les largeurs simulées pour le site ^{17}O dans un modèle AF gaussien pour $\chi'(\mathbf{q})$ pour différentes valeurs de ξ (en mailles). Les points expérimentaux correspondent à un ajustement en $a+d/T^2$ des élargissements du $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{6.6}$.

La largeur croit quand le nombre de défauts croit. Dans le modèle de polarisation RKKY, les simulations montraient un comportement linéaire pour $\Delta\nu$ fonction de x . Ici, un léger amortissement est observé à forte concentration.

Dans le cas d'une polarisation lorentzienne :

On procède au même type de simulations que pour la forme gaussienne. La susceptibilité spatiale est donnée par une fonction de Bessel dont on utilise une approximation polynomiale

usuelle. La raie obtenue pour le site ^{17}O avec effet de couplage aux deux cuivres voisins est lorentzienne à gaussienne, élargie et peu déplacée. Un exemple de forme de raie est donné sur la fig.58. Sa largeur est reportée pour différentes valeurs de ξ et de x sur les fig.59 et 60.

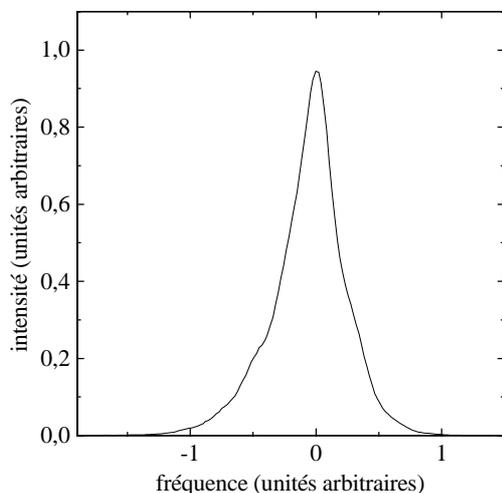


Fig.58: simulation d'une raie ^{17}O pour une polarisation lorentzienne (Bessel dans l'espace direct) de longueur de corrélation $\xi=2a$, pour $x=4\%$.

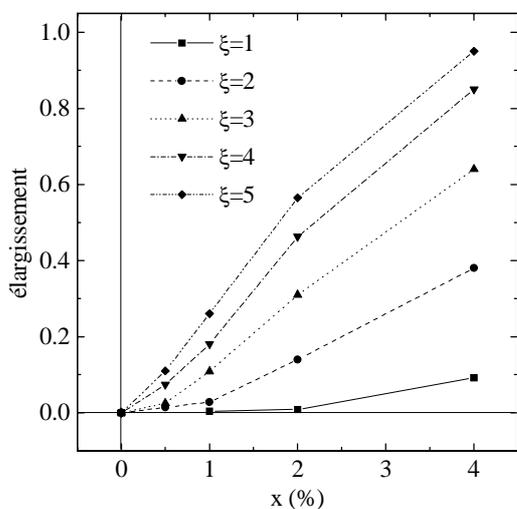


Fig. 59 : largeur de la raie simulée pour le site ^{17}O dans un modèle lorentzien (Bessel dans l'espace direct) en fonction de la concentration x pour différentes longueur de corrélation ξ .

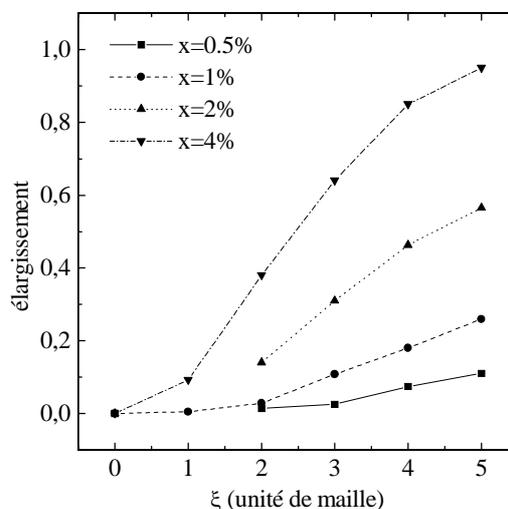


Fig.60 : largeur de la raie simulée pour le site ^{17}O dans un modèle lorentzien (Bessel dans l'espace direct) en fonction de ξ , pour différentes concentrations x .

Le comportement est notablement différent de celui reporté sur la fig. 54. La largeur est en effet fortement dépendante de ξ . Cela vient du fait qu'une fonction de Bessel n'a pas de point

d'inflexion comme une gaussienne, et que sa dérivée ne présente pas la forme de double bosse de la dérivée de la gaussienne.

Résumons les résultats obtenus par simulation numérique dans le cadre du modèle antiferromagnétique pour la RMN du site ^{17}O .

- Les raies simulées sont de forme lorentzienne à gaussienne, élargies symétriquement et peu déplacées.
- L'élargissement est de la forme $\Delta\nu = a \langle S_z \rangle \chi * f(\xi, x)$.
- Pour une polarisation $\chi'(\mathbf{q})$ gaussienne, f varie presque linéairement avec x jusqu'à 4% et ne varie pas quand ξ varie (pour $\xi > 1.5a$).
- Pour une polarisation $\chi'(\mathbf{q})$ lorentzienne, f varie presque linéairement avec x jusqu'à 4% et varie presque linéairement avec ξ .

Le comportement est notablement différent de celui reporté sur la fig. 54. La largeur est en effet fortement dépendante de ξ . Cela vient du fait qu'une fonction de Bessel n'a pas de point d'inflexion comme une gaussienne, et que sa dérivée ne présente pas la forme de double bosse de la dérivée de la gaussienne.

Résumons les résultats obtenus par simulation numérique dans le cadre du modèle antiferromagnétique pour la RMN du site ^{17}O .

- Les raies simulées sont de forme lorentzienne à gaussienne, élargies symétriquement et peu déplacées.
- L'élargissement est de la forme $\Delta\nu = a \langle S_z \rangle \chi^* f(\xi, x)$.
- Pour une polarisation $\chi'(\mathbf{q})$ gaussienne, f varie presque linéairement avec x jusqu'à 4% et ne varie pas quand ξ varie (pour $\xi > 1.5a$).
- Pour une polarisation $\chi'(\mathbf{q})$ lorentzienne, f varie presque linéairement avec x jusqu'à 4% et varie presque linéairement avec ξ .

c) Confrontation entre simulations et expériences

Les simulations et l'expérience sont en accord sur la forme lorentzienne à gaussienne de la raie et son élargissement symétrique sans déplacement.

Pour la dépendance en concentration:

La fig. 57 reporte les largeurs simulées dans le modèle gaussien et les points expérimentaux dans le cas du Ni, correspondant à l'ajustement phénoménologique de l'élargissement en $a+D/T^2$. L'accord est bon, et l'amortissement à haute concentration est vérifié. Cette dépendance est semblable dans le modèle lorentzien pour $\chi'(\mathbf{q})$.

Pour la dépendance en température:

Le moment local $\langle S_z \rangle$ varie en $1/T$. Le produit $T \Delta\nu$ suit donc la variation en température du produit $\chi^* f(\xi)$. Dans le cas où $\chi'(\mathbf{q})$ est de forme gaussienne, $f(\xi)$ est constant. Le produit $T\Delta\nu$, qui décroît quand T croît, a donc la dépendance en température de χ^* . Dans le cas où $\chi'(\mathbf{q})$ est de forme lorentzienne, $f(\xi)$ variant avec ξ , le produit $T\Delta\nu$ a la dépendance en température de $\chi^* f(\xi)$.

Ces résultats sont spécifiques du noyau ^{17}O , et des particularités de son couplage hyperfin.

d) Comparaison avec une autre technique pour mesurer $\chi'(\mathbf{q})$: le temps de relaxation transverse T_2 du cuivre des plans.

La seule autre mesure expérimentale permettant de sonder $\chi'(\mathbf{r})$ est le temps de relaxation transverse du ^{63}Cu noté T_2 (Pennington, 1989; Itoh, 1990, 1992; Imai, 1993; Berthier, 1993; Berthier, 1994; Bankay, 1994; Takigawa, 1994; Corey, 1996). Ce temps représente le temps de

relaxation de l'aimantation nucléaire transverse après inversion des populations des niveaux Zeeman de spin par RMN. Tout mécanisme d'interaction entre spins nucléaires a une contribution dans T_2 car il permet des renversements de spins nucléaires responsables de la défocalisation de l'aimantation transverse. En particulier, Pennington et Slichter montrent que, de même que dans les alliages dilués, les noyaux couplés aux plans CuO_2 interagissent entre eux via un mécanisme de type RKKY (Pennington, 1989, 1991; Bulut, 1991). C'est le même mécanisme que celui que nous étudions dans ce chapitre : une interaction indirecte entre deux moments locaux médiée par une polarisation du bain de spin de nature antiferromagnétique. Dans notre cas, il s'agit de l'interaction entre le moment nucléaire du ^{17}O et le moment électronique localisé induit par la substitution. Dans le cas étudié par Pennington et Slichter, il s'agit de l'interaction entre deux moments nucléaires de deux cuivres des plans. La partie gaussienne T_{2G} du temps de relaxation transverse du cuivre selon l'axe \mathbf{c} s'exprime alors :

$${}^{63}\left[\frac{1}{T_{2G}}\right]^2 \propto \sum_{\text{sites.Cu},i,\text{sauf l'origine}} J_z^2(\mathbf{r}_i)$$

où $J_z(\mathbf{r})$ est le couplage entre les deux noyaux distants de \mathbf{r} . L'analyse de Mila-Rice montre que le noyau ^{63}Cu se couple à la densité de spin de ses quatre Cu voisins via un couplage B et de sa propre densité de spin via un couplage A (Mila, 1989). Le couplage entre deux noyaux fait donc intervenir la densité de spin de cinq cuivres pour chaque noyau. L'écriture complète des différentes interactions permet finalement de trouver l'expression de ${}^{63}T_{2G}$ fonction de A,B et des susceptibilités spatiales. Le passage en transformée de Fourier simplifie l'expression, et permet d'aboutir, pour une mesure selon l'axe \mathbf{c} , à (Pennington, 1991; Thelen, 1994; Takigawa, 1994):

$${}^{63,c}\left[\frac{1}{T_{2G}}\right]^2 = \frac{{}^{63}c^{63}\gamma^4\hbar^2}{8g^4\mu_B^4} \left\{ \frac{1}{N} \sum_q F_c(\mathbf{q})^2 [\chi'(\mathbf{q})]^2 - \left[\frac{1}{N} \sum_q F_c(\mathbf{q}) \chi'(\mathbf{q}) \right]^2 \right\}$$

où ${}^{63}c=69.1\%$ est l'abondance naturelle de l'isotope ^{63}Cu , et $F(\mathbf{q})$ est le facteur de forme associé au ^{63}Cu , obtenu par transformée de Fourier du couplage d'un noyau cuivre :

$$F_c(\mathbf{q}) = \sum_i A(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0)) = A + 2B \cos(q_x a) + 2B \cos(q_y a)$$

Supposons que $\chi'(\mathbf{q})$ est donnée par le modèle antiferromagnétique de forme gaussienne ou lorentzienne. On peut alors calculer asymptotiquement ou numériquement la dépendance de T_{2G} avec les paramètres de ce modèle, χ^* et ξ . Les deux méthodes permettent d'obtenir, dans une large gamme de ξ au moins de 1 à 5 mailles, et à une très bonne approximation la relation (Pennington, 1991; Thelen, 1994):

$$\frac{1}{{}^{63}T_{2G}} \propto \chi^* \xi$$

Une mesure de ${}^{63}T_{2G}$ par M. Takigawa selon l'axe \mathbf{c} dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ est reportée sur la fig.61.

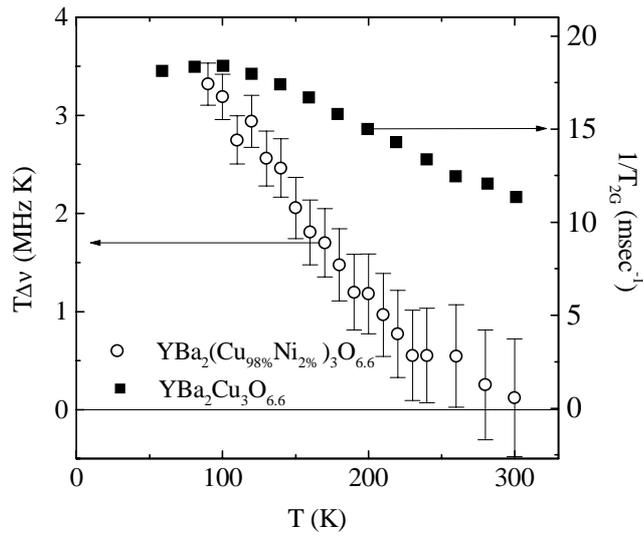


Fig.61 : mesure de $1/^{63}\text{T}_{2\text{G}}$ selon l'axe \mathbf{c} dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ par M. Takigawa (1994). Sur l'axe de gauche est également reporté une de nos mesures de $\text{T}^{17}\Delta\nu$ pour YBCO Ni2%.

La mesure de $1/\text{T}_{2\text{G}}$ croit presque linéairement quand T décroît, avec une légère saturation près de 100K. La fig.61 montre que $1/^{63}\text{T}_{2\text{G}}$ croit plus lentement que $\text{T}^{17}\Delta\nu$ quand T décroît.

La quantité $^{63}\text{T}_{2\text{G}}$ sonde donc la même susceptibilité que nos mesures d'élargissement $^{17}\Delta\nu$ par effet de substitution. Mais ni nos mesures, ni les mesures de $\text{T}_{2\text{G}}$ seules ne suffisent pour déterminer indépendamment χ^* et ξ . Par contre, la comparaison de ces deux mesures permet à priori de déconvoluer la contribution des deux paramètres. En effet, on peut relier les dépendances en température de ces mesures avec celle de ξ en éliminant χ^* par :

$$\text{T}_{2\text{G}}\text{T}\Delta\nu \propto f(\xi) / \xi$$

d'où la dépendance en température du produit $\text{T}_{2\text{G}}\text{T}\Delta\nu$ permet d'obtenir la dépendance en température de ξ . Puis la dépendance en température de $1/\xi\text{T}_{2\text{G}}$ donne directement celle de χ^* .

Dans un modèle gaussien pour $\chi'(q)$

Le fait que $\text{T}\Delta\nu$ décroissent quand T décroît implique que $\chi^*(\text{T})$ décroît de même, et que $\xi(\text{T})$ est donné par $1/\text{T}_{2\text{G}}\text{T}\Delta\nu$. La longueur de corrélation ξ devrait donc décroître légèrement quand T décroît, puisque $\text{T}\Delta\nu$ décroît plus vite que $1/\text{T}_{2\text{G}}$. Ce résultat peut sembler très surprenant physiquement. Cependant, diviser les mesures de $\text{T}_{2\text{G}}$ par nos mesures d'élargissement $\Delta\nu$ de façon brute pose plusieurs difficultés. D'abord, nos mesures sont très incertaines dès $\text{T} > 200$ K. Mais surtout, des travaux récents d'A. Keren portant sur le $\text{T}_{2\text{G}}$ du ^{17}O montrent que les analyses de $^{63}\text{T}_{2\text{G}}$ sont dans l'état actuel faussées (Keren, 1997). Un mécanisme de relaxation additionnel pour les noyaux Cu n'a pas été pris en compte, qui trouve son origine dans des fluctuations

dynamiques d'origine dipolaire sur site Cu. Ce mécanisme induit une composante gaussienne peu dépendante de la température mais de valeur non négligeable. Dans le cas de YBaCuO_{7-x} , cette correction équivaut à devoir soustraire une constante de 25% de la mesure brute à $T=300\text{K}$. L'absence d'analyse dans le cas de $\text{YBaCuO}_{6.6}$ pour l'instant nous contraint à ne pouvoir quantifier exactement la variation en température de ξ . Mais le sens dans lequel va cette correction est d'augmenter la variation relative de $1/T_{2G}$. Ceci va dans le sens d'un comportement constant en température $T_{2G}T\Delta v$ et donc pour ξ . Ainsi, dans le modèle gaussien pour $\chi'(\mathbf{q})$, nos mesures d'élargissement analysées conjointement aux mesures de $1/T_{2G}$ vont dans le sens d'un $\xi(T)$ presque constant.

Dans un modèle lorentzien pour $\chi'(\mathbf{q})$

Dans ce cas, la fonction $f(\xi)/\xi$ est peu dépendante de ξ . Le produit $T_{2G}T\Delta v$ variant peu avec la température, il semble alors difficile de prévoir la dépendance en température de ξ . En effet, quelque soit la variation de ξ , elle affecte peu ce rapport, ce qui est toujours compatible avec sa faible dépendance en température. Pour aller plus loin dans une analyse quantitative de ces résultats, il faudrait une meilleure résolution expérimentale dans la mesure de $T\Delta v$ et une meilleure connaissance des termes à soustraire de la mesure de T_{2G} pour obtenir la contribution venant de $\chi'(\mathbf{q})$ seulement. Autrement dit, la dépendance en température du produit $T_{2G}T\Delta v$ n'est pas défini avec une précision suffisante dans les mesures actuelles pour permettre une analyse quantitative dans ce cas.

A priori, outre les mesures de T_{2G} et de $T\Delta v$, les mesures de $\chi''(\mathbf{q},\omega)$ par diffusion inélastique de neutrons devraient également permettre de mesurer $\chi'(\mathbf{q})$, en utilisant les relations de Kramers Kronig rappelées au début de cette partie. Ces relations permettent en effet de calculer $\chi'(\mathbf{q},\omega=0)$ à partir des mesures de $\chi''(\mathbf{q},\omega)$. Mais des limitations expérimentales empêchent d'utiliser ces relations. En effet, $\chi'(\mathbf{q},\omega=0)$ est calculé par intégration de $\chi''(\mathbf{q},\omega)/\omega$, quantité qui décroît lentement dans la gamme $30\text{meV} < \omega < 100-200\text{meV}$ où des mesures précises manquent pour l'instant (P. Bourges, communication personnelle). On doit donc éviter d'utiliser ces relations dans l'état actuel des mesures de neutrons pour obtenir des résultats quantitatifs sur $\chi'(\mathbf{q},\omega=0)$. Ceci renforce l'intérêt de nos mesures et des mesures de T_{2G} , seules sondes efficaces pour l'instant pour mesurer $\chi'(\mathbf{q}\neq 0)$.

- e) Comparaison aux analyses de type MMP et aux résultats de diffusion inélastique des neutrons

Depuis l'article initial décrivant la phénoménologie MMP (Millis, 1990), l'essentiel des travaux y faisant suite a consisté en un échange constant entre expérimentateurs et théoriciens afin d'utiliser les observations pour calculer les paramètres impliqués dans le modèle. Les mesures de $^{63}\text{T}_1$, de $^{63}\text{T}_{2\text{G}}$, de déplacement magnétique des différents noyaux, ont permis d'évaluer les caractéristiques de la susceptibilité généralisée à la base du modèle MMP (pour une revue, Berthier, 1996; Slichter, 1996; et le volume en hommage à D. Pines **74** du Philosophical Mag. B, 1996). En particulier, les analyses de $\text{T}_{2\text{G}}$ ont consisté à utiliser l'expression $^{63}\text{T}_{2\text{G}}^{-1} \propto \chi^* \xi$ pour déterminer $\xi(\text{T})$. Cependant, *toutes les analyses supposent que χ^* est constant* (Itoh, 1992; Imai, 1993; Sokol, 1993; Thelen, 1994; Barzykin, 1995; Corey, 1996; Slichter, 1996) ¹. A partir de cette hypothèse, la dépendance en température de $1/\text{T}_{2\text{G}}$ est entièrement attribuée à celle de $\xi(\text{T})$, qui est analysé comme croissant quand T décroît. Cette analyse implique que le système est proche d'une transition antiferromagnétique à basse température où ξ divergerait, transition qui est masquée par la supraconductivité. Nos mesures d'élargissement comparées aux mesures de $\text{T}_{2\text{G}}$ permettent a priori de déterminer indépendamment χ^* et ξ sans cette hypothèse préalable pour χ^* , pour une forme de susceptibilité donnée.

Nos résultats permettent de conclure pour une susceptibilité de forme gaussienne que l'amplitude χ^* décroît quand T croît et que la longueur de corrélation ξ varie peu avec la température. Ce résultat contredit les interprétations de type MMP. Par contre, il est en accord avec certaines mesures de diffusion inélastique des neutrons. Dès le début des années 90, l'équipe de Rossat-Mignod a en effet observé que ξ est à peu près indépendant de la température, par mesure de la largeur du pic au vecteur d'onde antiferromagnétique jusqu'à 250 K (Regnault, 1994 et références dedans) alors que l'intensité du pic décroît (Bourges, 1995). De plus, ces mesures semblent montrer qu'une forme gaussienne de la susceptibilité semble mieux décrire les mesures qu'une forme lorentzienne.

Pour une susceptibilité de forme lorentzienne, les quantités $\text{T}_{2\text{G}}$ et $\text{T} \Delta\nu$ ne sont pas définies avec une précision suffisante pour permettre de conclure. Il est possible dans ce cas que ξ dépende de la température, comme le supposent les tenants de l'analyse MMP. Pour réconcilier ces résultats avec les mesures de neutrons, ces auteurs arguent d'une possible incommensurabilité qui élargirait artificiellement le pic des neutrons, rendant impossible la mesure directe de ξ (Barzykin, 1994; Zha, 1995). Des mesures récentes de Mook semblent aller dans ce sens: une incommensurabilité de 10% est observée à basse température dans les composés sous-

¹Dans ces différents travaux, les notations pour χ^* sont : $\chi_0(\text{Q})$ (Itoh, 1992); $\chi'_0(\text{Q})$ (Imai, 1993); $\chi_0 \sqrt{\beta}$ (Thelen, 1994); α (Corey, Slichter; 1996)

dopés(Mook, preprint) ². Nous avons vérifié que nos résultats obtenus par simulations numériques ne sont pas fortement affectées dans cette hypothèse. Pour cela, nous avons considéré une susceptibilité dans l'espace réciproque de la forme :

$$\chi'(\mathbf{q}, \omega = 0) = 4\pi\xi^2 \chi^* \sum_{\mathbf{Q}_i=(\pi-\delta;\pi-\delta);(\pi+\delta;\pi-\delta);(\pi-\delta;\pi+\delta);(\pi+\delta;\pi+\delta)} \exp\left[-\xi^2(\mathbf{q}-\mathbf{Q}_i)^2\right]$$

d'où par transformée de Fourier :

$$\chi'(\mathbf{r}, \omega = 0) = \chi^* \cos(\pi x) \cos(\pi y) [\cos(\delta x) + \cos(\delta y)] \exp\left[-\frac{r^2}{4\xi^2}\right]$$

en notant x et y en unités de mailles, avec $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. On peut remplacer dans ces expressions la forme gaussienne par la lorentzienne. Pour une incommensurabilité $\delta=0.1\pi$, comme semble le mesurer Mook, les dépendances en ξ et en x des élargissements simulés ne sont pas affectées de plus de 10%. Nos résultats restent alors valables.

Discutons une autre analyse qui interprète ξ croissant quand T décroît, par Millis et Monien (Millis, 1996). Ce travail s'appuie sur les mesures de Stern (1995) par double résonance dans Y₂Ba₄Cu₇O₁₅. Cette technique permet de mesurer le temps de relaxation transverse T₂ dû à des interactions entre spins d'un même plan, et T_{2⊥} dû à des interactions entre spins de plans différents. L'analyse de Millis et Monien montre que si ξ est dépendant de T, le rapport (T₂)³/T_{2⊥} doit être indépendant de T. Si par contre ξ est indépendant de T, le rapport (T₂)²/T_{2⊥} doit être indépendant de T. La comparaison expérimentale de ces deux rapports les fait conclure que ξ est dépendant de T. Nous ne sommes pas en accord avec cette analyse : la dépendance en température de ces deux rapports est trop proche et avec une dispersion des points trop importante pour pouvoir conclure (voir la fig.2 de l'article de Millis et Monien, 1996).

f) Le cas particulier du composé au mercure

Nos résultats et notre analyse sont valables dans le composé au mercure au même titre que dans YBaCuO. Cependant, la comparaison avec T_{2G} pose dans ce cas des problèmes. Les mesures de ⁶³T_{2G} effectuées sur des monocouches au mercure sous-dopés et dopés optimum manifestent plusieurs différences notables avec YBaCuO. D'une part, Itoh reporte une variation de T_{2G} plutôt décroissante quand T décroît, entre 80 K et 160 K (aucune mesure n'ayant été faite à plus haute température) (Itoh, 1996). D'autre part, Suh et Borsa reportent qu'en fait, la décroissance de l'intensité de l'écho de spin est de type exponentielle et non gaussienne, contrairement à YBCO et à ce que reporte Itoh. Dans ce cas, la mesure de 1/T₂ est constante entre 300 K et 200K puis décroissante quand T décroît pour un composé dopé optimum (Suh, 1996). Ces anomalies concernant T₂ ne se manifestent pas dans le composé à trois couches, où

²Il n'y a cependant pas d'accord expérimental pour l'instant sur ce point avec le groupe de Saclay (Bourges, communication personnelle).

Julien retrouve une dépendance en température identique à YBaCuO (Julien, 1996). Cette différence entre les composés mercure à une couche d'une part et mercure à trois couches et YBaCuO d'autre part n'est pas encore expliquée.

Les mesures de T_c dans le composé monocouche au mercure ne sont donc pas encore comprises d'un point de vue expérimental pour pouvoir être reliées à la partie réelle de la susceptibilité, comme le suggère Pennington pour YBaCuO . Dans ce cas, notre mesure de l'effet des impuretés semble être la seule approche qui permette d'obtenir une information sur $\chi'(\mathbf{q})$ pour l'instant.

5. Une nouvelle approche pour le problème des impuretés

Jusqu'à présent, les observations par RMN de cuprates substitués ont essentiellement porté sur les questions suivantes : l'effet des impuretés sur le dopage, le pseudogap, le gap de spin, et la densité d'états résiduelle dans la phase supraconductrice; le mécanisme de destruction de T_c par une impureté pour décider de la symétrie du paramètre d'ordre; le type de magnétisme induit par un substituant non magnétique ou magnétique. Notre approche a consisté dans cette partie à inverser la problématique : ne plus étudier le défaut lui même mais s'en servir comme d'une perturbation localisée pour sonder les propriétés intrinsèques des plans CuO_2 . Walstedt avait déjà proposé un modèle antiferromagnétique pour la polarisation induite par le Zn (Walstedt, 1993). Mais le but de son analyse était de calculer une valeur du couplage entre le moment et les plans CuO_2 pour discuter des mécanismes de destruction de T_c par les impuretés, et non de caractériser les dépendances en température de la polarisation elle même.

Le fait d'utiliser différents noyaux RMN permet ainsi de sonder la polarisation à travers des effets différents de moyenne dus aux couplages hyperfins différents pour chaque type de noyau. On peut ainsi espérer généraliser et améliorer en sensibilité ce type d'étude à d'autres composés et d'autres noyaux, pour tirer plus d'informations sur la forme de la polarisation, donc sur la partie réelle de la susceptibilité statique à tous les \mathbf{q} . Notamment, nous avons exploité la variation de la largeur de raie dans notre analyse parce que notre résolution expérimentale ne permet pas de distinguer des structures dans la forme de la raie. Mais des mesures à plus basse concentration et avec une meilleure résolution expérimentale pourraient permettre d'analyser plus en détail la forme de la raie RMN. En particulier, pour choisir entre un modèle de susceptibilité gaussienne ou lorentzienne dans les composés sous-dopés, on peut espérer détecter des structures de la raie qui soient compatibles avec l'un de ces deux modèles seulement. De même, la forme de la susceptibilité dans les composés surdopés pourrait être mieux déterminée par ce type d'expériences, d'où la possibilité de distinguer entre une polarisation RKKY isotrope et une polarisation incluant des effets d'emboîtement dus à la surface de Fermi. Le rôle des corrélations magnétiques dans les composés surdopés pourrait alors être mieux défini. **Au contraire des mesures de T_{2G} , les mesures d'élargissement constituent donc potentiellement une sonde**

de la forme spatiale de la polarisation, et donc de la structure en q de la susceptibilité statique. Des mesures doivent être entreprises dans ce sens pour des échantillons contenant une faible concentration d'impuretés et un fort enrichissement en ^{17}O pour améliorer la sensibilité.

Résumé

Le Zn, le Ni et le Li induisent des moments dans les plans CuO_2 . Ces moments développent une polarisation alternée qui élargit la raie RMN des oxygènes des plans sans la déplacer. Dans les composés légèrement surdopés, l'élargissement suit la même variation en température que le moment local, c'est à dire en $1/T$. Cette variation ainsi que la forme de la raie et sa dépendance en concentration sont compatibles avec une susceptibilité métallique « RKKY » pour les plans. Dans les composés très surdopés, la raie est peu élargie, ce qui permet de conclure que l'effet du moment ou le moment lui même sont très atténués. Le système redevient vraisemblablement bien plus métallique.

Au contraire des composés légèrement surdopés, l'élargissement induit par les moments locaux varie plus vite en température que la susceptibilité de ces moments qui est en $1/T$. Cette déviation à la loi en $1/T$ est observée pour tous les composés sous-dopés (YBaCuO et HgBaCuO) et tous les types de substitution (Ni,Zn,Li). Cette déviation ne peut pas s'expliquer pour un métal, même en tenant compte de la diffusion de spin du système. Pour expliquer cette anomalie, nous proposons un modèle de susceptibilité des plans médiée par des corrélations antiferromagnétiques. Dans ce cadre, nos simulations numériques permettent de prévoir la relation entre les élargissements observés et les variations de la longueur de la corrélation ξ et de l'amplitude χ^* . Dans un modèle gaussien pour la susceptibilité, nos résultats imposent que l'amplitude de cette susceptibilité χ^* croît quand T décroît. Par comparaison avec des mesures de $^{63}\text{T}_{2G}$, nous concluons que la longueur de corrélation antiferromagnétique est constante, résultat cohérent avec les mesures de neutrons du groupe de Saclay. Dans un modèle lorentzien pour la susceptibilité, la comparaison avec T_{2G} est plus délicate et ne permet pas de conclure dans l'état actuel des mesures sur la dépendance en température de ξ et χ^* .

Plus généralement, notre approche montre que les mesures d'élargissement permettent de sonder $\chi'(q)$ différemment des mesures précédentes de neutrons ou de T_{2G} , et d'obtenir des informations sur sa dépendance en température, mais aussi peut-être dans l'avenir sur sa forme même.

Chapitre VI

**Le moment local dans l'état normal,
et ses effets sur la supraconductivité**

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

L'utilisation de la RMN du ^{17}O a permis de sonder l'effet des moments locaux dans les plans CuO_2 des cuprates. Pour étudier la variation en température et l'amplitude de ces moments eux-mêmes, deux techniques ont été utilisées jusqu'ici : les mesures d'aimantation macroscopique et la RMN.

La première technique, par utilisation d'un SQUID, permet d'identifier la contribution des moments à la susceptibilité du matériau et de mesurer la valeur absolue du moment induit (*partie A.1*).

La seconde technique consiste à sonder le magnétisme du voisinage immédiat de l'impureté soit par la RMN du noyau de l'impureté, soit par la RMN de la raie satellite correspondant aux noyaux de la matrice premiers voisins de l'impureté. Si un moment local est présent dans ce voisinage, la raie de RMN est déplacée proportionnellement à la susceptibilité de ce moment. Les mesures par ^{27}Al RMN dans LaSrCuO substitué à l'aluminium (Ishida, 1996), et les mesures par RMN des premiers voisins yttrium du Zn substitué dans YBaCuO (Mahajan, 1994) en sont un exemple. Dans le cas du Li substitué dans YBaCuO , K.Sauv, M. Nicolas et J. Connard ont mené des mesures de RMN du ^7Li dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ qui sondent de même l'environnement immédiat du Li^1 . Dans ce chapitre, nous présentons les mesures sur les mêmes échantillons de RMN du ^7Li pour vérifier les résultats obtenus par Nicolas et collaborateurs dans les composés surdopés et les étendre aux composés sous-dopés (*partie A.2*).

Les résultats expérimentaux obtenus par ces deux techniques permettent de discuter d'une part l'origine des moments induits pour les différentes substitutions (*partie C*), d'autre part l'effet de ces substitutions sur la supraconductivité (*partie D*). Nous montrerons que les mesures de SQUID, effectuées en collaboration avec P. Mendels, permettent une étude fine dans le cas du Zn et du Ni en utilisant également la ^{17}O RMN déjà exposée qui mesure le couplage entre les moments et les plans CuO_2 . Dans le cas de la RMN du Li, les résultats obtenus sont préliminaires à une étude plus complète qui dépasse l'objet de ce mémoire. Ils montrent cependant la cohérence de notre analyse en terme de magnétisme localisé, et révèlent l'évolution du moment induit par le Li avec le dopage.

¹Ces mesures ne sont pas possibles par RMN du noyau du Zn ou du Ni car ces noyaux n'ont pas de spin en abondance naturelle suffisante pour la RMN, d'où le choix du Li qui porte un spin 3/2.

A. Resultats

1. Le composé $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ substitué par Zn^{2+} ou au Ni^{2+}

Les mesures par ^{89}Y RMN ont montré que le Zn et le Ni induisent des moments locaux dans les plans CuO_2 (voir Ch.I.F.2.c). Pour mesurer le magnétisme de ces moments, il faut mesurer leur contribution à la susceptibilité macroscopique. Ces mesures sont rendues difficiles par la présence de termes extrinsèques dus à des phases paramagnétiques parasites (Zagoulaiev, 1996), notamment dans le cas des composés surdopés substitués au Zn où la contribution du Zn est très faible. Une étude sur des échantillons contenant peu de phases parasites et pour différentes concentrations permet cependant de déterminer la contribution effectivement due aux moments induits par le Zn ou le Ni (Mendels, 1994, 1997; Zagoulaiev, 1995; Bobroff, 1994; Grenier, 1995).

a) La technique de mesure : le SQUID

Les échelles de variations de susceptibilité induites par les substitutions sont, au minimum, de l'ordre de 10^{-8} emu/g, par exemple pour le Zn dans $YBa_2Cu_3O_7$. Une mesure par susceptibilité alternative ou par un dispositif analogue permet une résolution au mieux de 10^{-6} emu/g, insuffisante dans le cas présent. Il faut avoir recours à un outil de mesure plus fin, le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Le SQUID permet d'obtenir une très grande sensibilité, supérieure à la finesse exigée (typiquement de l'ordre de 10^{-8} emu pour l'aimantation M , où $M = \chi H_{ext}$, avec H_{ext} de l'ordre du Tesla) (Swithen, 1980).

Dans nos conditions expérimentales, les problèmes de contributions magnétiques extrinsèques introduites par des impuretés dans l'espace de l'échantillon, de centrage de l'échantillon, de signal induit par la gellule, ou de mauvais blindage, sont les facteurs les plus limitants pour la résolution expérimentale.

b) Les résultats expérimentaux

Le travail exécuté dans le cadre de ce mémoire concerne les substitutions au Ni, en collaboration avec P. Mendels. Pour le Zn, les mesures reportées sont dues à P. Mendels et B. Grenier.

Les mesures brutes de susceptibilité sont effectuées sous des champs extérieurs de 0.1 Tesla à 1 Tesla pour vérifier la linéarité de la réponse. Le signal induit par la gelule contenant l'échantillon, de nature diamagnétique, est systématiquement soustrait du signal total. Les masses des échantillons sont de l'ordre du gramme. La susceptibilité mesurée peut s'écrire :

$$\chi_{total} = \chi_{substitution} + \chi_{pur} + \chi_{phases\ parasites}$$

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

La susceptibilité statique du composé non substitué notée χ_{pur} est mesurée dans les mêmes conditions, et également par déplacement de la raie RMN de l'yttrium ou de l'oxygène des plans. Une contribution possible des chaînes peut intervenir, comme nous allons le montrer. La mesure de $\delta\chi = \chi_{\text{total}} - \chi_{\text{pur}} - \chi_{\text{gellule}}$ est présentée sur la Fig.1.

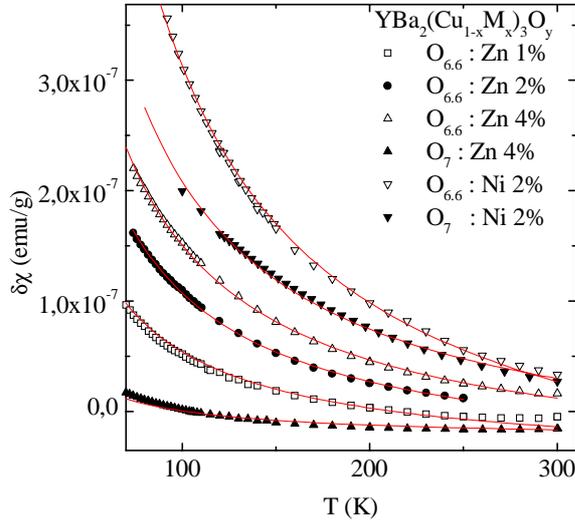


Fig.1 : Susceptibilité des composés substitués après soustraction de la contribution du composé sans substitution (décalage arbitraire entre les courbes pour plus de lisibilité). En trait plein est représenté un ajustement en $A + C/T$.

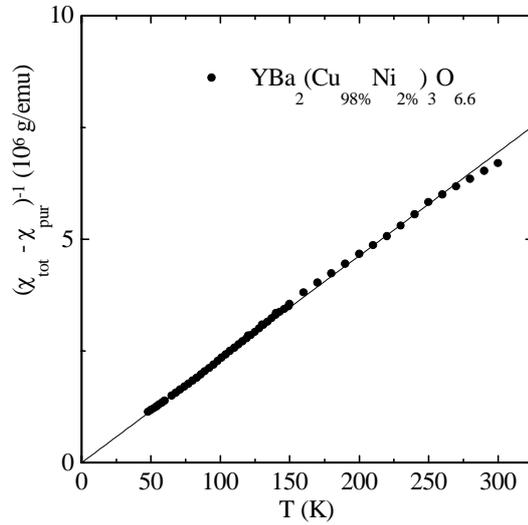


Fig. 2 : Inverse de la contribution du Ni à la susceptibilité pour une concentration $x=2\%$. Cette représentation montre que la susceptibilité suit une loi en C/T pour le composé sous-dopé et légèrement surdopé.

Pour tous les échantillons, un ajustement en C/T de la susceptibilité est possible. Pour vérifier cette dépendance en $1/T$, l'inverse de $\delta\chi$ est représenté en fonction de la température sur la fig.2 pour une des mesures. La dépendance linéaire de $1/\delta\chi$ en fonction de T confirme que la loi en $1/T$ est suivie par la susceptibilité dans toute la gamme de température étudiée. Le fait que $1/\delta\chi$ passe par l'origine montre de plus qu'il s'agit d'une loi de Curie en C/T et non d'une loi de type Curie-Weiss en $1/(T - \Theta)$. Un ajustement où le paramètre Θ serait laissé libre aboutit à une faible valeur de Θ , toujours inférieure à 5 K. La loi de Curie est caractéristique d'un magnétisme dû à des moments localisés qui n'interagissent pas entre eux (voir Ch.I.F.2.c pour son expression).

La constante C extraite des différents ajustements est représentée sur la Fig.3. Il apparaît une ordonnée à l'origine non nulle qui correspond à un terme de Curie pour les composés sans Zn ou Ni. Ce terme peut avoir deux origines : la présence éventuelle de phases parasites magnétiques, par exemple la phase verte Y_2BaCuO_5 , ou une contribution éventuelle des chaînes. Pour analyser ces deux types de contribution, il faut distinguer les deux types d'échantillons utilisés.

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

Dans les échantillons de type céramique *légèrement surdopés*, l'ordonnée à l'origine est négligeable, de sorte que la contribution extrinsèque correspondant à des phases parasites est très faible. De même, aucun terme provenant des chaînes ne semble détectable. Par contre, ces mêmes échantillons *sousdopés* présentent une contribution extrapolée à $C=5 \cdot 10^{-6}$ emuK/g quand il n'y a plus de défaut. Cette contribution vient vraisemblablement des chaînes, qui présenteraient des fragments paramagnétiques ...-Cu-O-Cu-... dans les composés sous-dopés. Les chaînes contribuent donc à la susceptibilité totale dans les composés sous-dopés uniquement par un terme $\chi=5(\pm 2)10^{-6}/T$ (emu/g).

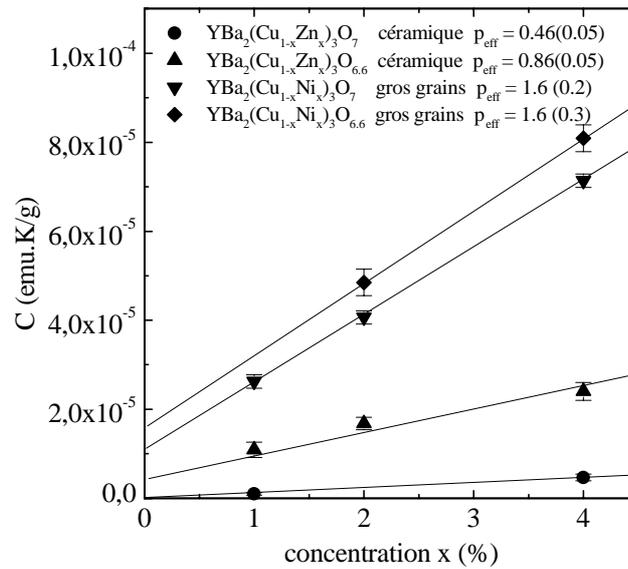


Fig. 3 : constantes de Curie extraites d'un ajustement en C/T de la contribution des impuretés à la susceptibilité, pour différentes concentrations de Zn ou Ni dans les sous-dopés et légèrement surdopés. « céramique » et « gros grains » définissent le type de synthèse employé.

Dans les échantillons de type « gros grains » *surdopés* substitués au Ni, l'ordonnée à l'origine qui vaut $C=10^{-5}$ emuK/g provient probablement de phases parasites extrinsèques, qu'on sait être présentes dans les « gros grains ». En effet, des mesures de R.P.E menées par P.Monod sur nos synthèses révèlent une quantité de phases parasites Y_2BaCuO_5 de 0.4% à 0.9% (Guerrin, 1995, 1996; Zagoulaiev, 1995)). Dans ces mêmes échantillons *sous dopés*, la contribution des chaînes s'ajoute à l'ordonnée à l'origine, toujours égale à $5(\pm 2)10^{-6}$ emu.K/g.

Une fois l'ordonnée à l'origine et les termes non reliés au Zn ou au Ni identifiés, la mesure des pentes des ajustements linéaire sur la fig.3 permet d'évaluer l'effet du Ni ou du Zn seulement. Les valeurs déduites de ces ajustements linéaires sont rappelées sur la figure et sur le tableau 1 :

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

	Ni	Zn
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	1.6 ± 0.2	0.46 ± 0.05
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$	1.6 ± 0.3	0.86 ± 0.05

Tableau 1 : valeur des moments effectifs p_{eff} déduits des mesures de χ dans l'état normal

2. Cas du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ substitué par Li^+

Dans l'étude de M.Nicolas et collaborateurs, des mesures par RMN du ^7Li sont menées sur des échantillons $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ substitués au Li (Sauv, 1994,1996). Les mesures de déplacement de la raie du ^7Li sont interprétées comme représentant la susceptibilité intrinsèque des plans CuO_2 . Au contraire, nos mesures de RMN du ^{17}O dans ces mêmes composés substitués au Li^+ montrent que la dépendance en température de la susceptibilité intrinsèque des plans n'est pas sondée par la RMN du Li mais par l'oxygène, de même que pour Zn^{2+} et Ni^{2+} . Ces mesures révèlent la présence d'une polarisation magnétique qui se développe autour du défaut et n'affecte pas la susceptibilité statique moyenne des plans (voir Ch.V). Ainsi, de même que pour le Zn et le Ni, ces mesures par ^{17}O RMN montrent la présence de moments locaux directement couplés aux plans CuO_2 induits par les ions Li^+ . Nous avons entrepris les mesures de RMN du ^7Li pour confirmer les résultats de K.Sauv et les étendre aux composés sous-dopés. Les mesures de susceptibilité macroscopique n'ont par contre pas encore été entreprises.

a) Résultats expérimentaux : la RMN du ^7Li

Le noyau ^7Li possède un spin $3/2$ d'abondance naturelle 92.57%, de rapport $\gamma=10.40$ kHz/Gauss. La RMN du noyau du défaut lui même permet d'étudier la susceptibilité magnétique associée à ce défaut. La raie RMN doit se décaler proportionnellement à la susceptibilité du défaut (voir Ch.III.C.2). Le type de mesures RMN menées pour les échantillons étudiés est présenté dans le tableau 2:

	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ Li 1%	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ Li 2%	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ Li 3%	YBa ₂ Cu ₃ O _{6.6} Li 2%
^7Li RMN	seulement à T=300K	T=80 K à 350 K	seulement à T=300K	T=80 K à 450 K
^{17}O RMN	T=80 K à 350 K			

Tableau 2 : gammes de température dans lesquelles les échantillons ont été étudiés (Les résultats de ^{17}O RMN ont été présentés dans le chapitre EffetMoment).

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

Les poudres ne sont pas alignées (non synthétisées sous forme de gros grains, mais sous forme de céramiques non alignables). Le spectre du ^7Li est donc un spectre de poudre. La raie centrale et la distribution des satellites quadrupolaires se superposent (Sauv, 1996). Le résultat est une raie centrale superposée à deux épaulements décalés de plus faible intensité. La mesure de largeur de raie centrale est faussée par cette superposition. Par contre, la détermination de la position de la raie ne pose pas de problème. Un test rapide permet de mesurer l'ordre de grandeur des temps de relaxation. Le temps de relaxation longitudinal T_1 est de l'ordre de 0.1 sec.; le temps de relaxation transverse est de l'ordre de 200 à 400 μs . L'intensité de la raie dépend du nombre de défauts Li introduits. La largeur typique de la raie centrale vaut de quelques kHz à quelques dizaines de kHz. L'évolution d'un spectre en température est représentée sur la fig.4.

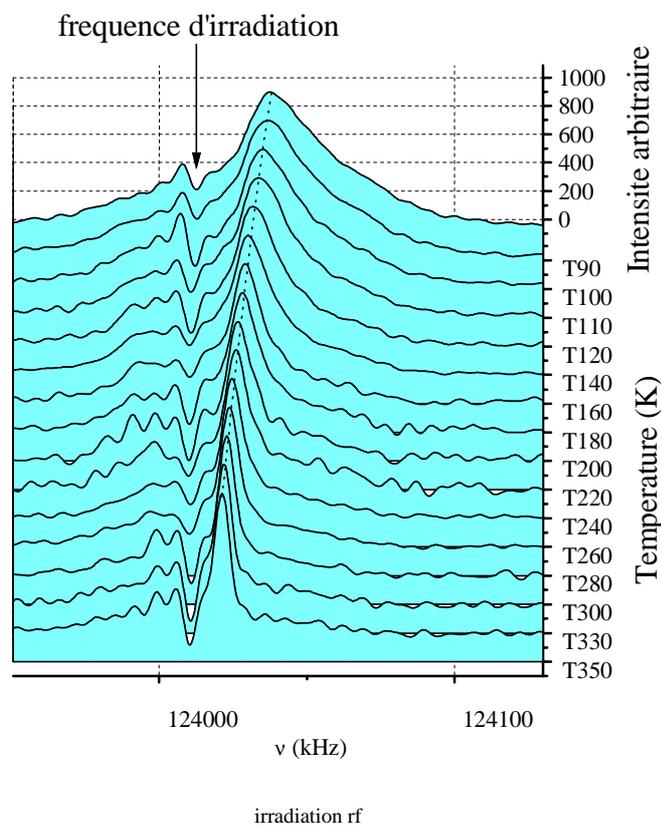


Fig.4 : spectre de ^7Li RMN dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{98\%}\text{Li}_{2\%})_3\text{O}_7$ pour différentes températures.

L'anomalie à basse fréquence correspond à un mauvais filtrage à la fréquence d'irradiation.

La raie s'élargit et se déplace vers les hautes fréquences quand la température décroît. La position et la largeur de la raie pour l'échantillon Li2% sont reportées sur les fig. 5 et 6, pour le composé légèrement surdopé et le composé sous-dopé (il s'agit de la même synthèse qui a été désoxydée).

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

En première approximation, la position de la raie se décale en suivant une loi en D/T , avec $D_{YBCO7}=2 \text{ MHz.K}$ et $D_{YBCO6.6}=7.7 \text{ MHz.K}$. L'amplitude de cette variation est plus importante pour le composé sous-dopé que légèrement surdopé d'un facteur 3.8. Cette dépendance en $1/T$ est claire pour le composé sous-dopé, mais moins nette pour le composé légèrement surdopé. La largeur de la raie suit le même type de dépendance.

Pour les composés Li1% et Li3%, des mesures à température ambiante montrent que la raie est déplacée identiquement au composé Li2%, en $\nu=124023\pm 0.5 \text{ kHz}$.

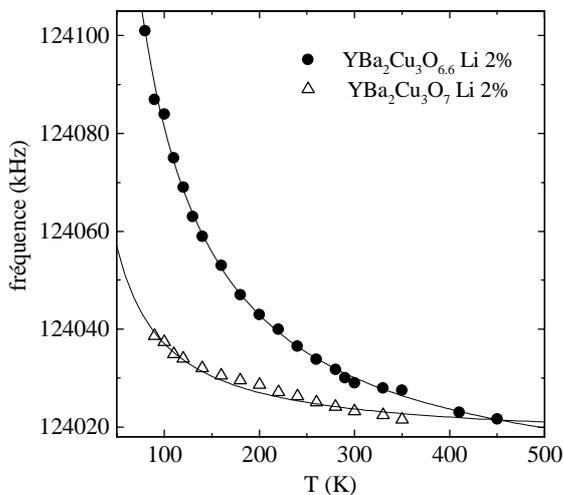


Fig.5 : position de la raie ^7Li
(trait plein : ajustement en $a+D/T$)

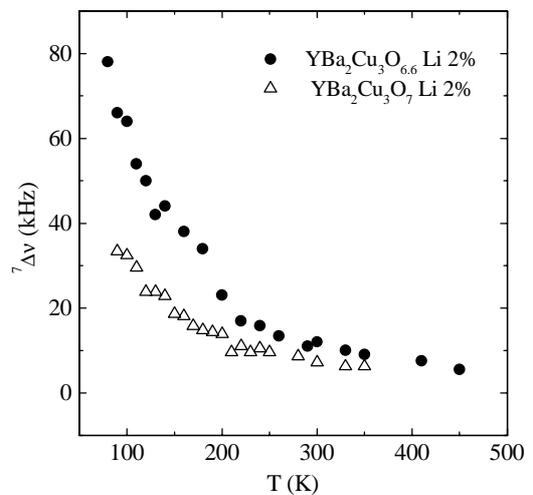


Fig. 6 : largeur totale à mi-hauteur de la raie du ^7Li

b) Interprétation des résultats en terme de magnétisme localisé

La position de la raie représente la susceptibilité transférée par les atomes Cu ou O proches voisins du site du Li. Cette susceptibilité est de type Curie puisque la position se déplace selon une loi de Curie en $1/T$. Ainsi, **le Li + non magnétique induit un moment magnétique localisé dans son voisinage immédiat pour YBaCuO sous-dopé et légèrement surdopé**. Ce résultat confirme les conclusions obtenues d'après nos mesures de RMN du ^{17}O (Ch.V). Pour la partie légèrement surdopée du diagramme de phase, cette observation est similaire aux mesures de ^{27}Al RMN dans $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ substitué au Al (Ishida,1996) et aux mesures de ^7Li RMN dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Sauv, 1996). C'est par contre la première mesure dans la partie sous-dopée du diagramme de phase par RMN de l'impureté elle même.

Dans le cas du Zn et du Ni, les mesures par SQUID d'aimantation macroscopique mettent aussi en évidence une loi de Curie. Dans le cas présent, la preuve du magnétisme localisé induit

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

par le Li est de nature locale (RMN du noyau de Li). Aucun autre effet que la proximité d'un moment local ne pourrait à priori déplacer la raie selon $1/T$. Cette expérience est une autre preuve directe qu'un substituant non magnétique induit du magnétisme localisé, dans les composés sous-dopés et légèrement surdopés.

Les mesures par RMN du ^{17}O présentées dans le Ch.V montrent que ce moment induit se couple directement au bain de spin des plans CuO_2 . Il semble probable que le Li se substitue dans les plans CuO_2 pour justifier l'apparition d'un moment local pour un ion non magnétique, et son couplage aux plans. On ne peut pas exclure l'hypothèse qu'une fraction de Li se substitue également sur un autre site. Le cas échéant, une autre raie devrait apparaître sur le spectre RMN, qui ne se déplacerait pas en $1/T$, si le Li n'induit pas de moment sur ce site. Ce n'est apparemment pas le cas. Cependant, cette raie pourrait ne pas être détectée due à un désordre quelconque qui l'élargisse, ou à un temps de relaxation T_1 trop long. Il n'est donc pas possible de conclure que tout le Li se substitue dans les plans.

La comparaison entre composé sous-dopé et légèrement surdopé montre que la raie se déplace plus amplement dans le sous-dopé. Un rapport de 3.9 est mesuré entre les variations en $1/T$ des déplacements. Le déplacement étant proportionnel au moment local, ce moment croît quand le dopage est réduit. Le rapport des p_{eff} induits est ²:

$$p_{\text{eff}}^{O_{6.6}} / p_{\text{eff}}^{O_7} = \sqrt{3.9} = 1.9$$

Pour analyser la largeur de raie du ^7Li (fig.6), il faut se référer aux mesures de largeurs de raie de la RMN du ^{17}O . Il a été montré que la largeur suit dans ce cas une loi en $1/T$ pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et plus rapide que $1/T$ pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$. Cette largeur sur noyaux d'oxygène trouve son origine dans un couplage avec la polarisation de type RKKY induite par le moment dans les plans CuO_2 . Le noyau ^7Li devrait également être couplé au bain de spin et sa raie RMN devrait s'élargir de la même façon. Cependant, une contribution additionnelle à l'élargissement doit être prise en compte, du fait que la raie du ^7Li est très sensible à toute distribution de l'amplitude du moment induit par le Li. Ce moment varie en amplitude avec le dopage. Donc toute inhomogénéité du dopage dans l'échantillon peut induire une distribution du p_{eff} associé au Li, qui crée un élargissement supplémentaire. Le moment variant en $1/T$, cet élargissement doit varier en $1/T$. La convolution des deux effets rend toute analyse de l'élargissement du Li complexe et n'apporte pas d'information supplémentaire à l'analyse de l'élargissement du ^{17}O .

La RMN du ^7Li a permis de montrer que le Li induit un moment local dans son voisinage immédiat. Ce moment local a une susceptibilité de Curie dont l'amplitude augmente du surdopé au sous-dopé d'un facteur 3.9. Ces mesures sont préliminaires à une étude plus complète à la fois fonction du dopage, et de la concentration en Li, à compléter par des mesures dynamiques et de susceptibilité macroscopique, étude qui dépasse l'objet de cette thèse. L'objectif de cette

²ce rapport n'est vrai que si le couplage hyperfin du ^7Li ne change pas avec le dopage, ce qui semble raisonnable.

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

présentation est plutôt de mettre en évidence un autre type de signature des moments locaux que le SQUID, et de montrer que les mesures de RMN pour le Li semblent manifester les mêmes caractéristiques que les mesures macroscopiques pour Zn et Ni.

B. Discussion de l'origine possible du moment local

Comme les travaux antérieurs présentés dans le Ch.I pour le Zn et le Ni, et nos mesures pour le Li le montrent, le Zn, le Ni et le Li induisent tous une loi de Curie en $1/T$ quand ils sont substitués, caractéristique d'un magnétisme localisé. Dans le cas du Ni qui est magnétique, cela semble cohérent. Par contre, pour le Zn et le Li non magnétiques, c'est un résultat très surprenant. Plusieurs modèles sont proposés, qui s'opposent parfois.

1. Eléments de base de la discussion

Pour discuter de l'origine du moment local et des effets comparés des différents substituants, nous disposons de deux types d'informations.

D'une part, les mesures de susceptibilité macroscopique et de RMN du ^7Li permettent une estimation de l'amplitude du moment induit par la substitution. Ces mesures sont résumées dans le tableau 3. Dans le cas du Li, des mesures de susceptibilité macroscopique dans les composés légèrement surdopés non publiées nous ont été gracieusement communiquées par M. Nicolas et F. Maury. Ces mesures montrent que le moment induit par Li est inférieur à $1.1\mu_B$.

	Ni		Zn		Li	
	p_{eff}	S	p_{eff}	S	p_{eff}	S
YBaCuO ₇	$1.6 \mu_B$	0.44	$0.46 \mu_B$	0.05	$p_{\text{eff}} < 1.1 \mu_B$?
YBaCuO _{6.6}	$1.6 \mu_B$	0.44	$0.86 \mu_B$	0.16	$1.9 p_{\text{eff}}[\text{O}_7]$?

Tableau 3 : valeur des moments effectifs mesurés pour YBaCuO, définis par la loi de Curie $\chi = \mu_B^2 p_{\text{eff}}^2 H_0 / 3k_B T$. Valeur du spin associé défini par $p_{\text{eff}}^2 = g^2 S(S+1)$ où $g=2$.

D'autre part, les mesures d'élargissement de la raie de l'oxygène des plans permettent d'estimer le couplage J entre le moment induit et les plans CuO₂ (chapitre EffetsMoment). En effet, l'élargissement $\Delta\nu$ est fonction de la valeur du moment p_{eff} et du couplage J à travers :

$$\Delta\nu \propto J p_{\text{eff}}^2$$

Ce résultat est indépendant du choix du modèle pour la forme de la polarisation. La comparaison entre ces mesures et celles de p_{eff} permettent de comparer entre eux les couplages associés aux Ni, Zn et Li. Les résultats de la ^{17}O RMN sont résumés dans le tableau 4. Il faut prendre garde que les couplages *pour deux dopages différents* ne peuvent pas être comparés entre eux, car les dépendances en température et les formes de polarisation induites sont différentes selon le dopage.

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

	Ni	Zn	Li
$YBaCuO_7$ $^{17}\Delta v$ induit par la substitution (en kHz pour x en %, T en K)	752(\pm 100) $\frac{x}{T}$	1544(\pm 300) $\frac{x}{T}$	780(\pm 100) $\frac{x}{T}$
$YBaCuO_7: \frac{J}{T} \propto \frac{^{17}\Delta v}{xp_{eff}^2}$	$\frac{294(\pm 40)}{T}$	$\frac{7300(\pm 2000)}{T}$	-----
$YBaCuO_{6.6}$ $^{17}\Delta v$ induit par la substitution (en MHz pour x en %, T en K)	190(\pm 20) $\frac{x}{T^2}$	440(\pm 100) $\frac{x}{T^2}$	190(\pm ?) $\frac{x}{T^2}$
$YBaCuO_{6.6}: \frac{J}{T^2} \propto \frac{^{17}\Delta v}{xp_{eff}^2}$	$\frac{74(\pm 6)}{T^2}$	$\frac{595(\pm 140)}{T^2}$	-----

Tableau 4 : résumé des observations expérimentales pour $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{6+y}$ (M=Ni,Zn,Li).

Disposant de ces deux types d'information, il est possible de discuter de l'origine du moment local induit par substitution et surtout de ce que cela révèle de la physique des cuprates.

Il faut noter une faiblesse dans notre analyse : alors que la substitution du Zn dans les plans est certaine, elle ne l'est pas dans le cas du Ni et du Li. Les mesures de ^{17}O RMN ont montré qu'une partie du Ni et du Li se substituent au moins dans les plans. Mais une partie du Ni ou du Li pourrait aussi se substituer ailleurs, par exemple dans les chaînes (voir Ch.II.A.7.a.). Dans cette hypothèse, le couplage mesuré serait sous-estimé car le nombre effectif de défauts dans les plans est surévalué. Par contre, le moment effectif du Ni serait vraisemblablement surévalué, car un Ni dans les chaînes pourrait à priori avoir un spin $S=1$ supérieur au spin $S=1/2$ mesuré. Le Li pourrait également développer ou non un moment dans les chaînes. Nous essayerons, à chaque étape de la discussion, de montrer en quoi nos conclusions pourraient être affectées par cette hypothèse d'une partie du Ni ou du Li dans les chaînes.

D'après le tableau 3, le Zn et le Li induisent un spin localisé, de valeur très inférieure à un spin $S=1/2$ pour le Zn, et qui augmente d'un facteur 2 à 3 dans le sous-dopé. Le Ni induit un spin localisé à peu près $S=1/2$ qui varie peu avec le dopage. On aurait à priori attendu pour le Ni un spin $S=1$, et pour le Zn et le Li, aucun spin. Ces différences marquées avec les valeurs attendues montrent qu'il ne faut pas considérer $YBaCuO$ comme un liquide de Fermi standard, y compris quand il est légèrement surdopé. Essayons, cas par cas, de proposer un mécanisme qui puisse justifier ces valeurs anormales des moments induits.

2. Le cas du Zn : mise en évidence de corrélations magnétiques

Le Zn non magnétique substitué en site Cu induit un magnétisme de type localisé diminuant fortement quand le dopage augmente. En dehors de sa configuration magnétique, le Zn est très

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

semblable au Cu, de rayon ionique très proche et de valence $2+$. Du point de vue du magnétisme des plans CuO_2 , la substitution du Zn au Cu équivaut à retirer un spin $\frac{1}{2}$ sur un site et à le remplacer par une lacune de spin. Si les spins sur site Cu sont décorrélés, le Zn ne doit pas avoir d'effet sur le magnétisme des plans. L'apparition d'un magnétisme localisé induit par le Zn montre l'existence de corrélations magnétiques dans les plans CuO_2 . Il a été rappelé dans le Ch.I que des corrélations antiferromagnétiques existent en effet dans les composés sous-dopés. Ces corrélations pourraient justifier que le Zn induise un moment. Deux types d'interprétations du rôle de ces corrélations sont proposées :

- a) Hypothèse où les corrélations sont renforcées près du Zn

Partons d'une image naïve pour expliquer pourquoi les corrélations pourraient être renforcées près du Zn et induire un moment. Considérons pour simplifier et exagérer le rôle des corrélations la situation où les plans CuO_2 constituent un réseau de cuivre antiferromagnétique à deux dimensions. Quand on «enlève» un spin sur un site orienté par exemple vers le bas (par substitution), il reste un excès de spin orienté vers le haut sur le site sans spin, qui apparaît comme un moment local (voir fig.7).

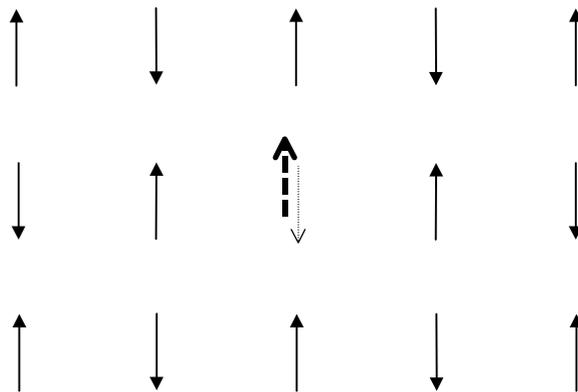


Fig. 7 : réseau antiferromagnétique dont un spin vers le bas est enlevé. Il apparaît un excès de spin vers le haut représenté par la flèche en gras (Poilblanc,1994)

Plusieurs types de modélisations confirment cette approche naïve.

Bulut et collaborateurs ont mené des calculs numériques (taille infinie) et exacts (4×4 plans CuO_2) pour étudier l'effet d'une lacune statique sur un réseau Heisenberg antiferromagnétique à deux dimensions (Bulut, 1989). Ils montrent que les fluctuations quantiques sont réduites sur les sites premiers voisins de la lacune, ce qui entraîne l'augmentation du spin moyen $\langle S_z \rangle$ sur ces sites. Ce spin moyen est augmenté de 3.5% sur les premiers cuivres voisins par rapport à la situation sans lacune. Plus on s'éloigne de la lacune, plus la valeur moyenne du spin redevient proche de la situation sans lacune.

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

Dans un modèle de type t-J plus réaliste pour décrire les plans CuO₂, des simulations numériques ont été menées par Poilblanc et Scalapino (Poilblanc, 1994). Les résultats de ces simulations montrent qu'une lacune de spin induit un excès de spin qui se distribue sur les sites voisins. Le site sans spin se comporte comme un fort diffuseur.

Dans un modèle RVB avec des corrélations antiferromagnétiques, Dagotto et collaborateurs ont également étudié l'effet d'une lacune de spin équivalent à la substitution du Zn, pour des échelles de spin (Martins, 1996, 1997; Laukamp, 1997). Dans ces matériaux, les plans CuO₂ sont remplacés par des échelles de cuivre couplées entre elles à nombre de montants pair ou impair. Des mesures montrent que le Zn en substitution stabilise une phase antiferromagnétique (Azuma, preprint; Hase, 1993; Oseroff, 1995; Regnault, 1995; Renard, 1995). Dans le modèle proposé par Dagotto, il est montré à la fois intuitivement et par le calcul que les corrélations antiferromagnétiques sont renforcées près d'une lacune de spin.

Ces différentes approches montrent que les corrélations antiferromagnétiques peuvent être à l'origine d'un moment magnétique en excès sur les premiers voisins d'une lacune de spin, telle que le Zn. Dans cette image, le fait que les corrélations diminuent quand le dopage augmente doit correspondre à une diminution du moment induit par le Zn. C'est effectivement ce qui est observé expérimentalement où le moment effectif p_{eff} diminue d'un facteur 1.9 entre YBaCuO_{6.6} et YBaCuO₇. Notons que le fait d'observer un moment local dans YBaCuO₇ montre dans cette approche qu'**il existe encore des corrélations magnétiques dans ce composé légèrement surdopé**. Cependant, aucun calcul thermodynamique n'est proposé dans ces approches, qui permette de justifier la loi de Curie observée expérimentalement.

b) Hypothèse où les corrélations sont détruites près du Zn

Certains travaux interprètent le moment local du Zn comme induit par la disparition des corrélations magnétiques dans le voisinage du Zn, ce qui est exactement la proposition inverse des travaux présentés précédemment. Le groupe de Osaka développe cette hypothèse à partir de l'analyse des mesures de temps de relaxation T_1 par RMN du ⁶³Cu dans la phase supraconductrice (Zheng, 1993, 1996; Ishida K, 1993, 1996). A partir de cette analyse, un modèle théorique est proposé par Monthoux et Pines (Monthoux, 1994) qui s'appuie sur la phénoménologie MMP (Millis, 1990). Dans ce modèle, le Zn est supposé détruire les corrélations magnétiques sur une distance ξ correspondant à la longueur de corrélation antiferromagnétique en l'absence d'impureté. A partir d'un calcul utilisant des corrélations fortes et le formalisme d'Eliashberg, l'effet sur la supraconductivité est calculé. Les résultats semblent en accord avec les mesures expérimentales. Par contre, aucune preuve théorique n'est donnée de l'apparition d'un moment dans l'état normal.

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

Il nous semble cependant difficile d'imaginer quelle pourrait être l'origine du moment local sur les proches voisins du Zn si il n'y a plus de corrélation magnétique dans ce voisinage (Alloul, 1997). Les mesures de diffusion inélastique de neutrons dans les composés substitués au Zn confirment notre point de vue (Sidis, 1996). Sidis et collaborateurs montrent que, dans une région de taille typique 7 Å autour du Zn, apparaît un poids spectral supplémentaire à basse énergie au vecteur d'onde antiferromagnétique, qui n'existe pas dans le composé pur (voir Ch.I, Fig.13). Autrement dit, il y a *apparition de corrélations magnétiques près du Zn*, la structure de $\chi''(\mathbf{q},\omega)$ n'étant pas affectée à plus haute énergie.

De plus, les mesures dans les échelles de spin montrent que le Zn stabilise une phase antiferromagnétique. L'analogie entre ces systèmes et les cuprates nous amène à penser que l'antiferromagnétisme doit être renforcé près du Zn et non détruit comme le suggère l'équipe d'Osaka.

- c) une autre modélisation possible dans un liquide de spinons et de holons

Les deux approches précédentes ont pour point de départ la présence des corrélations antiferromagnétiques dans un modèle plutôt localisé. Une autre approche prend pour point de départ l'utilisation des spinons et des holons, justifiée par la présence de fortes corrélations et d'une basse dimensionnalité du système (Gabay, 1994; Nagaosa, 1995 et 1997). Comme dans un liquide de Luttinger, les charges et les spins se séparent en spinons et holons (voir Ch.I). Introduire un Zn revient à interdire l'occupation d'un site pour les spinons. Dans ce cas, il apparaît un spin $\frac{1}{2}$ par un simple principe de superposition. Ce spin $\frac{1}{2}$ est alors plus ou moins écranté par le liquide de spinons, par un effet de type Kondo. Cet écrantage varie avec le dopage en $1/\sqrt{y}$ (où y est le dopage en trous). Plus le dopage est faible, moins l'écrantage est efficace et plus le spin apparent est proche de la valeur non écrantée $\frac{1}{2}$. L'efficacité du dopage est également liée au couplage entre le moment induit et les plans. M.Gabay retrouve alors des valeurs proches de nos valeurs expérimentales pour le moment induit par le Zn.

3. Le cas du Ni : rôle des corrélations magnétiques

L'effet du Ni pose autant de questions que celui du Zn. Au lieu du spin $S=1$ attendu, le Ni induit un spin localisé $S=\frac{1}{2}$. Cette valeur de spin varie peu avec le dopage, contrairement au cas du Zn. Le spin du Ni peut être localisé dans ses orbitales d_{z^2} ou $d_{x^2-y^2}$. Le spin attendu $S=1$ correspondrait à un spin $\frac{1}{2}$ dans chaque orbitale. Un argument naïf pour expliquer la valeur observée $S=\frac{1}{2}$ pourrait être le suivant : le spin $\frac{1}{2}$ de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ remplace le spin $\frac{1}{2}$ du Cu substitué et devient corrélé antiferromagnétiquement aux autres spins; il reste un spin $\frac{1}{2}$ apparent

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

localisé sur le Ni. A nouveau, la présence des corrélations est nécessaire pour « piéger le spin $\frac{1}{2}$ en trop ». Dans cette image, le spin $\frac{1}{2}$ restant ne réside pas dans l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Il est donc vraisemblablement peu hybridé aux plans CuO_2 , l'hybridation s'effectuant par l'intermédiaire des orbitales p de l'oxygène. En effet, les mesures de RMN confirment ce faible couplage entre le spin $\frac{1}{2}$ restant et les plans CuO_2 . Les résultats rappelés dans le tableau 4 montrent que le rapport entre les couplages associés au Zn et au Ni est 25 pour YBaCuO_7 et 8 pour $\text{YBaCuO}_{6.6}$. De plus, dans le cas du Zn, une mesure de ^{89}Y RMN dans un YBaCuO sous-dopé a révélé la présence d'une raie satellite. Cette raie est interprétée comme la signature que le Zn induit un moment délocalisé sur ses quatre cuivre voisins (Mahajan, 1994; Williams, 1995). Une telle raie satellite n'a pu être observée pour le Ni (Riseman, 1994; Williams, 1996). L'absence de raie satellite et le couplage bien plus faible pour le Ni que pour le Zn suggèrent que le Ni induit un moment plus localisé et moins bien couplé aux plans que celui induit par le Zn. Les études dynamiques menées par l'équipe d'Osaka montrent que le Ni n'affecte pas le gap de spin dans son voisinage (Zheng ou Ishida, 1993, 1996; Williams, 1996). Ces différentes observations confirment notre image schématique d'un spin $\frac{1}{2}$ en trop sur site Ni faiblement couplé aux plans.

Les modélisations possibles reprennent la même approche que pour le Zn.

Dans une approche de spins localisés de type t-J, D. Poilblanc et D.J. Scalapino ont mené des simulations numériques analogues à celles du Zn pour le Ni, dans un modèle t-J (Poilblanc, 1994). Il est effectivement montré que le Ni maintient les corrélations antiferromagnétiques et n'a pas d'effet aussi violent que le Zn.

Dans une approche en terme de spinons et holons, M.Gabay suppose également que le spin $\frac{1}{2}$ de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ remplace le spin $\frac{1}{2}$ du cuivre substitué sans effet sur le liquide de spinons. Le spin $\frac{1}{2}$ restant est alors peu sensible aux variations de dopage. En effet, le couplage du Ni avec les plans mesuré par RMN de l' ^{17}O est très faible (un facteur 8 à 25 fois plus faible que le couplage associé au Zn, selon le dopage). Les effets d'écrantage qui varient avec le dopage et affectent fortement le moment induit dans le cas du Zn le sont donc moins dans le cas du Ni. Le moment induit par le Ni ne subit donc pas un fort écrantage qui varierait avec le dopage. A nouveau, ce modèle permet à Gabay de retrouver des valeurs vraisemblables pour le moment induit.

4. Le cas intermédiaire du Li

Le cas du Li^+ non magnétique est différent de celui du Zn^{2+} car sa valence n'est pas la même que Cu^{2+} . Le Li^+ substitué au Cu^{2+} introduit un trou supplémentaire dans les plans CuO_2 . Si on

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

suppose qu'il y a de 0.2 à 0.3 trous par plans (par réflectivité, ou par raisonnement sur la valence du composé YBaCuO_7), une concentration $x=2\%$ de Li devrait augmenter le dopage de 10% à 15%. Nos mesures de déplacements de raie par RMN du ^{17}O montrent que le dopage des plans est pourtant peu affecté. Ce trou peut être localisé par le Li^+ , et contribuerait au moment induit par Li^+ .

Les mesures de ^7Li RMN montrent que ce moment induit par le Li augmente d'un facteur 1.9 entre YBaCuO_7 et $\text{YBaCuO}_{6.6}$. En comparaison, le moment induit par le Zn augmente d'un facteur 1.85. Cette variation similaire des moments induits par Li ou Zn avec le dopage suggère qu'un même mécanisme explique l'effet du dopage pour le Zn et le Li, par exemple l'écrantage par les autres spins. En l'absence de mesures fiables sur les mêmes échantillons de susceptibilité macroscopique, il est difficile d'analyser les mesures de RMN du ^{17}O . Cependant, on peut supposer que Li et Zn induisent un moment de valeur proche. Dans ce cas, le couplage entre le moment induit par le Zn et les plans est 2 ± 0.3 fois plus important que ce couplage pour le moment induit par Li. Cette différence confirme le fait que le mécanisme à l'origine de l'apparition d'un moment dans le cas du Li est différent du cas du Zn. Dans cette analyse, il est de plus possible qu'une fraction de Li se substitue ailleurs que dans le plan CuO_2 , ce qui fausserait les comparaisons quantitatives effectuées ci-dessus.

Le défaut local introduit par Li^+ est donc vraisemblablement de structure du Ni et du Zn. La substitution au Li^+ devrait permettre de tester les effets de localisation d'un trou dans une physique de basse dimensionnalité et de corrélations. Des mesures de susceptibilité macroscopique sur des échantillons suffisamment purs doivent être entreprises pour permettre de développer cette analyse. Un développement théorique semble également nécessaire dans ce cas spécifique.

C. Discussion de l'effet des impuretés sur T_c

La motivation initiale pour l'étude des impuretés est la compréhension de leur effet sur la température critique T_c . Notre étude a plutôt porté sur l'effet des impuretés dans l'état normal des cuprates. Cependant, certains de nos résultats permettent de discuter du mécanisme de destruction de T_c par les impuretés. Cette utilisation des résultats de RMN pour élucider ce mécanisme a déjà fait l'objet de plusieurs travaux (Walstedt, 1993; Mahajan, 1994; Riseman, 1994; Ishida, 1996), dont les conclusions sont souvent contradictoires. Rappelons avant cela ce que les modèles théoriques prévoient, dans un cadre BCS et dans le cas des cuprates.

1. Effets attendus dans le modèle BCS

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

Abrikosov et Gork'ov ont calculé l'effet des impuretés dans le cadre du modèle BCS pour un gap isotrope s (Abrikosov, 1961). Une impureté magnétique détruit la supraconductivité par mécanisme dit de « pair breaking ». Deux explications intuitives permettent de comprendre cet effet. La première est donnée par Abrikosov : la supraconductivité est assurée par un ensemble de paires de Cooper constituées de deux électrons (ou trous) de spin et de moment opposés. Le spin d'un électron d'une paire de Cooper peut être renversé au cours d'un couplage avec le spin d'une impureté magnétique. Dans ce cas, les deux électrons de la paire ont des spins devenus identiques. La paire est brisée pour ne pas violer le principe d'exclusion de Pauli. Une seconde explication est proposée par Anderson (Anderson, 1959), et étendue par Maki (Maki, 1969) : les deux électrons constituant une paire de Cooper sont de spins et de moments opposés. Ils sont donc symétriques l'un l'autre par renversement du temps. Si une perturbation extérieure statique ne brise pas la symétrie par renversement du temps, les propriétés thermodynamiques supraconductrices liées aux paires de Cooper ne sont pas affectées. Au contraire, toute perturbation brisant cette symétrie détruit la supraconductivité. En particulier, un couplage entre le spin des électrons et le spin d'une impureté magnétique, induisant une interaction du type $J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}$, brise cette symétrie puisqu'il affecte différemment les deux électrons d'une paire de Cooper dont les spins \mathbf{s} sont opposés. Ces deux explications montrent qu'un moment magnétique localisé induit une chute de la température critique qui s'exprime selon (Abrikosov, 1960, 1989):

$$\ln\left(\frac{T_c}{T_{c0}}\right) = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4\pi\tau k_B T_c}\right)$$

où ψ est la fonction digamma, T_{c0} (T_c) est la température critique sans (avec) impuretés, et τ est le temps caractéristique pour un processus de diffusion de spin. La diffusion de spin est caractérisée par un Hamiltonien du type $H = -J \mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ (interaction entre un électron de spin \mathbf{s} en \mathbf{r} et un moment magnétique \mathbf{S}_i en \mathbf{R}_i). Le temps de diffusion est défini par la règle d'or de Fermi et peut s'écrire pour cet Hamiltonien

$$\frac{\hbar}{\tau_s} \propto N(E_F) \frac{V}{N} JS(S+1)c_{imp}$$

où c_{imp} est la concentration d'impuretés, J le couplage entre moment localisé et porteurs, $N(E_F)$ la densité au niveau de Fermi, p_{eff} l'amplitude du moment. Si cet effet est faible, c'est à dire si τ est grand, la chute de T_c se réduit à :

$$\Delta T_c \propto \frac{1}{\tau} \propto c_{imp} N(E_F) J^2 p_{eff}^2$$

Au contraire, une impureté non magnétique a des effets comparativement négligeables.

2. Effets attendus pour une supraconductivité de symétrie d

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

Dans les cuprates, il a été montré ces dernières années que le paramètre d'ordre supraconducteur a une symétrie d. Dans ce cas, le mécanisme proposé par Abrikosov et Gork'ov doit être reconsidéré. Dans cette symétrie, tout potentiel diffuseur, élastique ou non, détruit la supraconductivité également (Balian, 1963; Gork'ov, 1984; Millis, 1988; Hirschfeld et Borkowski, 1986, 1988, 1993, 1994). Les impuretés non magnétiques peuvent donc aussi réduire T_c . La formule proposée par Abrikosov et Gork'ov reste valable (Fehrenbacher, 1994; Kitaoka, 1994), τ étant le temps caractéristique pour tout type de diffusion, y compris les diffusions non magnétiques. Si on introduit le déphasage de Friedel δ associé à la diffusion par $\cotg(\delta) \propto (\pi N(E_F)u)^{-1}$ (voir Ch.I.F.2.a), on obtient un temps de diffusion de la forme :

$$\frac{1}{\tau} \propto c_{imp} \sin^2 \delta$$

On peut alors comparer les effets pour une diffusion forte (u grand, limite unitaire, $\delta \rightarrow \pi/2$), et une diffusion faible (u faible, limite de Born, $\delta \rightarrow 0$). Concernant T_c , puisque ΔT_c est de l'ordre de \hbar / τ , une impureté induisant une forte diffusion réduit plus fortement T_c qu'une impureté induisant une faible diffusion. De plus, une impureté dans la limite unitaire crée des états dans le gap supraconducteur si il est de type d, ou ouvre un gap si la symétrie est de type s anisotrope (Balian, 1963; Hirschfeld, 1986; Fehrenbacher, 1994). Au contraire, une impureté dans la limite de Born ne crée pas d'états dans le gap.

3. Une analyse du mécanisme de « pair breaking » magnétique dans le cas des cuprates

Le fait que le Zn détruit T_c plus fortement que le Ni a été un argument souvent utilisé pour suggérer que la symétrie du paramètre d'ordre dans les cuprates est nécessairement de type d, puisque le Zn non magnétique ne peut avoir cet effet dans une symétrie s (Walstedt, 1993; Ishida, 1996 par exemple). Pourtant, le problème est plus complexe. Les travaux du groupe Alloul ont montré que le Zn induit un moment magnétique local même si il n'est pas magnétique. Ce moment peut agir sur la supraconductivité par un mécanisme de « pair breaking » magnétique, sans qu'il faille faire appel à une symétrie d pour le paramètre d'ordre. Une comparaison quantitative entre Zn et Ni permet de décider si ce mécanisme de pair breaking peut expliquer les chutes de T_c observées. Dans le cas des mesures de RMN du ^{89}Y , cette comparaison est rendue difficile car les effets dipolaires importants pour le Ni ne permettent pas de mesurer le couplage J réel. La RMN du ^{17}O permet de faire une comparaison propre entre Zn et Ni car les effets dipolaires sont dans ce cas négligeables.

Dans le modèle d'Abrikosov et Gork'ov, nos mesures d'élargissement de RMN du ^{17}O induit par le Zn et le Ni conjointement à celles de moment effectif permettent d'évaluer la chute de T_c par :

$$\Delta T_c \propto J^2 p_{eff}^2 \propto \left(\frac{\Delta V}{p_{eff}} \right)^2$$

Pour $YBaCuO_7$, nos mesures aboutissent à la prévision $\Delta T_c^{Zn} / \Delta T_c^{Ni} = 50$. Ce rapport théorique 50 doit être comparé à la valeur expérimentale qui vaut 3. Pour $YBaCuO_{6.6}$, le rapport théorique devient $\Delta T_c^{Zn} / \Delta T_c^{Ni} = 19$ à comparer au rapport expérimental qui vaut 2. Il n'est donc pas possible d'expliquer dans les cuprates la chute de T_c par ce modèle de « pair breaking » seul. Ce résultat était déjà suggéré par les mesures de Riseman par ^{89}Y RMN (1994), mais la contribution importante des effets dipolaires dans le cas du Ni ne permettait pas de mesurer clairement le couplage J associé au Ni.

En somme, le mécanisme de « pair breaking » magnétique ne peut pas être seul responsable des chutes de T_c observées pour Zn et Ni dans les cuprates. Il faut faire appel à une symétrie d pour invoquer d'autres mécanismes de destruction de la supraconduction. Le « pair breaking » magnétique peut cependant jouer un rôle dans cette chute de T_c , son effet étant combiné à l'effet de diffusion élastique plus ou moins forte associé à l'impureté considérée.

4. Quelques propositions théoriques pour expliquer l'effet sur T_c par la diffusion due aux impuretés

Le mécanisme de « pair breaking » magnétique ne pouvant expliquer seul la chute de T_c , les effets de diffusion élastique dans un supraconducteur de symétrie d sont-ils alors seuls responsables ? C'est ce que semble suggérer Ong à partir de mesures de résistivité (Ong, 1994). Ces mesures montrent que les diffusions induites par le Zn et le Ni sont proches de la limite unitaire et proportionnelles aux chutes de T_c induites :

$$\frac{\rho_{res}^{Zn}}{\rho_{res}^{Ni}} = \frac{\Delta T_c^{Zn}}{\Delta T_c^{Ni}}$$

Dans la limite unitaire où δ est proche de $\pi/2$, la résistivité résiduelle est proportionnelle à $\sin^2\delta$. Donc on retrouve bien dans ce cas $\Delta T_c \propto \rho_{res}$. Ainsi, une symétrie de type d et un effet de diffusion élastique forte induite par les impuretés justifient l'effet de ces impuretés sur T_c .

Cependant, contrairement aux mesures de Ong, d'autres mesures de résistivité pour les substitutions au Ni semblent montrer que les effets de diffusion sont identiques pour Zn et Ni (Kluge, 1995). Dans ce cas, la proportionnalité entre chute de T_c et effet de diffusion n'est plus vérifiée. Un travail théorique de Fehrenbacher à partir de ces mesures semble pourtant réconcilier les effets de diffusion et de chute de T_c en tenant compte des singularités de Van Hove (Fehrenbacher, 1996). Fehrenbacher montre que les singularités de Van Hove présentes à demi-remplissage près du niveau de Fermi peuvent jouer un rôle déterminant dans ces effets de

Ch.VI : Le moment local dans l'état normal, et ses effets sur T_c

substitution. A cause de ces singularités, il n'y a plus proportionnalité entre chute de T_c et résistivité résiduelle induits par le défaut. Comme hypothèse à ce travail théorique, des potentiels diffuseurs phénoménologiques sont associés au Zn et au Ni d'amplitude $u_{Zn} = -10$ et $u_{Ni} = +1.4$. Fehrenbacher retrouve alors des résultats réalistes pour les chutes de T_c , les valeurs de résistivité, et les densités d'état résiduelles induites par le Zn et le Ni. En résumé, seul l'effet d'un potentiel diffuseur peut suffire à justifier des différents effets des impuretés si on tient compte des singularités de Van Hove et de la symétrie d de la supraconductivité. Dans ce cas, les effets magnétiques sont vraisemblablement négligeables.

Des mesures complémentaires de diffusion induite par le Ni sont nécessaires pour décider quel type de modèle pourrait justifier des différents effets dus au Zn et au Ni. Quoiqu'il en soit, il semble clair que la diffusion élastique joue un rôle prépondérant dans la chute de T_c de par la symétrie d de l'état supraconducteur.

Un autre type de mesures permet de sonder la corrélation entre la diffusion induite par des défauts et leur effet sur T_c : l'effet des irradiations par électrons de basse énergie. Les électrons irradiés introduisent un désordre de type lacunaire et interstitiel dans le matériau. Une étude menée par F. Rullier-Albenque et P.A Vieillefond sur différents cuprates irradiés montre une corrélation remarquable entre la chute de T_c et la résistivité résiduelle induites par les irradiations (Rullier-Albenque, 1997). Bien que la structure locale de ces défauts ne soit pas clairement identifiée, cette corrélation systématique entre ΔT_c et ρ_{res} suggère que la diffusion induite par les défauts est seule responsable de l'effet sur T_c . L'intérêt des études sur Ni et Zn par rapport à ces travaux est de mieux connaître la nature et le site des défauts introduits.

Résumé

Ce chapitre porte sur l'étude du magnétisme induit par le Ni^{2+} , le Zn^{2+} et le Li^+ quand ils sont substitués à la place du Cu^{2+} des plans. Les mesures de susceptibilité macroscopique dans l'état normal montrent que le Zn^{2+} non magnétique induit un moment localisé de valeur plus faible qu'un spin $1/2$ dans les plans CuO_2 . Ce moment diminue d'un facteur 2 d'un composé sous-dopé $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ à un composé légèrement surdopé $YBa_2Cu_3O_7$. Des mesures analogues montrent que le Ni^{2+} à priori de spin 1 induit un moment localisé proche d'un spin $1/2$ qui varie peu avec le dopage. L'existence et la valeur de ces moments induits par le Zn^{2+} et le Ni^{2+} peuvent être expliquées par la présence de corrélations antiferromagnétiques dans les plans CuO_2 , y compris pour $YBa_2Cu_3O_7$. La RMN du 7Li montre que le Li^+ non magnétique induit également un moment, qui varie d'un facteur 2 avec le dopage comme le Zn . L'origine de ce moment est peut-être de nature différente du cas du Zn car le Li^+ introduit un trou dans les plans qu'il pourrait localiser dans son voisinage, le dopage des plans ne semblant pas être affecté.

Une analyse quantitative montre que l'effet de ces substitutions sur T_c ne peut pas être expliqué par un mécanisme de « pair breaking » magnétique simple dû aux moments induits. Ce sont essentiellement des effets de diffusion associés à ces impuretés qui affectent T_c , la symétrie de type d du paramètre d'ordre supraconducteur étant essentielle à ce processus.

Conclusion

Conclusion

L'étude du magnétisme des cuprates sous l'effet des substitutions dans les plans CuO_2 a permis de mettre en évidence plusieurs propriétés caractéristiques de ces matériaux. Les résultats obtenus peuvent être regroupés en deux catégories, selon qu'on s'intéresse directement aux propriétés des plans CuO_2 ou à la structure locale du moment induit par substitution.

Concernant les propriétés des plans CuO_2

L'étude préalable par ^{17}O RMN des composés au mercure monocouches montre que le pseudogap observé à $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ dans les composés sous-dopés est identique à celui observé dans les bicouches. Ce pseudogap est donc une caractéristique générale des plans CuO_2 qui ne peut pas être expliquée en terme de couplages entre les deux plans d'une bicouche.

L'utilisation de la RMN du ^{17}O permet de plus de sonder avec une grande résolution expérimentale l'effet des moments induits par les substitutions dans les plans CuO_2 , par rapport aux autres noyaux couplés aux plans, ^{63}Cu et ^{89}Y . Ces moments induisent une polarisation des plans CuO_2 qui élargit la raie RMN des noyaux ^{17}O . Grâce à cette meilleure résolution, nous avons observé que, dans le composé sous-dopé, l'élargissement induit ne suit pas la dépendance en température de l'amplitude des moments eux-mêmes. Cet élargissement croît plus vite que la susceptibilité de ces moments, quand la température décroît. Cette déviation est observée pour différentes substitutions, Zn, Ni, et Li, et pour des cuprates bicouches (YBaCuO) ou monocouches (HgBaCuO). Elle ne peut être expliquée dans un modèle métallique. Nous l'interprétons dans un modèle où la susceptibilité des plans est gouvernée par les corrélations antiferromagnétiques. Dans cette hypothèse, des simulations numériques tenant en compte la géométrie particulière des couplages du noyau ^{17}O avec les plans permettent de relier la dépendance en température observée et les paramètres définissant la susceptibilité: sa longueur de corrélation et son amplitude. Une comparaison avec les mesures de temps de relaxation transverse $^{63}\text{T}_{2G}$ du cuivre permet de définir une méthode de détermination de ces deux paramètres, contrairement aux analyses précédentes qui supposent en général que l'amplitude ne varie pas en température. Dans l'hypothèse d'une forme gaussienne antiferromagnétique de la susceptibilité $\chi'(\mathbf{q})$, cette analyse montre que la longueur de corrélation ne varie pas en température, alors que l'amplitude décroît avec la température. Dans l'hypothèse d'une forme lorentzienne de $\chi'(\mathbf{q})$, la comparaison des mesures de T_{2G} et d'élargissement n'est pas assez précise pour pouvoir conclure.

Dans les composés légèrement surdopés, nos observations sont compatibles avec une susceptibilité des plans de type métallique, mais aussi avec une susceptibilité plus réaliste qui tient compte de l'anisotropie de la surface de Fermi.

Conclusion

Plus généralement, cette approche renouvelle l'étude des substitutions parce que **les moments induits par les substitutions sont ici utilisés comme des champs locaux qui sondent la susceptibilité $\chi'(\mathbf{q})$ intrinsèque des plans**. L'étude détaillée de la forme du couplage du noyau RMN et des plans permet alors d'obtenir des informations sur $\chi'(\mathbf{q})$, non accessibles par d'autres techniques.

Concernant le moment local induit par la substitution dans les plans CuO_2

Nos mesures de susceptibilité macroscopique confirment l'existence d'un moment induit par substitution du Zn^{2+} non magnétique ou du Ni^{2+} de spin 1 en site Cu^{2+} , à la fois pour les composés sous-dopés et dopés optimum.. Dans le cas du Zn, la valeur de ce moment est faible (nettement inférieure à un spin $\frac{1}{2}$) et décroît fortement quand le dopage augmente. Dans le cas du Ni, ce moment correspond à peu près à un spin $\frac{1}{2}$ et varie peu avec le dopage. **Ces moments trouvent vraisemblablement leur origine dans les corrélations antiferromagnétiques des plans CuO_2** . Dans le cas du Zn, c'est la frustration de ces corrélations quand on remplace le spin $\frac{1}{2}$ du Cu par une lacune de spin qui peut justifier de l'existence d'un moment, qui décroît quand le dopage augmente et que les corrélations diminuent. Dans le cas du Ni, le spin 1 du Ni remplace en partie le spin $\frac{1}{2}$ du cuivre substitué, l'autre partie du spin jouant le rôle d'un moment localisé. Les mesures par ^{17}O RMN permettent de mesurer le couplage de ces moments avec les plans, qui est plus fort pour le Zn que le Ni d'un facteur 10 à 25, selon le dopage. Ces mesures mettent également en évidence les corrélations dans les plans CuO_2 . Une analyse quantitative des couplages, des valeurs des moments, et des chutes de température critique correspondantes, montre qu' **un mécanisme de type « pair-breaking » d'origine magnétique ne peut pas expliquer l'effet de ces substitutions sur la supraconductivité**. Il faut plutôt faire appel à la diffusion induite par ces impuretés, qui affecte fortement la température critique dans une supraconductivité de symétrie d. Cette diffusion est très forte (presque unitaire) pour ces substitutions. Le lien entre cette particularité et la structure magnétique locale de ces substitutions se pose donc, et au delà, le lien possible et la contribution respective entre la diffusion de spin et de charge dans ces systèmes.

Dans le cas du Li^+ non magnétique, l'utilisation de la RMN du ^7Li et du ^{17}O conjointement montrent que **le Li induit un moment local dans les plans CuO_2** , qui se couple avec les plans de façon analogue au Zn et au Ni. Le dopage des plans n'est pas affecté, ce qui suggère que le trou supplémentaire introduit par le Li^+ pourrait être localisé dans son voisinage immédiat, rendant la structure locale de ce défaut différente de celle du Zn. Le moment induit par Li diminue avec le dopage, de façon intermédiaire entre le Zn et le Ni, ce qui confirme que sa structure est différente du Zn.

Conclusion

Les résultats préliminaires obtenus dans la partie très surdopée du diagramme de phase dans les composés au mercure substitués au Zn semblent montrer que le Zn n'a plus d'effets mesurables sur les plans. On peut l'expliquer par une disparition du moment induit par le Zn, et/ou par une diminution du couplage entre ce moment et les plans. Il s'agit d'une indication claire de **la forte diminution, voir d'une disparition des corrélations antiferromagnétiques dans les plans dans les composés très surdopés.**

Quelques perspectives

En ce qui concerne l'étude de $\chi'(\mathbf{q})$ par effet des substitutions, notre étude montre que la forme de la raie RMN du ^{17}O observée ne permet pas de distinguer entre différents modèles pour $\chi'(\mathbf{q})$. Une étude plus fine en utilisant des concentrations plus faibles d'impuretés et une meilleure résolution expérimentale (par exemple par un enrichissement en ^{17}O plus important) pourrait révéler des structures dans la raie RMN. Ces structures pourraient alors permettre de déduire la forme de $\chi'(\mathbf{r})$, métallique, antiferromagnétique, ou autre, selon le dopage et le matériau. En particulier, on pourrait distinguer entre une forme lorentzienne et gaussienne dans les composés sous-dopés, pour déterminer ensuite la dépendance en température des paramètres déterminant χ' .

En ce qui concerne l'étude des défauts induits par substitution, le cas du Li intermédiaire entre Ni et Zn n'est pas encore clairement compris. Les mesures par RMN du ^7Li permettent de mesurer les variations relatives du moment en température, mais pas son amplitude absolue. Des mesures de susceptibilité macroscopique devraient permettre de mesurer cette amplitude, pour pouvoir la comparer ensuite au Zn et au Ni, et mieux comprendre le type de défaut induit par le Li. Pour mesurer cette susceptibilité macroscopique, il faut des échantillons de type céramique avec peu de phases parasites, actuellement en cours de préparation.

Ce que devient le moment induit par substitution dans la partie très surdopée du diagramme de phase n'est pas non plus établi par nos mesures. Pour distinguer si c'est le couplage entre le moment et les plans et/ou le moment lui-même qui décroissent avec le dopage, il faudrait pouvoir mesurer le moment lui-même, le couplage étant obtenu ensuite par comparaison avec les mesures par RMN du ^{17}O . Dans le cas étudié ici du Zn dans HgBaCuO , la présence de phases parasites et la faiblesse du moment à détecter empêchent pour l'instant de mesurer ce moment. Il faudrait ici aussi avoir recours à la substitution par Li, l'utilisation de la RMN du noyau ^7Li permettant alors de mesurer la variation du moment indépendamment de toute phase parasite. L'étude des HgBaCuO substitués au Li par RMN du ^{17}O et du ^7Li à la fois devrait donc aboutir à une description complète de l'évolution avec le dopage des moments induits par substitution

Conclusion

d'ions non magnétiques. Il s'agit là encore d'une façon indirecte d'estimer la force des corrélations magnétiques dans ces matériaux en fonction du dopage.

Enfin, l'utilisation de la RMN du ${}^7\text{Li}$ pourrait aussi être utilisée pour l'étude de l'environnement local du défaut dans la phase supraconductrice. Si le défaut est un centre diffuseur fort, son environnement immédiat peut être non supraconducteur. Le moment induit pourrait alors éventuellement subsister dans la phase supraconductrice. On touche là à une problématique très peu étudiée expérimentalement qui concerne le devenir de moments magnétiques localisés dans un état supraconducteur. Cette problématique réservera-t-elle autant de surprises que l'état normal des cuprates ?

Finalem...

L'étude des substitutions dans l'état normal des cuprates a donc permis de mieux décrire le magnétisme de ces composés, notamment l'évolution des corrélations magnétiques en fonction du dopage. Reste la question cruciale : cela nous a-t-il appris quelque chose sur la supraconductivité dans ces matériaux ? En apparence, non, puisque nous avons juste mis en évidence certaines anomalies magnétiques qui ne sont pas nécessairement reliées au mécanisme de la supraconductivité. Cependant, nous avons montré que les corrélations magnétiques sont importantes même à dopage optimal, et qu'on ne peut traiter ce problème comme celui d'un liquide de Fermi. De plus, nos mesures par RMN de l' ${}^{17}\text{O}$ fournissent un nouvel outil pour déterminer les paramètres phénoménologiques déterminant ces corrélations et leur évolution avec la température et le dopage.

Mais au delà même de la question de la supraconductivité, notre étude se justifie: il s'agit en effet d'étendre la problématique des défauts magnétiques et non magnétiques connue dans les métaux à des systèmes corrélés et de basse dimensionnalité que sont les plans CuO_2 . La diversité des comportements rencontrés montre la richesse de cette thématique. Parions qu'elle s'étende à de nombreux autres systèmes, même non supraconducteurs : échelles de spins, fermions lourds, kagomés...

en guise de conclusion, un petit texte à propos de ce qu'on pourrait penser être une thèse...

Les Portillons

Au cours de son morne exil londonien, Oskar Serti se demandait chaque fois qu'il perdait son temps dans la station de métro Earl's Court, pourquoi les usagers choisissaient d'emprunter un portillon automatique plutôt qu'un autre.

Pourquoi telle personne passait-elle chaque jour par le même portillon ? Quels points communs pouvaient bien partager tous ceux qui se suivaient dans un même passage ?...

Après plus d'un mois d'observation quotidienne, Serti écrivit avec une passion insoupçonnée un petit opuscule illustré sur la question.

Mais le matin où il voulut prendre le métro pour proposer son manuscrit à un éditeur, il se retrouva paralysé devant les différents portillons. Lui qui venait d'étudier en détail les comportements spécifiques à chaque passage, ne parvenait à se retrouver dans aucun d'entre eux. Préférant ne pas s'engager dans une voie qui ne lui correspondait pas, il se résolut à sauter par dessus la barrière de service.

Lorsque, pour son malheur, un contrôleur attentif l'intercepta en flagrant délit, Serti pensa justifier son geste en montrant son étude. Il se rendit alors compte qu'au moment de son saut, son manuscrit avait glissé de sa poche pour s'éparpiller de l'autre côté de la barrière.

Retenu par son intraitable gardien, Serti eut tout le temps de voir ses feuilles piétinées par un groupe d'écoliers; il eut même le loisir de se demander pourquoi certains d'entre eux marchaient uniquement sur les textes, tandis que d'autres avaient choisi de s'en prendre exclusivement aux illustrations.

Les allées et venues d'Oskar Serti, Patrick Corillon, 1993.

Annexes

ANNEXE A

Formulation générale du calcul de la forme de raie RMN en présence de moments locaux

Introduisons la formulation générale pour calculer la forme de la raie RMN dans le cas d'une concentration c de moments magnétiques localisés (Walstedt, 1974). Considérons un site \mathbf{R}_i quelconque de la matrice.

Si il n'y a pas de moment magnétique au site i (probabilité $1-c$), ce site n'induit pas de décalage de la fréquence en $\mathbf{R}=\mathbf{0}$ par rapport à une situation sans défaut.

Si il y a un moment magnétique au site i (probabilité c), il induit un champ magnétique $H(\mathbf{R}_i)$ sur le site du noyau en $\mathbf{R}=\mathbf{0}$. Il est inutile pour l'instant de spécifier l'interaction responsable de ce champ induit (RKKY, dipolaire, ou autre). Ce champ $H(\mathbf{R}_i)$ provoque un décalage de la résonance associée au noyau en $\mathbf{R}=\mathbf{0}$: $\omega_i = \gamma H(\mathbf{R}_i)$.

Si l'on note arbitrairement $\omega=0$ la fréquence en l'absence de moments localisés, le site i contribue donc en moyenne au décalage en $\mathbf{R}=\mathbf{0}$ via :

$$(1-c)\delta(\omega) + c\delta(\omega - \gamma H(\mathbf{R}_i))$$

La probabilité qu'un site nucléaire en $\mathbf{R}=\mathbf{0}$ ait une fréquence de résonance ω est donc, à $\Delta\omega$ près :

$$g(\omega)\Delta\omega = \int_{-\frac{\Delta\omega}{2}}^{\frac{\Delta\omega}{2}} d\Omega \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \dots \int d\Omega_N \delta\left(\sum_{sites.i} \Omega_i - (\Omega + \omega)\right) \prod_{sites.i} ((1-c)\delta(\Omega_i) + c\delta(\Omega_i - \gamma H(\mathbf{R}_i)))$$

où chaque terme $\int d\Omega_i ((1-c)\delta(\Omega_i) + c\delta(\Omega_i - \gamma H(\mathbf{R}_i)))$ est la contribution du site i au décalage total. En introduisant la notation intégrale pour les fonctions δ , et en intégrant sur Ω avec $\Delta\omega$ tendant vers 0, on déduit :

$$g(\omega) = \prod_{sites.i} \int_{-\infty}^{\infty} dt \{ (1-c) \exp(i\omega t) + c \exp[i(\omega - \gamma H(\mathbf{R}_i)) t] \}$$

Annexe A : calcul de la raie RMN en présence de moments locaux

La transformée de Fourier inverse $f(t)$ de $g(\omega)$, qui correspond au signal temporel détecté en RMN (« F.I.D »), apparaît naturellement :

$$f(t) = \prod_{sites.i} [1 - c + c \exp(i\gamma H(R_i)t)]$$

On peut aussi exprimer $f(t)$ en série entière, ce qui permettra de faire un développement limité par rapport à la concentration c pour les limites diluées où $c \ll 1$:

$$f(t) = \exp \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n c^n}{n(1-c)^n} \sum_{sites.i} [1 - \exp(in\gamma H(R_i)t)]$$

A partir de cette expression, il est possible de calculer la somme sur n , d'où l'on obtient des expressions pour la partie réelle et imaginaire de f dépendant de $H(R_i)$, t et c seulement. Ce calcul est fait explicitement dans l'annexe B.

ANNEXE B

Simulation numérique de la raie RMN en présence de moments locaux, cas à 2 dimensions

Considérons la situation générale d'une concentration quelconque c de moments locaux positionnés aléatoirement dans un cristal bidimensionnel. Un moment local à une distance \mathbf{R}_i d'un noyau induit sur le site du noyau un champ local $H(\mathbf{R}_i)$. Spécifier la forme de $H(\mathbf{R}_i)$ équivaut à spécifier le mécanisme d'interaction entre moment local et spin nucléaire qu'on veut simuler (dipolaire, RKKY, polarisation antiferromagnétique, ou autre). Deux méthodes sont possibles pour simuler numériquement le spectre RMN des noyaux couplés au cristal bidimensionnel. Nous avons utilisé ces deux méthodes dans différents cas à titre de double vérification. Elles aboutissent bien aux mêmes résultats.

1. Méthode dans l'espace des fréquences

Le spectre RMN est un simple histogramme des champs locaux vus par les différents noyaux. Notons $P(v_i)$ le nombre de noyaux subissant le champ local H_i . Le spectre RMN est le tracé de $P(v_i)$ fonction de $v_i = \frac{2\pi}{\gamma} H_i$ (où γ est caractéristique du noyau RMN). La méthode la plus simple pour simuler un spectre est donc :

distribuer aléatoirement une concentration c de défauts dans un damier à deux dimensions



calculer le champ local H_{tot} au centre du damier induit l'ensemble des défauts : $H_{\text{tot}} = \sum_{\text{défauts}} H_i$

puis le décalage de la fréquence associé : $v_i = \frac{2\pi}{\gamma} H_i$



Incrémenter $P(v_i)$ de 1 (et tracer)

(ayant défini la fréquence v_i à $\pm \Delta v$ près, Δv représentant la finesse exigée en abscisse)



Réitérer les trois mêmes étapes jusqu'à ce que l'histogramme ait la résolution voulue

Cette méthode présente l'avantage d'un suivi de la simulation en temps réel, qu'on peut interrompre dès que le spectre est « visuellement » satisfaisant. Elle est très rapide pour un petit nombre de défauts. Par contre, quand la concentration c est élevée, les étapes 1 et 2 sont coûteuses en temps de calcul.

2. Méthode dans l'espace temporel

Il a été montré dans l'annexe A que la forme générale de la transformée de Fourier inverse du spectre est donnée par :

$$\ln f(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n c^n}{n(1-c)^n} \sum_{sites.i} [1 - \exp(in\gamma H(R_i)t)] = R + iI$$

Les parties réelles et imaginaires de $\ln(f(t))$ sont donc :

$$R = \sum_n \sum_i \frac{(-1)^n c^n}{n(1-c)^n} \sum_{sites.i} [1 - \cos(n\gamma H(R_i)t)]$$

$$I = \sum_n \sum_i \frac{(-1)^n c^n}{n(1-c)^n} \sum_{sites.i} [-\sin(n\gamma H(R_i)t)]$$

On utilise les développements en série suivants :

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{p^k}{k} \sin(kx) = \operatorname{arctg} \left[\frac{p \sin x}{1 - p \cos x} \right]$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{x^n}{n} - \frac{x^n \cos(nx)}{n} \right] = -\ln(1-x) - \frac{1}{2} \ln(1-2x \cos x + x^2)$$

qui permettent de simplifier R et I selon :

Annexe B : simulation de la raie RMN en présence de moments locaux, cas à 2D

$$R = \sum_i \ln \sqrt{(1-c)^2 + 2c(1-c) \cos(\gamma H(R_i)t) + c^2}$$

$$I = \sum_i \operatorname{arctg} \left[\frac{\frac{c}{1-c} \sin(\gamma H(R_i)t)}{1 + \frac{c}{1-c} \cos(\gamma H(R_i)t)} \right]$$

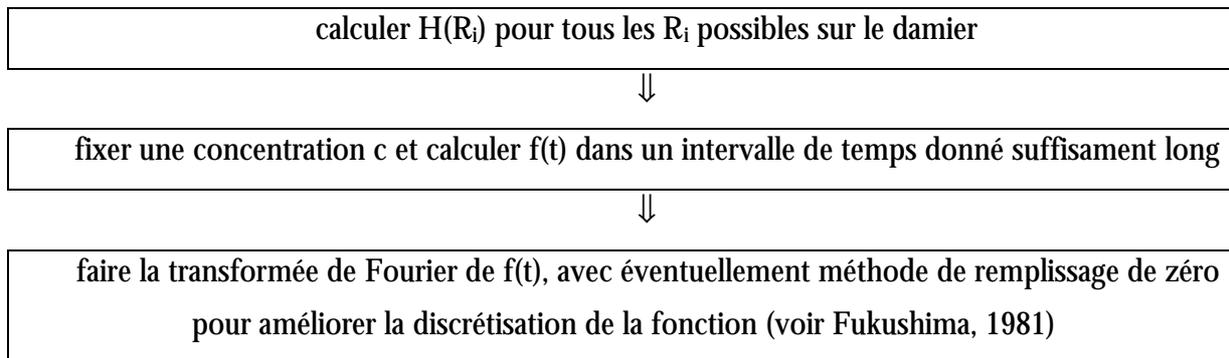
Finalement, $f(t)$ s'exprime selon :

$$f = P \exp(iS)$$

$$S = \sum_{sites,i} \left[\frac{\frac{c}{1-c} \sin(\gamma H(R_i)t)}{1 + \frac{c}{1-c} \cos(\gamma H(R_i)t)} \right]$$

$$P = \prod_{sites,i} \sqrt{(1-c)^2 + 2c(1-c) \cos(\gamma H(R_i)t) + c^2}$$

La simulation numérique suit les étapes suivantes :



Cette méthode est moins directe et le spectre ne peut être contrôlé visuellement en cours de calcul. Elle présente cependant l'avantage de n'avoir à calculer $H(R_i)$ qu'une seule fois pour plusieurs concentrations possibles de défauts. De plus, le temps de calcul est indépendant du nombre de défauts considéré. On choisira donc plutôt cette méthode pour de fortes concentrations de défauts, ou bien des cas où l'interaction est longue à calculer.

ANNEXE C

Calcul de l'effet de la diffusion de spin sur la forme de la raie RMN en présence de moments locaux à deux et trois dimensions

La diffusion de spin dans un métal contenant des impuretés magnétiques peut affecter la forme de raie RMN de la matrice. L'interaction RKKY entre deux moments magnétiques localisés via des électrons délocalisés sera amortie par tout processus renversant le spin de ces électrons. Si on associe un libre parcours moyen λ à cette diffusion de spin, le couplage RKKY entre les deux moments localisés est amorti selon (voir Ch.V.D.3)

$$\chi(r) = A \frac{\cos(2k_F r + \varphi)}{R^3} \exp\left(-\frac{R}{\lambda}\right)$$

Calcul de l'amortissement à trois dimensions

Le calcul à trois dimensions pour un métal contenant des moments locaux a été effectué analytiquement par Walstedt et Walker (Walstedt, 1974). Le comportement de la transformée de Fourier inverse du spectre RMN notée $f(t)$ suit la loi :

$$\ln f(t) = -2t\Delta v \int_0^\infty \frac{du}{u^2} \sin^2 \left\{ u \exp \left[-\left(\frac{t\Delta v}{N_\lambda u} \right) \right] \right\}$$

où λ est le libre parcours moyen de diffusion, N_λ représente le nombre moyen de moments magnétiques localisés dans une sphère de rayon λ , et Δv est l'élargissement sans amortissement. Des simulations numériques permettent de montrer à partir de cette expression que la raie RMN est toujours lorentzienne, dont la largeur suit la loi empirique:

$$\Delta v_{\text{amortissement},3D} = \Delta v_{\text{RKKY},3D} \exp\left(-1.59 N_\lambda^{-\frac{1}{3}}\right)$$

Nous pouvons adapter ce résultat pour le cas à deux dimensions, caractéristique des plans CuO_2 . On part de l'expression de $f(t)$ (Walstedt74) (voir Annexe A):

$$\ln f(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n c^n}{(1-c)^n} 2\rho \int_0^\pi d\psi \int_{R_{\min}}^\infty R dR [1 - \cos(n\omega(R)t)]$$

où l'interaction RKKY amortie à deux dimensions s'écrit :

Annexe C : calcul de l'effet de diffusion de spin sur la raie RMN

$$\omega(R) = \langle S_z \rangle \frac{A \cos \psi}{R^2} \exp\left(-\frac{R}{\lambda}\right)$$

Un changement de variable $u = n \langle S_z \rangle \frac{|A \cos \psi|}{R^2} t$ donne

$$\ln f(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n c^n}{(1-c)^n} 2\rho \frac{n \langle S_z \rangle |A| t}{2} \int_0^{\pi} d\psi |\cos \psi| \int_0^{\infty} \frac{du}{u^2} \sin^2 \left[u \exp\left(-\sqrt{\frac{|\cos \varphi| n \pi u \Delta v_{RKKY}}{2 N_{\lambda} u}}\right)\right]$$

avec un nombre moyen de moments magnétiques localisés par disque de rayon λ : $N_{\lambda} = \pi c \rho \lambda^2$ (où $\rho c = 1.5x/S$, S étant la surface d'un plan CuO_2). Par analogie avec Walstedt74, on simplifie l'intégration sur ψ , et l'on garde seulement le terme de premier ordre en n (limite très diluée où $c \ll 1$). La F.I.D devient :

$$\ln f(t) = -2t \Delta v \int_0^{\infty} \frac{du}{u^2} \sin^2 \left[u \exp\left(-\sqrt{\frac{t \Delta v_{RKKY}}{N_{\lambda} u}}\right)\right]$$

où la largeur de raie totale sans amortissement est $\Delta v_{RKKY} = \rho c |A| \langle S_z \rangle$ (à deux dimensions). Cette intégrale n'admettant pas de solution analytique évidente, on peut la calculer numériquement, puis effectuer une transformée de Fourier de $f(t)$ pour en déduire le spectre RMN en fréquences. La raie RMN simulée a une forme lorentzienne, dont la largeur dépend des paramètres Δv_{RKKY} et N_{λ} . Le résultat empirique à 3 dimensions est vérifié, ce qui nous permet de contrôler notre procédure de simulation. A deux dimensions, la largeur à mi-hauteur calculée numériquement est représentée sur la figure 44.

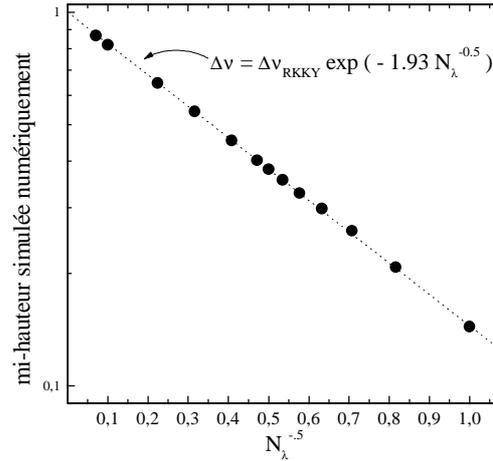


Fig.44 : largeur à mi-hauteur du spectre RMN calculée pour un amortissement dans un modèle RKKY à deux dimensions, normalisée à la largeur sans amortissement. N_λ est le nombre moyen de moments localisés dans un disque de rayon λ , où λ est le libre parcours moyen de diffusion de spin responsable de l'amortissement.

Comme le montre la représentation en échelle log en ordonnée, et en $x^{-1/2}$ en abscisse, la largeur suit la loi empirique :

$$\Delta v_{\text{amortissement},2D} = \Delta v_{\text{RKKY},2D} \exp\left(-1.93 N_\lambda^{-\frac{1}{2}}\right)$$

Elle est similaire au cas à trois dimensions, avec une puissance $\frac{1}{2}$ au lieu de $\frac{1}{3}$. On vérifie que, plus le libre parcours moyen λ est grand, plus la largeur RKKY est amortie. La dépendance de la largeur en fonction de la concentration de moments locaux est également affectée. Dans le cas sans amortissement, l'élargissement varie linéairement avec la concentration. Avec amortissement, même si λ est indépendant de ρc , il reste quand même une dépendance en ρc :

$$\Delta v_{\text{amortissement},2D} = \Delta v_{\text{RKKY},2D} \exp\left(-\frac{1.93}{\sqrt{\pi\rho c}} \frac{1}{\lambda}\right)$$

En effet, si la concentration de moments localisés augmente, la distance moyenne d'interaction RKKY diminue; le nombre de diffusions possibles diminue (pour λ constant); et l'amortissement diminue, ce qui correspond bien à une fonction $\exp(-a / \sqrt{\rho c})$ croissante.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CLASSEES PAR ORDRE ALPHABETIQUE PUIS CHRONOLOGIQUE

- A**bragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961
- Abrahams E., J. Phys. France I **6**, 2191 (1996)
- Abrikosov A.A., Gork'ov L.P., Zh. Eksp. Teor. Fiz. **39**, 1781 (1960) [JETP **12**, 1243 (1961)]
- Abrikosov A., Fundamentals of the Theory of Metals, North Holland, Amsterdam (1989)
- Alloul H., Bernier P., Launois H., Pouget J.P., J. Phys. Soc. Jpn **30**, 101 (1971)
- Alloul H., Bernier P., Le magnétisme des alliages dilués, Ann. Phys., **8**, 169 (1973)
- Alloul H., J. Phys. F : Metal Phys., **4**, 1501 (1974)
- Alloul H., Phys. Rev. Lett. **35**, 460 (1975)
- Alloul H., Ohno T., Mendels P., Phys. Rev. Lett. **63**, 1700 (1989)
- Alloul H., Mendels P., Casalta H. Marucco J.-F., Arabski J., Phys. Rev. Lett. **67**, 3140 (1991)
- Alloul H., Bobroff J., Mendels P., *Comment*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2494 (1997)
- Alsthuler B.L., Ioffe L.B., Solid State Communication **82**, 253, (1992)
- Alsthuler B.L., Ioffe L.B., Millis A.J., Phys. Rev. B **53**, 415 (1996)
- Anderson P.W., J.Phys.Chem.Solids **11**, 26 (1959)
- Anderson P.W., Physica C **185-189**, 11 (1991)
- Anderson P.W., Phys. Rep. **250**, 329 (1995)
- Aristov D.N., Phys. Rev. B **55**, 8064 (1997)
- Aristov D.N., Maleyev S.V., Phys. Rev. B **56**, 8841 (1997)
- Ashcroft et Mermin, *Solid State Physics*, Int. Ed., Saunders College H.W.R.
- Ausloos M., Laurent Ch., Vanderschueren H., Rulmont A., Tarte P., Solid State Com. **68**, 539 (1988)
- Azuma M., Fujishiro Y., Takano M., Ishida T., Okuda K., Nohora M., Takagi H., à paraître
- B**alian R., Werthamer N.R., Phys. Rev. **131**, 1553 (1963)
- Bankay M., Mali M., Roos J., Brinkmann D., Phys. Rev. B **50**, 6416 (1994)
- Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer R., Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
- Barriquand F., thèse de doctorat, Université Paris Sud Orsay (1991)
- Barzykin V., Pines D., Thelen D.Phys. Rev. B **50**, 16052 (1994)
- Barzykin V., Pines D., Phys. Rev. B **52**, 13585 (1995)
- Baughar J.F., Taylor P.C., Oja T., Bray P.J., J. Chem. Phys., **50**, 4914 (1969)
- Beal-Monod M.T., Phys. Rev. B **36**, 8835 (1987)
- Bellot P.V., thèse de doctorat, Université Paris 6, France 1997
- Bellot P.V., Trokiner A., Conference M2SHTSC V- Pekin, Physica C **282-287** 1357 et 1359 (1997)
- Bernhard C., Tallon J.L., Bucci C., De Renzi R., Guidi G., Williams G.V.M., Niedermayer Ch., Phys. Rev. Lett. **77**, 2304 (1996)
- Berthier C., Gillet J.A., Auler T., Berthier Y., Horvatic M., Segransan P., Henry J.Y., Physica Scripta T **49**, 131 (1993)
- Berthier C., Horvatic M., Carreta P., Berthier Y., Segransan P., Gillet J.A., Auler T., Henry J.Y., Physica C **235-240**, 67 (1994)
- Berthier C., Julien M.H., Horvatic M., Berthier Y., J. Phys. I France **6**, 2205 (1996)
- Bertinotti A., Viallet V., Colson D., Marucco J.-F., Hamman J., Le Bras G., Forget A., Physica C, **268**, 257 (1996)
- Bertinotti A. *et al.*, à paraître dans « Studies of High Temperature Superconductors », Vol.23, Ed. by Narlikar, Nova Science Publisher (New York) (1997)
- Bleier H., Bernier P., Jerome D., Bassat J.M., Coutures J.P., Dubois B., Odier Ph., J. Phys. France **49** 1825 (1988)
- Bloch F., Hansen W.W., Packard M., Phys. Rev. **69**, 127 (1946) et **70**, 474 (1946)
- Bobroff J., Rapport de D.E.A. sous la direction de P. Mendels (1994)

- Bobroff J., rapport interne à l'E.S.P.C.I, 1995
 Bobroff J., Alloul H., Mendels P., Viallet V., Marucco J.-F., Colson D., Phys. Rev. Lett. **78**, 3757 (1997)
 Bobroff J., Alloul H., Yoshinari Y., Keren A., Mendels P., Blanchard N., Collin G., Marucco J.-F., Phys. Rev. Lett. **79**, 2117 (1997)
 Bok J., Bouvier J., GdR Gif sur Yvette et références contenues (1997)
 Bonn D.A., Kamal S., Zhang K., Liang R., Baar D.J., Klein E., Hardy W.N., Phys. Rev. B **50**, 4051 (1994)
 Borkowski L.S., Hirschfeld P.J., Phys. Rev. B **46**, 9274 (1992)
 Borkowski L.S., Hirschfeld P.J., Phys. Rev. B **49**, 15404 (1994)
 Bourges P., Regnault L.P., Henry J.Y., Sidis Y., Vettier C., Burlet P., Physica B **215**, 30 (1995)
 Bourges P., Sidis Y., Hennion B., Villeneuve R., Marucco J.F., Collin G., Proceedings of LT21, Czechoslovak Journal of Physics, **46**, 1155 (1996)
 Boyce J.P., Slichter C.P., Phys. Rev. Lett. **32** 61 (1974)
 Brouet V., Alloul H., Yoshinari Y., Forro L., Phys. Rev. Lett. **76**, 3638 (1996)
 Bulut N., Hone D., Scalapino D.J., Loh E.Y., Phys. Rev. Lett. **62**, 2192 (1989)
 Bulut N., Scalapino D.J., Phys. Rev. Lett. **67**, 2898 (1991)
 Butaud P., Horvatic M., Berthier Y., Segransan P., Kitaoka Y., Berthier C., Physica C **166**, 301 (1990)

- C**asalta H., thèse de doctorat sous la direction de H. Alloul, Université Paris Sud, 1993
 Chakravarty S., *High Temperature Superconductivity*, Addison-Wesley, Reading, MA, p. 136 (1990)
 Chan-Soo Jee et al., Int. J. Mod. Phys. B1 617 (1988)
 Chien T.R., Wang Z.Z., Ong N.P., Phys. Rev. Lett. **67**, 2088 (1991)
 Cohen M.H., Reif F., Solid State Physics Vol.5, ed. par Seitz et Turnbull, Academic Press (1957)
 Conder K., Kaldis E., Maciejewski M., Müller K.A., Steigmeier E.F., Physica C **210**, 282 (1993)
 Cooper J.R., Supercond. Sci. Technol. **4**, 181 (1991)
 Cooper J.R., Loram J.W., J. Phys. I France **6**, 2237 (1996)
 Corey R.L., Curro N.J., O'Hara K., Imai T., Slichter C.P., Yoshimura K., Katoh M., Kosuge K., Phys. Rev. B **53**, 5907 (1996)
 Creel et al., J. Chem. Phys., **60**, 2310 (1974)

- D**agotto E., Rev. Mod. Phys., **66**, 763 (1994)
 de Gennes P.G., J. Phys. Radium **23**, 630 (1962)
 Dumont Y., thèse de doctorat, Université Paris 11, France 1996
 Dupree R. et al., Physica C **175**, 269 (1991)
 Dupree R., Gencten A., McK. Paul. D., Physica C **193**, 81 (1992)

- E**merly V.J., Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987)

- F**ehrenbacher R., Norman M.R., Phys. Rev. B **50**, 3495 (1994)
 Fehrenbacher R., Phys. Rev. Lett. **77**, 1849 (1996)
 Finkel'stein A.M., Kataev V., Kuboviskii E., Teitel'baum G., Physica C **168**, 370 (1990)
 France P.W., J. Mag. Res., **92**, 30 (1991)
 Friedel J., Nuovo Cimento, Suppl. **52**, 287 (1958)
 Fukushima E. et Roeder B.W., *Experimental Pulse NMR, « a nuts and bolts approach »*, Addison-Wesley Publishing Comp. (1981)
 Fukuyama H., Physica C **185-189**, *Conference Summary* (1991)
 Fukuzimi Y., Mizuhashi K., Takenaka K., Uchida S., Phys. Rev. Lett. **76**, 684 (1996)
 Fulde P., *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer Series in Solid State Sciences, Springer Verlag, **100** (1991)

- G**abay M., communication personnelle.
 Gabay M., Physica C **235-240**, 1337 (1996)
 Ginsberg D.M., *Physical Properties of high temperature superconductors*, World Scientific (1990)
 Guerrin L., Alloul H., Collin G., Physica C **251**, 219 (1995)

Guerrin L., thèse de doctorat sous la direction de H. Alloul, Université Paris Sud, 1996
 Gork'ov, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **40**, 351 (1984) [JETP Lett., **40**, 1155 (1985)]
 Goto T., Nakajima S., Kikuchi M., Syono Y., Fukase T., J. Phys. Soc. Jpn **65**, 3666 (1996)
 Grenier B., Rapport de D.E.A. sous la direction de P. Mendels, Orsay (1995)

Hahn E.L., Phys. Rev. **80**, 580 (1950)
 Hanzawa K., Komastu F., Yosida K., J. Phys. Soc. Jpn **59**, 3345 (1990)
 Hardy W.N., Bonn D.A., Morgan D.C., Liang R., Zhang K., Phys. Rev. Lett. **70**, 3999 (1993)
 Hase *et al.*, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993)
 Heeger A. J., Klein A. P., Tu P., Phys. Rev. Lett. **17**, 803 (1966)
 Heeger, Solid State Phys. **23**, 283 (1969)
 Hippert F., Thèse de 3ème cycle, Université Paris Sud (1979)
 Hirschfeld P.J., Vollhardt D., Wolfle P., Solid State Com., **59**, 111 (1986)
 Hirschfeld P.J., Wolfle P., Einzel D., Phys. Rev. B **37**, 83 (1988)
 Hirschfeld P.J., Goldenfeld N., Phys. Rev. B **48**, 4219 (1993)
 Hodges J.A., Bonville P., Imbert P., Pinatel A., Physica C **246**, 323 (1995)
 Horvatic M., Berthier Y., Butaud P., Kitaoka Y., Segransan P., Berthier C., Physica C **159**, 689 (1989)
 Hotta T., J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 274 (1993)

Imai T., Slichter C.P., Paulikas A.P., Veal B., Phys. Rev. B **47**, 9158 (1993)
 Imai T., Slichter C.P., Yoshimura K., Katoh M., Kosuge K., Phys. Rev. Lett. **71**, 1254 (1993)
 Ishida K., Kitaoka Y., Ogata N., Kamino T., Asayama K., Cooper J.R., Athanassopoulou N., J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2803 (1993)
 Ishida K., Kitaoka K., Yamazoe K., Asayama K., Yamada Y., Phys. Rev. Lett. **76**, 531 (1996)
 Ishida K., Kitaoka Y., Asayama K., *Reply to Comment* Phys. Rev. Lett. **78**, 2495 (1997)
 Ishida, réponse au *comment* de H. Alloul, Phys. Rev. Lett. **78**, 2495 (1997)
 Itoh Y., Yasuoka H., Ueda Y., J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 3463 (1990)
 Itoh Y., Yasuoka H., Fujiwara Y., Ueda Y., Machi T., Tomeno I., Tai K., Koshizuka N., Tanaka S., J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1287 (1992)
 Itoh I., Machi T., Fukuoka A., Tanabe K., Yasuoka H., J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 12 (1996)

Jagannathan A., Phys. Rev. B **37**, 436 (1988)
 Jagannathan A., Phys. Rev. B **40**, 5980 (1989)
 Jagannathan A., Journal of Magnetism and Magnetic Materials **104-107**, 1673 (1992)
 Janossy A., Cooper J.R., Brunel L.C., Carrington A., Phys. Rev. B **50**, 3442 (1994)
 Joyce J.B. et al, Int. J. Mod. Phys B1 617 (1988)
 Julien M.H., Horvatic M., Carretta P., Berthier C., Berthier Y., Segransan P., Carrington A., Colson D., Phys. Rev. Lett. **76**, 4238 (1996)

Kakurai K., Shamoto S., Kiyokura T., Sato M., Tranquada J.M., Shirane G., Phys. Rev. B **48**, 3485 (1993)
 Kakurai K., Harashina H., Shamoto S., Sato M., Tranquada J.M., Shirane G., PhysicaB **213-214**, 57 (1995)
 Kambe S., Yasuoka H., Hayashi A., Ueda Y., Phys. Rev. B **47**, 2825 (1993)
 Kasuya T., Theor. Phys. **16**, 45 (1956)
 Keren A., Alloul H., Mendels P., Yoshinari Y., Phys. Rev. Lett. **78**, 3547 (1997)
 Kim H. *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 3544 (1994)
 Kim J., Xenikos D., Thorns A., J. Appl. Phys. **72**, 803 (1992)
 Kim J., Giapintzakis J., Ginsberg D.M., Phys. Rev. B **53**, 5922 (1996)
 Kitaoka Y. et al., Physica C **179**, 107 (1991)
 Kitaoka Y., Ishida K., Asayama K., J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2052 (1994)
 Kittel C., Solid State Physics (ed. F.Seitz, D.Turnbull,H.Ehrenreich, Academic NY) **22** 1 (1968)
 Kluge T., Koike Y., Fujiwara A., Kato M., Noji T., Saito Y., Phys. Rev. B **52**, 727 (1995)
 Korenblit I.Ya, Shender E.F., Sov. Phys. JETP **42**, 566 (1975)
 Kubo Y., Shimakawa Y., Manako T., Igarashi H., Phys. Rev. B **43**, 7875 (1991)

- L**abbé J., Bok K., Europhys. Lett. **3**, 1225 (1987)
 Lang D.V., Boyce J.B., Lo D.C., Slichter C.P., Phys. Rev. Lett. **29**, 776 (1972)
 Laukamp M., Martins G., Gazza C., Malvezzi A., Dagotto E., Hansen P., Lopez A., Riera J., preprint cond-mat/9707261 (1997)
 Liang X., Nakamura T., Kawaji H., Itoh M., Naakamura T., Physica C **170**, 307 (1990)
 Littlewood P.B., Varma C.M., Abrahams E., Phys. Rev. Lett. **60**, 379 (1987)
 Loram J.W., Mirza K.A., Freeman P.F., Physica C **171**, 243 (1990)
- M**aeda A., Yabe T., Takebayashi S., Hase M., Uchinokura K., Phys. Rev. B **41**, 4112 (1990)
 Mahajan A.V., Alloul H., Collin G., Marucco J.F., Phys. Rev. Lett. **72**, 3100 (1994)
 Maki K., Superconductivity, édité par R.D. Parks (Marcel Dekker, New York, Vol.2) (1969)
 Marshall D.S., Dessau D.S., Loeser A.G., Park C.H., Matsuura A.Y., Eckstein J.N., Bosovic I., Fournier P., Kapitulnik A., Spicer W.E., Shen Z.X., Phys. Rev. Lett. **76**, 4841 (1996)
 Martins G., Dagotto E., Riera J., Phys. Rev. Lett. **54**, 16032 (1996)
 Martins G., Laukamp M., Riera J., Dagotto E., Phys. Rev. Lett. **78**, 3563 (1997)
 Marucco J.-F., Viallet V., Bertinotti A., Colson D., Forget A., Physica C, 275, 12 (1997)
 Masterov V.F., Nasredinov F.S., Seregin P.P., Phys. Solid State **37**, 687 (1995)
 Matricon J., Waysand G., *La guerre du froid*, Ed. Seuil (1994)
 Mendels P. *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 10035 (1994)
 Mendels P., Alloul H., Collin G., Blanchard N., Marucco J.F., Bobroff J., Physica C **235-240**, 1595 (1994)
 Mendels P. *et al.*, en préparation (1997)
 Michalak R., Dupree R., Asab A., Gameson I., Edwards P.P., Physica B, **230-232**, 822
 Mila F., Rice T.M., Physica C **157**, 561 (1989)
 Millis A.J., Sachdev S., Varma C.M., Phys. Rev. B **37**, 4975 (1988)
 Millis A.J., Monien H., Pines D., Phys. Rev. B **42**, 167 (1990)
 Millis A.J., Monien H., Phys. Rev. Lett. **70**, 2810 (1993)
 Millis A.J., Monien H., Phys. Rev. B **54**, 16172 (1996)
 Miyatake T., Yamaguchi K., Takata T., Koshizuka N., Tanaka S., Phys. Rev. B **44**, 10139 (1991)
 Mizuhashi K., Takenaka K., Fukuzimi Y., Uchida S., Phys. Rev. B **52**, 3884 (1995)
 Monien H., Pines D., Takigawa M., Phys. Rev. B **43**, 258 (1991)
 Monthoux P., Pines D., Phys. Rev. B **49**, 4261 (1994)
 Mook H.A., premier auteur : Dai P., preprint cond-mat/9707112 (1997)
 Moriya T., Takahashi Y., Ueda K., J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 2905 (1990)
 Morris D.E., Markelz A.G., Wey J.Y.T., Hultgren C.T., Nickel J.H., Phys. Rev. B **44**, 9556 (1991)
- N**agaosa N., Lee P.A., Phys. Rev. B **43**, 1233 (1991)
 Nagaosa N., Physica C **282-287** 283 (1997)
 Nagaosa N., Ng T., Phys. Rev. B **51**, 15588 (1995)
 Narath A., Solid State Comm., **10**, 21 (1972)
 Narath, CRC Critical Review in Solid State science, **3**, 1 (1972)
 Narita *et al.*, J. Chem. Phys., **44**, 2719 (1966)
 Nicolas M., Nguyen Van Huong C., Dubon A., Vetter G., Conard J., J. Phys. III France **3**, 13 (1993)
 Nücker N., Fink J., Fuggle J.C., Durham P.J., Temmerman W.M., Phys. Rev. B **37**, 5158 (1988)
- O**ldfield E. *et al.*, Phys. Rev. B **40**, 6832 (1989)
 Ong N.P., Yan Y.F., Harris J.M., CCAST symposium on High Tc Superconductivity, Beijing 1994, to be published by Gordon and Breach.
 Ortoli S., Klein J., *Histoire et légendes de la supraconduction*, Ed. Calmann-Lévy (1989)
 Oseroff *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1450 (1995)
- P**.Man P., Phys. Rev. B **52**, 9418 (1995)
 P.Man P., Molecular Physics, **78**, 307 (1993)
 P.Man P., Solid State Nuclear Mag. Res., **2**, 165 (1993)

Pennington C.H., Durand D.J., Slichter C.P., Rice J.P., Bukowsky E.D., Ginsberg D.M., Phys. Rev. B **39**, 274 (1989)

Pennington C.H., Slichter C.P., Phys. Rev. Lett. **66**, 381 (1991)

Poilblanc D., Scalapino D.J., Hanke W., Phys. Rev. B **50**, 13020 (1994)

Poilblanc D., Scalapino D.J., Hanke W., Phys. Rev. Lett. **72**, 884 (1994)

Purcell E.M., Torrey H.C., Pound R.V., Phys. Rev. **69**, 37 (1946)

Putilin S.N., Antipov E.V., Chmaissem O., Marezio M., Nature **362**, 226 (1993)

Qiang G., Yun-song Z., Li-yuan Z., Physica C **199**, 121 (1992)

Ramli E., Ganja E., Reven L., Oldfield E., Rauchfuss T., J. Solid State Chem. **86**, 279 (1990)

Regnault L.P., Bourges P., Burllet P., Henry J.Y., Rossat-Mignod J., Sidis Y., Vettier C., Physica C **235-240**, 59 (1994)

Regnault L.P. *et al.*, Europhys. Lett. **32**, 579 (1995)

Renard J.P. *et al.*, Europhys. Lett. **30**, 475 (1995)

Riseman T.M., Alloul H., Mahajan A.V., Mendels P., Blanchard N., Collin G., Marucco J.F., Physica C **235-240**, 1593 (1994)

Roth G. *et al.*, Physica C **162**, 518 (1989)

Ruderman M.A., Kittel C., Phys. Rev. **96** 99 (1954)

Rullier-Albenque F., Physica C **282-287** 1199 (1997)

Rusinov A.I., Zh. Eksp. Teor. Fiz. **56**, 2047 (1969) [JETP **29**, 1101 (1969)]

Sauv K., Nicolas M., Lafeuille J.L., Conard J., Physica C **233**, 145 (1994)

Sauv K., Conard J., Nicolas-Francillon M., Physica C **235**, 1731 (1994)

Sauv K., Conard J., Nicolas-Francillon M., Bouree F., Physica C **273**, 49 (1996)

Semba K., Matsuda A., Phys. Rev. B **49**, 10043 (1994)

Shaw D., Fourier Transform NMR Spectroscopy, 2nd Edition, Elsevier (1984)

Shen Z.X., Dessau D.S., Physics Reports, **253**, 1 (1995)

Si J. Int. J. Mod. Phys. B **8** 47 (1994)

Sidis Y., Bourges P., Hennion B., Regnault L.P., Villeneuve R., Collin G., Marucco J.F., Phys. Rev. B **53**, 6811 (1996)

Slichter C.P., Principles of Magnetic Resonance, Springer Verlag, 1978

Slichter C.P., Corey R.L., Curro N.J., DeSoto S.M., O'Hara K., Imai T., Philo. Mag. B **74**, 545 (1996)

Sokol A., Pines D., Phys. Rev. Lett. **71**, 2813 (1993)

Stakelon P., Slichter C.P., Phys. Rev. B **14**, 3793 (1976)

Stern R. *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 15734 (1995)

Strobel P., Paulsen C., Tholence J.L., Solid State Com. **65**, 585 (1988)

Strobel P., Bonnet B., Monget C., Souletie B., Physica C **172**, 193 (1990)

Suh B.J., Borsa F., Sok J., Torgeson D.R., Ming Xu, Xiong Q., Chu C.W., Phys. Rev. B **54**, 545 (1996)

Takigawa M., Hammel P.C., Heffner R.H., Fisk Z., Ott K.C., Thompson J.D., Phys. Rev. Lett. **63** 1865 (1989)

Takigawa M., Reyes A., Hammel P.C., Thompson J.D., Heffner R.H., Fisk Z., Ott K.C., Phys. Rev. B **43**, 247 (1991)

Takigawa M., Phys. Rev. B **49**, 4158 (1994)

Tallon J.L., Cooper J.R., de Silva P., Williams G.V.M., Loram J.W., Phys. Rev. Lett. **75**, 4114 (1996)

Tarascon J.M., Barbour P., Miceli P.F., Greene L.H., Hull G.W., Eibschutz M., Sunshine S.A., Phys. Rev. B **37**, 7458 (1988)

Thelen D., Pines D., Phys. Rev. B **49**, 3528 (1994)

Uchida S., Fukuzimi Y., Takenaka K., Tamasaku K., Physica C **263**, 264 (1996)

- V**an Harlingen D.J., *Rev. Mod. Phys.*, **67**, 515 (1995)
 Varma C.M., Schmitt-Rink S., Abrahams E., *Solid State Comm.* **62**, 681 (1987)
 Varma C.M., Littlewood P.B., Schmitt-Rink S., Abrahams E., Ruckenstein A.E., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989)
 Varma C.M., *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1081 (1993)
 Villeneuve R., thèse de doctorat sous la direction de G. Collin, Université Paris Sud, février 1996
 Virsztek A., Ruvalds J., *Phys. Rev. B* **42**, 4064 (1990)
 Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Pavlov V.A., Fotiev A.A., *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz* **58**, 421 (1993)
- W**alker D.J.C., Mackenzie A.P., Cooper J.R., *Phys. Rev. B* **51**, 15653 (1995)
 Walstedt R.E., Walker L.R., *Phys. Rev. B* **9**, 4857 (1974)
 Walstedt R.E., Bell R.F., Schneemeyer L.F., Waszczak J.V., Warren W.W., Dupree R., Gencten A., *Phys. Rev. B* **48**, 10646 (1993)
 Walstedt R.E., Warren W.W., *Phys. Rev. Lett.* **31**, 365 (1973)
 Westerholt K., Wuller H.J., Bch H., Stauche P., *Phys. Rev. B* **39**, 11680 (1989)
 White R.M., *Quantum Theory of Magnetism*, Springer Verlag (1983)
 Williams G.V.M., Tallon J.L., Meinhold R., Janossy A., *Phys. Rev. B* **51**, 16503 (1995)
 Williams G.V.M., Tallon J.L., Dupree R., Michalak R., *Phys. Rev. B* **54**, 9532 (1996)
 Williams G.V.M., Tallon J.L., Haines E.M., Michalak R., Dupree R., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 721 (1997)
 Winter N.W., Merzbacher C.I., Violet C.E., *Applied Spectroscopy Reviews*, **28**, 123 (1993)
 Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang J., Wang Y.Q., Chu C.W., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987)
- X**iao G., Cieplak M.Z., Gravin A., Streitz F.H., Bahashai A., Chien C.L., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1446(1988)
 Xiao G., Cieplak M., Xiao J.Q., Chien C.L., *Phys. Rev. B* **42**, 8752 (1990)
- Y**oshinari Y., Yasuoka H., Ueda Y., Koga K., Kosuge K., *Journal of Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 3698 (1990)
 Yoshinari Y., *Physica C* **276**, 147 (1997)
 Yosida K., *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957)
- Z**agoulaev S., Monod P., Jégoudez J., *Phys. Rev. B* **52**, 10474 (1995)
 Zha Y., Barzykin V., Pines D., *Phys. Rev. B* **54**, 7561 (1996)
 Zhang F.C., Rice T.M., *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1988)
 Zheng G., Odaguchi T., Mito T., Kitaoka Y., Asayam K., Kodama Y., *J. Phys. Soc. Jpn* **62**, 2591 (1993)
 Zheng G., Wakabayashi H., Kitaoka Y., Asayama K., Hamada K., Yamauchi H., Tanaka S., *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1880 (1997)
 Zheng G.q. et al., *Physica C* **208** 339 (1993)

^{17}O NMR Evidence for a Pseudogap in the Monolayer $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

J. Bobroff,¹ H. Alloul,¹ P. Mendels,¹ V. Viallet,² J.-F. Marucco,² and D. Colson²

¹LPS, URA2 CNRS, 91405 Orsay Cedex, France

²CEA-Saclay, Service de Physique de l'Etat Condensé, DRECAM/SPEC, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

(Received 20 December 1996)

Measurements of the spin shift $^{17}\text{K}_s$ have been performed for the ^{17}O NMR line in the monolayer cuprate $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, and yield the spin susceptibility $\chi_s(T)$ of the CuO_2 planes. In the underdoped regime, χ_s is found to extrapolate to zero at $T \geq 0$. This indicates that a pseudogap opens at $T^* > T_c$, as in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$. Therefore, the pseudogap features cannot be explained in terms of a magnetic coupling between CuO_2 planes in bilayer systems. In the overdoped regime, $\chi_s(T)$ obeys a Pauli-like law, as found in the overdoped $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$. Comparing the different monolayer systems, we suggest some correlation between T_c and distortion effects in the planes, as monitored by the ^{17}O NMR linewidth. [S0031-9007(97)03066-4]

PACS numbers: 74.25.Nf, 74.72.Gr

The existence of a pseudogap in the spin excitations of the underdoped cuprates is a very surprising and central characteristic of the magnetic properties of high- T_c superconductors. A decrease of the static spin susceptibility $\chi_s(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \omega = 0)$ is observed with decreasing T in NMR shift experiments on ^{89}Y [1], ^{17}O [2], or ^{63}Cu nuclei [3]. In the same temperature range, the opening of a spin pseudogap at $\mathbf{q}_{\text{AF}} = (\pi, \pi)$ is known to occur in the CuO_2 planes between room T and T_c in bilayer and trilayer compounds as probed by ^{63}Cu NMR T_1 [4] and/or neutron scattering experiments [5].

The $\mathbf{q} = 0$ pseudogap is characterized by the fact that $\chi_s(T)$ extrapolates to zero at $T \geq 0$. In other words, if the superconducting transition were not to occur, the magnetic uniform susceptibility would show up a gap at a positive temperature. The situation is quite different in the monolayer $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, where $\chi_s(T)$ extrapolates to positive values at $T = 0$ K, whereas ^{63}Tl does not show the opening of a spin pseudogap [6]. Recent theories [7] argue that these two features can be interpreted as a manifestation of a spin density wave instability in this monolayer compound. In opposition, the same authors claim that the spin pseudogap observed in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ may be interpreted as a spin singlet pairing in adjacent CuO_2 layers, due to a sufficient coupling within the bilayer. The spin pseudogap would appear in this scheme as a peculiarity of bilayer compounds in the underdoped regime. Various experiments which probe the existence and the magnitude of this coupling have been performed to test this idea [8].

$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, which can be synthesized with an optimum $T_c^{\text{max}} = 95$ K, is an appropriate candidate to probe the existence of a pseudogap in monolayers, as it can be underdoped, in contrast to $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$. We present ^{17}O measurements of $\chi_s(T)$ on a full range of oxygen contents. In the underdoped regime, the observed extrapolation of $\chi_s(T)$ to zero at $T \geq 0$ and its quantitative similarity to the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ susceptibility proves that a pseudogap occurs in this monolayer system, which contradicts Ref. [7].

Moreover, an analysis based on the measured width of the NMR line is proposed in order to explain the difference between mercury and lanthanum compounds. We shall show that mercury is a prototype system for superconducting monolayer compounds, for which the oxygen content range can be probed.

The powder samples were prepared by a single step gold amalgamation technique, described in [9]. As ^{16}O has no nuclear spin, we have performed $^{17}\text{O}(I = \frac{5}{2})$ exchange. This has been done by annealing the sample at 300 °C, during one or two days in about 0.3 bar oxygen atmosphere, with an $^{17}\text{O}_2$ content of 40%. Further heat treatment allowed us to control the oxygen content in the mercury plane, and therefore the hole doping of the CuO_2 plane. The transition temperature T_c has been determined from zero-field cooling ac-susceptibility or SQUID measurements. For an as-quenched sample, we obtained $T_c = 89$ K, while slow cooling yields overdoped samples with T_c as low as 16 K. Heating the samples up to 450 °C in N_2 atmosphere allowed the synthesis of underdoped samples with T_c down to 75 K.

NMR experiments were performed in a 7.5 T field, using a standard $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi$ pulse sequence. The ^{17}O NMR spectrum was obtained by Fourier transform of the spin echo. The spectra in Fig. 1 show the central transition $-\frac{1}{2} \longleftrightarrow \frac{1}{2}$ of the quadrupole splitted NMR spectrum, for a given sample, before and after the N_2 deoxidation step. Two well separated groups of lines are observed. The low frequency set of lines around 43.25 MHz is nearly unchanged, as seen in the inset. In contrast, the high frequency line shifts with oxidation state. By analogy with ^{17}O NMR in all other cuprates [2,10–12], the high frequency line is identified as being the plane oxygen O(2,3) line. The apical oxygen line is part of the low frequency group of lines, which has a long T_1 of the order of 1 sec. No simple assignment of the mercury plane additional oxygen line could be done, as we did not detect any marked change in this group of lines while reducing the concentration δ by about a factor 6.

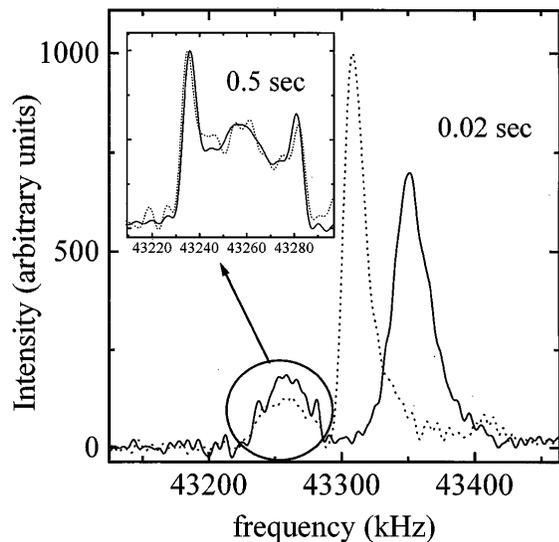


FIG. 1. Spectrum at $T = 300$ K before deoxidation (full line, $T_c = 61$ K) and after deoxidation (dashed line, $T_c = 75$ K) corresponding to a loss in oxygen content of $\Delta\delta \approx 0.15$. The repetition time of the NMR pulse sequence is 20 msec, which reduces artificially the low frequency group of lines (T_1 of the order of 1 sec). In the inset, this group of lines is shown for a repetition time of 0.5 sec.

For a spin $\frac{5}{2}$ and an applied field along the crystalline \mathbf{c} axis, the shift of the central transition, with respect to a liquid reference sample, is given by

$$(\nu - \nu_0)/\nu_0 = K_{\text{orb}} + K_s^c + \frac{2}{9}(\nu_a - \nu_b)^2/\nu_0^2, \quad (1)$$

where K_{orb} is the orbital shift, K_s^c the spin shift along \mathbf{c} , ν is the frequency, ν_0 is the reference frequency, and the last term is due to quadrupole effects. As usual in these systems, the temperature dependence of the shift is associated with K_s^c . The diamagnetic shift is supposed to be negligible. For the O(2,3) site, the quadrupole second order frequency shift $\delta\nu_q = \frac{2}{9}(\nu_a - \nu_b)^2/\nu_0$ has been obtained by comparing the measured shifts for two different fields $H_0 = 11.75$ T and $H_0 = 7.5$ T applied along \mathbf{c} in an aligned sample. Taking ν_0 as the position of ^{17}O in water, we find $\delta\nu_q = 17.7 \pm 3$ kHz in the 7.5 T field. This is near the value $\delta\nu_q = 19.4$ kHz found in $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ [11], as could be expected from the similar geometries of the CuO_2 planes in the two compounds. The data for K_s of the CuO_2 planes are plotted versus T in Fig. 2, for various doping levels. Here, the orbital part of the shift has been taken to be $^{17}K_{\text{orb},c} = ^{17}K_{\text{orb},a} = 0.01\%$, as found in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [2]. From the uncertainty on both K_{orb} and $\delta\nu_q$, we expect the $K_s = 0$ position to be defined with an error bar of $\pm 0.01\%$.

Two distinct behaviors are observed. The spin shift of the underdoped compounds decreases with decreasing T , similarly to the underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, the $x = 0.6$ case being reported on the same figure. In contrast, as found for the slightly overdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ case (see

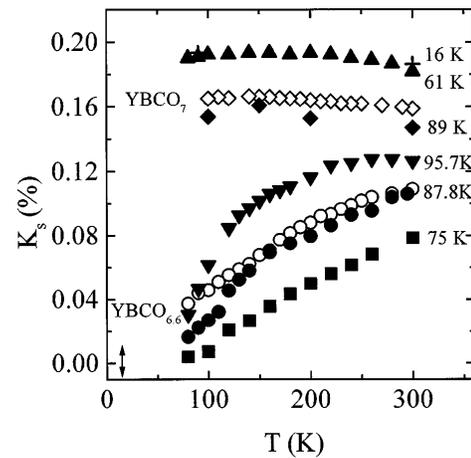


FIG. 2. K_s as a function of T for different doping levels for Hg compounds with the indicated T_c (solid symbols) and for YBaCu_{6+x} with $x = 0.6$ and 1 (empty symbols). The zero value for K_s is determined within an error bar of $\pm 0.01\%$ represented by the arrow.

Fig. 2), the overdoped regime is characterized by a nearly T -independent K_s [13]. For the highest doping levels, the variation of the shift is flat and increases with hole doping as found from ^{63}Cu NMR data in the overdoped monolayer $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ [14].

Contrary to the case of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [12], the data shown in Fig. 2 for the underdoped regime allow us to stress here that $\chi_s(T)$ unambiguously extrapolates to zero at $T \geq 0$. $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ being a monolayer system, this experimental fact proves that *pseudogap manifestation in underdoped cuprates is not characteristic of just the bilayer systems*. In such monolayer cuprates, the coupling between adjacent layers is known to be so weak from neutron scattering data in the AF state [15] that it cannot be invoked to produce a pseudogap. Itoh *et al.* [16] have performed a simultaneous work on the ^{63}Cu T_1 of the same underdoped materials where they find a pseudogap at $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$. The link between these $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ and $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ pseudogaps has been questioned in monolayer systems in view of the data found in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Thus, one important point disclosed by Ref. [16] and our work is the occurrence of both gaps in the present Hg monolayer compound, just as in bilayers.

One may wonder why $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ compounds do differ in this respect, and whether this difference has any relationship with its low optimal T_c value $T_c^{\text{max}} = 38$ K. We attempt here to assign these differences to structural disorder effects. Those can be directly probed by measuring the NMR linewidth $\Delta\nu$ of the plane oxygen line. This width at room T measures distributions of K_s as we found it to scale with the applied magnetic field from 7.5 to 11 T, in the mercury compounds. This should be generally true, since second order quadrupole effects varying as the inverse of the applied magnetic field are much smaller than the width for ^{17}O in cuprates. For

our samples, the distribution of K_s might be ascribed to an inhomogeneity of the oxygen content. The full widths presented in Fig. 3 were found to be of about 50% of K_s , and were as low as 30% for the underdoped samples at 300 K, which are compatible with a distribution of K_s . This hypothesis of a macroscopic distribution of the oxygen content is confirmed by the existence of some correlation between $\Delta\nu$ and the superconducting transition width. The inhomogeneity and the linewidth could therefore certainly be reduced with better heat treatments.

In comparison, the linewidth of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.24$) is about 120% of K_s [12], while T_c is still defined. Such a large linewidth cannot be explained by a macroscopic distribution of Sr content. This disorder might as well induce the extrapolated positive χ_s at low T .

In this regard, Table I shows that the ^{17}O linewidth is somewhat correlated with T_c^{max} in the different monolayer compounds. The monolayer cuprates may be grouped into two families: Tl and Hg monolayers with large T_c and small $\Delta\nu$, and La and Bi monolayers with lower T_c and larger $\Delta\nu$. One might associate the low values of T_c in Bi and La compounds with an intrinsic disorder in the CuO_2 plane probed by $\Delta\nu$. As a matter of fact, both $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ are known to exhibit structural distortions which could be linked to this disorder. For La compounds, the tilt of the oxygen octahedra leads to the well-known magnetic nonsuperconducting phase at $x = \frac{1}{8}$. For Bi compounds, the crystal structure is found to display incommensurate distortion effects, in which the atomic positions are modulated in the \mathbf{c} direction. In this latter case, it has indeed been shown by x-ray analysis that substitution of La and Pb induce altogether an increase of T_c^{max} and a decrease of the structural distortions along the \mathbf{c} axis [17]. In bilayer systems, disorder within the CuO_2 planes also induces a strong reduction of T_c [18].

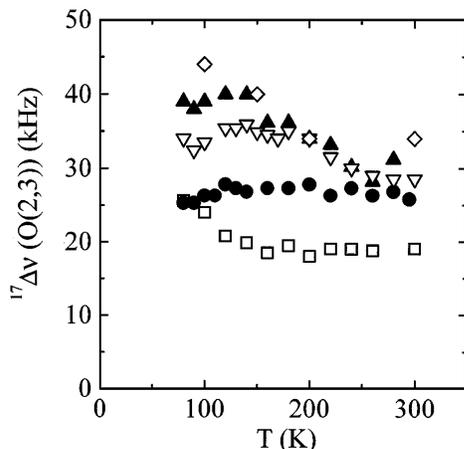


FIG. 3. Full width, taken at half maximum of the plane ^{17}O line, is plotted versus T with the same symbols as in Fig. 2 for the mercury compounds (some have been emptied for clarity).

In contrast to the Bi and La systems, the CuO_2 planes of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ are known to be rather flat, which explains the low values of $\Delta\nu$. Moreover, this linewidth is found almost T independent. One would expect a $1/T$ behavior for $\Delta\nu$ if a significant amount of magnetic defects were to occur within the planes. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, it has even been shown that “nonmagnetic” defects as Zn substituted on Cu site in CuO_2 planes also induce magnetic perturbations and the corresponding $1/T$ broadening [19,20].

So both the magnitude and the temperature independence of $\Delta\nu$ show that mercury monolayers are clean compounds.

Let us finally comment on the variation of $K_s(300\text{ K})$ with hole content. At high temperature, K_s is found to increase regularly with δ (Fig. 2). Unfortunately, because of our ^{17}O exchange procedure, we could not perform thermogravimetric measurements of δ on the NMR samples. But we could scale in Fig. 4 the T_c variations versus K_s with the T_c variations versus δ , obtained from measurements on nonenriched samples [21]. This scaling corresponds to a linear fit $K_s = 0.063 + 0.64\delta$. In this analysis, the zero reference for δ and K_s is not certain but from the slope 0.64 ± 0.05 , $K_s(300\text{ K})$ appears to give an independent determination of the relative doping levels of different samples. This holds at least for samples for which the pseudogap effects have disappeared at room T , namely for $\delta > 0.05$. We therefore confirm a similar analysis made in $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [22] and extend its validity to a very large range of doping content.

In conclusion, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ is the best experimental monolayer compound, as a large range of hole contents can be investigated, with minimal magnetic disorder effects. Its static spin susceptibility is found to display exactly the same T dependence as in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ compounds, which establishes that the pseudogap at $\mathbf{q} = 0$ is not restricted to multilayer underdoped cuprates. A pseudogap temperature T^* may be defined as a crossover temperature between the low part of $\chi_s(T)$, which decreases with decreasing T , and the flat high temperature part. High temperature measurements are missing to evaluate T^* . Still, from Fig. 2, T^* decreases from above 300 K for the underdoped compound to around 200 K for the optimally doped one and encounters T_c for slightly overdoped ones. This decrease of T^* with increasing doping is similar to that found in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, in which the pseudogap disappears only for $x = 1$, the optimal doping

TABLE I. The different monolayer compounds with the associated T_c and NMR oxygen width.

	T_c^{max} (K)	^{17}O full width kHz/% of K_s
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	95	30 kHz/50%
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$	85	15 kHz/20% [11]
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	38	90 kHz/120% [12]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	10	70 kHz/110% [10]

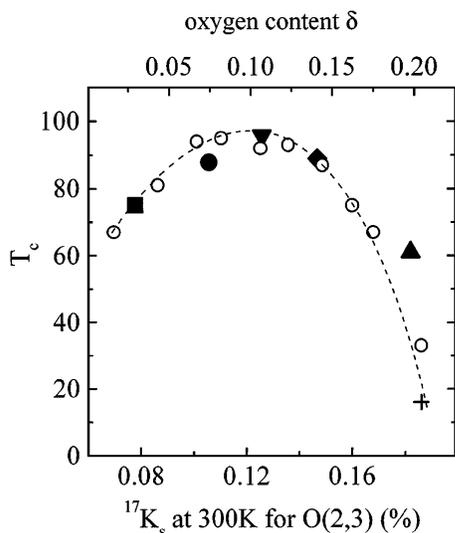


FIG. 4. T_c is plotted versus K_s (bottom axis) for the samples of Fig. 2 (same symbols). T_c versus thermogravimetric measurements of δ are reported (open circles) with the upper scale adjusted to bring the two T_c curves into coincidence [21]. The dashed line is a guide to the eye.

occurring for about $x = 0.95$. This proves once again the generality of the pseudogap behavior among the cuprates.

In contrast to these two systems, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ show large NMR linewidths, which is a signature of intraplane static distortion effects. We propose that their low value of T_c^{max} as compared to TI and Hg compounds could be linked to these singular structural properties. Therefore, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ with its specific phase-separation properties would not appear to be a generic compound for the monolayer cuprates. Finally, the overdoped regime has been studied and χ_s is found nearly constant with T , increasing with doping. Thus, the overdoped regime roughly belongs to the expected Fermi-Liquid behavior, in contrast with the strongly correlated underdoped regime.

We thank Arlette Trokner and P. V. Bellot for the use of the 11.5 T spectrometer at E.S.P.C.I., and Amit Keren for his constant interest and for stimulating discussions.

[1] H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels, Phys. Rev. Lett. **63**, 1700 (1989).

- [2] M. Takigawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **63**, 1865 (1989); Y. Yoshinari *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 3698 (1990).
- [3] R.E. Walstedt *et al.*, Phys. Rev. B **41**, 9574 (1990).
- [4] For a review, see C. Berthier, M.H. Julien, M. Horvatic, and Y. Berthier, J. Phys. I (France) **6**, 2205 (1996); M.H. Julien *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 4238 (1996).
- [5] J. Rossat Mignot *et al.*, Physica (Amsterdam) **169B**, 58 (1991).
- [6] S. Ohsugi, Y. Kitaoka, K. Ishida, and K. Asayama, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2351 (1991).
- [7] B.L. Altshuler and L.B. Ioffe, Solid State Commun. **82**, 253 (1992); A.J. Millis and H. Monien, Phys. Rev. Lett. **70**, 2810 (1993); B.L. Altshuler, L.B. Ioffe, and A.J. Millis, Phys. Rev. B **53**, 415 (1996).
- [8] R. Stern, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, Phys. Rev. B **52**, 15734 (1995).
- [9] A. Bertinotti *et al.*, Physica (Amsterdam) **268C**, 257 (1996).
- [10] R. Dupree *et al.*, Physica (Amsterdam) **175C**, 269 (1991).
- [11] S. Kambe, H. Yasuoka, A. Hayashi, and Y. Ueda, Phys. Rev. B **47**, 2825 (1993).
- [12] G.-q. Zheng *et al.*, Physica (Amsterdam) **208C**, 339 (1993).
- [13] A nearly T -independent variation was also found in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ for the slightly overdoped composition by ^{63}Cu and ^{199}Hg NMR by B.J. Suh *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 545 (1996).
- [14] Y. Kitaoka *et al.*, Physica (Amsterdam) **179C**, 107 (1991).
- [15] B. Keimer, N. Belk, and R.J. Birgeneau, Phys. Rev. B **46**, 14034 (1992), and references therein.
- [16] I. Itoh *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 12 (1996).
- [17] Y. Dumont, Ph.D. thesis, University Paris XI, Orsay, 1996; (to be published).
- [18] A. Legris, F. Rullier-Albenque, and E. Radeva, J. Phys. I (France) **3**, 1605 (1993).
- [19] H. Alloul, P. Mendels, and H. Casalta, Phys. Rev. Lett. **67**, 3140 (1991); R.E. Walstedt and L.R. Walker, Phys. Rev. B **9**, 4857 (1974).
- [20] P.V. Bellot and A. Trokner (private communication): Recent results on Tl1212 show a $1/T$ broadening of $^{17}\Delta\nu[O(2,3)]$ of about 15 kHz between 100 and 300 K, in the scale of Fig. 3.
- [21] J.-F. Marucco *et al.*, Physica (Amsterdam) **275C**, 12 (1997).
- [22] J.L. Tallon *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 11972 (1996).

Using Ni Substitution and ^{17}O NMR to Probe the Susceptibility $\chi'(\mathbf{q})$ in Cuprates

J. Bobroff,¹ H. Alloul,¹ Y. Yoshinari,¹ A. Keren,¹ P. Mendels,¹ N. Blanchard,¹ G. Collin,² and J.-F. Marucco³

¹LPS, URA2 CNRS, 91405 Orsay Cedex, France

²LLB, CE Saclay, CEA-CNRS, 91191, Gif Sur Yvette, France

³LCNS, Université Paris-Sud, 91405, Orsay, France

(Received 26 March 1997)

We present CuO_2 plane ^{17}O NMR measurements for Ni-substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$. The Ni moment induces an oscillatory spin density responsible for the broadening of the NMR line. In slightly overdoped $y = 1$ compounds, this broadening scales with the Ni susceptibility. In contrast, such a scaling is not found in underdoped $y = 0.6$ samples. We associate it with the T dependence of the antiferromagnetic staggered spin susceptibility $\chi'(\mathbf{Q}_{\text{AF}})$ intrinsic to the CuO_2 planes. Discussion with respect to ^{63}Cu NMR transverse relaxation (T_{2G}) and neutron scattering data shows that the AF correlation length ξ is T independent. [S0031-9007(97)03937-9]

PACS numbers: 74.25.Nf, 74.62.Dh

The normal state of high- T_c superconductors exhibits a peculiar magnetic behavior, distinct from that of a normal metal [1]. In the underdoped regime, well above T_c , the static susceptibility $\chi(\mathbf{q} = 0)$ shows an anomalous “pseudogap” decrease with decreasing temperature T [2]. Simultaneously, antiferromagnetic (AF) correlations occur within the CuO_2 planes, as evidenced by an enhancement of the imaginary part of the susceptibility χ'' near the AF wave vector seen both in neutron scattering [3] and ^{63}Cu NMR longitudinal relaxation time [4]. These AF correlations might play a crucial role in the mechanism of superconductivity in these materials [5]. Thus, the AF correlation length ξ and both the imaginary and the real part of the staggered susceptibility at \mathbf{Q}_{AF} are major parameters for any coherent description of the cuprates. No clear experimental agreement on the T dependence of ξ and $\chi'(\mathbf{q})$ is yet achieved. An integral information on $\chi'(\mathbf{q})$ is available through ^{63}Cu transverse relaxation data (^{63}Cu T_{2G}) [6–9]. These data are usually analyzed as an increase of ξ at low T [10], whereas neutron experiments for χ'' suggest that ξ is T independent in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ [3]. No other technique has been used up to now to determine $\chi'(\mathbf{q})$ at $\mathbf{q} \neq 0$.

We propose here a new approach to probe $\chi'(\mathbf{q})$, using magnetic impurity substitution effects in the CuO_2 planes. The impurity magnetic moment $g\mu_B\langle S_Z \rangle$ acts as a local field $\mathbf{H}(\mathbf{r}) \propto \langle S_Z \rangle \delta(\mathbf{r})$, which induces an in-plane spin polarization $\mathbf{s}(\mathbf{r}) \propto \chi'(\mathbf{r})\langle S_Z \rangle$. This polarization may be probed by the NMR of nuclei coupled to the planes: at \mathbf{r} from the impurity, the NMR frequency shift $\delta\nu \propto H_{\text{hf}}\chi'(\mathbf{r})\langle S_Z \rangle$ is due to the hyperfine coupling H_{hf} with the spin density. Hence, the broadening due to the shift distribution among the nuclei yields information on $\chi'(\mathbf{r})$. We will show here that the use of the ^{17}O NMR probe allows us, for the first time, a thorough investigation of $\chi'(\mathbf{r})$. This approach contrasts with the usual impurity studies of the specific properties of the magnetic defects [11] and their influence on superconductivity [12]. We find an anomalously large

T variation of the ^{17}O linewidth for the underdoped composition. The specific geometry of the ^{17}O nuclei within the planes allows us through extended numerical simulations to demonstrate that the ^{17}O linewidth probes the amplitude of $\chi'(\mathbf{Q}_{\text{AF}})$ rather than ξ . Comparison with ^{63}Cu T_{2G} shows that ξ is nearly T independent, in opposition with previous analyses. On the contrary, no anomalous variation of the ^{17}O linewidth is found for the slightly overdoped compounds. This difference contrasts with the similar relative T variations of ^{63}Cu T_{2G} found for the overdoped and underdoped regime [8] and emphasizes the existence of a qualitative difference between these two regimes.

In this framework, we have chosen Ni as a local perturbation nearly independent of the hole content. Indeed, SQUID measurements show that the Ni susceptibility follows a pure $1/T$ Curie law down to T_c , with an effective moment per impurity $p_{\text{eff}} = 1.9\mu_B$ for $\text{YBCO}_{6.6}$ (hereafter $\text{O}_{6.6}$) and $p_{\text{eff}} = 1.6\mu_B$ for YBCO_7 (hereafter O_7) [13]. It contrasts with the case of Zn, for which p_{eff} decreases by a factor of 2.4 from $\text{O}_{6.6}$ to O_7 . Most NMR studies on impurity effects have been carried out with ^{89}Y or ^{63}Cu [11,12,14,15]. For ^{63}Cu nuclei, the large H_{hf} leads to NMR spectra too broad to allow standard NMR Fourier transform spectroscopy. By contrast, for the ^{89}Y nuclei, H_{hf} is so small that the dipolar and the indirect polarization broadenings are found comparable in the case of Ni [16]. These two contributions are therefore hard to separate. Intermediate between these two cases, the ^{17}O nuclei optimally probe only the induced spin polarization.

The single crystal grain powders were prepared by standard solid-state reaction techniques. We have performed ^{17}O ($I = \frac{5}{2}$) exchange as ^{16}O does not carry any spin. The samples were annealed at 500 °C, for 48 h in a O_2 (50% ^{17}O) atmosphere, leading to an enrichment of 8% to 11% per oxygen site. The O_7 samples were obtained by oxidation at 300 °C in $^{16}\text{O}_2$ atmosphere. The reduction to the $\text{O}_{6.6}$ composition by heating under vacuum was controlled by thermogravimetric measurements. The powders mixed

with Stycast epoxy were then aligned by curing in a 7.5 T field ($\mathbf{c} \parallel \mathbf{H}$). The critical temperature T_c as determined by SQUID measurements was found to decrease linearly with nickel concentration [13]. The ^{17}O NMR spectra were obtained from a standard $\frac{\pi}{2} - \pi$ pulse sequence, in a field $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$. The ^{17}O NMR shifts were measured with respect to the water frequency ($\nu_0 = 43.2524$ MHz). The quadrupolar second order shifts caused by electric field gradients on the $\frac{5}{2}$ spin of ^{17}O were taken into account using already known quadrupolar parameters [17]. In the central transition $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ of the NMR spectra, three lines are resolved. They correspond to the apical oxygen, the plane oxygen, and an unidentified one probably due to an intrinsic defect (also seen in [18]). In our samples, the chain site could not be distinguished, probably because our enrichment procedure reduces the ^{17}O content of the chains.

With Ni substitution, we find that the ^{17}O planar NMR lines are symmetrically broadened for both $\text{O}_{6.6}$ and O_7 . Their position, which represents the intrinsic average spin susceptibility of the CuO_2 planes, remains unchanged. As the latter is very sensitive to the doping, we conclude that the density of carriers is not affected by substitution of Ni. The pseudogap behavior at $\mathbf{q} = 0$, i.e., the decrease of the static susceptibility with decreasing temperature for $\text{O}_{6.6}$ compounds, is not modified either. This confirms that nickel creates only a local perturbation, as already pointed out for the case of zinc [11].

The observed widths of the planar oxygen line are plotted in Fig. 1 [19]. In comparison, the T -dependent broadening effects on the apical oxygen line are quite negligible. The dipolar couplings with the Ni moment are identical for both sites. The observed broadening of the planar line with respect to the linewidth of the pure material $\Delta\nu_{\text{pure}}$ is therefore only due to the indirect coupling with the nickel moment through the CuO_2 planes spin density [20]. Indeed, in presence of impurities, a

spin polarization proportional to $\chi'(\mathbf{r})$ is induced. Since the NMR spectrum is a mere histogram of the local fields among all ^{17}O nuclear sites, its width represents the spatial distribution of $\chi'(\mathbf{r})$. In a free electron 2D metal, the susceptibility $\chi'(\mathbf{r}) \propto n(E_F) \cos(2k_F r)/r^2$ induces a broadening [21]

$$\Delta\nu_{\text{imp}} = (\Delta\nu_{\text{Ni}} - \Delta\nu_{\text{pure}}) \propto n(E_F) \langle S_Z \rangle x, \quad (1)$$

where $n(E_F)$ is the density of states at the Fermi level. As $\langle S_Z \rangle$ follows a $1/T$ Curie law for all the samples considered here, the variation of $T * \Delta\nu_{\text{imp}}$ versus T directly reflects the quantity $n(E_F)x$ in this approach. We find this quantity to be nearly constant with T within our experimental accuracy for O_7 :Ni samples, as presented in Fig. 2 for $x = 2\%$, and already seen by ^{89}Y NMR for Zn substituted samples. The magnitude of $C = T\Delta\nu_{\text{imp}}$ mostly determined from the low- T data is plotted in Fig. 3(a). It scales linearly with concentration x , as expected from Eq. (1). In this formulation, the T variations of $T\Delta\nu_{\text{imp}}$ for $\text{O}_{6.6}$ should represent the variation of $n(E_F)$. In a Fermi-liquid picture, $n(E_F)$ should be proportional to $\chi'(\mathbf{q} = 0)$, and should therefore decrease at low T for $\text{O}_{6.6}$ because of the pseudogap. In contrast, we find a strong increase of $T\Delta\nu_{\text{imp}}$ at low T for all Ni concentrations, as shown in Fig. 2 for $x = 2\%$. This drastic change in the T dependence is a new strong evidence of *non-Fermi-liquid behavior* of underdoped compounds. Nevertheless, an oscillating spin polarization occurs within the planes as the line shapes are still symmetrical. In contrast, if the spin density was ferromagnetically polarized by the Ni, the ^{17}O line would be broadened only on the high frequency side. Therefore, any model for χ' must account for an oscillating spin polarization and for an increase of $\chi'(\mathbf{r})$ with decreasing T below 200 K.

Neutron scattering data in the underdoped compounds unambiguously show the existence of a peak at

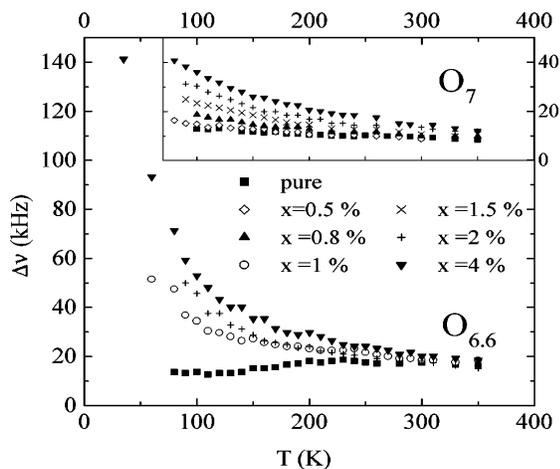


FIG. 1. Full width at half maximum of the CuO_2 plane ^{17}O NMR line for optimally doped $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_7$ (right axis, upper curves) and $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{6.6}$ (left axis, lower curves).

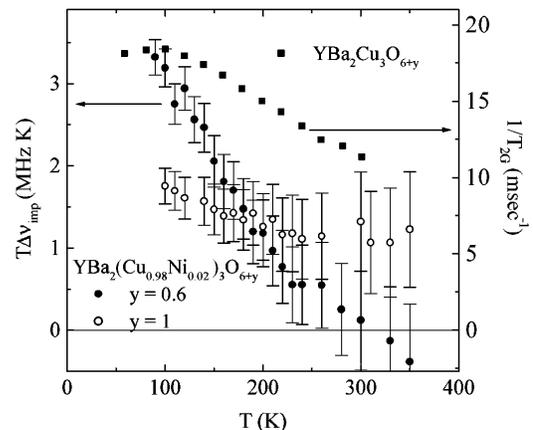


FIG. 2. Plot of $T\Delta\nu_{\text{imp}}$ for $x = 2\%$ where $\Delta\nu_{\text{imp}}$ is the Ni contribution to the width of the planar ^{17}O NMR line (left axis). The large T -variation found in $\text{O}_{6.6}$ contrasts with the nearly T independent values in O_7 . The ^{63}Cu $1/T_{2G}$ data of Ref. [7] are reported for a pure $\text{O}_{6.6}$ compound (right axis).

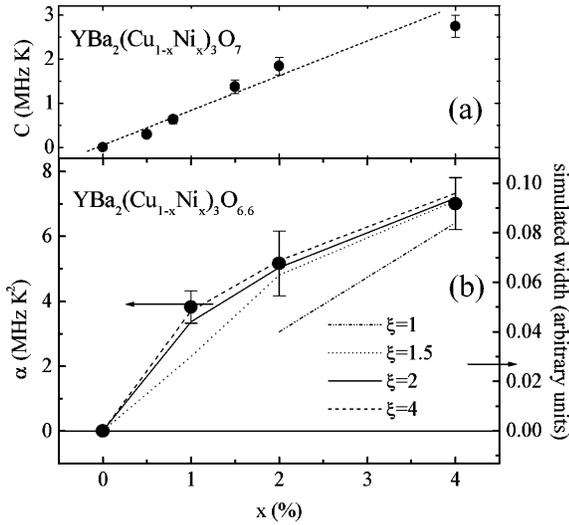


FIG. 3. (a) Concentration dependence of C obtained from fits with $\Delta\nu_{\text{imp}} = C/T$ for $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_7$. A linear fit to the data is shown. (b) Concentration dependence of α obtained from phenomenological fits with $\Delta\nu_{\text{imp}} = \alpha/T^2$ for $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{6.6}$ (black circles, left axis). The different broken lines correspond to simulated NMR widths for the antiferromagnetic Gaussian model of $\chi'(\mathbf{r})$ given by Eq. (3) for different values of ξ .

$\mathbf{Q}_{\text{AF}} = (\pi, \pi)$ in the imaginary part of the susceptibility $\chi''(\mathbf{q})$ [3], in agreement with the anomalous T dependence of the ^{63}Cu NMR longitudinal relaxation data. As for χ'' , one might assume a response peaked at \mathbf{Q}_{AF} for χ' such as [14]:

$$\chi'(\mathbf{q}) = 4\pi\chi^* \left(\frac{\xi}{a}\right)^2 \exp[-(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{\text{AF}})^2 \xi^2], \quad (2)$$

where ξ is the AF correlation length, and a the CuO_2 unit cell. Then, by inverse Fourier transform,

$$\chi'(\mathbf{r}) = \chi^* (-1)^{n_x+n_y} \exp(-r^2/4\xi^2), \quad (3)$$

where $\mathbf{r} = n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b}$ represents the position of the copper sites in the CuO_2 planes, and χ^* is the amplitude of the oscillation. The oscillatory behavior of the polarization due to the prefactor $(-1)^{n_x+n_y}$ can be seen in Fig. 4(a) where χ' is plotted along the \mathbf{a} axis.

Using Eq. (3), we can perform numerical simulations of the NMR line shape. We used the formalism developed in Ref. [21], with 60×60 planar unit cells and randomly distributed magnetic moments. In order to test this model, we have first simulated NMR line shapes for a hypothetical probe coupled to the spin density occurring only on one copper site, without considering the specific case of ^{17}O . These simulations give nearly unshifted symmetrically broadened lines. Their line shape is intermediate between a Gaussian and a Lorentzian. The broadening is naturally found to scale linearly with ξ , which represents the spatial extension of the AF spin polarization in this model. This is seen in Fig. 4 when comparing $\xi = 3a$ and $\xi = 5a$. However, previous analyses of the hyperfine coupling of the planar ^{17}O nuclei have shown that these are

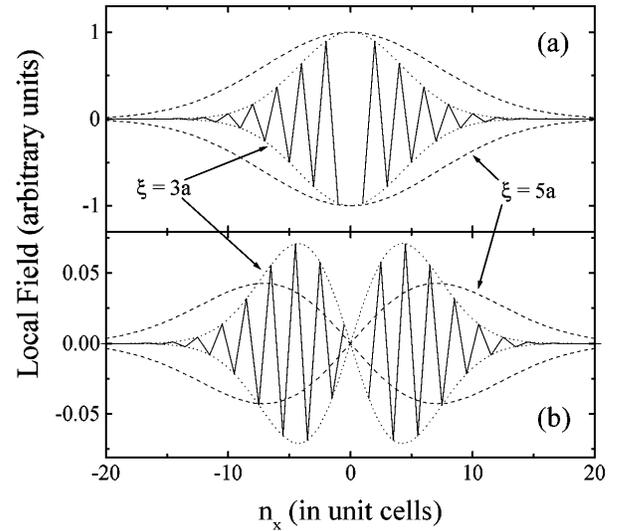


FIG. 4. Plot of the antiferromagnetic Gaussian polarization $\chi'(n_x \mathbf{a})$ from Eq. (3) along the x axis in the CuO_2 planes for $\chi^* = 1$. The local field due to the spin polarization occurring on copper positions is represented in (a). In (b) the local field on the ^{17}O nuclear site ($n_x + 1/2, n_y = 0$) is seen to spatially extend when ξ increases, but decreases in magnitude.

dominantly coupled to the spin polarization of their two copper neighbors [17,22]. The AF spin polarizations on these two copper neighbors are nearly opposite. The resulting polarization on the ^{17}O site is the addition of these copper polarizations, and hence is strongly reduced and has a totally different \mathbf{r} dependence. This is illustrated, for instance, for the oxygens on the x axis in Fig. 4(b). From this figure, the corresponding broadening of the ^{17}O line should be less sensitive to variations of ξ . Simulations indeed yield symmetric unshifted lines with a broadening almost independent of ξ , in a realistic range of ξ values between $1.5a$ and $4a$, as shown in Fig. 3(b). Thus, in this model, the broadening of the ^{17}O probe is not very sensitive to ξ [taking a Lorentzian shape for $\chi'(\mathbf{q})$ gives similar results]. Hence, the observed T variation of $T\Delta\nu_{\text{imp}}$ represents only the T dependence of the prefactor χ^* . In Fig. 3, the concentration dependence of the experimental $T\Delta\nu_{\text{imp}}$ is compared to that of the simulated width. The agreement is consistent with this AF model.

For zinc-substituted samples [23], we find similar T , x , and hole doping dependences of $T\Delta\nu_{\text{imp}}$. The local electronic defect structure is known to be very different for the “magnetic” Ni and the “nonmagnetic” Zn. Thus, the ^{17}O linewidth is not sensitive to the microscopic electronic state of the defect and probes the *intrinsic* χ' for the pure compound.

The Gaussian transverse relaxation rate $1/T_{2G}$ of ^{63}Cu also probes $\chi'(\mathbf{r})$, as it is attributed to the indirect coupling between ^{63}Cu nuclear spins through the spin polarization within the planes [6]. In $\text{O}_{6.6}$, the values of $1/T_{2G}$ [7] are found to increase with decreasing T , as seen in Fig. 2. A computation for the same Gaussian shape of

χ' gives $1/T_{2G} \propto \chi^* \xi$. In most analyses, χ^* is supposed T independent, which implies that ξ increases with decreasing T [7,24]. Here, we experimentally showed that $\chi^*(T) \propto T \Delta\nu$ increases with decreasing T . It implies at least a much weaker T dependence for ξ than the previous T_{2G} analyses, which qualitatively agrees with neutron scattering data [3]. Trying a quantitative comparison between our data for $\chi^*(T)$ and T_{2G} data, we find in fact the contrary: a decrease of ξ of 50% from 200 to 100 K, which would be somewhat awkward [25]. However, recent measurements of ^{17}O T_{2G} data in O_7 [9] indicate that systematic errors are performed in the analysis of ^{63}Cu T_{2G} , as contributions from dynamic spin-spin effects have to be taken into account. Suggested corrections would reduce the relative increase of ξ in our analysis. In fact, taking ξ nearly T independent might reconcile ^{17}O , ^{63}Cu , neutron scattering data and our own experiment. Let us notice that both ^{63}Cu and our experiment do not reveal the existence of the pseudo spin gap around $T = 150$ K detected by ^{63}Cu . Both $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ and $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_{\text{AF}}$ pseudogaps disappear with increasing doping. The present experiment allows us to stress that the marked change in behavior of $T \Delta\nu$ is a further qualitative difference between underdoped and overdoped materials (Fig. 2). In contrast, the relative T variations of ^{63}Cu data are not found to change markedly with doping [8]. This might be associated with a significant modification in the spatial dependence of the spin polarization. In fact, photoemission data in Bi2212 report a complete change of the Fermi surface upon doping [26]. If a similar effect was to occur in YBCO, it should play a role in the evolution of $\chi'(\mathbf{r})$ with doping.

In conclusion, we have studied the spin polarization induced by a magnetic moment in CuO_2 planes. We found an anomalous T variation of $\chi'(\mathbf{r})$ in the underdoped case which confirms the correlated nature of the spin density at this doping content. Our analysis based on antiferromagnetic correlations shows that the amplitude of $\chi'(\mathbf{r})$ increases with decreasing temperature, while ξ is roughly T independent. These results are strong constraints for any theory of the correlated normal state of high- T_c cuprates. Furthermore, the novel method used here to probe $\chi'(\mathbf{r})$ opens new perspectives. Sensitivity improvements will certainly allow us, through spectrum shape analyses, to better characterize the spatial dependence of $\chi'(\mathbf{r})$ and its evolution with doping.

This work was supported by a contract from the French Ministère des Armées DRET No. 94-085.

[1] For a review, see C. Berthier *et al.*, J. Phys. I (France) **6**, 2205 (1996); C.P. Slichter *et al.*, Philos. Mag. B **74**, 545 (1996).

- [2] H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels, Phys. Rev. Lett. **63**, 1700 (1989).
- [3] L.P. Regnault *et al.*, Physica (Amsterdam) **235C–240C**, 59 (1994).
- [4] W.W. Warren *et al.*, Phys. Rev. Lett. **62**, 1193 (1989).
- [5] A.J. Millis, H. Monien, and D. Pines, Phys. Rev. B **42**, 167 (1990).
- [6] C.H. Pennington and C.P. Slichter, Phys. Rev. Lett. **66**, 381 (1991).
- [7] M. Takigawa, Phys. Rev. B **49**, 4158 (1994).
- [8] Y. Itoh *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1287 (1992).
- [9] A. Keren *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3547 (1997).
- [10] A.J. Millis and H. Monien, Phys. Rev. B **45**, 3059 (1992); **54**, 16172 (1996); Y. Zha, V. Barzykin, and D. Pines, Phys. Rev. B **54**, 7561 (1996).
- [11] A.V. Mahajan *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3100 (1994).
- [12] K. Ishida, Y. Kitaoka, and N. Ogata, Physica (Amsterdam) **186B–188B**, 1015 (1993); Y. Sidis, P. Bourges, and J.F. Marucco, Phys. Rev. B **53**, 6811 (1996).
- [13] P. Mendels *et al.*, Physica (Amsterdam) **235C–240C**, 1595 (1994).
- [14] R.E. Walstedt and R.F. Bell, Phys. Rev. B **48**, 10646 (1993).
- [15] G.V.M. Williams, J.L. Tallon, R. Dupree, and R. Michalak, Phys. Rev. B **54**, 9532 (1996).
- [16] T. Riseman *et al.*, Physica (Amsterdam) **235C–240C**, 1593 (1994).
- [17] Y. Yoshinari *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 3698 (1990).
- [18] E. Oldfield *et al.*, Phys. Rev. B **40**, 6832 (1989).
- [19] The planar ^{17}O linewidths have been measured taking the half-width on the high frequency side in order to minimize inhomogeneity effects and to avoid overlapping with the apical line, especially in $\text{O}_{6.6}$. For the same reason, below 70 K where the planar ^{17}O line is too broad as compared to the apical line, measurements were performed on the first quadrupolar satellite.
- [20] In fact, dipolar broadenings are computed in $\text{O}_{6.6}$ and O_7 to be $\Delta\nu^{\text{dipolar}} \leq 4000x/T$ (kHzK). This is consistent with the maximum broadening observed for the apical site, at 35 K, which is less than 7 kHz. It is at least a factor of 20 smaller than the observed broadening of the plane oxygen line.
- [21] R.E. Walstedt and L.R. Walker, Phys. Rev. B **9**, 4857 (1974).
- [22] M. Takigawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **63**, 1865 (1989).
- [23] For preliminary reports of Zn data, see J. Bobroff *et al.*, in Proceedings of the M2SHTSC-V Conference [Physica C (to be published)].
- [24] In Ref. [7], following A. Sokol and D. Pines [Phys. Rev. Lett. **71**, 2813 (1993)], $\chi(Q_{\text{AF}}) = 4\pi(\xi/a)^2\chi^*$.
- [25] The poor accuracy of our high temperature data limits the validity of any quantitative analysis above 200 K.
- [26] D.S. Marshall *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 4841 (1996).

Comment on "Using Ni Substitution and ^{17}O NMR to Probe the Susceptibility $\chi'(\mathbf{q})$ in Cuprates"

In a recent letter, Bobroff *et al.* [1] presented novel ^{17}O NMR measurements for $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{6+y}$. They observed a strong T -dependent broadening of the ^{17}O NMR lines which they attributed to the oscillatory electron spin polarization induced by Ni impurities. Their experiment offers a new probe of the momentum dependence of the static spin susceptibility $\chi'(\mathbf{q})$, complementary to the NMR observation of the Gaussian component of the transverse relaxation time, T_{2G} , of planar Cu [2].

To understand the strong T dependence of the NMR linewidth $\Delta\nu(T)$, Bobroff *et al.* performed calculations to simulate the NMR line shape by assuming a Gaussian form for the electron spin susceptibility $\chi'_G(\mathbf{q}) = 4\pi\chi^*\xi^2 \exp[-(\mathbf{q} - \mathbf{Q})^2\xi^2]$ with $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$. They found that the ^{17}O linewidth $\Delta\nu$ is independent of the antiferromagnetic correlation length ξ . For the overdoped sample ($y = 1$), where $\Delta\nu = \chi^*f(\xi)$ is only very weakly T dependent, they conclude that χ^* is basically T independent. However, for the underdoped samples ($y = 0.6$) they find that the strong T -dependence of $\Delta\nu$ can be explained *only* with a T -dependent χ^* . Combining these results with the T -dependence of $T_{2G}^{-1} \sim \chi^*\xi$, they pointed out that this implies a T -independent ξ for the underdoped samples. They also remark that a Lorentzian model $\chi'_L(\mathbf{q}) = 4\pi\chi^*\xi^2/[1 + (\mathbf{q} - \mathbf{Q})^2\xi^2]$ gives similar results. This is in contradiction to the spin fluctuation scenario of cuprate superconductors [3], which is based on the Lorentzian form $\chi'_L(\mathbf{q})$.

Stimulated by their experiment we also performed calculations to simulate the ^{17}O NMR line shape. For the Gaussian susceptibility $\chi'_G(\mathbf{q})$, we obtain the same results as Bobroff *et al.* However, we obtain a strong ξ dependence of the ^{17}O linewidth with the Lorentzian form of $\chi'_L(\mathbf{q})$. Our results using $\chi'_L(\mathbf{q})$ are shown in Fig. 1, where we plot the ξ dependence of $\Delta\nu$. Because of the $1/T$ dependence of the Ni magnetic moment, $(\Delta\nu - 1)$ corresponds to $T\Delta\nu_{\text{imp}}$ in Ref. [1]. The inset shows our results for $\chi'_G(\mathbf{q})$. Our results obtained with $\chi'_L(\mathbf{q})$ [curve (a)] demonstrate that the experimental results of Bobroff *et al.* are clearly compatible with a T -dependent ξ [3]. Furthermore, including in addition to the nearest-neighbor Cu-O hyperfine coupling C a next-nearest-neighbor coupling C' [4] [curves (b), (c), and (d)] we obtain a flattening of $\Delta\nu(\xi)$ for $\xi = 1-2$. This provides a possible explanation for the different behavior of overdoped ($\xi = 1-2$) and underdoped ($\xi = 2-4$) systems.

Because of the location of the ^{17}O between two ^{63}Cu sites, the local field at the ^{17}O site behaves as $\sim \partial\hat{\chi}(r)/\partial r$, where $\hat{\chi}(r)$ is the envelope of the real space susceptibility (see Fig. 4 in Ref. [1]). Our analytical computations show that for the Gaussian form $\chi'_G(\mathbf{q})$, $\Delta\nu(\xi)$ is approximately constant for a realistic range of ξ . For the

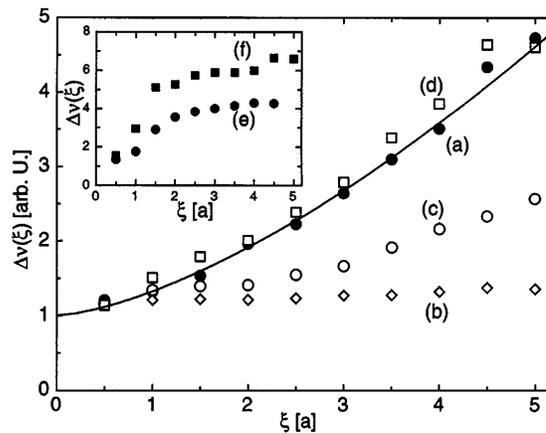


FIG. 1. The ^{17}O linewidth $\Delta\nu$ as a function of ξ . Curve (a) shows the result for $x = 2\%$ Ni doping and $C' = 0$. The solid line is fit with $\Delta\nu = 1.0 + 0.32\xi^{3/2}$. Curves (b), (c), and (d) correspond to $x = 0.5, 2,$ and 4% Ni doping, respectively, and $C'/C = 0.25$. The inset represents the results for $\chi'_G(\mathbf{q})$ with curves (e) $x = 2\%$ and (f) $x = 4\%$ Ni doping.

Lorentzian form $\chi'_L(\mathbf{q})$, $\Delta\nu(\xi) \sim \xi^{3/2}$, in agreement with our numerical results (see solid line in Fig. 1).

Taking the T_{2G} data from [5] (corrected for T_1 contributions [6]) and $T\Delta\nu$ for the underdoped sample from [1], we computed the product $T_{2G}T\Delta\nu$, which is independent of χ^* , and *which for any form of $\chi'(q)$ depends solely on ξ* . In contrast to [1] we find that this product is strongly T dependent, dropping by more than a factor of 2 between 100 and 200 K. For a Gaussian this implies that ξ increases as T increases, an unreasonable result. For a Lorentzian, ξ increases with increasing T . We, therefore, believe that a Gaussian form of $\chi'(q)$ is unlikely.

This work has been supported by STCS under NSF Grant No. DMR91-20000, the U.S. DOE Division of Materials Research under Grant No. DEFG02-91ER45439 (C. P. S. and R. S.), and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (J. S.).

D. K. Morr, J. Schmalian, R. Stern, and C. P. Slichter
University of Illinois at Urbana-Champaign
Loomis Laboratory of Physics
1110 West Green
Urbana, Illinois 61801

Received 23 October 1997 [S0031-9007(98)05826-8]
PACS numbers: 74.25.Nf, 74.62.Dh

- [1] J. Bobroff *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2117 (1997).
- [2] C. H. Pennington and C. P. Slichter, Phys. Rev. Lett. **66**, 381 (1991).
- [3] D. Pines, Z. Phys. B **103**, 129 (1997), and references therein.
- [4] Y. Zha, V. Barzykin, and D. Pines, Phys. Rev. B **54**, 7561 (1996).
- [5] M. Takigawa, Phys. Rev. B **49**, 4158 (1994).
- [6] N. Curro *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 877 (1997).

Bobroff *et al.* Reply: In their Comment, Morr *et al.* [1] have cross-checked our numerical work in order to interpret our ^{17}O NMR data on impurity effects in underdoped cuprates. We assumed a Gaussian shape for $\chi''(\mathbf{q})$, as suggested by neutron experiments [2]. For such a shape, Morr *et al.* reproduce our result: The NMR broadening is not sensitive to any realistic variation of correlation length ξ . The inset of their Fig. 1 is indeed in complete agreement with [3] (Fig. 3). However, for a Lorentzian shape for $\chi'(\mathbf{q})$, they find that the NMR broadening increases with ξ , in contrast with the Gaussian case. Although we initially performed a similar calculation, we were misled by a computer bug, which resulted in similar results as for the Gaussian case. We, therefore, did not study this case in detail. Our new computations yield results in complete agreement with those of Morr *et al.* The different ξ dependences of the NMR broadening for the Gaussian and the Lorentzian susceptibility can be understood from the argument we displayed in [3] (Fig. 4): in the particular case of the ^{17}O NMR, the broadening is sensitive to the derivative of $\chi'(\mathbf{r})$. The envelope of this derivative has maxima in the Gaussian case, whereas it is monotonous in the Lorentzian case, leading to a qualitative difference for the NMR broadening.

Following a recent observation [4], we also took into account a possible incommensurability in the shape of $\chi'(\mathbf{q})$, even though there is still no experimental consensus [5]. Assuming peaks for $\chi'(\mathbf{q})$ at $((1 \pm 0.1)\pi/a, (1 \pm 0.1)\pi/a)$ in \mathbf{q} space, we find a change of less than 15% in the ^{17}O NMR broadening as compared to the commensurate case (in both Lorentzian and Gaussian cases). Thus, such an incommensurability does not affect our analysis.

The next step of our discussion consisted in trying to extract the T dependence of ξ , from the experimental product $T_{2G}T\Delta\nu_{\text{imp}}$ [6], which depends only on ξ , and varies as $f(\xi)/\xi$. Here, $f(\xi)$ is given by simulation results for the ^{17}O NMR broadening. In the Gaussian case, f is independent of ξ , which implies that $T_{2G}T\Delta\nu_{\text{imp}}$ behaves as $1/\xi$. We used actual data for $^{17}T_{2G}$ to perform Keren's corrections to the raw data for $^{63}T_{2G}$ (Ref. [9] in [3]). We do find in that case that the situation still seems "awkward" [3], because it implies that ξ increases with T .

In the Lorentzian case, the function $f(\xi)$ is nearly linear with ξ and goes to zero for $\xi \rightarrow 0$ [7]. The ratio $f(\xi)/\xi$ increases with increasing ξ , but depends only slightly on ξ for $\xi/a < 4$, as represented in Fig. 1 for our own simulations. If $\xi/a < 4$, one may conclude that $\xi(T)$ decreases with increasing T , as proposed in the spin fluctuation scenario [8]. If $\xi/a > 4$, it is hazardous to attempt to extract its exact T dependence (or even its sense of variation) from that of $T_{2G}T\Delta\nu_{\text{imp}}$.

The cross-check done by Morr *et al.* is very important as it reveals that our experiment using ^{17}O NMR and impurity effects is very sensitive to the shape of $\chi'(\mathbf{q})$, which might be more complicated than Lorentzian or Gaussian

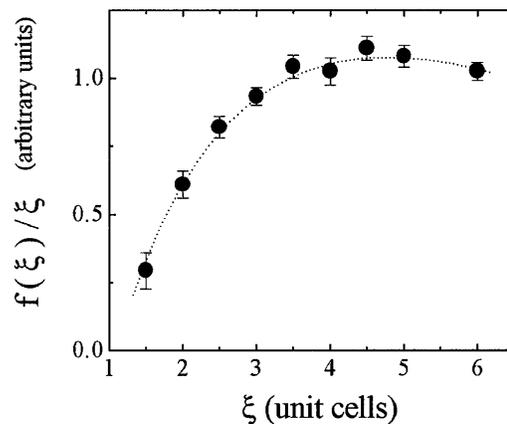


FIG. 1. The ratio $f(\xi)/\xi$ is shown as a function of the correlation length ξ , from numerical simulations using $x = 2\%$ and a Lorentzian shape of $\chi'(\mathbf{q})$. It represents the ξ dependence expected for $T_{2G}T\Delta\nu_{\text{imp}}$. The dashed curve is a guide to the eye.

[9]. It is clear now that the T -dependence of ξ , which can be deduced from the data, also strongly depends on the shape of χ' used in the simulations. While the present analyses are based mainly on the T -dependences of the NMR widths, we are led to consider the detailed NMR spectra shape to try to determine the actual q dependence of χ' . Such an experimental development would be important for more refined analyses of the magnetic properties of the high- T_c cuprates.

J. Bobroff, H. Alloul, Y. Yoshinari, A. Keren, P. Mendels, N. Blanchard, G. Collin, and J.F. Marucco
Laboratoire de Physique des Solides, URA2 CNRS
91405 Orsay Cedex, France

Received 2 February 1998 [S0031-9007(98)05827-X]
PACS numbers: 74.25.Nf, 74.62.Dh

- [1] D. K. Morr *et al.*, preceding Comment, Phys. Rev. Lett. **80**, 3662 (1998).
- [2] L. P. Regnault *et al.*, Physica (Amsterdam) **C235-240**, 59 (1994).
- [3] J. Bobroff *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2117 (1997).
- [4] P. Dai, H. A. Mook, and F. Doğan, Phys. Rev. Lett. **80**, 1738 (1998).
- [5] P. Bourges (private communication).
- [6] The experimental spectra for the pure and substituted samples were found nearly Lorentzian, which allowed us to deduce $\Delta\nu_{\text{imp}} = \Delta\nu_{\text{total}} - \Delta\nu_{\text{pure}}$.
- [7] In the calculation of Morr *et al.* [1] the function g plotted in their Fig. 1 has been computed as the convolution of their simulated spectra with a Gaussian with width unity. Then, $f(\xi)$ is approximately $g(\xi) - 1$.
- [8] For a review, see Philos. Mag. B **74**, 545 (1996).
- [9] M. Gabay, Physica (Amsterdam) **235-240C**, 1337 (1996); D. N. Aristov and S. V. Maleyev, Phys. Rev. B **56**, 8841 (1997).

Spinless Impurities in High- T_c Cuprates: Kondo-Like Behavior

J. Bobroff,¹ W. A. MacFarlane,¹ H. Alloul,¹ P. Mendels,¹ N. Blanchard,¹ G. Collin,² and J.-F. Marucco³

¹Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

²LLB, CE-Saclay, CEA-CNRS, 91191 Gif sur Yvette, France

³LEMHE, UMR 8647, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

(Received 9 June 1999)

We compare the effects of in-plane nonmagnetic Li^+ and Zn^{2+} impurities on the normal state of high- T_c cuprates. ^{89}Y NMR shows that the extra hole introduced by Li is not localized in its vicinity. The T_c depression and induced moments on near neighbor Cu sites of Zn or Li are found to be identical. These effects of spinless impurities establish the major influence of the spin perturbation with respect to the charge defect. The susceptibility of the induced moment measured by ^7Li NMR displays a $1/(T + \Theta)$ behavior. Θ increases with doping up to about 200 K in the overdoped regime. We attribute this to a “Kondo-like” effect.

PACS numbers: 74.25.Nf, 74.62.Dh, 74.72.Bk

Increasingly, impurities are used to probe the magnetic properties of correlated systems. For instance, in cuprates, substitution of the Cu sites of the CuO_2 planes directly reveals the existence of magnetic correlations in the planes and probes their interplay with superconductivity. In particular, Zn^{2+} substitution has been studied thoroughly because it was unexpectedly found to strongly affect both the normal and superconducting states. Above T_c , in a metallic picture, Zn^{2+} should only weakly affect both magnetism and transport properties; the former because it is a spinless impurity and the latter because it has the same charge as Cu^{2+} . In contrast, Zn acts as a very strong scattering center [1]. The fact that T_c is depressed by this scattering is primarily a consequence of the now well established d -wave anisotropy of the superconducting order parameter [2]. Furthermore, Zn induces local magnetic moments on its near neighbor (n.n.) coppers, as shown by NMR [3] and macroscopic SQUID measurements [4]. Zn, as a spin vacancy, creates indeed a perturbation of the local antiferromagnetic correlations, as also observed in undoped low dimensional spin chains or ladders [5]. Such effects were anticipated on theoretical grounds [6,7]. However, until now no experiment could clearly expose the relation between the magnetic correlations and the scattering effects on T_c . Another interesting problem is the evolution of these anomalies with hole doping. Recent macroscopic experiments showed that the local moment susceptibility falls rapidly, though it still exists at optimal doping [4]. Such local moments have also been found in Al^{3+} substituted LaSrCuO at optimal doping, despite some qualitative differences with Zn [8]. In this later work, NMR of ^{27}Al itself was used to probe locally the susceptibility of its n.n. Cu sites. However, no experiment has yet been dedicated to probing the evolution of this moment into the overdoped regime. Such an experiment should help to clarify whether the cuprates exhibit an uncorrelated Fermi liquid behavior at high doping.

In order to address both problems, we have undertaken a study of Li in YBaCuO which substitutes within the

CuO_2 planes [9]. Li^+ is not magnetic like Zn^{2+} but has a different valence. Comparing the local magnetism and the effect of T_c between Li^+ and Zn^{2+} will elucidate the respective roles of charge and spin in the impurity response of the cuprates. In particular, is the additional hole of Li^+ trapped in the vicinity of Li^+ , as found in the undoped La_2CuO_4 [10]? We present here ^{89}Y NMR measurements which show that the local magnetic environment of Li is identical to that of Zn and establish both the presence of induced moments and the absence of localized hole. The effects on T_c are subsequently shown to be the same for Li and Zn. In the second part, we report ^7Li NMR measurements which enable us to make a detailed study of the doping dependence of these moments. Indeed, ^7Li , in contrast with ^{57}Zn , is a sensitive NMR probe which has already been detected in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [9]. Like ^{27}Al NMR in $\text{La}_2\text{SrCuO}_4$, ^7Li NMR provides the opportunity to measure the susceptibility of the environment of Li with unprecedented accuracy. We present ^7Li NMR data for a wide range of concentrations and hole dopings, including, in particular, for the first time, the overdoped regime via simultaneous Ca substitution on the Y site. The local moment susceptibility is found to evolve from a Curie to a $1/(T + \Theta)$ law with increasing doping. Moreover, Θ is found to be independent of impurity concentration—behavior strongly reminiscent of the Kondo effect.

Li substituted samples $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x_n}\text{Li}_{x_n})_3\text{O}_{6+y}$ were prepared by solid state reaction of Y_2O_3 , BaO_2 , CuO , and Li_2CO_3 with nominal Li concentration x_n . The samples were annealed and ground many times to eliminate spurious phases. X-ray diffraction was performed to ensure their quality and purity. Deoxidation was performed at fixed temperatures ranging from 340 °C to 450 °C under vacuum. As explained later, we used ^{89}Y NMR to obtain a reliable evaluation of the doping level. The superconducting transition was measured in a SQUID magnetometer in field cooled experiments. T_c was determined by extrapolation to $\chi = 0$ of the Meissner transition (not as the onset of diamagnetism).

The powdered crystallites were c -axis aligned in an epoxy matrix in a ~ 7 T magnetic field. NMR measurements were performed in a homemade spectrometer with a field $H_0 = 7.5$ T using Fourier transform spectroscopy. Spin echoes were obtained using a $\pi/2$ - τ - π sequence. The frequency shifts for ^{89}Y and ^7Li were taken with respect to the reference frequencies of aqueous YCl_3 and LiCl solutions at $\nu = 15\,634.15$ kHz and $\nu = 123\,994.0$ kHz.

Let us first compare the effects of Li and Zn on the magnetism of the doped CuO_2 planes. In the underdoped regime, ^{89}Y NMR established that Zn induces local moments on its four near neighbor Cu sites [3]. We have performed similar experiments on deoxidized Li substituted samples. A typical spectrum is presented in the inset of Fig. 1. As in the Zn case (Fig. 1 of Ref. [3]), three lines are resolved. The low frequency line is attributed to the Y n.n. sites, the second line to further shells of neighbors, and the main line to more distant Y sites. The temperature dependence of the shifts of these lines is reported in Fig. 1 for both Li, Zn, and the pure compound. The Y NMR shift is proportional to the magnetic susceptibility of the eight surrounding Cu sites of the two adjacent CuO_2 planes. The striking similarity of the spectra and the T dependences of the three lines for Zn and Li must result from a common local magnetic perturbation, which is likely characteristic of all closed shell spinless ion substitutions. In particular, the first n.n. shift exhibits a $1/T$ contribution in both cases, providing local evidence for the presence of nearby moments. The strong similarity between Zn and Li would not be expected if the extra hole given by Li^+ were localized on the n.n. oxygen orbitals (as suggested in [7] or [11]). Such a hole would carry a spin and make a markedly different contribution to the Y n.n. shift. The hyperfine coupling of the Y nucleus to the oxygen orbitals is considerably larger than the Cu orbitals; thus the shift would be much

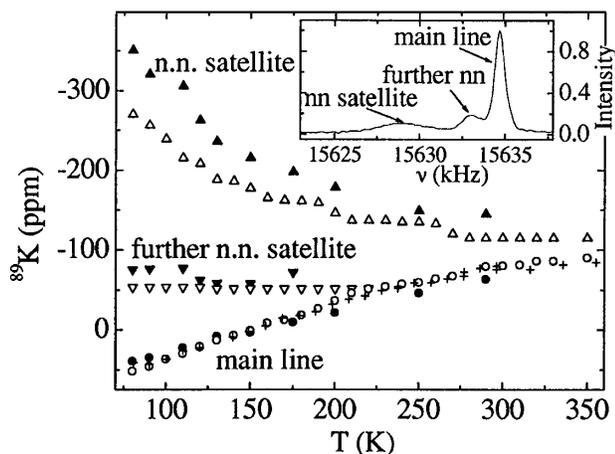


FIG. 1. ^{89}Y NMR shift for $H \perp c$, for pure (plusses), Zn $x_n = 0.5$ (open symbols, taken from Ref. [3]), and Li $x_n = 1\%$ (closed symbols) underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ samples. The three data sets correspond to the shifts of the three lines of the spectrum. A typical one taken at 100 K for the Li sample is displayed in the inset.

larger than observed. Our data suggest that any additional hole delocalizes in the band of carriers of the CuO_2 planes. Also, there are some indications that the introduction of Li is accompanied by an oxygen loss to maintain overall electroneutrality, as shown by iodometric titration [9]. In our dilute samples, these effects are not large enough to be detected. The delocalization of the Li hole contrasts with results in Li-doped antiferromagnet La_2CuO_4 which remains insulator [12], underlining the fact that the metallic and the antiferromagnetic regimes respond differently to the presence of an in-plane hole. In Fig. 1, the small difference between the amplitude of the n.n. Y shift for Zn and Li corresponds to a Li induced moment with p_{eff} 20% larger than for Zn. This could be due to a difference of doping level between the Zn and Li samples [13]. In all, these results show that Li^+ and Zn^{2+} have the same effect on local magnetism in the CuO_2 planes.

One can wonder whether their influence on scattering and superconductivity is also similar. The depression of T_c by Li is apparently much smaller than for Zn, if we consider the nominal Li concentration x_n . As the dominant effects on T_c originate only from in-plane substitutions, such a conclusion cannot be drawn because the actual distribution of Li in the compound is not known. One of the great advantages of the present experiments is to provide a quantitative estimate of the concentration x_{plane} of Li in the planes, through measurements of the intensities of ^{89}Y n.n. and ^7Li NMR lines which are proportional to the number of Y or Li contributing nuclei. The relative intensity of the first n.n. line to the whole ^{89}Y NMR spectrum scales with $4x_{\text{plane}}$ in the dilute limit. While Zn was found to fully substitute in the planes ($x_{\text{plane}} \approx 1.5x_n$) [3], here we find that about half of the nominal Li substitutes in-plane [$x_{\text{plane}} = 0.85(\pm 0.2)x_n$]. The ^7Li NMR intensity is another independent estimate of the relative number of in-plane Li which we used to compare samples, confirming the previous results from $x_N = 1$ to 8%. Using the experimentally determined plane Li concentration, we find that Li and Zn induce similar reductions of T_c versus x_{plane} (see Fig. 2). For optimal doping, the effects of Li (6 ± 1 K/%) and Zn (7.1 ± 0.5 K/%) are the same within error bars. In underdoped samples, the slight difference between Li and Zn might again originate from a slight doping difference [13]. So, we conclude that Li and Zn produce *quantitatively* the same effects both on T_c and on the local magnetic structure associated with the defect. The independence of these effects on the valence of the impurity indicates that the scattering cross section responsible for the decrease of T_c is dominated, not by the relative charge of the impurity but rather by the spinless perturbation created in the correlated magnetic system.

Having established the existence of induced moments in underdoped Li substituted compounds, we now proceed to study the evolution of these moments with doping and concentration. The ^{89}Y n.n. shift cannot be used at optimal doping because the corresponding NMR line can no longer be distinguished from the main line. In the case

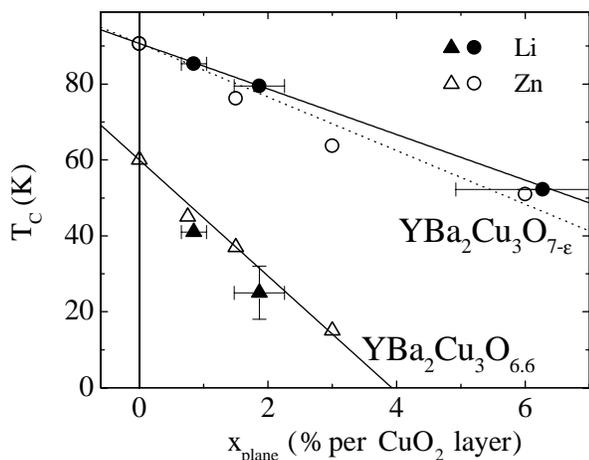


FIG. 2. Variation of T_c versus the concentration x_{plane} of Zn or Li per CuO_2 layer, both for underdoped and optimally doped compounds. x_{plane} is deduced from the intensities of the n.n. ^{89}Y and ^7Li NMR lines.

of Zn, only long range magnetic effects of the impurity or macroscopic measurements could be used to demonstrate the existence of local moments. A new possibility is offered here by ^7Li NMR [9]. Because ^7Li has a spin $I = 3/2$, the NMR transitions between Zeeman levels $-3/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow 1/2$, and $1/2 \leftrightarrow 3/2$ will be split by an electric field gradient (EFG) at the Li site. For our aligned samples, with $H \parallel c$, the quadrupolar spectrum of ^7Li is composed of three narrow lines separated by the quadrupolar frequency ν_c proportional to the EFG along c . This gradient parameter ν_c ranges from 40 to 57 kHz depending on the doping level [14], and similar quadrupolar frequencies are inferred from the powder pattern in the perpendicular orientation. Such small values of the quadrupolar frequencies relative to the Larmor frequency simplify significantly the analysis of the NMR spectrum. In particular, the position of the $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ transition is determined only by the magnetic environment of Li. The shift of this transition is reported versus temperature for two dopings and two concentrations of Li in Fig. 3. In the underdoped compound, a clear $1/T$ behavior is observed as is found with the shift of the n.n. ^{89}Y line. Thus ^7Li NMR also senses the Curie behavior on its four n.n. Cu analogous to the ^{27}Al NMR in $\text{La}_2\text{SrCuO}_4$ [8]. The hyperfine coupling A_{hf} responsible for the Li shift is nearly isotropic, since the shift is almost identical for $H \parallel c$ and $H \perp c$. We use $K_c = 4A_{\text{hf}}\chi/N_A\mu_B$ with χ/N_A the atomic Curie susceptibility of one induced n.n. Cu moment. We can estimate this susceptibility by scaling the measured value $p_{\text{eff}} = 1\mu_B$ for Zn by the ratio 1.2 obtained above from the comparison of the n.n. ^{89}Y shifts. We obtain a value $A_{\text{hf}}^{\text{iso}} = 2.5 \text{ kOe}/\mu_B$ which can be explained by a superexchange mechanism between Li nucleus and the four n.n. Cu $3d_{x^2-y^2}$. This mechanism is analogous to that proposed by Mila and Rice for the hyperfine couplings between n.n. Cu in CuO_2 planes [15]. In fact, using an LCAO computation as in [15], we find $A_{\text{hf}} = 1.6$

to $3.9 \text{ kOe}/\mu_B$ [14], which is compatible with the experimental value. It is apparent in Fig. 3 that the sensitivity of the Li probe is high enough to allow precise measurement of the temperature dependence of the n.n. susceptibility χ even in optimally doped samples. As already observed for Zn [3,4], this susceptibility falls off strongly with increased doping, but still has a significant T dependence at optimal doping. This motivated us to investigate an overdoped YBaCuO system obtained by Ca substitution for Y at maximal oxygen content [16]. The shift still varies substantially, increasing from 189 to 287 ± 4 ppm between 450 and 100 K, confirming that, *even in overdoped materials, there is still a substantial induced moment*. However, as can be seen in Fig. 3, the T dependence no longer follows a $1/T$ law at optimal doping. This is apparent in Fig. 4 where the shift is seen to progressively deviate from $1/T$ with increasing doping. Within experimental accuracy, all the data can be fitted with a $C/(T + \Theta)$ law. Similar T dependence was observed in optimally doped Al substituted LaSrCuO [8]. The present data permit us to study the x_{plane} and y dependence of C and Θ . For the dilute Li concentrations $x_{\text{plane}} < 2\%$ studied here, the susceptibility and therefore Θ are found to be independent of impurity concentration as seen in Fig. 3, implying that Θ is not due to interactions between induced moments of different Li sites. The variation of Θ with hole doping is represented in the inset of Fig. 4, where Θ increases markedly for $y > 6.8$ and reaches a value as high as 226 K for the Ca overdoped sample. It has been proposed that Θ originates from antiferromagnetic interaction between adjacent n.n. Cu sites of the impurity [17]. However, increased doping is known to reduce the strength of the magnetic correlations and should, in this scenario, also reduce Θ , in contrast to what we observe. Θ represents a new energy scale which evolves sharply with hole doping.

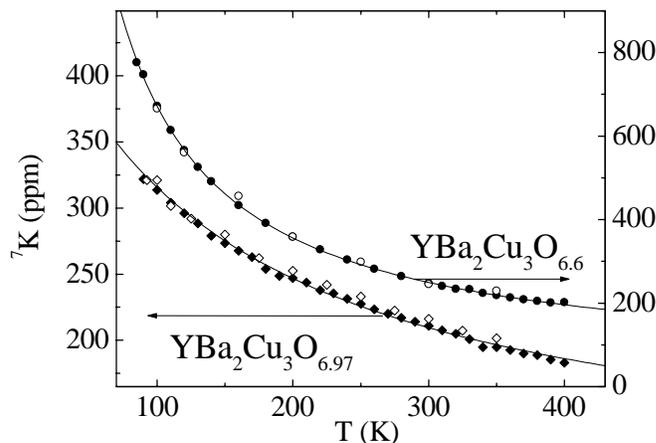


FIG. 3. ^7Li NMR frequency for $H \parallel c$ in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{O}_{6+y}$ for $x_{\text{plane}} = 0.85\%$ (closed symbols) and $x_{\text{plane}} = 1.86$ (open symbols) for underdoped $y = 0.6$ (circles) and optimally doped (diamonds) compounds. Deoxidation is performed on samples from the same batch.

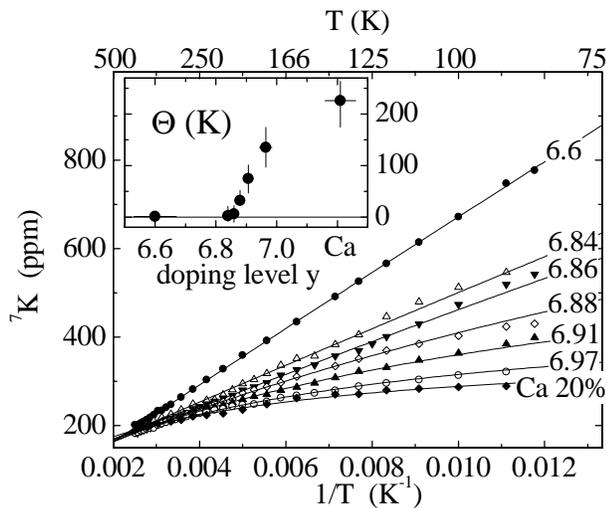


FIG. 4. ${}^7\text{Li}$ NMR frequency for $H \parallel c$ in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.99-\text{Li}_{1\%}})_3\text{O}_{6+y}$ for $x_{\text{plane}} = 0.85\%$ and different oxygen contents y on samples taken from the same batch. The $\text{Y}_{80\%}\text{Ca}_{20\%}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.99}\text{Li}_{1\%})_3\text{O}_{6+y}$ compound corresponds to an overdoped $T_c = 63$ K sample. Black lines correspond to fit in $(T + \Theta)^{-1}$ which are also shown in Fig. 3. Θ is plotted versus oxygen content y in the inset. The doping level is determined through the main line ${}^{89}\text{Y}$ NMR shift calibrated with pure compounds with different doping levels.

This $1/(T + \Theta)$ susceptibility is analogous with the Kondo effect observed for dilute alloys with magnetic impurities. In these systems, the coupling of the impurity spin with the band induces a screening of the local moment below T_K , which yields $\chi \propto p_{\text{eff}}^2/(T + T_K)$. Though, here it is a nonmagnetic impurity which induces such a behavior in a correlated electronic band. Such a ‘‘Kondo’’ scenario has been proposed by Nagaosa and Lee to explain the effects of Zn on the resistivity [18]. They argue, as have others [19], that at high doping, the moment is screened, which is qualitatively consistent with our observed increase of Θ with doping. The value of C obtained from the fits is found to vary between 5000 and 8500 kHz K, ± 1500 kHz K. Thus, the moment value $p_{\text{eff}} \propto \sqrt{C}$ does not evolve strongly with hole doping in contrast with Θ , as also observed in the classical Kondo effect. This apparently contrasts with the strong decrease of p_{eff} with doping found in macroscopic susceptibility measurements on Zn substituted YBaCuO [4]. However, in such measurements, the magnetic contribution of Zn is so small at optimal doping that it can be extracted accurately only for large Zn concentrations ($x_{\text{plane}} = 6\%$). In this regime, $1/T$ behavior was apparent, and its reduced amplitude was attributed to a reduction in the net moment. The data on Zn and Li could be reconciled if Θ is progressively suppressed with increasing impurity concentration, as was observed in dilute alloys such as Cu:Fe [20], where at high impurity concentrations, interaction between the moments restores a $1/T$ behavior.

In conclusion, the influence of Li and Zn on the magnetic and T_c properties is governed by the presence of

magnetic correlations. In particular, the strong impurity scattering appears to be connected with the absence of spin and is insensitive to charge. Such a spinless site induces moments in the correlated electronic system, which persist into the overdoped regime, clearly indicating that in-plane correlations are not suppressed and that pure uncorrelated Fermi liquid behavior has not yet developed. While these moments display a Curie law in the underdoped regime, a Kondo-like temperature Θ appears and increases sharply with doping. It is very interesting to consider possible connection of this magnetic screening energy to the pseudogap and T_c energy scales which both vary considerably in the same range of doping. The analogy with a Kondo effect is at the present stage phenomenological. Detailed experimental investigations of other normal state properties such as transport are needed to understand whether this analogy proves relevant.

We acknowledge F. Mila for fruitful discussions.

- [1] T. R. Chien, Z. Z. Wang, and N. P. Ong, Phys. Rev. Lett. **67**, 2088 (1991).
- [2] R. Balian and N. R. Werthamer, Phys. Rev. **131**, 1553 (1963).
- [3] A. V. Mahajan, H. Alloul, G. Collin, and J. F. Marucco, Phys. Rev. Lett. **72**, 3100 (1994); Eur. Phys. J. B (to be published).
- [4] P. Mendels *et al.*, Europhys. Lett. **46**, 678 (1999).
- [5] S. B. Oseroff *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1450 (1995); M. Azuma *et al.*, Phys. Rev. B **55**, R8658 (1997).
- [6] A. M. Finkel'stein, V. E. Kataev, E. F. Kukovitskii, and G. B. Teitel'baum, Physica (Amsterdam) **168C**, 370 (1990); G. Khaliullin, R. Kilian, S. Krivenko, and P. Fulde, Phys. Rev. B **56**, 11 882 (1997); G. B. Martins, M. Laukamp, J. Riera, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **78**, 3563 (1997).
- [7] D. Poilblanc, D. J. Scalapino, and W. Hanke, Phys. Rev. Lett. **72**, 884 (1994).
- [8] K. Ishida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 531 (1996).
- [9] K. Sauv, J. Conard, M. Nicolas-Francillon, and F. Bouree, Physica (Amsterdam) **273C**, 49 (1996).
- [10] M. A. Kastner *et al.*, Phys. Rev. B **37**, 111 (1988).
- [11] S. Haas, F. C. Zhang, F. Mila, and T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **77**, 3021 (1996).
- [12] J. L. Sarrao *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 12 014 (1996).
- [13] Near $y = 6.6$, the Y shift does not allow one to distinguish between doping levels different by less than $\Delta y = 0.05$.
- [14] Full detailed analysis will be published elsewhere.
- [15] F. Mila and M. Rice, Physica (Amsterdam) **157C**, 561 (1989).
- [16] J. L. Tallon *et al.*, Phys. Rev. B **51**, R12 911 (1995).
- [17] K. Ishida, Y. Kitaoka, and K. Asayama, Phys. Rev. Lett. **78**, 2495 (1997).
- [18] N. Nagaosa and P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **79**, 3755 (1997).
- [19] M. Gabay, Physica (Amsterdam) **235-240C**, 1337 (1996); see also Ref. [4].
- [20] J. L. Tholence and R. Tournier, Phys. Rev. Lett. **25**, 867 (1970).