

N° D'ORDRE: 7939

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

Safia Ouazi

**Magnétisme induit par des impuretés  
dans l'état normal et supraconducteur de cuprates  
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$**

Soutenue le 8 Octobre 2004 devant la commission d'examen :

Henri Alloul  
Claude Berthier (*rapporteur*)  
Julien Bobroff  
Nicole Bontemps (*présidente*)  
Didier Poilblanc (*rapporteur*)  
Dimitri Roditchev



## Quelques remerciements

Avant tout, je tiens à remercier particulièrement Julien Bobroff et Henri Alloul pour m'avoir aussi efficacement encadrée et formée durant ces trois années de thèse. La liste de ce que j'ai appris aux côtés de Julien serait bien trop longue à énumérer ici. Grâce à sa grande pédagogie et son efficacité, je n'ai jamais perdu le fil de nos objectifs. Je remercie Henri de m'avoir inculqué les clés pour construire un message scientifique. Ce manuscrit a profité de leurs nombreuses relectures et critiques. Merci donc pour cette formation de choc, que j'espère utiliser à bon escient par la suite.

Je remercie également les autres membres de l'équipe pour leur disponibilité et leur gentillesse : Philippe pour l'initiation à la manip sweep, Véronique et Fabrice ainsi que les post-docs et stagiaires qui ont successivement contribué à rendre ce groupe dynamique et sympathique : Peter, Jaydip, Mathieu, François, Irek, Philippe, Andres pour ses explications sur la conductivité optique, et les nouveaux thésards du groupe Aretta et Guillaume. Pendant ces trois années, David a partagé le bureau 124 avec moi, je le remercie d'avoir partagé également nombre de chocolats et chewing-gum à la mangue...

Ce travail expérimental n'aurait pas été possible sans la collaboration efficace de Gilles Guillier et de tout l'atelier ni sans les efforts quotidiens de Jean-Pierre Sauvage pour assurer l'approvisionnement en hélium, je les remercie tous. Merci également à Yvette Dufour qui s'occupe de la reprographie.

Et ces mesures n'auraient pas été possibles sans échantillons...Je remercie Gaston Collin, Nicole Blanchard et Jean-François Marucco pour leur collaboration et Philippe Galez et M. Morawski pour leur persévérance.

Je remercie Marc-Henri Julien, Mladen Horvatic et Claude Berthier pour leur accueil chaleureux au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses de Grenoble. Leur collaboration a permis d'établir une partie des conclusions de ce travail. Merci encore à Mladen pour la formation au nouveau dispositif et à Marc-Henri pour sa participation aux mesures.

La discussion des résultats a bénéficié des compétences d'Yvan Sidis et Philippe Bourges en diffusion inélastique de neutrons. Je les remercie pour ces discussions. Merci également à G. Aeppli pour avoir attiré notre attention sur de nombreux points, à S. Senoussi et H. Raffy pour leurs explications claires sur les vortex. Je remercie tous les membres du jury qui ont amélioré le manuscrit par leurs remarques, critiques et questions pertinentes, Nicole Bontemps, Dimitri Roditchev et en particulier mes rapporteurs Claude Berthier et Didier Poilblanc. Et enfin merci à

K. van der Beek pour nous avoir éclaircis sur ce que nous faisons lors d'une mesure RMN sur un supraconducteur.

Au cours de cette thèse, j'ai eu la chance d'enseigner dans l'équipe de Marc Gabay qui m'a appris, entre autres, qu'on n'était jamais trop pédagogue. Je le remercie également pour ses explications toujours très claires sur les modèles théoriques décrivant les cuprates.

Ces trois années de travail ont été ponctuées de quelques centaines d'agréables pauses café (eh oui, tant que ça...). Merci donc à Benoît, François, David et Meydi. Je m'excuse une dernière fois, François : ce manuscrit a eu raison de tes ordinateurs. Merci aussi à Lionel & Nathalie & la taverne, Layla & Seb, Nonore et Laurence. Merci à Margareth, Elian, Manon, Tania, Marlène et Domi, entre autres pour les moules farcies... Merci à toute la famille Ouazi de m'avoir toujours supportée, dans tous les sens du terme ! Et merci enfin à Meydi tout simplement pour son existence et sa présence à mes côtés, indispensables !

# Table des matières



## Table des matières

Introduction.....	1
<b>1 . Originalité des cuprates et intérêt d'utiliser des impuretés.....</b>	<b>5</b>
1 . 1- Propriétés physiques des cuprates.....	6
1.1.1 Structure et diagramme de phase.....	6
1.1.2 Phase antiferromagnétique.....	9
1.1.3 Etat supraconducteur.....	12
1.1.4 Etat normal.....	17
1.1.5 Le comportement magnétique des cuprates sondé par RMN.....	27
<i>Tableau des couplages hyperfins utilisés dans <math>YBa_2Cu_3O_{\delta}</math>.....</i>	<i>29</i>
1 . 2 - Effets d'impuretés dans les cuprates.....	33
1.2.1 Effet d'impuretés dans l'état normal.....	33
1.2.2 Effet d'impuretés dans l'état supraconducteur.....	42
<b>2 . La Résonance Magnétique Nucléaire.....</b>	<b>49</b>
2 . 1- Principe de la RMN.....	50
2.1.1 Interaction des noyaux avec leur environnement.....	51
2.1.2 Dynamique des spins nucléaires.....	54
2.1.3 Expérimentalement.....	56
2.1.4 Spectres de poudres.....	60
2 . 2- RMN dans l'état supraconducteur.....	62
2.2.1 Distribution de champ due au réseau de vortex.....	62
2.2.2 Comment pénètre le champ radiofréquence dans un supraconducteur ?.....	66
2.2.3 Méthode de mesure pour les noyaux $^{17}O$ .....	68
<b>3 . Magnétisme induit dans l'état normal.....</b>	<b>75</b>
3 . 1- Effet d'impureté non magnétique dans le régime pseudogap.....	76
3.1.1 Les échantillons utilisés.....	76
3.1.2 RMN de l'impureté Li.....	76
3.1.3 RMN de l'yttrium.....	77
3.1.4 RMN de l'oxygène.....	79
3.1.5 RMN du Cu.....	82
3 . 2- Analyse multinoyaux.....	87
3.2.1 Lien entre le déplacement de raie et l'aimantation induite.....	87
3.2.2 Reconstruire la polarisation grâce aux mesures.....	91
3 . 3- Magnétisme induit dans le régime pseudogap.....	97
3.3.1 Aimantation induite.....	97
3.3.2 Dynamique au voisinage de l'impureté.....	106
3.3.3 Résumé.....	112
3 . 4- Effet d'impureté dans le régime légèrement surdopé.....	113
3.4.1 Mesure de l'effet d'impureté Li et Zn.....	113
3.4.2 Magnétisme induit à $O_7$ .....	120
3 . 5- Magnétisme induit par une impureté magnétique.....	125
3.5.1 Effet de Ni dans le régime sousdopé $O_{6.6}$ .....	125
3.5.2 Polarisation induite.....	127
3.5.3 Effet de Ni dans le régime légèrement surdopé $O_7$ .....	128
3 . 6- Discussion des résultats.....	131

3.6.1 Mesures de l'effet des impuretés sur les plans .....	131
3.6.2 Modèles théoriques d'impureté.....	135
3.6.3 Corrélations antiferromagnétiques dans les cuprates purs.....	139
3.6.4 Au voisinage de la transition supraconductrice.....	146
4 . Magnétisme induit dans l'état supraconducteur.....	151
4 . 1- Effet d'impuretés magnétiques et non magnétiques.....	152
4.1.1 Evolution des spectres $^{17}\text{O}$ en présence d'impuretés.....	152
4.1.2 Effet du champ magnétique appliqué.....	158
4.1.3 Conclusions.....	166
4 . 2- Effet d'impuretés sur le réseau de vortex.....	169
4.2.1 Distribution de champ due au réseau de vortex.....	169
4.2.2 Largeur de la distribution en présence d'impuretés.....	170
4.2.3 Valeur du champ associée au point selle.....	173
4 . 3- Analyse des mesures.....	175
4.3.1 Spectres $^{17}\text{O}$ en présence de polarisations alternée et non alternée.....	175
4.3.2 Polarisation induite par les impuretés magnétiques Ni.....	180
4.3.3 Polarisation induite par les impuretés non magnétiques Zn.....	181
4.3.4 RMN de l'impureté Li ?.....	186
4.3.5 Origine du terme non alterné.....	189
4 . 4- Discussion des résultats.....	197
4.4.1 Diffusion par un potentiel.....	197
4.4.2 Effet Kondo dans l'état supraconducteur.....	200
Conclusion.....	203
Bibliographie.....	207

# Introduction



# Introduction

Depuis la découverte des supraconducteurs à haute température critique en 1986, les questions essentielles sur la physique de ces systèmes n'ont toujours pas été résolues. L'élément de structure clé des cuprates est pourtant en apparence simple : des plans constitués d'atomes de cuivre et d'oxygène dans lesquels il est possible de rajouter des porteurs. Mais en raison de leur basse dimensionnalité et des fortes corrélations électroniques entre cuivres, ces composés présentent des propriétés physiques originales et très variées en fonction du dopage des plans. En l'absence de dopage, ils présentent un ordre antiferromagnétique à basse température. Lorsque le dopage augmente, l'antiferromagnétisme est détruit et les plans deviennent supraconducteurs. A la fois l'état normal au-dessus de leur température critique et l'état supraconducteur remettent en cause respectivement la théorie des liquides de Fermi et une description BCS usuelle, deux modèles jusque là bien adaptés pour décrire les métaux et supraconducteurs conventionnels. La nature des quasiparticules dans l'état normal n'est pas clairement établie ni même le mécanisme qui mène à la formation de l'état supraconducteur.

Dans l'état normal, la présence de corrélations antiferromagnétiques, mise en évidence expérimentalement par des mesures de RMN et neutrons, permettrait d'expliquer un certain nombre des propriétés électroniques anormales au-dessus de la température critique, dont la présence d'un pseudogap, et pourrait être à l'origine de la formation du condensat supraconducteur. Ces corrélations magnétiques sont réminiscentes de l'ordre antiferromagnétique et semblent progressivement détruites par le dopage. La physique des plans  $\text{CuO}_2$  est-elle celle d'un isolant de Mott dopé ou bien celle d'un métal classique modifié par exemple par la présence de ces corrélations ? Il n'y a pas de réponse largement acceptée à cette question jusqu'à présent mais il est sûr que les corrélations antiferromagnétiques sont un paramètre essentiel pour décrire la physique du système. Leur détermination précise a fait l'objet de nombreuses mesures. Mais alors que les mesures de neutrons sont compatibles avec une portée des corrélations  $\xi$  indépendante de la température, l'analyse des mesures dynamique de RMN reflète une longueur  $\xi$  qui augmente quand la température diminue. La dépendance en température des corrélations est ainsi sujette à débat mais aussi sa dépendance en dopage : l'existence de ces corrélations au dopage optimal n'est pas claire, alors que précisément la température critique est maximale. Il n'y a pas à l'heure actuelle de caractérisation quantitative non ambiguë des corrélations magnétiques, qui serait indépendante de tout modèle.

Dans l'état supraconducteur, la question de savoir ce que deviennent ces corrélations reste entière. Déterminer si la portée des corrélations à basse température diverge ou sature est notamment d'intérêt fondamental pour contraindre une description théorique.

Ce travail de thèse propose une détermination des corrélations antiferromagnétiques, dans l'état normal et supraconducteur, grâce à la mesure de l'effet de substitutions non magnétiques par RMN. L'utilisation d'impuretés pour sonder les propriétés électroniques de systèmes purs a déjà apporté des informations précieuses sur les propriétés physiques des métaux, notamment grâce à la caractérisation de leur réponse à ces perturbations par des sondes locales comme la RMN ou NQR (résonance quadrupolaire nucléaire). Récemment, dans des systèmes corrélés de basse dimensionnalité comme les chaînes de spin  $S=1$   $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  ou les échelles à deux montants  $\text{SrCuO}_2$ , l'utilisation de substitutions non magnétiques a permis de révéler l'existence et la nature des corrélations antiferromagnétiques. Il a été démontré théoriquement et confirmé expérimentalement que l'aimantation induite par les défauts était directement reliée à la fonction de corrélation magnétique des composés en l'absence d'impuretés. L'imagerie du magnétisme induit par RMN représente donc un outil puissant pour étudier les corrélations.

Dans l'état normal des cuprates, les impuretés nonmagnétiques induisent également une aimantation alternée antiferromagnétique, signature des corrélations. Ce magnétisme induit a fait l'objet d'un grand nombre de travaux expérimentaux, utilisant différents noyaux RMN, dans des composés à différents dopages et avec différentes concentrations d'impuretés. Néanmoins le lien entre les mesures et l'aimantation induite est loin d'être aussi direct que dans les chaînes de spin. Jusqu'à présent, les mesures RMN basées sur l'utilisation d'un noyau n'ont fourni que des informations qualitatives sur ce magnétisme induit. La première partie de ce travail est consacrée à la détermination quantitative de ce magnétisme induit. Nous proposons en effet une nouvelle méthode pour reconstruire la polarisation induite et déterminer ainsi de façon univoque sa forme, son amplitude et son extension. L'idée clé de cette méthode repose sur le fait que les informations apportées par les mesures de différents noyaux sur l'aimantation induite ne sont pas équivalentes mais **complémentaires**. Pour utiliser quantitativement ces informations, nous avons effectué des mesures RMN avec différents noyaux -  $^{17}\text{O}$ ,  $^{89}\text{Y}$  et  $^7\text{Li}$  - à chaque fois *sur le même échantillon* substitué en Zn ou Li, dans le régime sousdopé avec  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  jusqu'à légèrement surdopé avec  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Ces résultats nous permettent de conclure sur les caractéristiques des corrélations antiferromagnétiques dans l'état normal, du régime sousdopé à légèrement surdopé.

La mesure de l'effet d'impuretés sur les propriétés du condensat supraconducteur permet de révéler ses caractéristiques : la symétrie de la fonction d'onde des paires de Cooper - ici une symétrie  $d$ , la nature de ses quasiparticules, la présence ou non de corrélations. De nouveaux états électroniques dans le gap supraconducteur ont été observés au voisinage d'impuretés Zn grâce à des mesures de spectroscopie tunnel. Ces mesures révèlent en effet l'existence d'un pic de densité d'état induit par les impuretés au voisinage du niveau de Fermi. Ce pic pourrait révéler une résonance Kondo ou bien une diffusion forte des quasiparticules associées à la supraconductivité. Les mesures RMN, sensibles aux champs magnétiques locaux, permettraient de sonder le magnétisme et les effets de densité d'états sur la susceptibilité. Mais en-dessous de la température critique, les mesures RMN sont plus difficiles, à la fois sur le plan technique et d'interprétation. L'application d'un champ magnétique mène en effet à la formation d'un réseau de vortex et à une distribution de champs magnétiques à l'intérieur du composé qui se manifeste sur les spectres RMN. Très peu d'études RMN de l'effet d'impureté ont été réalisées. Des mesures RMN de l'impureté Li montrent l'existence de moments magnétiques induits sur les sites cuivre premiers voisins de l'impureté mais aucune mesure n'a permis d'explorer le magnétisme induit à grande distance de l'impureté. Pour distinguer les effets du réseau de vortex de ceux des impuretés, nous avons réalisé des mesures à différents champs magnétiques dans un composé légèrement surdopé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  avec des impuretés Zn, Li et Ni (impureté magnétique). Cette étude nous a permis de distinguer, d'une part, l'effet des impuretés sur le réseau de vortex, d'autre part le magnétisme induit par les impuretés. Nous montrerons que l'aimantation induite est très différente pour des impuretés magnétiques et non magnétiques et qu'elle révèle à la fois des effets magnétiques réminiscent des corrélations antiferromagnétiques et d'autres effets propres à l'état supraconducteur.

Le plan de ce mémoire sera le suivant :

Au chapitre 1 : nous effectuons une revue bibliographique sommaire des propriétés physiques des cuprates dans l'état normal et supraconducteur en nous intéressant particulièrement aux corrélations magnétiques et à la RMN dans les cuprates. Ensuite, nous décrivons comment l'utilisation de défauts introduits de façon contrôlée apporte des informations sur les propriétés du composé pur, tout d'abord dans des métaux et supraconducteurs conventionnels puis dans les cuprates, dans l'état normal puis supraconducteur.

Dans le chapitre 2 : nous présentons le principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN) en rappelant la signification physique des quantités mesurées. Nous détaillons ensuite les problèmes autant techniques que d'interprétation que posent les mesures RMN dans l'état supraconducteur. En particulier, nous proposons une description de la pénétration du champ radiofréquence appliqué en présence de vortex.

Le chapitre 3 est consacré aux mesures effectuées dans l'état normal sur des composés  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  avec des impuretés Zn, Li et Ni, du régime sousdopé à légèrement surdopé. A chaque fois, les mesures sont effectuées avec différents noyaux ( $^{17}\text{O}$ ,  $^{89}\text{Y}$  et  $^7\text{Li}$ ) sur le même échantillon. Puis nous détaillons le principe de l'analyse multinoyaux et les simulations numériques que nous avons effectuées. Le résultat principal est la caractérisation de l'aimantation induite en fonction de la température. Nous discutons ce résultat en regard des modèles théoriques de l'effet d'impuretés sur les plans  $\text{CuO}_2$ . D'autre part, nous comparons la forme et l'échelle de longueur de l'aimantation induite aux caractéristiques des corrélations antiferromagnétiques dans les composés purs (neutrons, RMN dynamique).

Dans le chapitre 4, nous étendons les mesures RMN  $^{17}\text{O}$  dans l'état supraconducteur d'un composé dopé optimum  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  avec des impuretés Zn, Li et Ni. La réalisation de mesures à différents champs magnétiques nous permet de distinguer la contribution du réseau de vortex de celle du magnétisme induit par les impuretés. Nous proposons une interprétation de ces mesures et les discutons par rapport aux mesures de spectroscopie tunnel ainsi qu'aux différents modèles théoriques.



## Chapitre 1 :

Originalité des cuprates et intérêt d'utiliser des  
impuretés



La théorie des liquides de Fermi, très bien adaptée aux métaux, permet de décrire les interactions électroniques entre électrons en considérant que ceux-ci ont des masses et charges renormalisées par les interactions. Ainsi ces quasiparticules se comportent et sont décrites comme des électrons sans interaction. Ceci reste valable jusqu'à des masses effectives valant 100 fois la masse de l'électron comme dans les fermions lourds. Les propriétés électroniques du système sont alors bien décrites par des lois propres à la théorie des liquides de Fermi et dont les préfacteurs font intervenir les paramètres effectifs qui décrivent les interactions. Cette théorie a-t-elle été mise en échec pour décrire des métaux ? Oui dans plusieurs cas :

- si les interactions électroniques sont trop fortes, les électrons deviennent localisés et le composé est isolant,
- si les interactions sont attractives, alors les électrons peuvent s'apparier en paires de Cooper et un condensat supraconducteur peut se former,
- si la surface de Fermi a des particularités comme des propriétés d'emboîtement ou de singularité au niveau de Fermi (qui la rendent instable),
- ou enfin si les dimensions du composé sont basses (à une dimension par exemple, liquide de Luttinger).

Le diagramme de phase des cuprates rassemble toutes ces conditions. Avec des plans  $\text{CuO}_2$  bidimensionnels, la proximité d'une phase antiferromagnétique et une surface de Fermi qui présente des propriétés d'emboîtement (nesting), ils constituent donc un système laboratoire pour comprendre l'effet de ces phénomènes sur un liquide de Fermi à deux dimensions. Effectivement depuis leur découverte, toutes les mesures effectuées sur ces composés dévient fortement par rapport aux lois attendues dans un liquide de Fermi et ont motivé les théoriciens à développer de nouveaux concepts.

Dans une première partie, nous passons en revue, de façon non exhaustive, les points anormaux les plus importants et nous mentionnons certaines théories proposées. Puis dans une deuxième partie, nous discuterons de l'effet d'impuretés substituées de façon contrôlée dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Les mesures de l'effet d'impuretés dans les plans  $\text{CuO}_2$  ont permis dans de nombreux cas de faire avancer la compréhension de la nature des plans.

# Partie 1 : Propriétés physiques des cuprates

Le comportement inhabituel de ces composés découverts en 1986 a suscité pendant presque vingt ans un travail expérimental et théorique énorme. Cependant, à l'heure actuelle, aucune description théorique n'a emporté de large consensus et les deux grandes questions subsistent : comment décrire les quasiparticules des plans  $\text{CuO}_2$  dans l'état normal et quel est le mécanisme qui permet la formation de l'état supraconducteur ? Même s'ils n'expliquent pas toutes les propriétés physiques des cuprates, les concepts théoriques développés pour ces composés constituent une grande avancée pour la compréhension des systèmes corrélés de basse dimension.

Dans un premier paragraphe, nous présentons la structure et le diagramme de phase des cuprates. Puis nous dressons un rapide panorama des acquis et des interrogations des différents régimes du diagramme de phase avec les descriptions théoriques proposées pour en rendre compte. Enfin nous détaillons les mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) qui ont permis des avancées marquantes dans la compréhension de l'état normal et supraconducteur des cuprates.

## 1) Structure et diagramme de phase des cuprates

### 1-1-Découverte de la supraconductivité dans les cuprates

Retraçons un bref historique de la supraconductivité pour connaître le contexte de la découverte de la supraconductivité à *haute température critique* en 1986. Une résistance qui devient brusquement nulle en dessous d'une température  $T_c$  appelée température critique a été observée pour la première fois en 1911 à 4.15K dans le mercure. Atteindre d'aussi basses températures est rendu possible grâce à la liquéfaction de l'hélium quelques années plus tôt. La description microscopique de l'état supraconducteur a été formulée en 1957 par Bardeen, Cooper et Schrieffer (la théorie BCS). La base de la théorie BCS est de décrire l'interaction d'un gaz d'électrons de conduction, un liquide de Fermi, avec les vibrations élastiques du réseau cristallin, qui sont les phonons. Ce couplage entre les électrons et les phonons mène à une interaction attractive entre électrons qui rend la surface de Fermi instable en-dessous de  $T_c$ . Il y a alors une transition de phase du deuxième ordre vers un état supraconducteur dans lequel les électrons de la surface de Fermi sont liés en paires de Cooper qui sont toutes décrites par la même fonction d'onde. De nombreuses prédictions de la théorie BCS ont été vérifiées depuis sa formulation qui prévoyait par exemple une température critique maximale de 25K. Depuis il a été découvert expérimentalement que dans certaines conditions, cette température critique pouvait atteindre 40K avec le composé  $\text{MgB}_2$ .

La découverte de la supraconductivité à haute température critique en 1986 a bouleversé cette image, tout d'abord par la valeur élevée de  $T_c$ , 30K dans  $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$  (Bednorz 1986) qui n'allait cesser d'augmenter dans les premiers temps, jusqu'à 160K sous pression dans un composé au mercure (Gao 1994). De nombreux autres composés supraconducteurs à haute température critique ont été découverts comme  $\text{YBaCuO}$  que nous avons étudié dans ce travail de thèse (Wu 1987).

Les cuprates ont suscité un grand intérêt dans la communauté des physiciens des solides pas seulement par leur température critique élevée mais aussi par leurs propriétés physiques totalement inhabituelles par rapport à ce qui était connu dans les métaux usuels. En effet, ces composés isolants deviennent supraconducteurs lorsqu'ils sont dopés. Les propriétés électroniques des cuprates au-dessus de  $T_c$  sont en plus très anormales et aucune théorie

largement acceptée ne permet de les expliquer. Avant d'explorer leur diagramme de phase varié, nous allons exposer leur structure et ainsi que la manière de varier leur dopage qui est le paramètre-clé pour décrire les propriétés de leur diagramme de phase.

## 1-2- La structure des cuprates

Une caractéristique commune à toutes les familles de cuprates est la présence de plans  $\text{CuO}_2$  dans lesquels se déroulent la plupart des propriétés électroniques que nous évoquerons. La maille a une structure perovskite, en général tétragonale, avec dans certains composés une légère distortion orthorhombique. Notre travail ayant porté essentiellement sur des composés de la famille  $\text{YBaCuO}$ , nous montrons sa maille cristallographique sur la figure ci-dessous.

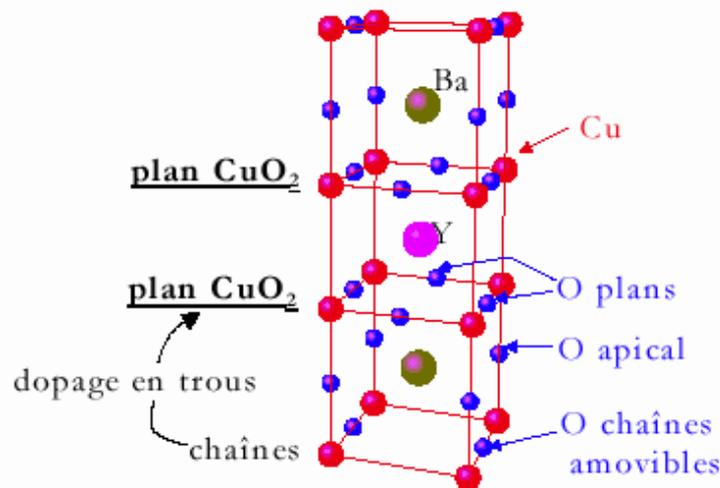


Figure 1 : Maille cristallographique du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (sur ce schéma, tous les sites O(1) sont occupés)

Cette maille est constituée d'un empilement de couches d'oxydes, de haut en bas : les chaînes  $\text{CuO}$  dont le site O peut être occupé ou non, une couche  $\text{BaO}$ , deux couches  $\text{CuO}_2$  séparées par des atomes d'Y, puis à nouveau une couche  $\text{BaO}$  et une couche de chaînes. Les atomes de cuivre sont donc présents en deux sites cristallographiques de la maille: le site des chaînes appelé Cu(1) entouré de quatre atomes d'O au maximum et le site des plans  $\text{CuO}_2$  appelé Cu(2) entouré de demioctaèdre d'atomes O. Parler de plans  $\text{CuO}_2$  est justifié car les Cu des plans présentent une hybridation plus importante avec les O des plans (qui sont plus proches  $1.9\text{\AA}$ ) qu'avec les O de la couche  $\text{BaO}$  ( $\text{\AA}$   $2.4\text{\AA}$ ). La grande diversité de structure des cuprates a permis d'étudier notamment le rôle du nombre de plans par maille. D'autres cuprates présentent deux plans par maille comme  $\text{YBaCuO}$  ou plus, c'est le cas de  $\text{HgBaCuO}$  ( $n=2$ ),  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  (de même pour Bi) alors que les cuprates LSCO ne sont constitués que d'un plan par maille. Bien que dans les familles Tl et Bi, la température critique augmente avec n, le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  par maille, du point de vue des autres propriétés physiques des cuprates, ce nombre n'apparaît pas comme un paramètre pertinent. L'essentiel des propriétés physiques des cuprates sont caractéristiques d'un seul plan. Cette structure bidimensionnelle entraîne des propriétés électroniques fortement anisotropes. Par exemple, la résistivité mesurée dans les plans  $\text{CuO}_2$  est  $10^2$  à  $10^5$  fois plus faible (suivant les familles de cuprates) que celle mesurée dans la direction perpendiculaire aux plans.

Un autre ingrédient clé de la physique des cuprates est le **dopage en trous des plans  $\text{CuO}_2$** . En l'absence de dopage, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont respectivement dans les configurations électroniques  $[\text{Ar}]3s^23p^63d^9$  et  $[\text{He}]2s^22p^6$  et chaque atome Cu porte un spin  $S=1/2$  non apparié.

L'ajout de quelques pourcents de trous dans les plans  $\text{CuO}_2$  les rend supraconducteurs avec des températures critiques jusqu'à présent inégalées. Suivant les familles de cuprates considérées, le dopage en trous est réalisé de manière différente. Pour le composé que nous avons étudié  $\text{YBaCuO}$ , c'est la stoechiométrie en oxygène (occupation du site des chaînes) qui va permettre d'ajouter des trous dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Le procédé est le même dans les familles Hg et Tl. Dans ce cas, des traitements thermiques sont utilisés pour modifier la quantité d'O, ce qui permet d'utiliser le même échantillon pour des mesures à différents dopages. Des substitutions d'un cation de la maille par un autre cation hétérovalent permettent également de varier le dopage des plans  $\text{CuO}_2$  (par exemple  $\text{Sr}^{2+}$  à la place de  $\text{La}^{3+}$  dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  à la place de  $\text{Y}^{3+}$  dans  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ ). L'inconvénient des substitutions cationiques est qu'elles requièrent de nouvelles synthèses pour chaque nouveau dopage, ce qui peut modifier le désordre intrinsèque des plans d'un échantillon à l'autre.

Dans certaines familles de cuprates, le dopage réalisé permet de rajouter non pas des trous mais des électrons dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Les propriétés physiques de ces systèmes diffèrent parfois qualitativement de celles des cuprates dopés en trous. Nous mentionnerons quelques-unes de ces différences sans entrer dans les détails.

## 1-2- Le diagramme de phase

Bien que les plans  $\text{CuO}_2$ , élément clé dans la structure des cuprates, soient une combinaison d'atomes assez simple, une variation du nombre de porteurs dans ces plans mène à des propriétés physiques très variées et originales. Le diagramme de phase générique des cuprates est présenté sur la figure 2.

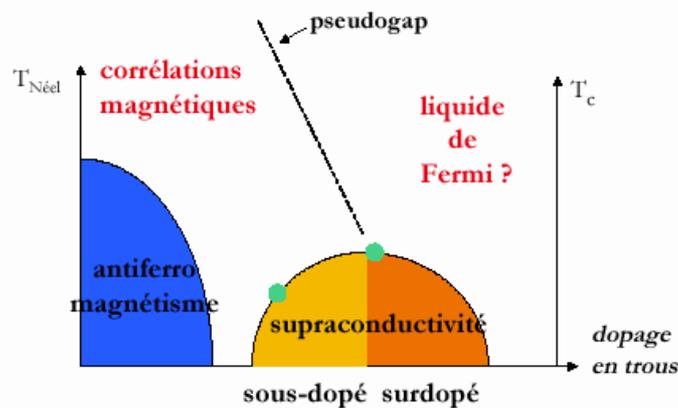


Figure 2 : Diagramme de phase typique des cuprates.

En l'absence de dopage, avec un porteur par Cu, on s'attend à ce que les plans  $\text{CuO}_2$  soient métalliques. Or ils sont isolants et un ordre antiferromagnétique s'établit à basse température. Ce caractère isolant dit de Mott, imprévisible dans une théorie de bandes d'électrons sans interaction, est dû à de fortes corrélations électroniques.

Lorsque le dopage augmente, l'antiferromagnétisme est progressivement détruit et les cuprates deviennent supraconducteurs<sup>1</sup>. La destruction de l'ordre antiferromagnétique par l'ajout de quelques trous a fait l'objet de nombreux travaux théoriques mais n'est pas si clair actuellement. On distingue deux régions dans le dôme supraconducteur : tout d'abord, le régime dit sousdopé où la température critique  $T_c$  augmente quand le dopage augmente, puis le régime surdopé où  $T_c$  diminue quand le dopage augmente. Le dopage pour lequel la température critique

<sup>1</sup> Un état à caractère verre de spin est observé dans le régime sousdopé supraconducteur de cuprates de la famille  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ainsi que  $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Kanigel 2002 et références à l'intérieur)

est maximale, appelé dopage optimum, vaut environ 0.15. Jusqu'à présent, le mécanisme à l'origine de cette supraconductivité n'est pas établi. La dépendance de  $T_c$  avec le dopage du régime sous dopé jusqu'à surdopé reste également à comprendre.

La compréhension de la formation de l'état supraconducteur à basse température passe probablement par la compréhension des propriétés électroniques du système au dessus de  $T_c$ . De nombreux travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques, ont porté sur l'état normal et montrent que les propriétés électroniques des cuprates pour  $T > T_c$  sont très différentes de celles attendues pour un métal conventionnel, décrit par la théorie des liquides de Fermi. Un exemple est la ligne de pseudogap à  $T^*$  (ligne en pointillés sur le diagramme de phase), qui correspond à un gel progressif des excitations magnétiques et de charges en-dessous de cette température. La présence de corrélations antiferromagnétiques, réminiscentes de l'ordre antiferromagnétique sans dopage, clairement mises en évidence dans le régime sousdopé, pourrait expliquer ces propriétés anormales. De plus, selon certains théoriciens, elles pourraient être à l'origine de la supraconductivité (Chubukov 2002).

Toutes les familles de cuprates ne permettent pas de décrire la plage entière de dopage correspondant au diagramme de la figure 2. Par exemple, les composés de la famille  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  sur lesquels nous avons travaillé peuvent être synthétisés de l'antiferromagnétique au dopage optimal. Lorsque les plans  $CuO_2$  sont dopés non pas en trous mais en électrons, comme dans le composé  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ , le diagramme de phase en fonction du dopage est qualitativement similaire avec une phase antiferromagnétique en l'absence de dopage, puis un état supraconducteur. Le maximum de  $T_c$  a lieu également pour  $x=0.15$ . Toutefois, il faut ajouter environ dix fois plus d'électrons pour détruire l'ordre antiferromagnétique et la supraconductivité existe sur une gamme réduite de dopage (entre environ 0.12 et 0.18). Dans ces composés, des mesures récentes montrent que la ligne de pseudogap se prolonge sous le dôme supraconducteur (Alff 2003).

## 2) Phase antiferromagnétique

La transition antiferromagnétique dans les cuprates sans dopage a tout d'abord été observée par des mesures de susceptibilité macroscopique avec une température de Néel  $T_N$  de 240K dans le composé  $La_2CuO_4$ . A haute température, les cuprates sont des isolants avec une résistivité suivant la direction des plans  $CuO_2$  qui vaut environ  $5m\Omega.cm$  à 300K. En dessous de  $T_N$ , les spins électroniques portés par les Cu s'ordonnent antiferromagnétiquement, orientés dans les plans. Cet ordre magnétique a été mis en évidence par des mesures locales de résonance quadrupolaire nucléaire (RQN) (Asayama 1988) et de résonance de spin de muons ( $\mu Sr$ ) (Budnick 1988) puis confirmé par des expériences de diffusion de neutrons par l'observation d'un pic de Bragg au vecteur d'onde antiferromagnétique (Shirane 1987). Pour décrire les excitations de basse énergie du système, l'hamiltonien de Heisenberg à deux dimensions pour des spins  $S=1/2$  est bien adapté (Chakravarty 1989) :

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

où  $J > 0$  est le couplage d'échange entre spins premiers voisins. Les neutrons ont permis de déterminer ce couplage  $J \approx 1000K$  entre Cu d'un même plan. Théoriquement, un ordre antiferromagnétique ne peut s'établir dans une structure à deux dimensions qu'à une température nulle. C'est le couplage entre les plans  $CuO_2$ , environ deux ordre de grandeur plus faible que le couplage intraplan, qui est principalement responsable de l'ordre magnétique à grande distance observé. Pour  $LaSrCuO$ , environ 2% de trous injectés dans les plans  $CuO_2$  suffisent à réduire la température de Néel à zéro.

Ce caractère isolant des plans  $\text{CuO}_2$  est inattendu dans une théorie de bande d'électrons sans interaction car l'orbitale de plus haute énergie du Cu est à demi-remplie. Nous rappelons ci-dessous comment les interactions électroniques peuvent "localiser" les spins électroniques sur les sites Cu.

Pour décrire les propriétés électroniques des plans  $\text{CuO}_2$ , des considérations énergétiques montrent qu'il suffit de prendre en compte les orbitales de plus haute énergie pour le Cu et l'O. Dans le cas du Cu, cette orbitale est la  $3d_{x^2-y^2}$  car le champ cristallin et la distortion orthorhombique de la maille ont levé la dégénérescence entre les différentes orbitales  $3d$  (figure 3).

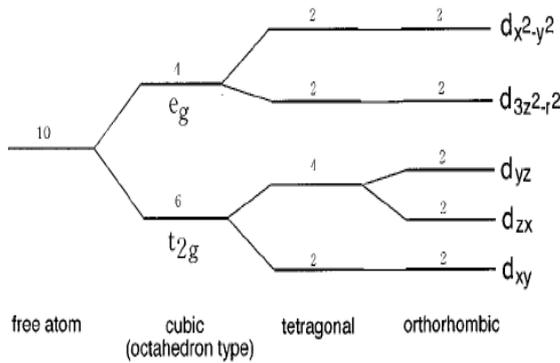


Figure 3 : Levée de dégénérescence des orbitales  $3d$  du Cu due au champ cristallin

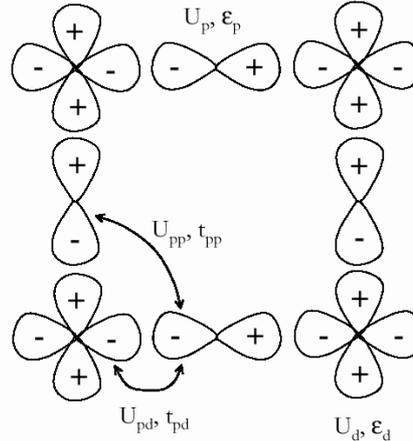


Figure 4 : Schéma des orbitales pertinentes pour la description des propriétés électroniques des plans  $\text{CuO}_2$  avec les différents paramètres utilisés.

Pour l'O, l'orbitale de plus haute énergie est l'orbitales  $2p_x$  (ou  $2p_y$ ) notée  $2p\sigma$  et son énergie est proche de celle de l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$ . Ceci, ajouté au recouvrement géométrique important entre les deux orbitales, mène à une hybridation de ces deux bandes. Les trous se déplaçant dans les plans  $\text{CuO}_2$  peuvent être décrits par l'hamiltonien de Hubbard à deux dimensions à trois bandes:

$$H = \sum_{i\sigma} (\epsilon_d - \mu) n_{i\sigma}^d + \sum_{j\sigma} (\epsilon_p - \mu) n_{j\sigma}^p + \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij}^{pd} (d_{i\sigma}^+ p_{j\sigma} + cc) + \sum_{\langle j,j' \rangle \sigma} t_{jj'}^{pp} (p_{j\sigma}^+ p_{j'\sigma} + cc) + \sum_i U_d n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + \sum_{\langle i,j \rangle \sigma \sigma'} U_{pd} n_{j\sigma}^p n_{i\sigma'}^d + \sum_j U_p n_{j\uparrow}^p n_{j\downarrow}^p$$

Les valeurs des paramètres qui apparaissent dans cet hamiltonien sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

	énergies en eV
$\epsilon_p - \epsilon_d$	3.6
$t_{pd}$	1.3
$t_{pp}$	0.65
$U_d$	10.5
$U_p$	4.0
$U_{pd}$	1.2

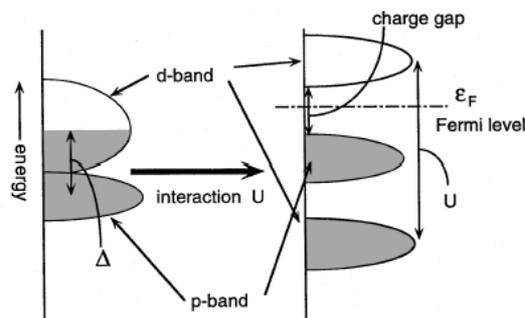
Tableau 1 : Paramètres typiques du modèle de Hubbard à trois bandes (d'après Hybertsen 1989)

A demi-remplissage avec autant d'électrons que de sites Cu, cet hamiltonien peut se simplifier en un hamiltonien Heisenberg qui ne considère les spins électroniques en sites Cu. En effet, l'énergie de l'orbitale  $d$  étant plus basse que celle de l'orbitale  $p$ , les électrons vont donc

occuper de préférence les orbitales  $d$ . C'est bien ce qui est observé expérimentalement par RMN Cu par exemple. On peut donc en première approximation oublier la bande des O pour la description du demi-remplissage. La répulsion coulombienne  $U$  sur une même orbitale  $d$  de Cu étant bien plus importante que leur énergie cinétique (on a  $U \gg t$ , la largeur de bande), ceci va empêcher les saut d'électrons entre sites Cu et rendre ainsi les plans  $\text{CuO}_2$  isolants. Cet état isolant dû aux interactions électroniques est appelé **isolant de Mott** (par opposition aux isolants de bande). L'hybridation entre orbitales Cu et O mène à un superéchange entre spins électroniques sur sites Cu qui leur permet de minimiser leur énergie s'ils sont alignés antiferromagnétiquement.

Ce caractère isolant antiferromagnétique n'est pas spécifique aux cuprates ; on le rencontre dans d'autres oxydes de métaux de transition<sup>2</sup> (car les ingrédients d'orbitales localisées et de superéchange sont réunis) comme  $\text{V}_2\text{O}_3$  ou dans des composés organiques comme  $\kappa\text{-BEDT}$  (Limelette 2003). La description d'un isolant de Mott est bien comprise. Par contre, la transition d'un état isolant de Mott vers un état métallique par ajout de porteurs ou réduction des interactions électroniques est en général très difficile à décrire, sans parler de l'apparition de la supraconductivité (revue Imada 1998).

Si l'on ajoute un trou aux plans  $\text{CuO}_2$ , il lui sera favorable énergétiquement de se localiser sur l'orbitale de l'oxygène car  $|\epsilon_d - \epsilon_p| < U$  : le système est dit isolant par transfert de charge<sup>3</sup> (figure 5).



(b) Charge Transfer Insulator

Figure 5 : A gauche : structure de bande des plans  $\text{CuO}_2$  en l'absence d'interactions électroniques, la bande Cu  $3d_{x^2-y^2}$  est à demi remplie. A droite : si l'on considère la répulsion coulombienne  $U$  entre deux électrons sur un site Cu, la bande Cu se divise en deux bandes séparée par l'énergie  $U$  (d'après Imada 1998).

Pour décrire les propriétés physiques des plans dopés, il faut alors absolument prendre en compte l'orbitale  $p$  de l'O comme dans l'hamiltonien à trois bandes. Le grand nombre de paramètres dans cet hamiltonien rend le problème très compliqué à résoudre (l'hamiltonien Hubbard avec seulement une bande à deux dimensions n'est toujours pas résolu exactement). Des approximations sont donc effectuées, nous les verrons dans la description de l'état normal. Tout l'enjeu de la physique des cuprates est en effet de trouver la description microscopique appropriée des plans *dopés* pour rendre compte de leurs propriétés électroniques de basse énergie.

<sup>2</sup> Le premier composé découvert à présenter ce caractère isolant contraire aux prévisions qui pouvaient être faites était un oxyde de métal de transition tridimensionnel, NiO (de Boer 1937)

<sup>3</sup> par opposition à l'isolant Mott-Hubbard qui existe lorsque  $|\epsilon_d - \epsilon_p| > U$

### 3) Etat supraconducteur

Lorsqu'environ 5% de trous sont ajoutés aux plans  $\text{CuO}_2$ , ceux-ci deviennent supraconducteurs. Nous décrivons brièvement ci-dessous les points communs de cette supraconductivité avec la supraconductivité conventionnelle bien décrite par la théorie microscopique BCS ainsi que les différences dont la principale est la valeur très élevée de la température critique.

Tout comme dans les supraconducteurs BCS, en-dessous de  $T_c$ , les électrons sont appariés en paires de Cooper (expériences Josephson : Estève 1987). La transition supraconductrice s'accompagne donc de la formation d'états liés constitués de deux électrons. Ces états liés sont appelés paires de Cooper et sont tous décrits par la même fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r})$ . Dans la théorie BCS initiale, la symétrie de la fonction d'onde est celle d'une orbitale  $s$  (isotrope) et son spin total est nul<sup>4</sup>. Dans les cuprates, des mesures RMN du Cu ont montré que le spin total de l'état lié est également nul avec un appariement singulet (nous reviendrons dessus dans le paragraphe 5 de cette partie). Par contre, la symétrie de la fonction d'onde des paires de Cooper est anisotrope : c'est celle d'une orbitale  $d$ . Cette symétrie inhabituelle, observée pour la première fois dans les cuprates, a été mise en évidence par la dépendance linéaire en température de la longueur de pénétration  $\lambda$  dans des composés très purs (Achkar 1993). Elle était suggérée par une diminution anormale de la température critique par des impuretés non magnétiques qui ont en symétrie  $s$  un très faible effet sur  $T_c$ . Le doute quant à un mélange de fonction d'onde de paires de Cooper de symétrie  $s$  et  $d$  a été finalement levé par des mesures sensibles à la phase sur un bicristal (Tsuei 1997) : dans les cuprates de la famille Tl, la symétrie de  $\Psi(\mathbf{r})$  est purement  $d$ .

D'autre part, la densité superfluide est faible (nombre d'électrons condensé en paires de Cooper, c'est-à-dire les électrons de la surface de Fermi) dû à la basse dimension des plans  $\text{CuO}_2$ . Cette densité superfluide augmente lorsque la température critique augmente dans le régime sousdopé comme le montre la figure ci-dessous (Uemura 1989).

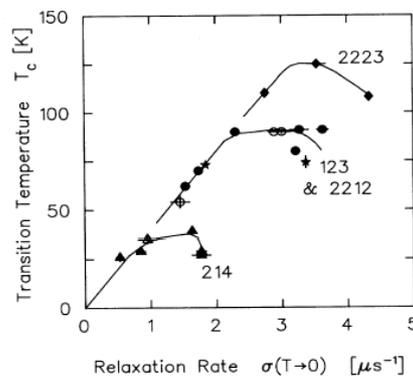


Figure 6 : Lien entre la densité superfluide (proportionnelle à  $\sigma$  en axe des abscisses) et la température critique en ordonnée. Les points indiqués 214, 123, 2212 et 2223 ont été mesurés respectivement dans des composés  $\text{LaSrCuO}$ ,  $\text{YBaCuO}$ ,  $\text{BiSrCaCuO}$  (et  $\text{TlPbSrCaCuO}$ ), et pour les composés à trois plans  $\text{CuO}_2$  par maille Tl, Bi et TlPb (d'après Uemura 1989).

L'énergie de cet état lié est donnée par le gap supraconducteur  $\Delta$  qui est le paramètre d'ordre dans la théorie BCS et aussi l'énergie en-dessous de laquelle la densité d'état est nulle dans

<sup>4</sup>  $^3\text{He}$  par exemple présente un appariement triplet avec une symétrie d'onde  $p$  pour la fonction d'onde (Balian 1963, Osheroff 1972), ainsi que le composé  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  (Ishida 2001).

l'état supraconducteur. La symétrie d'orbitale  $d$  de  $\Psi(\mathbf{r})$  implique un gap est anisotrope  $\Delta(\mathbf{k})=\Delta_0(\cos k_x-\cos k_y)$  : il est maximal dans les direction des liaisons cuivre-oxygène et nul suivant les diagonales appelées direction nodales comme le montre la figure 7.

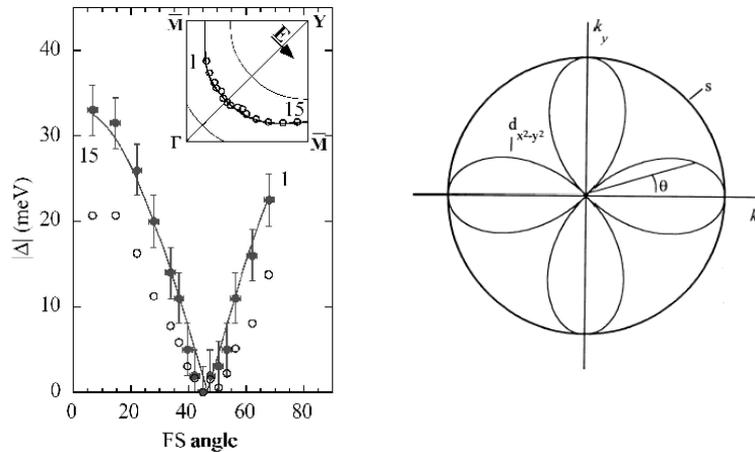


Figure 7 : Symétrie du gap supraconducteur dans un cuprate optimalement dopé (Bi 2212, d'après Randeria 1997)

La relation  $2\Delta_0/k_B T_c=3.52$  vérifiée dans les supraconducteurs conventionnels ne l'est pas du tout dans les cuprates. Le gap  $\Delta_0$ , qui peut-être mesuré par ARPES et STM, augmente alors que la température critique diminue et le rapport  $2\Delta_0/k_B T_c$  peut valoir jusqu'à 12 (Renner 1998). Une part des mesures observent un gap qui diminue quand la  $T_c$  augmente, jusqu'au dopage optimum. La figure 8 représente le gap supraconducteur déterminé par ARPES et STM en fonction du dopage.

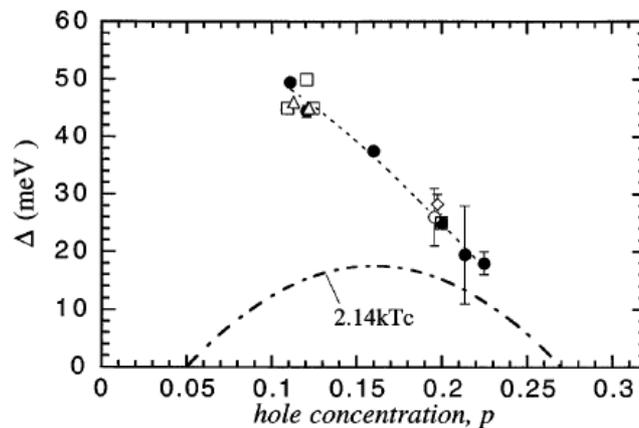


Figure 8 : Evolution du gap supraconducteur avec la température critique, mesuré par ARPES et STM (d'après Miyakawa 1998). Les valeurs représentées en cercles pleins, triangles et carré ouverts sont obtenus par des mesures ARPES, le diamant et cercles ouverts par des mesures STM.

Cette tendance ne rencontre pas un accord général. Des mesures tunnel dans des jonctions cassées rendent compte d'un gap indépendant de  $T_c$  (Forro 2003) et des mesures de spectroscopie Raman sensibles uniquement à la valeur maximale du gap  $\Delta_0$  rendent également compte d'un gap indépendant de  $T_c$  (Gallais 2002).

En-dessous de  $T_c$ , la surface de Fermi observée en ARPES se creuse : un gap apparaît et seules les particules de vecteur d'onde dans la direction nodale continuent d'exister dans l'état

supraconducteur. Les excitations du système ont une énergie minimum de  $\Delta_0$ . Pour la première fois dans un supraconducteur, des mesures ARPES récentes effectuées sur un cuprate ont mis en évidence dans la relation de dispersion les branches d'électrons et de trous caractéristiques des excitations de Bogolioubov de la théorie BCS (Matsui 2003).

Une paire de Cooper a un rayon qui vaut approximativement la longueur de cohérence supraconductrice  $\xi_{\text{supra}}$ . Elle est très faible dans les cuprates et vaut environ  $15\text{\AA}$  ( $\approx 4$  mailles) soit environ deux ordres de grandeur inférieure à celle des supraconducteurs conventionnels (revue Sonier 2000). La petite taille des paires de Cooper ainsi que la faible densité superfluide pourraient remettre en cause la validité du champ moyen utilisé dans la théorie BCS qui suppose un très grand nombre de paires de Cooper par unité de volume. Une manifestation expérimentale qui découle de ces caractéristiques est la présence de fluctuations supraconductrices jusqu'à 10-20K au-dessus de la température critique (Zheng 2000 et références à l'intérieur).

Du fait de cette faible longueur de cohérence supraconductrice, les cuprates sont des supraconducteurs dits de type II (Abrikosov 1957). L'état de ces supraconducteurs dépend de la valeur du champ magnétique appliqué comparée aux champs critiques  $H_{c1}$  (de l'ordre de la centaine de Gauss) et  $H_{c2}$  (de l'ordre de la centaine de Teslas).

**Pour  $H < H_{c1}$**  : à basse température, lorsque l'on applique un champ magnétique statique faible ( $H < 1000\text{G}$ ), le supraconducteur présente l'effet Meissner : le champ est nul à l'intérieur de l'échantillon. L'écrantage du champ se fait par l'instauration de supercourants à la surface de l'échantillon, qui compensent le champ appliqué. La pénétration de ces courants dans l'échantillon se fait sur une épaisseur caractéristique qui est la longueur de London  $\lambda$ . Elle vaut typiquement  $1400\text{\AA}$  dans les cuprates YBaCuO.

**Pour  $H_{c1} < H < H_{c2}$**  : les cuprates présentent un comportement caractéristique des supraconducteurs de type II : l'énergie du système est minimisée par l'inclusion de champ magnétique dans le composé sous forme de quantum de flux  $\Phi_0$ . Dans ces inclusions de phase normale qui ont approximativement la forme de cylindres - les vortex - le paramètre d'ordre supraconducteur est nul. Le diamètre des vortex est de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence  $\xi_{\text{supra}}$  du supraconducteur. L'écrantage du champ magnétique de ces zones normales est effectué par des supercourants. L'échelle de longueur sur laquelle décroît le champ magnétique hors du cœur des vortex est à nouveau la longueur de pénétration de London  $\lambda$ . Lorsque le champ magnétique augmente, le nombre de vortex présents dans l'échantillon augmente également comme :

$n = B / \Phi_0$ , où  $n$  est le nombre de vortex par  $\text{m}^2$ ,  $B$  le champ magnétique appliqué en T et  $\Phi_0$  le quantum de flux porté par chaque vortex ( $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{T.m}^2$ ).

**Pour  $H > H_{c2}$**  : pour une valeur de champ critique  $H_{c2}$ , il y a tellement de vortex dans l'échantillon que la surface disponible pour un quantum de flux atteint une taille  $\xi_{\text{supra}}$ . Autrement dit, tout le volume de l'échantillon est devenu normal. Dans les cuprates, le champ critique  $H_{c2}$  est très élevé et vaut environ 100T.

Les champs statiques que l'on applique lors des mesures RMN (entre 3 et 14T) sont compris entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ . Il y a donc des vortex dans l'échantillon mais ceux-ci ne se répartissent pas de façon aléatoire. Autour d'un vortex, le champ magnétique décroît avec la distance. L'énergie d'un vortex étant proportionnelle à la valeur du champ local, si l'on ajoute un second vortex, ils vont se repousser. Pour un ensemble de vortex, cette force d'interaction est minimum lorsque ceux-ci sont ordonnés en réseau régulier. La distance moyenne  $a$  entre vortex est donnée par :

$$B = 2\Phi_0 / (\sqrt{3} * a^2) \text{ pour un réseau triangulaire (B est la valeur du champ appliqué en T)}$$

Le tableau ci-dessous présente cette distance pour les différentes valeurs de champs magnétiques auxquelles nous travaillerons.

	3.5T	7T	14.5T
Distance entre vortex	260Å	185Å	130Å

Tableau 2 : Distance entre vortex pour différents champs appliqués, indépendante de l'échantillon et de  $\lambda$ .

La question de la géométrie du réseau (carré ou triangulaire) dans un supraconducteur de paramètre d'ordre de symétrie  $d$  reste actuellement ouverte. Certains modèles théoriques décrivent un arrangement carré, d'autres un arrangement hexagonal (revue Sonier 2000). Il est possible d'accéder expérimentalement à la symétrie du réseau par différentes méthodes : décoration de Bitter, STM, diffusion de neutrons aux petits angles ou  $\mu$ Sr. Les mesures n'ont pas permis de trancher jusqu'à présent. En effet, pour l'instant, leur interprétation se heurte aux problèmes de désordre qui dépendent fortement de l'échantillon et sont assez mal compris. L'imagerie d'un réseau de vortex par STM dans un cuprate YBaCuO est représentée sur la figure ci-dessous.

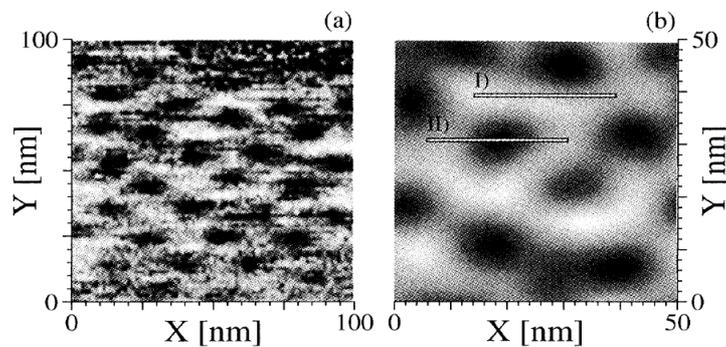


Figure 9 : Imagerie de la surface d'un cuprate en présence d'un réseau de vortex, d'après (Maggio-Aprile 1995)

La présence de défauts dans la structure du composé est une source de désordre pour le réseau de vortex. Dans des cristaux mâclés, les joints de grains peuvent changer localement la symétrie du réseau. L'utilisation de gros monocristaux permet de résoudre ce problème. Mais par ailleurs, en présence de défauts ou impuretés (la nature précise de ces impuretés n'est pas bien connue), le paramètre d'ordre supraconducteur va s'annuler au voisinage de ces impuretés. Si la perturbation de ces défauts existe sur une échelle de longueur comparable à  $\xi_{\text{supra}}$  il est favorable qu'un vortex s'ancre à cet endroit. L'ancrage des vortex est particulièrement important dans les cuprates (par rapport aux supraconducteurs conventionnels) à cause de la faible longueur de cohérence  $\xi_{\text{supra}}$ . Dans les supraconducteurs conventionnels, la taille d'un défaut « efficace » pour désordonner le réseau de vortex est de plusieurs centaines de mailles. L'ensemble de tout les points d'ancrage dans l'échantillon tend à désordonner le réseau. Cette force d'ancrage entre en compétition avec la force d'interaction magnétique entre vortex qui stabilise le réseau. Pour des champs magnétiques faibles, la distance entre vortex est plus grande et la force d'interaction magnétique entre vortex plus faible : le désordre peut devenir important.

Le réseau de vortex est un état stable à basse température, mais lorsque la température augmente, les fluctuations thermiques des positions des vortex deviennent de plus en plus importantes. Une transition du 1<sup>er</sup> ordre vers un état liquide est alors observée. La température de cette transition  $T_m$  dépend du champ appliqué. En-dessous de cette température, il a été montré qu'il y avait une zone intermédiaire de coexistence à la fois de vortex solides et liquides (entre  $T_g$

et  $T_m$  sur la figure ci-dessous). La figure 10 présente ce diagramme de phase (la valeur de  $H_{c2}$  n'est pas reportée sur ce diagramme car elle est trop grande).

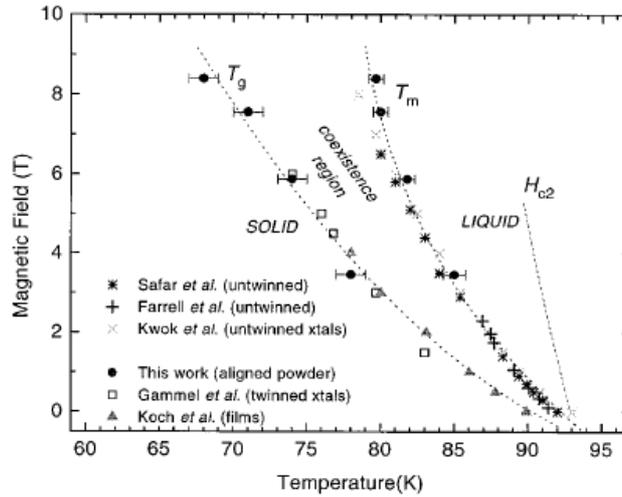


FIG. 3.  $H$ - $T$  phase diagram for different YBCO samples. The error bars depict finite temperature steps in the NMR spectra.  $T_m$  and  $T_g$  are obtained from Fig. 2 as described in the text. No correction has been applied for differences in  $T_c(0)$  for different samples (Refs. 3, 4, 7, 8, and 22). The  $H_{c2}$  line is from Ref. 20. Lines through  $T_m$  and  $T_g$  are guides to the eye.

Figure 10 : Diagramme de phase champ-température d'un réseau de vortex, d'après (Reyes 1997).

Les vortex étant des inclusions d'état normal dans le supraconducteur, on s'attend naïvement à retrouver au cœur des vortex les propriétés électroniques observées pour  $T > T_c$ . Certaines modèles théoriques prévoient l'existence d'un ordre antiferromagnétique au cœur des vortex. Des mesures STM ont été effectuées (Hoogenboom 2001) au cœur des vortex mais ne sont pas sensibles au magnétisme. Par contre, des mesures de  $T_1$  de noyaux  $^{17}\text{O}$  effectuées en fonction de la position des noyaux dans le réseau de vortex montrent que les fluctuations électroniques sont plus rapides lorsqu'on approche le cœur des vortex (Mitrovic 2001). Alors que des mesures de neutrons dans l'état supraconducteur rapportent un renforcement des fluctuations antiferromagnétiques lors de l'application d'un champ magnétique, le comportement du  $T_1$  du noyau  $^{17}\text{O}$  très différent à basse température dans le cœur des vortex et hors du cœur des vortex suggère une transition vers un ordre antiferromagnétique *dans le cœur des vortex* en dessous de 20K dans un dopé optimum (Kakuyanagi 2003 et références à l'intérieur, Mitrovic 2003).

Une autre caractéristique de la supraconductivité des cuprates est qu'elle apparaît dans les plans  $\text{CuO}_2$ , **bidimensionnels**. Les échelles de longueur caractéristiques  $\lambda$  et  $\xi_{\text{supra}}$  sont par conséquent très anisotropes entre les directions parallèle ou perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$ . Cette anisotropie dépend des familles de cuprates, les valeurs de  $\lambda$  et  $\xi_{\text{supra}}$  pour les familles les plus étudiées sont représentées dans le tableau ci-dessous.

	$T_c(\text{K})$	$\lambda_{ab}$	$\lambda_c$	$\xi_{ab}$	$\xi_c$
LaSrCuO	38	800	4000	35	7
YBaCuO	92	1500	6000	15	4
BiSrCaCuO	110	2000	10000	13	2

<sup>5</sup> dont le  $T_1$  est sensible aux fluctuations antiferromagnétiques, contrairement à celui de l'O

Cette anisotropie implique entre autres une géométrie de réseau de vortex qui dépend fortement de la direction du champ appliqué. Dans le cas extrême de Bi2212 le cuprate le plus anisotrope, lorsque le champ est appliqué perpendiculairement aux plans, les vortex ressemblent à des crêpes situées dans les plans. Pour un champ appliqué à 45° de cette direction, il y a un mélange de vortex en forme de crêpes et de cylindres (Grigorenko 2001).

Enfin, la formation de l'état supraconducteur s'accompagne de l'apparition d'un mode résonant de fluctuations antiferromagnétiques observé en neutrons qui existe exclusivement en dessous de  $T_c$ . Depuis sa découverte, cette excitation magnétique collective a été largement étudiée (revue Bourges 1999, 2004 hdr). Au dopage optimal, l'énergie de ce mode vaut environ 41meV dans les YBaCuO et varie légèrement suivant la famille de cuprates (43 meV dans BiSrCuO et 47meV dans TlBaCuO). Ce mode de résonance a été observé dans tous les cuprates étudiés en neutrons, aussi bien dans les monocouches (un plan  $\text{CuO}_2$  par maille) que dans les bicouches. L'énergie de ce pic diminue quand le dopage diminue dans le régime sousdopé et la largeur du pic augmente.

\*\*\*\*\*

En résumé, bien qu'ayant des points communs avec la supraconductivité conventionnelle comme l'existence d'un état lié formé de deux électrons appariés en singulet – les paires de Cooper, la supraconductivité observée dans le cuprates est tout de même particulière avec un paramètre d'ordre anisotrope, un gap  $\Delta$  indépendant de  $T_c$  et l'existence d'un mode résonant magnétique. Ces propriétés physiques sont de fortes contraintes aux théories décrivant la formation de la supraconductivité. *Il y a autant de théories pour expliquer la formation de l'état supraconducteur que de théories proposées pour la description de l'état normal* (revue Bobroff 2004). Un gap anisotrope s'explique difficilement par un mécanisme d'appariement basé, comme dans la théorie BCS initiale, sur l'interaction électron-phonon. Néanmoins, de fortes corrélations électroniques permettraient d'expliquer la symétrie  $d$  de la fonction d'onde des paires de Cooper. Bien que ce mécanisme invoquant les phonons connaisse actuellement un regain d'intérêt avec les mesures ARPES de Lanzara sur des composés BSCO, il est possible que ces résultats révèlent des propriétés particulières de cette famille (Gweon 2004). A l'heure actuelle, cette hypothèse est peu probable même avec un couplage fort, notamment pour expliquer l'absence d'effet isotopique et la dépendance de  $T_c$  avec le dopage. D'autres mécanismes basés sur l'existence de fluctuations antiferromagnétiques dans l'état normal ont été proposés (Chubukov 2002) ; ils mènent à une symétrie  $d$  du gap. Dans les modèles où l'état normal est décrit comme un liquide de Fermi presque antiferromagnétique (NAFL ou SCR) sur lesquels nous reviendrons, la supraconductivité est médiée par les fluctuations antiferromagnétiques qui mènent naturellement à une symétrie  $d$  de la fonction d'onde des paires de Cooper (Scalapino 1995). La formation d'un état supraconducteur s'explique également par des modèles basés sur l'existence d'une singularité de van Hove, ou bien d'emboîtement de la surface de Fermi, ou encore de paires préformées. Dans le modèle RVB, la transition supraconductrice correspond à une condensation de spinons et holons, simultanément.

#### **4) Etat normal**

La compréhension de la formation de l'état supraconducteur passe probablement par celle de l'état normal. Nous présentons ici rapidement les principales caractéristiques de cet état normal avec un tableau résumé en fin de section. Les résultats des mesures RMN évoqués ici sont détaillés dans la partie suivante.

#### 4-1- Dans le régime pseudogap

Dans le régime sousdopé, l'ouverture progressive d'un pseudogap quand la température diminue est observée à la fois pour les excitations de charges et de spin. Le nom pseudogap signifie que ces excitations disparaissent partiellement, par opposition à un vrai gap.

##### 4-1-1) Pseudogap dans les excitations de charges

Les mesures de résistivité montrent un écart par rapport au comportement linéaire en température, observé jusqu'à des températures valant quelques centaines de degrés : cette réduction de la résistivité à basse température au-dessus de  $T_c$  apparaît à une température  $T^*$  qui diminue quand le dopage augmente.

L'ouverture du pseudogap s'accompagne d'une réduction de la densité d'état au niveau de Fermi, comme le montrent les mesures STM représentées sur la figure 11. Pour des températures supérieures à  $T_c$  ( $T_c \approx 80K$ ), la densité d'états au niveau de Fermi se creuse jusqu'à présenter le gap supraconducteur.

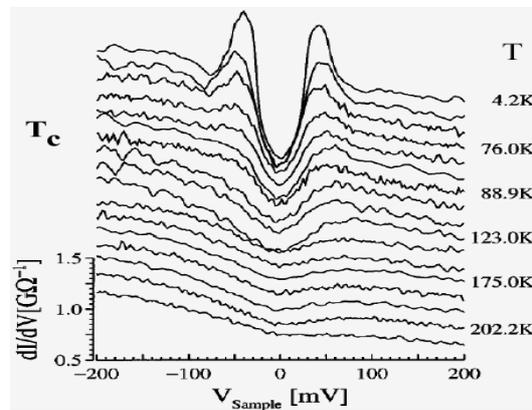
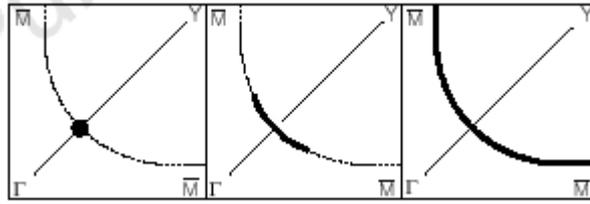


Figure 11 : Evolution de spectres mesuré en STM dans un composé Bi2212 sousdopé (Renner 1998). La forme en V de la densité d'état en dessous de  $T_c$  est caractéristique du gap anisotrope. Les pics de cohérence supraconducteurs ne sont pas visibles pour  $T > T_c$ .

Alors que les mesures STM donnent accès à la densité d'états totale à une énergie donnée  $n(E)$ , les mesures ARPES sont plus sensibles au vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Elles permettent ainsi de définir une surface de Fermi  $E_F(\mathbf{k})$  représentée sur la figure ci-dessous pour un composé sousdopé (voir revue Damascelli 2003). Le pic de quasiparticules observé au niveau de Fermi est très large en énergie par rapport à celui d'un liquide de Fermi. A haute température, la surface de Fermi ressemble à celle décrite par une théorie de liaisons fortes. Lorsque la température diminue, un pseudogap s'ouvre dans les directions  $(\pi, 0)$ , puis à  $T_c$  et en-dessous de  $T_c$ , la surface de Fermi est réduite à un point dans la direction nodale  $(\pi/2, \pi/2)$ . Ce point correspondrait aux quasiparticules de l'état normal de vecteur d'onde  $(\pi/2, \pi/2)$ .



**Figure 2** Schematic illustration of the temperature evolution of the Fermi surface in underdoped copper oxides. The  $d$ -wave node below  $T_c$  (left panel) becomes a gapless arc above  $T_c$  (middle panel) which expands with increasing  $T$  to form the full Fermi surface at  $T^*$  (right panel).

Figure 12 : Schéma de l'évolution de la surface de Fermi mesurée en ARPES dans un composé Bi2212 sous dopé (Norman 1998)

Ainsi le pseudogap observé sur les excitations de charge à énergie nulle pourrait provenir de la réduction progressive du nombre de particules à l'énergie de Fermi lorsque la température diminue.

#### 4-1-2) Pseudogap dans les excitations magnétiques

C'est sur la susceptibilité électronique des plans  $\text{CuO}_2$ , mesurée par RMN des noyaux  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{89}\text{Y}$  que le comportement pseudogap a été observé pour la première fois (Alloul 1991). Nous détaillons ces observations en paragraphe 5. Le pseudogap des excitations magnétiques concerne aussi bien les excitations uniformes en  $\mathbf{q}=0$ , observées par la susceptibilité électronique uniforme des plans  $\text{CuO}_2$ , que les excitations antiferromagnétiques en  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}=(\pi,\pi)$ , observées par les mesures de  $(^{63}\text{T}_1\text{T})^{-1}$  ainsi que de diffusion inélastique de neutrons en  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}$ .

#### 4-1-3) Présence de corrélations antiferromagnétiques

Le comportement anormal des quantités physiques mesurées pourrait trouver son origine dans la présence de fortes corrélations antiferromagnétiques dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Ces corrélations magnétiques, réminiscentes de l'ordre antiferromagnétique à dopage nul, ont été clairement mises en évidence dans le régime sousdopé, par des mesures de RMN dynamique sur lesquelles nous allons revenir dans le paragraphe 5 de cette partie (Takigawa 1991) et des mesures de neutrons (revue Bourges 1999). Ces deux mesures peuvent renseigner sur la fonction de réponse magnétique  $\chi(\mathbf{q},\omega)$ . L'intensité mesurée en neutrons est proportionnelle à la partie imaginaire  $\chi''(\mathbf{q},\omega)$ . Pour une énergie  $\omega$  fixée, cette intensité est représentée en fonction de  $\mathbf{q}$  sur la figure ci-dessous et montre un pic clairement visible au vecteur d'onde antiferromagnétique (ici 0.5).

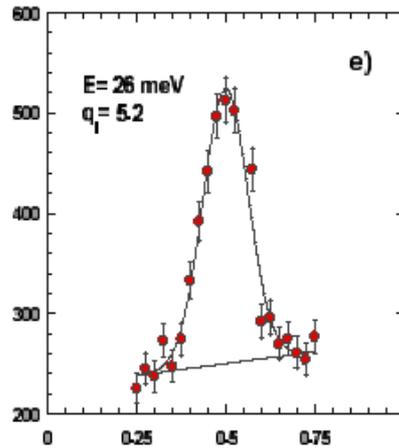


Figure 13 : Intensité mesurée par diffusion inélastique de neutrons dans un cuprate sousdopé, en fonction du vecteur d'onde. La position du pic correspond au vecteur d'onde antiferromagnétique (Bourges 1999).

Mais les résultats obtenus par ces deux techniques concernant la portée de ces corrélations magnétiques et de sa dépendance en température sont en contradiction (Balatsky 1999, Barzykin 1995). Des hypothèses fortes sont à la base de chacune de ces analyses. Les manifestations des corrélations antiferromagnétiques sur les mesures disparaissent au voisinage du dopage optimal.

#### 4-2- Dans le régime métal étrange

Lorsque le dopage augmente, il semble que les propriétés électroniques retrouvent progressivement un comportement plus conventionnel : le pseudogap n'apparaît plus sur les mesures dans l'état normal et les corrélations antiferromagnétiques sont moins évidentes sur les mesures de  $T_1$  du Cu et de neutrons.

La résistivité retrouve un comportement plus métallique avec une loi en  $T^{1.98}$  (Kubo 1991). Le pseudogap dans les excitations magnétiques uniformes en  $\mathbf{q}=0$  n'apparaît plus sur la susceptibilité électronique qui se comporte maintenant comme une susceptibilité métallique de Pauli (Alloul 1991). Le temps de relaxation nucléaire du cuivre relié aux excitations antiferromagnétiques en  $\mathbf{q}=(\pi,\pi)$  ne présente plus de pseudogap comme dans le régime sousdopé et son comportement en température tend vers une loi de Korringa (Takigawa 1991). La surface de Fermi observée en ARPES conserve sa forme en arcs dans toute la gamme de température mesurée au-dessus de  $T_c$  (revue Damascelli 2003).

En ce qui concerne les corrélations antiferromagnétiques, leurs manifestations sur les mesures RMN dynamique et de neutrons s'atténuent fortement. **Les corrélations antiferromagnétiques des plans  $\text{CuO}_2$  semblent diminuer, voire disparaître, lorsque le dopage augmente.**

#### 4-3- Dans le régime surdopé

Le régime surdopé est la partie du diagramme de phase la moins étudiée expérimentalement, principalement à cause de la difficulté de synthétiser les échantillons. Les cuprates semblent avoir retrouvé un comportement métallique.

Nous avons effectué des mesures RMN  $^{17}\text{O}$  sur un composé  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$  de  $T_c=10\text{K}$ . La susceptibilité électronique  $\chi'(q=0, \omega \approx 0)$  est constante en température de  $300\text{K}$  jusqu'à  $T_c=10\text{K}$ <sup>6</sup> (figure 14).

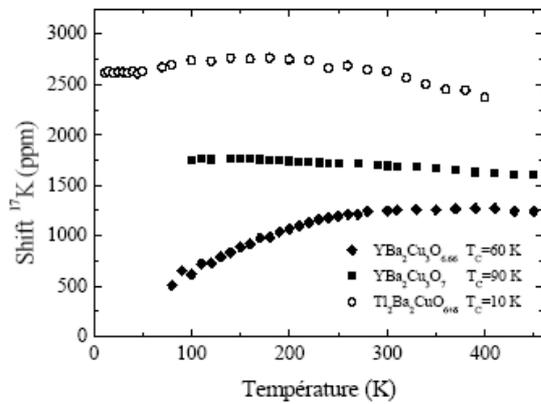


Figure 14 : Déplacement de raie  $^{17}\text{K}$ , proportionnel à la susceptibilité électronique uniforme des plans  $\text{CuO}_2$  mesuré dans des cuprates  $\text{YBaCuO}$  sousdopé et proche du dopage optimal, ainsi que dans un composé  $\text{TlBaCuO}$  très surdopé.

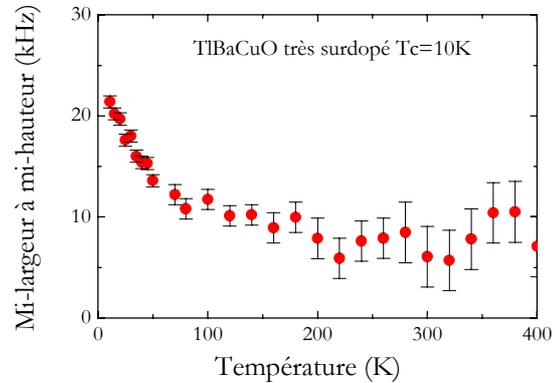


Figure 15 : Mi-largeur à mi-hauteur de la raie  $^{17}\text{O}$  des plans  $\text{CuO}_2$  dans un composé très surdopé de  $T_c=10\text{K}$ .

Ceci montre que la susceptibilité électronique des plans a un comportement métallique. Un tel comportement a été observé dans d'autres composés très surdopés (Bellot 1997). Nous avons mesuré la largeur de raie  $^{17}\text{O}$  du site des plans  $\text{CuO}_2$  en fonction de la température (la figure 15 présente la mi-largeur à mi-hauteur). Cette quantité augmente jusqu'à environ  $20\text{kHz}$  aux plus basses températures mesurées. Comme nous le verrons par la suite, cette quantité, histogramme des champs locaux dans un composé, est particulièrement sensible à la présence de moments magnétiques. La valeur mesurée à  $10\text{K}$  est très faible devant les valeurs attendues en présence d'impuretés. Ainsi les moments magnétiques localisés intrinsèques aux plans  $\text{CuO}_2$  mis en évidence par (Bellot 1997), caractéristiques des plans  $\text{CuO}_2$  surdopés, ne sont pas visibles dans notre échantillon.

Des mesures récentes rapportent l'existence d'une seconde ligne dans le diagramme de phase, symétrique de la ligne de pseudogap. En dessous de cette température, la résistivité suit une loi de puissance en température caractéristique d'un métal et les mesures ARPES montrent des quasiparticules bien définies en énergie. Par contre, au-dessus de cette température caractéristique, la résistivité s'écarte du comportement à basse température et les pics de quasiparticules s'élargissent de façon significative. Cette ligne correspondrait à la température d'apparition des quasiparticules, dont leur existence est une condition de la formation de la supraconductivité (théorie des précurseurs).

<sup>6</sup> Cette température critique a été mesurée en l'absence de champ magnétique appliquée. A  $7\text{Teslas}$ , elle est probablement réduite à environ  $3\text{K}$ . La température critique au dopage optimal de cette famille de cuprates vaut environ  $90\text{K}$ .

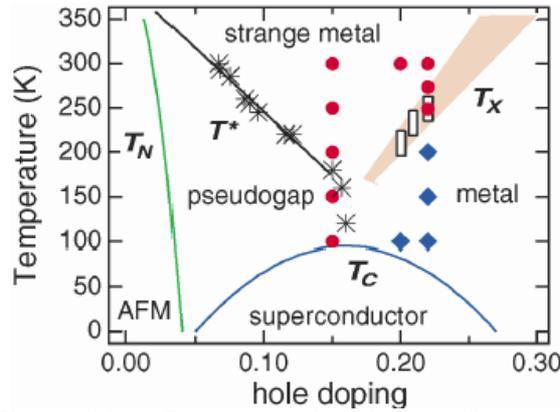


Figure 16 : Diagramme de phase établi par (Kaminski 2003) d'après des mesures ARPES et de transport

Les anomalies que nous avons évoquées concernant les propriétés électroniques des cuprates dans le régime pseudogap sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Quantité physique mesurée	Comportement dans les cuprates	Liquide de Fermi
susceptibilité magnétique $\chi'(q=0, \omega \approx 0)$	diminue quand T diminue	susceptibilité de Pauli constante en T
temps de relaxation nucléaire $({}^{63}\text{Tl})^{-1} \approx \chi''(\mathbf{Q}_{\text{AF}}, \omega \approx 0)$	augmente jusqu'à T* puis diminue	relation de Korringa : constant en T
amplitude du pic de diffusion inélastique de neutrons $I \approx \chi''(\mathbf{Q}_{\text{AF}}, \omega \approx 40\text{meV})$	transfert de poids des basses énergies vers les hautes énergies	pas de corrélations antiferromagnétiques
résistivité	linéaire en T à haute T, pseudogap à basse T	loi en T <sup>2</sup> à basse T
coefficient de Hall	loi en 1/T	constant en T
taux de diffusion en conductivité optique	proportionnel à 1/ω	constant en ω
STM n(E <sub>F</sub> )	diminue quand T diminue	constant en T
surface de Fermi (ARPES)	pic de quasiparticule très large en E <sub>F</sub> , anisotropie qui dépend de T	pic de quasiparticules bien définie en E <sub>F</sub> , constant en T

Tableau 3 : Principales déviations des propriétés physiques des cuprates sous-dopés par rapport à celles d'un liquide de Fermi.

Maintenant que nous avons décrit les propriétés physiques des cuprates, nous allons présenter rapidement les descriptions théoriques proposées pour expliquer ces comportements.

#### 4-3- Quelle description théorique?

Depuis la découverte des cuprates et de leurs propriétés anormales, un immense effort théorique a été réalisé pour trouver l'hamiltonien qui décrirait les propriétés de basse énergie des plans. Anderson a proposé très tôt un hamiltonien effectif (modèle  $t$ - $J$ ) dans une limite de corrélations électroniques fortes (Anderson 1987). Différentes approches sont adoptées pour traiter les plans  $\text{CuO}_2$  : partir de l'isolant de Mott et rajouter le dopage ou bien partir d'un métal et rajouter des corrélations électroniques. Dans l'approche de *couplage faible*, les propriétés électroniques des plans  $\text{CuO}_2$  pourraient se décrire comme celles d'un liquide de Fermi fortement modifié par des fluctuations antiferromagnétiques ou bien une surface de Fermi très particulière. Dans l'approche de *couplage fort*, les corrélations électroniques et la basse dimensionnalité des plans mènent à un état très différent d'un liquide de Fermi avec, comme dans les systèmes unidimensionnels, une séparation des excitations de spin et de charge. Une dernière approche considère l'existence d'un point critique quantique dans le diagramme de phase des cuprates. Les comportements anormaux des cuprates seraient des manifestations du régime critique quantique. Nous décrivons brièvement les principaux modèles proposés.

#### 4-3-1) Partir de l'isolant de Mott: *couplage fort*

Le point de départ est un isolant de Mott dans lequel on rajoute des trous. Il est plus favorable énergétiquement à ces trous supplémentaires d'occuper les orbitales  $2p$  des atomes d'O. Des expériences RMN ont permis de montrer que ces trous ajoutés par le dopage ne donnent pas lieu à des propriétés électroniques différentes de ceux localisés sur les orbitales Cu (nous détaillons ces mesures plus bas). Il suffit donc d'un seul degré de liberté de spin pour décrire les propriétés électroniques des plans  $\text{CuO}_2$ . L'hamiltonien Hubbard à trois bandes peut se simplifier en un hamiltonien effectif à une bande. Cette opération est effectuée en considérant une nouvelle entité, appelée singulet de Zhang et Rice, constituée d'un trou délocalisé sur quatre orbitales  $2p$  de l'O autour d'un Cu et un trou sur le site Cu appariés en singulet (voir figure ci-dessous, Zhang 1988). De récentes mesures ARPES ont mis en évidence ces singulets (Brookes 2001).

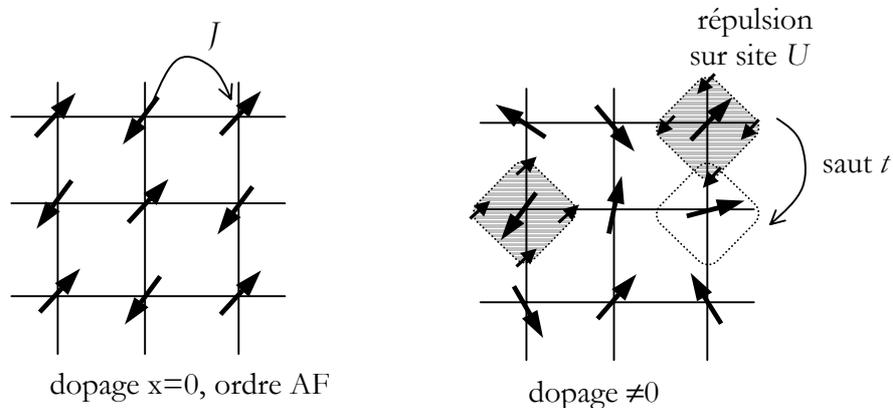


Figure 17 : Schéma des plans  $\text{CuO}_2$  sans dopage avec un trou par Cu (à gauche) et avec dopage en trous (à droite).

Alors qu'au demi-remplissage, l'hamiltonien décrivait les sauts des trous de sites Cu en sites Cu, l'hamiltonien effectif pour les plans dopés décrit maintenant les sauts des trous des orbitales O par le déplacement du singulet de Zhang-Rice et la répulsion entre deux singulets sur un même site. L'hamiltonien effectif à une bande proposé s'écrit :

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

Ce modèle peut mener à un état RVB dans lequel les spins sont appariés en singulets. Les degrés de liberté de charge (les holons) et de spin (les spinons) sont séparés comme dans les systèmes unidimensionnels et les excitations sont uniquement collectives. En traitant le modèle  $t$ - $J$  en champ moyen, Nagaosa et Lee sont arrivés au diagramme de phase de la figure ci-dessous (Nagaosa 1992).

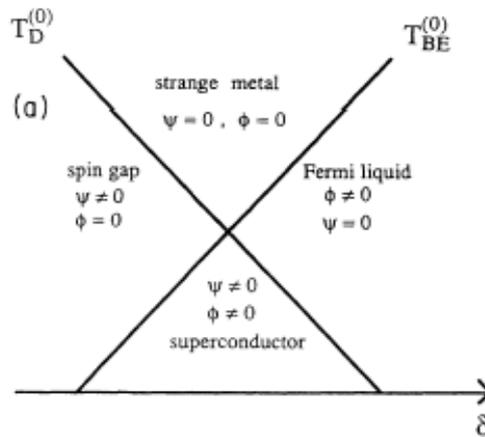


Figure 18 : Diagramme de phase obtenu par un traitement champ moyen du modèle  $t$ - $J$ , d'après (Nagaosa 1992)

La nature des plans  $\text{CuO}_2$  est déterminée par deux températures caractéristiques :  $T_D$  correspond à la formation de dimères de spin et à l'apparition d'un gap de spin et  $T_{BE}$  correspond à la température à laquelle les excitations de charge deviennent cohérentes avec une surface de Fermi bien définie. En dessous de ces deux températures, le système condense en un état supraconducteur avec un gap anisotrope de symétrie  $d$ . Dans cette approche le gap ne concerne que les excitations de spin.

Les modèles de précurseurs présentent une phénoménologie et un diagramme de phase similaires schématisé sur la figure ci-dessous.

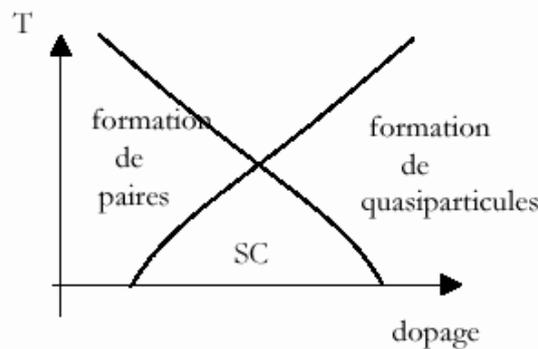


Figure 19 : Schéma du diagramme de phase du modèle de paires préformées au-dessus de  $T_c$ .

Ils ne reposent pas sur la séparation spin-charge mais sur la présence de paires de Cooper préformées au-dessus de  $T_c$ . Cette description permet de décrire l'évolution douce d'un pseudogap vers un gap supraconducteur observée sur les mesures de STM et d'ARPES. Les récentes mesures de (Kaminski 2003), cependant encore contestées, tendent à confirmer le diagramme de phase proposé ci-dessus.

#### 4-3-2) Partir du liquide de Fermi : couplage faible

Voir la revue (Kampf 1994)

Certaines approches de couplage faible considèrent que la physique des plans  $\text{CuO}_2$  peut se décrire comme celle d'un liquide de Fermi modifié par de fortes corrélations et une dimension réduite, ou bien par des propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi (nesting).

Récemment, la présence d'une singularité de Van Hove et le nesting de la surface de Fermi pour le vecteur d'onde  $(\pi, \pi)$  sont proposées comme des justifications microscopiques d'un **liquide de Fermi marginal** (Charfi-Kaddour 2002). L'idée centrale du liquide de Fermi marginal (MFL) est que la seule échelle pertinente pour décrire les propriétés physiques du système est la température. L'expression de la partie imaginaire de la self-énergie comme  $\text{Im}\Sigma(\omega, T) \sim \pi^2 \lambda T$  pour  $\omega \ll T$  permet de décrire les lois d'échelle observée sur les mesures de temps de relaxation longitudinal  $T_1$ , de conductivité et les mesures ARPES. Mais la formulation initiale échouait à décrire une dépendance en vecteur d'onde des fluctuations, nécessaire pour expliquer notamment les différents comportements des temps de relaxation des noyaux O et Cu. Des fluctuations antiferromagnétiques ont ainsi été rajoutées (Zimanyi 1993).

Un autre modèle de liquide de Fermi modifié est celui du **liquide de Fermi presque antiferromagnétique** (NAFL) (Millis 1990). Ce modèle phénoménologique avait initialement pour but d'expliquer la dynamique de spin de basse énergie dans l'état normal, sondée par les temps de relaxation nucléaire du Cu et de l'O. Le point de départ est une hypothèse pour la fonction de réponse magnétique  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  qui s'écrit comme la somme d'une fonction de réponse de liquide de Fermi et d'un terme piqué au vecteur d'onde antiferromagnétique :

$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{\text{FL}}(\mathbf{q}, \omega) + \chi_{\text{MMP}}(\mathbf{q}, \omega)$  avec  $\chi_{\text{MMP}}(\mathbf{q}, \omega) = \alpha \xi^2 / [1 + (\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{\text{AF}})^2 \xi^2 - i\omega / \omega_{\text{sf}}]$  où  $\alpha$  est un facteur d'échelle,  $\xi$  la portée des corrélations antiferromagnétiques et  $\omega_{\text{sf}}$  l'énergie des fluctuations de spin.

Cette fonction de réponse était particulièrement bien adaptée pour rendre compte qualitativement de la différence de comportement en température des  $T_1$  des noyaux  $^{17}\text{O}$  et  $^{63}\text{Cu}$ . Une correspondance entre le diagramme de phase des cuprates et le diagramme de phase du modèle  $\sigma$  non linéaire a permis à Barzykin et Pines d'analyser quantitativement les temps de relaxations nucléaires et d'obtenir par exemple la portée des corrélations magnétiques  $\xi$  et sa dépendance en température (Barzykin 1995). Le modèle  $\sigma$  est basé sur l'existence d'un point critique quantique entre un état fondamental classique renormalisé (RC) avec établissement d'un ordre à grande distance et un état désordonné quantique (QD) sans ordre à grande distance (voir figure ci-dessous). Dans les cuprates, d'après (Barzykin 1995), le point critique se situerait entre la phase antiferromagnétique et le dôme supraconducteur. Le régime QC est limité à haute température par la température  $T_{\text{cr}}$ , qui correspond à l'ouverture du pseudogap des excitations de spin. La seule échelle d'énergie dans ce régime est la température et la portée des corrélations magnétiques  $\xi$  augmente quand la température diminue suivant une loi en  $(aT+b)^{-z}$  où  $z$  vaut 1. Les auteurs postulent que  $\xi=2$  pour  $T=T_{\text{cr}}$ . A basse température, le régime QC est limité par la température  $T^*$ , en-dessous de laquelle  $\xi$  sature. Pour établir le diagramme de phase d'YBaCuO présenté dans la figure 21, il fallait déterminer les températures  $T_{\text{cr}}$  et  $T^*$ . Le critère utilisé est les dépendances en température des temps de relaxation nucléaires longitudinal et transverse des noyaux Cu des plans  $\text{CuO}_2$ .

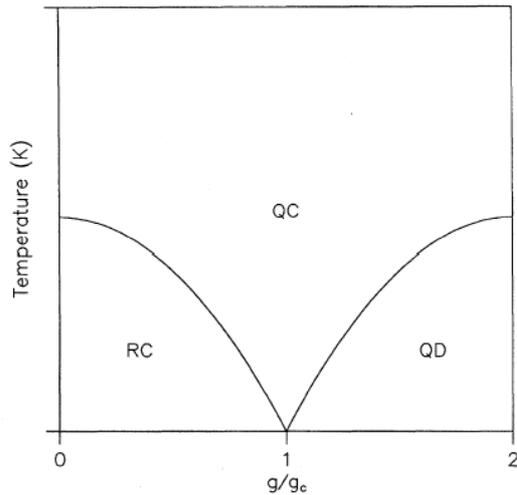


Figure 20 : Diagramme de phase du modèle  $\sigma$  d'après (Chakravarty 1989)

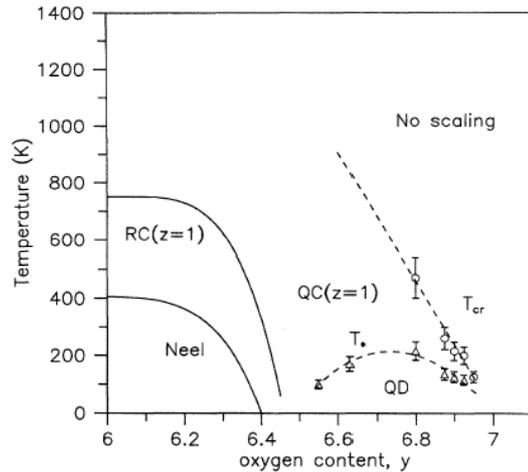


Figure 21 : Diagramme de phase magnétique déterminé d'après des mesures sur YBaCuO (Barzykin 1995)

La validité d'utiliser une approche NAFL pour décrire les propriétés du régime critique quantique est discutée dans (Barzykin 1995 et références à l'intérieur). Une faiblesse de ce modèle est de baser la détermination du diagramme de phase sur des mesures de  $T_2$  auxquelles contribuent le couplage entre plans  $\text{CuO}_2$ , difficile à quantifier. D'autre part, le pseudogap est décrit par un préfacteur rajouté arbitrairement.

#### 4-3-3) Présence d'un point critique quantique

Dans les modèles basés sur l'existence d'un point critique quantique, une transition de phase quantique a lieu à température nulle lorsqu'un paramètre  $g$ , qui n'est pas la température, vaut  $g_c$ . Le dopage pourrait jouer le rôle de  $g$  dans les cuprates. Lorsque  $g < g_c$  ou  $g > g_c$ , le système se trouve dans deux états fondamentaux différents A ou B (voir figure ci-dessous). Pour  $g = g_c$ , si la température augmente, les propriétés du système se décrivent comme celles d'un régime critique quantique où la seule échelle d'énergie est la température (Sachdev 2000).

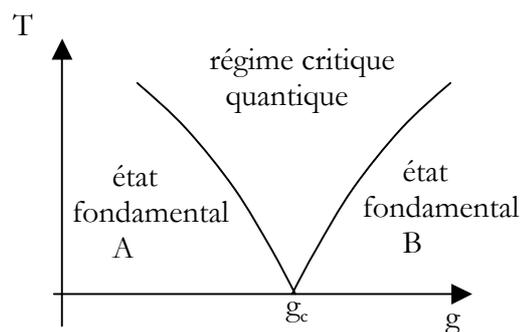


Figure 22 : Diagramme de phase présentant un point critique quantique: à  $T=0$ , il existe une transition de phase quantique entre l'état A et l'état B.

Dans les cuprates, le point critique quantique sépare une région désordonnée (qui serait un liquide de Fermi) à dopage fort d'une région ordonnée dont la nature diffère selon les théories : par exemple ondes de densité de charge commensurable ou incommensurable, onde de densité de spin ou courants orbitaux microscopiques (Varma 1999). Le point critique se trouverait dans

ces scenarii sous le dôme supraconducteur au dopage optimal et la supraconductivité apparaît dans la région critique<sup>7</sup>.

## 5) Le comportement magnétique des cuprates sondé par RMN

Voir la revue (Berthier 1996)

La RMN a joué un rôle crucial dans les avancées de la compréhension des propriétés physiques des cuprates, nous en rappelons ici les principales contributions. Pour le lecteur non familier avec la RMN, nous indiquerons toujours à quelles propriétés physiques sont reliées les quantités mesurées (plus de détails sur la RMN se trouvent dans le *Chapitre 2*). Pour commencer, nous rappelons comment sont couplés les différents noyaux mesurés habituellement - comme le Cu, l'O et l'Y - aux plans CuO<sub>2</sub>. Ces différents noyaux sont des couplés de manière différente aux plans CuO<sub>2</sub> : leurs mesures apportent des informations complémentaires sur les propriétés électroniques des plans qui ont déjà permis, entre autres, de mettre en évidence les corrélations antiferromagnétiques.

### 5-1- Comment sont couplés les noyaux aux plans CuO<sub>2</sub> ?

Les noyaux <sup>17</sup>O et <sup>63</sup>Cu des plans CuO<sub>2</sub> sont présents dans toutes les familles de cuprates. Dans les cuprates de la famille YBaCuO que nous avons étudiés, les mesures RMN pour étudier les plans CuO<sub>2</sub> disposent d'un autre noyau : l'yttrium <sup>89</sup>Y, situé entre les plans CuO<sub>2</sub>. Nous rappelons les mécanismes de couplages des noyaux que nous avons mesurés dans cette thèse. L'interaction des spins nucléaires avec les spins électroniques est décrite par l'hamiltonien de Mila et Rice, largement utilisé pour les interprétations quantitatives des mesures RMN (revue Berthier 1996) :

$$H = \hbar \gamma \sum_i {}^{63}I_i ({}^{63}A_i + \sum_{\delta} B_{i+\delta}) + \hbar \gamma \sum_j {}^{17}I_j {}^{17}A_{j+\delta} + \hbar \gamma \sum_k {}^{89}I_k {}^{89}A_{k+\delta}$$

où **S** est la densité de spin électronique localisée sur site Cu, <sup>63</sup>I, <sup>17</sup>I et <sup>89</sup>I sont les spins nucléaires des noyaux <sup>63</sup>Cu, <sup>17</sup>O et <sup>89</sup>Y; <sup>63</sup>A, <sup>17</sup>A et <sup>89</sup>A sont les tenseurs de couplages hyperfins associés à chacun de ces noyaux. Les sommes indiquent que les noyaux sont couplés à plusieurs sites Cu, cette moyenne géométrique diffère suivant le noyau considéré. Chaque noyau oxygène est couplé à ses deux voisins Cu, le noyau Cu est couplé à lui-même ainsi qu'à ses quatre voisins Cu, le noyau Y est couplé à huit cuivres au total, quatre Cu appartenant au plan CuO<sub>2</sub> supérieur, quatre appartenant au plan CuO<sub>2</sub> inférieur. **Ces différents facteurs de forme constituent la base de notre analyse multinoyaux.** Les mécanismes d'hybridation par lesquels ont lieu ces couplages sont rappelés rapidement ci-dessous.

L'interaction principale des spins nucléaires d'<sup>17</sup>O avec les spins électroniques des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  des atomes Cu est une interaction de contact avec une fraction de spins non appariés présents sur l'orbitale  $3s$  de l'O, hybridée avec l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  du Cu (Takigawa 1989a). A cette interaction isotrope se rajoute une interaction plus faible anisotrope : l'hybridation des orbitales  $2p_{\sigma}$  de l'O avec l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  du Cu donne lieu à une interaction dipolaire entre le spin nucléaire de l'O et la fraction de spin non appariés ainsi transférée. Ces deux mécanismes principaux sont illustrés sur la figure ci-dessous.

<sup>7</sup> Des mesures récentes dans des cuprates dopés *en électrons* mettent en évidence un tel diagramme de phase (Alff 2003).

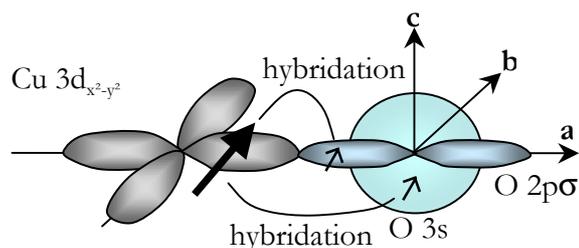


Figure 23 : Schéma présentant les principaux couplages du spin nucléaire  $^{17}\text{O}$  au spin électronique voisin : via l'hybridation des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  et  $2p_{\sigma}$  et via l'hybridation des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3s$ .

Le noyau  $^{63}\text{Cu}$  interagit de façon dipolaire et par polarisation de cœur avec le spin électronique présent sur l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  du même atome. Pour un champ parallèle à l'axe c, ce couplage est négatif. De plus le spin nucléaire interagit par interaction de contact avec une fraction de spins non appariés dite « supertransférée » des Cu voisins via la covalence avec l'orbitale  $2p_{\sigma}$  de l'O (Mila 1989).

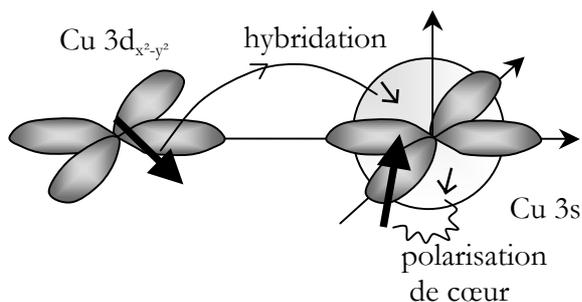


Figure 24 : Schéma présentant les principaux couplages du spin nucléaire Cu : sur site par interaction dipolaire avec le spin porté par l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$ , sur site par interaction de contact avec les couches internes  $s$  polarisée par la  $3d_{x^2-y^2}$  du même site, et avec le spin électronique du Cu voisin par hybridation avec l'orbitale  $3s$ .

Le spin nucléaire de l'Y interagit par interaction de contact avec une fraction de spins électroniques non appariés présente sur l'orbitale  $4s$  polarisée de cœur par l'orbitale  $2p_{\sigma}$  de l'O (couplage isotrope). Le couplage hyperfin est négatif et sa valeur absolue est faible comparée aux couplages hyperfins de Cu et O (Alloul 1991).

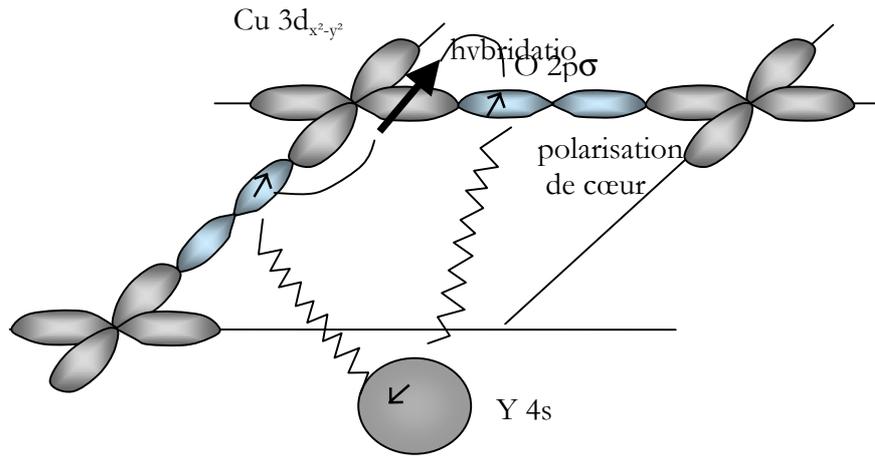


Figure 25 : Schéma présentant le principal couplage du spin nucléaire  $^{89}\text{Y}$  aux spins électroniques des Cu voisins : les orbitales O  $2p_{\sigma}$  hybridées aux orbitales Cu  $3d_{x^2-y^2}$  polarisent l'orbitale Y  $4s$ .

Les valeurs des différents couplages hyperfins que nous utilisons dans toute notre analyse quantitative sont représentés dans le tableau ci-dessous.

	$^{17}\text{O}$	$^{89}\text{Y}$	$^{63}\text{Cu}$ (H//c)	$^7\text{Li}$
$\Delta K^c$	(Butaud 1990)	(Alloul 1993)	(Takigawa 1991) pour le rapport $^{17}\text{O}/^{63}\text{Cu}$	estimation (Bobroff 1999)
couplage hyperfin	$^{17}\text{A}^c = 35.5 \text{ kOe}$	$^{89}\text{A}^c = 2 \text{ kOe}$	sur site $^{63}\text{A}^c = -88 \text{ kOe}$ $^{63}\text{B}_{\text{iso}} = 22 \text{ kOe}$	$^7\text{A}^c = 2.6 \text{ kOe}$ <b>à déterminer précisément</b>

Tableau 4 : Couplages hyperfins utilisés dans notre analyse pour un champ magnétique appliqué suivant l'axe c, définis comme  $K^c = (A_{\text{hf}}^c / \mu_B) \Sigma \chi_{(1\text{Cu})}$

Le spin nucléaire du Li interagit par interaction de contact avec une fraction de spins électroniques non appariés sur l'orbitale  $2s$ , « supertransférée » des Cu voisins via l'hybridation avec l'orbitale  $2p_{\sigma}$  de l'O. Le couplage hyperfin résultant a été évalué expérimentalement à 2.6 kOe (Bobroff 1999), un calcul ab initio le situe entre 1 et 4 kOe.

Ces moyennes géométriques pour les différents noyaux sont décrites dans l'espace réciproque par la transformée de Fourier de leur facteur de forme  $A_{\text{hf}}(\mathbf{q})$  qui vaut pour les différents noyaux :

$$\begin{aligned} \text{oxygène}^8 : & \quad ^{17}\text{A}(\mathbf{q}) = ^{17}\text{A}_{\text{hf}} 2 \cos(q_x a / 2) \\ \text{yttrium} : & \quad ^{89}\text{A}(\mathbf{q}) = ^{89}\text{A}_{\text{hf}} 4 \cos(q_x a / 2) \cos(q_y a / 2) \\ \text{cuivre} : & \quad ^{63}\text{A}(\mathbf{q}) = ^{63}\text{A}_{\text{hf}} + ^{63}\text{B}_{\text{hf}} 2 [\cos(q_x a) + \cos(q_y a)] \end{aligned}$$

Les facteurs de forme  $A_{\text{hf}}(\mathbf{q})^2$  des différents noyaux sont représentés sur les figures 26 et 27. Ils agissent comme des filtres dans l'espace des vecteurs d'onde : les noyaux oxygène et yttrium par exemple sont peu sensibles aux fluctuations antiferromagnétiques de vecteur d'onde  $(\pi/a, \pi/a)$  alors que les noyaux Cu y sont particulièrement sensibles.

<sup>8</sup> Cette expression concerne les noyaux O situés le long d'une liaison Cu-O-Cu dans la direction x. Pour des noyaux situés le long d'une liaison Cu-P-Cu dans la direction y, il faut remplacer dans l'expression donnée  $q_x$  par  $q_y$ .

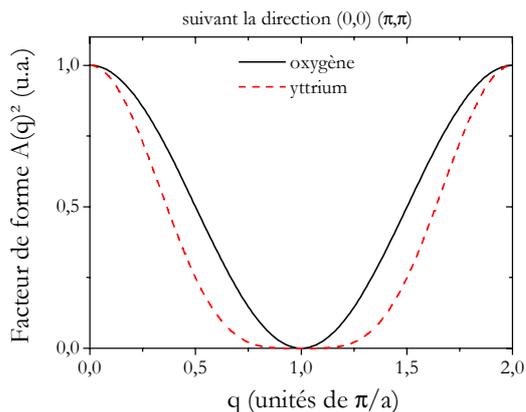


Figure 26 : Facteur de forme des noyaux  $^{17}\text{O}$  et  $^{89}\text{Y}$  dans l'espace réciproque, pour un champ appliqué dans la direction  $c$ . Les deux noyaux sont peu sensibles aux excitations antiferromagnétiques en  $(\pi, \pi)$ .

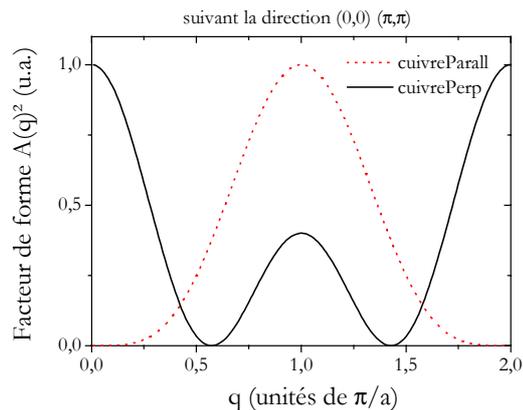


Figure 27 : Facteur de forme des noyaux cuivre dans l'espace réciproque pour une orientation du champ  $H//c$  (pointillés) et  $H \perp c$  (trait continu). Dans les deux cas, les noyaux Cu sont très sensibles aux excitations antiferromagnétiques en  $(\pi, \pi)$ .

Ainsi effectuer des mesures dynamiques avec les noyaux  $^{17}\text{O}$  et  $^{63}\text{Cu}$  permet de sonder des fluctuations électroniques à différents vecteurs d'ondes. L'avantage des différents facteurs de forme a beaucoup été utilisé notamment par des mesures récentes pour sonder la dépendance en vecteur d'onde des fluctuations supraconductrices au voisinage de la transition (Mitrovic 2002).

## 5-2- Susceptibilité statique : pseudogap

La dépendance en température anormale de la susceptibilité électronique uniforme dans le régime sousdopé a été observée pour la première fois par la RMN de l'Y. La figure 28 présente le déplacement de raie Y - proportionnel à la susceptibilité électronique sur les sites Cu vue à travers les O - en fonction de la température. Dans le régime sousdopé, cette quantité diminue fortement en dessous d'une température  $T^*$ , c'est le **comportement pseudogap**, très différent du comportement indépendant de la température d'une susceptibilité de Pauli, métallique.

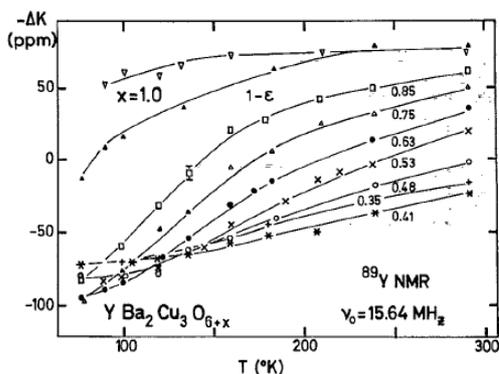


Figure 28 : Déplacement de la raie Y, proportionnel à la susceptibilité électronique des plans  $\text{CuO}_2$  en fonction de la température. Les différentes courbes correspondent à différents dopages, d'après (Alloul 1991).

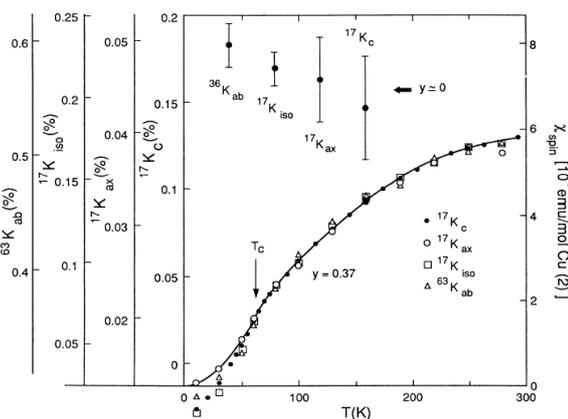


Figure 29 : Déplacement de raie associé aux noyaux  $^{17}\text{O}$  et  $^{63}\text{Cu}$  des plans  $\text{CuO}_2$  comparé à la susceptibilité macroscopique, en fonction de la température (Takigawa 1991).

Lorsque le dopage augmente, la susceptibilité tend à retrouver un comportement plus métallique, indépendant de la température, et  $T^*$  diminue jusqu'à se confondre avec le dôme supraconducteur au dopage optimal.

La susceptibilité électronique mesurée par les noyaux Cu et O des plans  $\text{CuO}_2$  dans le régime sousdopé présente également un pseudogap, avec *exactement la même dépendance en température* pour les déplacements de raie (figure 26). Les trous ajoutés aux plans  $\text{CuO}_2$  sont délocalisés sur les orbitales O. La possibilité de propriétés électroniques différentes pour les porteurs présents sur les orbitales Cu et O était alors envisageable. Ces mesures montrent qu'un seul degré de liberté de spin est nécessaire pour décrire les propriétés électroniques des plans  $\text{CuO}_2$ <sup>9</sup>. Ce résultat a ouvert la voie aux analyses quantitatives des mesures RMN qui supposeront par la suite que les spins électroniques sont localisés sur les sites Cu. C'est dans ce cadre que l'hamiltonien de Mila et Rice décrivant le couplage des spins nucléaires aux spins électroniques a été établi.

### 5-3- Présence de corrélations antiferromagnétiques

Les mesures de RMN dynamique des noyaux  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{17}\text{O}$  des plans  $\text{CuO}_2$  renseignent sur les fluctuations magnétiques des plans. Le taux de relaxation nucléaire longitudinal  $(T_1)^{-1}$  est proportionnel à la partie imaginaire de la fonction de réponse magnétique  $\chi''(\mathbf{q}, \omega \approx 0)$ , filtrée par le facteur de forme  $A(\mathbf{q})$  du noyau considéré. Les mesures de  $T_1$  effectuées avec les noyaux  $^{17}\text{O}$  et  $^{63}\text{Cu}$  sont représentées sur la figure ci-dessous.

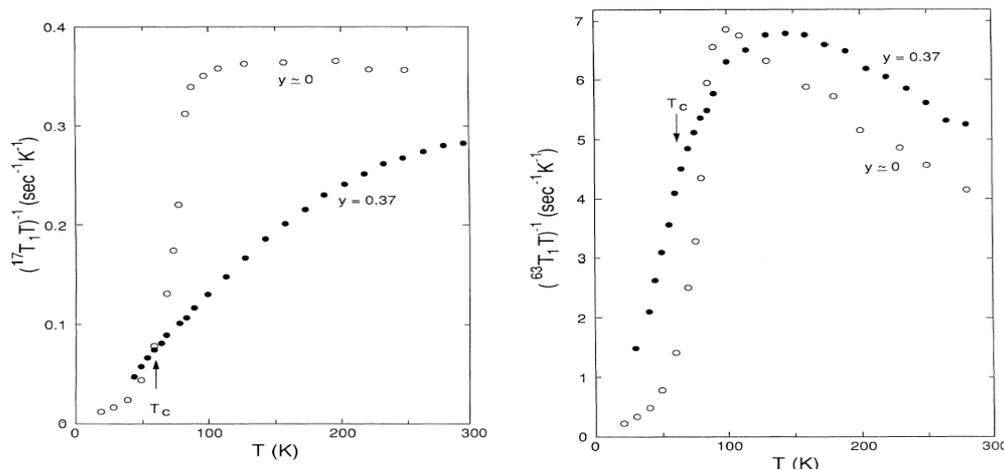


Figure 30 : Dépendance en température de la quantité  $(T_1 T)^{-1}$  pour l'O (à gauche) et le Cu (à droite) dans des échantillons sousdopés (symboles pleins) et dopé optimum (symboles ouverts) d'après (Takigawa 1991).

Dans le régime sousdopé,  $(T_1 T)^{-1}$  dépend de la température et ne se comporte donc pas comme une loi de Korringa caractéristique des métaux usuels. De plus, les comportements en température des  $T_1$  du Cu et de l'O sont clairement différents. Le  $(T_1 T)^{-1}$  de l'O ne cesse de diminuer quand la température diminue. Celui-ci reflète principalement la fonction de réponse  $\chi''(\mathbf{q} \approx 0, \omega \approx 0)$  qui montre comme la susceptibilité électronique un pseudogap. Au contraire, quantité  $(T_1 T)^{-1}$  pour les noyaux Cu augmente tout d'abord jusqu'à atteindre un maximum vers 150K puis diminue montrant ainsi une augmentation des fluctuations antiferromagnétiques

<sup>9</sup> La dépendance en température identique des déplacements de raie des trois noyaux ne permet pas d'exclure l'éventualité d'une susceptibilité électronique des porteurs situés sur les orbitales O *indépendante de la température*. Une bonne connaissance des déplacements de raie chimiques (qui sont les contributions indépendantes de la température aux déplacements de raie) a permis d'éliminer cette possibilité.

jusqu'à 150K puis un pseudogap de ces excitations. Dans le régime légèrement surdopé, le contraste de comportement de  $T_1$  entre les deux noyaux est moins frappant, ce qui suggère que les corrélations antiferromagnétiques sont moins fortes.

On remarque que le pic dit de Hebel et Slichter, qui est une divergence de  $(T_1 T)^{-1}$  au voisinage de  $T_c$ , n'apparaît pas sur ces mesures. Ce comportement observé dans les supraconducteurs conventionnels vérifie une prédiction de la théorie BCS pour un gap de symétrie  $s$  (Hebel 1957).

#### 5-4- Dans l'état supraconducteur

La transition supraconductrice s'accompagne d'une chute de la susceptibilité électronique des plans  $\text{CuO}_2$  jusqu'à zéro.

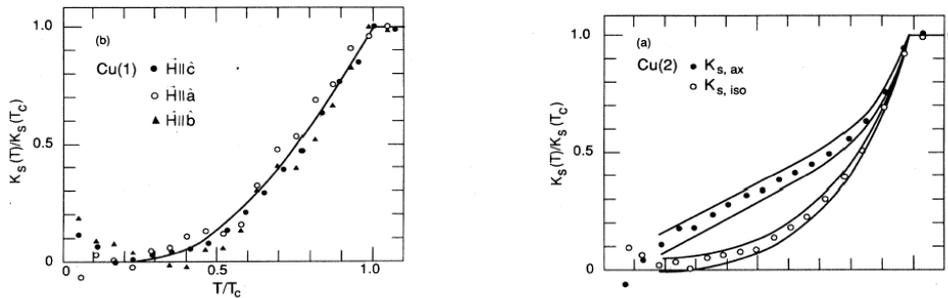


Figure 31 : Evolution de la susceptibilité de spin pour les Cu situés dans les chaînes (à gauche) et dans les plans (à droite) (Takigawa 1989b).

Cette annulation de la susceptibilité montre que l'appariement des électrons en paires de Cooper est de type singulet avec un spin total nul de l'état lié (Yosida 1958). En effet, si le spin de l'état lié était non nul, celui-ci répondrait au champ magnétique appliqué et contribuerait à la susceptibilité électronique.

Par ailleurs, l'absence de pic de Hebel et Slichter sur les mesures de  $(T_1 T)^{-1}$  que nous avons déjà mentionnée et la dépendance en température en loi de puissance de cette quantité montraient une supraconductivité non conventionnelle avec un gap de symétrie  $d$ .

## Partie 2: Effets d'impuretés dans les cuprates

Substituer des atomes d'un cristal par des atomes étrangers de façon contrôlée est un outil beaucoup utilisé en physique des solides pour sonder les propriétés électroniques du composé pur. Ce que nous appelons ici impureté est un atome étranger de charge et/ou de spin différent de ceux des atomes de la matrice ou bien une lacune dans le cristal. La symétrie de translation du cristal est brisée et les conséquences de cette perturbation peuvent être des modifications des propriétés électroniques locales du système. La réponse de la matrice à la présence de défauts étant étroitement liée aux propriétés du composé pur, sa caractérisation apporte ainsi des informations précieuses sur le composé pur. Pour sonder localement les modifications de densité de charge, de spin ou de densité d'états, les techniques locales comme la résonance quadrupolaire nucléaire (NQR), la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectroscopie tunnel (STM) sont particulièrement bien adaptées.

Dans cette partie, nous rappelons pour le lecteur non familier des impuretés leurs effets dans un métal conventionnel ainsi que dans un supraconducteur avant de présenter les résultats des études des propriétés physiques des cuprates en présence d'impuretés. Ce rappel permettra de souligner le caractère non métallique de la réponse des plans  $\text{CuO}_2$  à la présence de substitutions et de montrer les avancées apportées par l'utilisation d'impuretés. En particulier, l'aimantation alternée induite par des impuretés *non magnétiques* révèle les corrélations antiferromagnétiques des plans  $\text{CuO}_2$ . La caractérisation du magnétisme induit par les impuretés à la fois dans l'état normal et supraconducteur est l'objectif de cette thèse.

### 1) Effet d'impuretés dans l'état normal

#### 1-1- Dans un métal conventionnel

*Voir revue (Alloul 1973)*

L'effet d'impuretés de transition dont les électrons de plus haute énergie sont portés par des orbitales  $d$  dans une matrice métallique d'électrons portés par des orbitales  $s$  a fait l'objet d'un grand travail expérimental et théorique. A cause de la différence de symétrie des orbitales entre les électrons portés par l'impureté et ceux de la matrice, l'impureté constitue une perturbation qui modifie localement les propriétés électroniques de la matrice. Le potentiel de l'impureté qui vient de sa charge ionique différente diffuse les fonctions d'onde des électrons de conduction. L'effet de ce potentiel à grande distance sur les fonctions d'onde électroniques est décrit par le déphasage  $\delta(\epsilon)$ . Lorsque le potentiel est suffisamment important, il y a formation d'un état lié virtuel, c'est-à-dire un pic de densité d'états à une énergie  $E_1$  (figure 32). La notion d'état lié virtuel prend sens en particulier pour des impuretés  $d$  (ou  $f$ ) dans une matrice  $s$  car la largeur  $\Gamma$  de l'état lié est alors faible devant son énergie  $E_1$ <sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> L'existence de cet état bien défini en énergie dépend de la différence de symétrie entre les électrons de l'impureté et les électrons de conduction. Il ne se forme pas d'état lié pour des impuretés  $s$  ou  $p$  dans une matrice  $s$ .

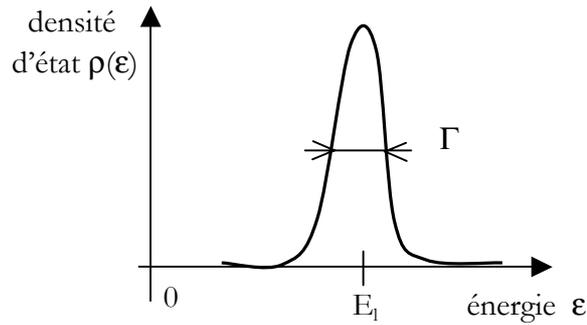


Figure 32 : Densité d'états correspondant à la formation d'un état lié virtuel d'énergie  $E_1$  sur l'impureté.

Si l'énergie  $E_1$  est proche du niveau de Fermi, l'existence de cet état lié a des conséquences importantes et mesurables sur les propriétés physiques du système. Le potentiel de l'impureté est écranté par une redistribution de la densité électronique au voisinage de l'impureté. La différence de densité électronique  $\Delta\rho(r)$  par rapport à la situation sans impureté vaut :

$\Delta\rho(r) = \sin\delta(\epsilon_F)\cos(2k_F r)/r^3$  où  $\epsilon_F$  et  $k_F$  sont respectivement l'énergie et le vecteur d'onde de Fermi.

Ces oscillations de la densité électronique, appelées oscillations de Friedel, ont été mise en évidence par des mesures de résonance quadrupolaire nucléaire, la fréquence de résonance quadrupolaire des noyaux étant proportionnelle à la densité de charge locale. L'apparition de nouvelles familles de raies montre l'existence de famille de noyaux à des distances différentes, voyant des densités de charge différentes. Récemment, grâce à l'amélioration des techniques de surface, de telles oscillations ont également pu être observées dans l'espace direct dans des arènes quantiques (Manoharan 2000). Des marches atomiques constituent des défauts dans la structure cristalline susceptibles d'engendrer une redistribution de la densité électronique qui a pu être observée également par STM.

La diffusion des fonctions d'onde des électrons de conduction par le potentiel de l'impureté réduit le libre parcours moyen des électrons dans le composé. Par conséquent, cette interaction donne lieu à un terme de résistivité résiduelle noté  $\rho_{rés}$ , indépendant de la température, qui s'ajoute aux contributions du réseau. Ce terme est d'autant plus important que l'énergie de l'état lié est proche de l'énergie de Fermi du métal. Par exemple pour 1% d'impuretés Fe dans une matrice métallique Cu, la résistivité résiduelle vaut environ  $8\mu\Omega.cm$  alors qu'elle vaut quatre fois moins pour des impuretés Ni (Alloul 1973 et références).

Si l'impureté est magnétique, la densité de spin locale sera également affectée. On note que dans ces systèmes, le caractère magnétique ou non de l'impureté, habituellement déterminé par les règles de Hund de remplissage électronique valables pour un ion libre, est complètement gouverné par l'interaction de l'impureté avec les électrons de conduction : l'impureté est magnétique si l'énergie de l'état lié virtuel est proche du niveau de Fermi et si sa largeur  $\Gamma$  n'est pas trop grande devant l'énergie de répulsion coulombienne  $U$  (voir figure ci-dessous).

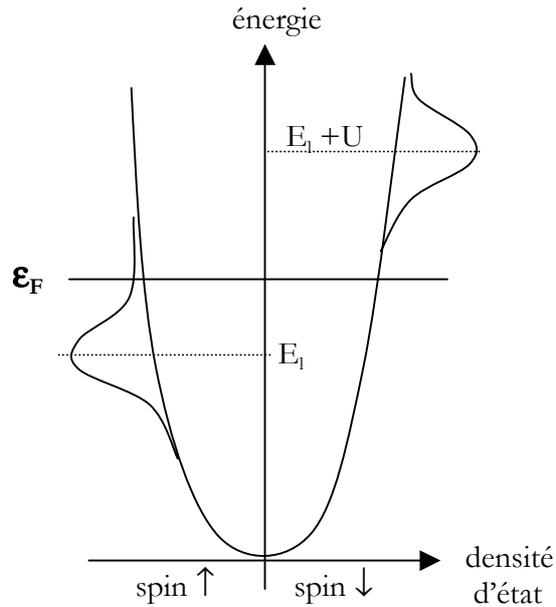


Figure 33 : Schéma de la densité d'états en fonction de l'énergie pour les deux orientations de spin.  $E_1$  et  $U$  correspondent respectivement à l'énergie de l'état lié virtuel de l'impureté et l'énergie de répulsion coulombienne entre deux électrons se trouvant sur l'impureté.

Cette condition d'apparition du caractère magnétique de l'impureté a été donnée séparément par les modèles d'impureté d'Anderson et de Friedel (revue Alloul 1973). Dans le cas d'une impureté magnétique localisée, les fonctions d'onde d'électrons de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$  sont diffusées différemment ce qui implique des redistributions de densité électronique  $\Delta\rho\uparrow(\mathbf{r})$  et  $\Delta\rho\downarrow(\mathbf{r})$  différentes. Une polarisation de spin  $n(\mathbf{r}) = \Delta\rho\uparrow(\mathbf{r}) - \Delta\rho\downarrow(\mathbf{r})$  apparaît, elle vaut, dans un métal tridimensionnel:

$n(\mathbf{r}) = J\rho(\epsilon_F)\langle S^z \rangle \cos(2\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r})/r^3$  où  $J$  est le couplage d'échange entre le spin  $\mathbf{S}$  de l'impureté et le spin  $\mathbf{s}$  des électrons de conduction du métal défini par  $H = -J\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}$ .

Ces oscillations de la densité de spin, contrepartie magnétique des oscillations de Friedel, sont appelées oscillations RKKY. L'amplitude de la polarisation  $n(\mathbf{r})$  est gouvernée par la susceptibilité de l'impureté qui elle seule dépend de la température. Des mesures RMN, sensibles aux champs magnétiques locaux, ont mis en évidence cette polarisation et ont vérifié notamment l'expression de  $n(\mathbf{r})$  donnée ci-dessus.

Les modèles d'Anderson et Friedel d'impureté  $d$  dans une matrice  $s$  décrivent bien la condition d'apparition d'impureté magnétique mais échouent pour rendre compte des propriétés de transport et de susceptibilité magnétique aux basses températures. Pour ça, il faut considérer l'interaction entre électrons via l'impureté magnétique : après qu'un électron soit diffusé par l'impureté, la diffusion d'un second électron dépend maintenant du spin final de l'impureté. Cet état collectif a des répercussions sur les propriétés physiques du système, en particulier en-dessous d'une certaine température  $T_K$  appelée température Kondo où le régime est dit de couplage fort. La seule échelle d'énergie pertinente pour décrire les propriétés du système est cette température  $T_K \propto \epsilon_F e^{-1/J\rho(\epsilon_F)}$ . Un pic de densité d'états se forme au niveau de Fermi, c'est l'état résonant. De récentes mesures STM ont observé directement sur le spectre de densité d'états ce pic (Madhavan 1998).

Beaucoup d'études ont été réalisées sur le système Cu-Fe qui, avec sa température Kondo relativement élevée de 29K, offre l'opportunité de sonder ses propriétés sur une assez large gamme de température. Dans ce système, la RMN a notamment permis de montrer que l'état « Kondo » ne traduisait pas la formation d'un état singulet entre le spin de l'impureté et les électrons de conduction de la matrice mais d'un écrantage collectif (Boyce 1974). Dans ce cas, la polarisation de spin est toujours donnée par la formule précédente, la dépendance en température du nuage RKKY reste la même quelle que soit la distance à l'impureté.

## 1-2- Dans les cuprates

Les impuretés auxquelles nous nous intéressons dans les cuprates sont des atomes substitués de façon contrôlée en site Cu des plans  $\text{CuO}_2$ . Leur présence modifie les propriétés électroniques locales des plans  $\text{CuO}_2$ , de manière très différente de ce qui est observé dans les métaux conventionnels. Ces manifestations anormales de la présence d'impuretés dépendent fortement du dopage en trous des plans  $\text{CuO}_2$  : elles reflètent directement la nature des plans  $\text{CuO}_2$  qui est gouvernée par le dopage. C'est dans le régime sousdopé que les anomalies sont le plus marquées.

### *1-2-1) Effet sur les propriétés de transport*

Dans les cuprates, la présence d'impuretés non magnétiques substituées en site Cu des plans  $\text{CuO}_2$  donne lieu à un terme de résistivité résiduelle  $\rho_{\text{rés}}$ , indépendant de la température (Chien 1991). Cette valeur de  $\rho_{\text{rés}}$  ne peut être évaluée dans la limite des températures nulles à cause de la supraconductivité, elle est déterminée juste au-dessus de  $T_c$ . On pourrait attribuer à première vue cette résistivité résiduelle à l'existence d'un état lié virtuel présentant une densité d'états importante au niveau de Fermi des plans  $\text{CuO}_2$ . Mais des mesures effectuées sur des échantillons irradiés par bombardements d'électrons de hautes énergie présentent un effet semblable. Les défauts ainsi créés sont des lacunes de sites Cu et on peut difficilement envisager dans ce cas l'existence d'états électroniques sur le site du défaut<sup>2</sup>. Au voisinage du dopage optimal, 1% de substitutions Zn ou de lacunes donne lieu à une résistivité résiduelle d'environ  $15\mu\Omega\cdot\text{cm}$ . Cette résistivité résiduelle est environ quatre fois plus importante dans le régime sousdopé (voir figure ci-dessous) (Rullier-Albencque 2000).

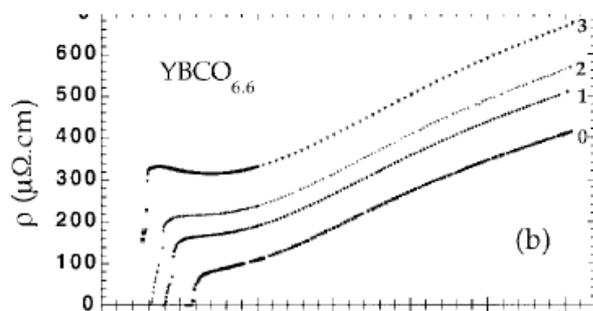


Figure 34 : Dépendance en température de la résistivité dans la direction des plans  $\text{CuO}_2$  d'un composé sousdopé  $\text{O}_{6.6}$  pour différentes puissances d'irradiation, qui correspondent à une quantité croissante de défauts, d'après (Rullier-Albencque 2000).

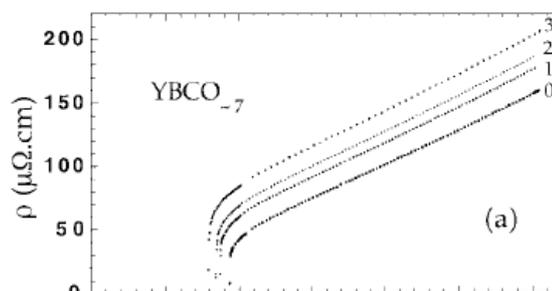


Figure 35 : Dépendance en température de la résistivité dans la direction des plans  $\text{CuO}_2$  d'un composé légèrement surdopé  $\text{O}_7$  pour les mêmes puissances d'irradiation que la figure ci-contre, d'après (Rullier-Albencque 2000).

<sup>2</sup> Il en est de même dans le cas du Zn, le niveau d'énergie des électrons du Zn se trouvant à plusieurs eV du niveau de Fermi des plans  $\text{CuO}_2$ .

La dépendance en concentration de cette résistivité résiduelle vérifie la loi de Mathiessen :  $\rho = aT + bx_{\text{plan}}$  où  $x_{\text{plan}}$  est la concentration d'impuretés dans les plans  $\text{CuO}_2$ .

Cette résistivité résiduelle est très élevée, presque deux ordres de grandeur plus importante que ce qu'on observerait typiquement pour du Zn dans du cuivre métallique. Le déphasage des fonctions d'onde électroniques des plans  $\text{CuO}_2$  est alors proche de  $\pi/2$  pour des substitutions non magnétiques, c'est-à-dire proche de la limite unitaire, au-delà de l'approximation de Born. Il vaut environ la moitié pour des impuretés magnétiques Ni. Le libre parcours moyen des électrons à deux dimensions vaut environ 6.4nm pour 3% de substitutions Zn dans les plans.

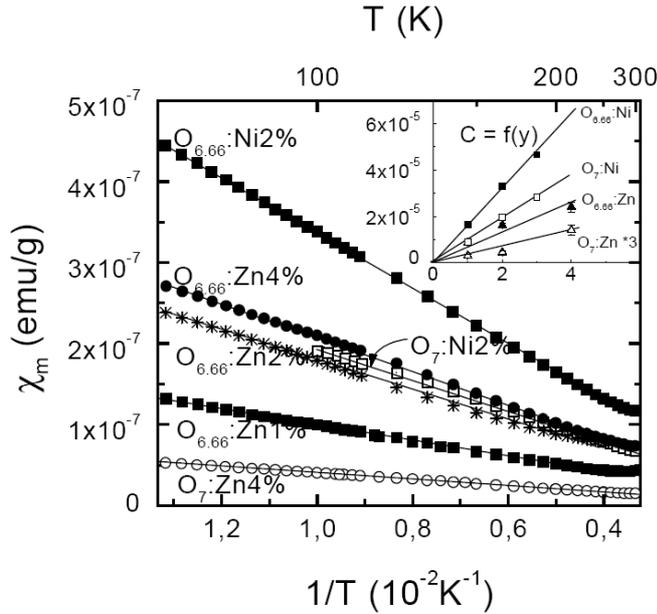
Comment expliquer une diffusion aussi forte de la part de lacunes de spin dans les plans  $\text{CuO}_2$  ? Des calculs théoriques montrent que la présence de corrélations magnétiques mène à une diffusion très forte avec la formation d'un état lié (Poilblanc 1994a). L'observation d'une forte diffusion est donc caractéristique des corrélations antiferromagnétiques qui existent dans les plans. La réduction de la résistivité résiduelle pour une concentration donnée de défauts lorsque le dopage augmente est cohérente avec la réduction des corrélations antiferromagnétiques.

### 1-2-2) Effet sur le magnétisme local

La présence de substitutions *non magnétiques* induit une polarisation de spin des plans  $\text{CuO}_2$  dans son voisinage, effet là encore absent dans un métal. Cette polarisation induite est une signature de la présence de corrélations antiferromagnétiques dans les plans  $\text{CuO}_2$ , par ailleurs mises en évidence par des mesures de neutrons et de relaxation nucléaire dans des composés purs, comme nous l'avons rappelé dans la partie précédente. Les observations expérimentales du magnétisme induit n'ont pas aussitôt été interprétées en terme de corrélations antiferromagnétiques. Nous adoptons ici une présentation chronologique à la fois des observations expérimentales du magnétisme induit et de leurs interprétations.

La présence de moments magnétiques localisés a été mise en évidence par des mesures RMN de  $^89\text{Y}$  (Alloul 1991) dans des composés  $\text{YBaCuO}$  contenant des substitutions Zn (également Finkelstein 1990). Ces moments magnétiques se manifestent sur les spectres des noyaux  $^89\text{Y}$  comme un élargissement qui augmente à basse température qui peut-être décrit par une loi de Curie. La substitution de quelques pourcents de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S=1/2$ ) par des ions  $\text{Zn}^{2+}$  ( $S=0$ ) a peu d'effet sur le dopage en trous des plans  $\text{CuO}_2$ , ce qui assure que les effets observés sont dûs à la présence des moments magnétiques induits. L'ordre de grandeur des effets observés indique que les moments magnétiques induits sont principalement localisés sur les Cu premiers voisins de l'impureté et non sur les orbitales O par exemple. Des mesures RMN effectuées avec les noyaux Cu dans un composé  $\text{YBaCuO}$  proche du dopage optimal confirment ce comportement en température avec un élargissement des spectres qui se comporte également comme une loi de Curie (Walstedt 1993). Des observations similaires sont effectuées dans une autre famille de cuprates  $\text{LaSrCuO}$  avec du Zn (Ishida 1993).

Par ailleurs, des mesures macroscopiques de susceptibilité magnétique (SQUID) observent une loi de Curie en présence d'impuretés magnétiques et non magnétiques (Mendels 1994, 1999, Zagoulaev 1995). Sur la figure ci-dessous est représentée la susceptibilité en fonction de l'inverse de la température mesurée dans des composés  $\text{YBaCuO}_{6.6}$  et  $\text{YBaCuO}_7$  avec des substitutions Zn ( $S=0$ ) et Ni ( $S=1$ ). Les points expérimentaux s'alignent sur une droite, ce qui correspond à une loi de Curie caractéristique de moments magnétiques localisés sans interactions. La pente de la droite correspond à la constante de Curie C proportionnelle à  $(\mu_{\text{eff}})^2$  où  $\mu_{\text{eff}}$  est le moment effectif induit par impureté.



	O <sub>7</sub> :Zn	O <sub>7</sub> :Ni	O <sub>6.66</sub> :Zn	O <sub>6.66</sub> :Ni
$-\delta T_c$ (K/%)	11.0(1.5)	3.4(7)	21(2)	7.5(1)
$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	0.40 (5)	1.2(1)	1.0(1)	1.6(1)

TABLE I.  $T_c$  depression and local moment for Zn and Ni substitutions in lightly overdoped and underdoped YBCO

Figure 36: Susceptibilité macroscopique en fonction de l'inverse de la température pour des composés sousdopés jusqu'à légèrement surdopés avec des substitutions Zn ou Ni. L'insert représente la constante de Curie utilisée pour les ajustements représentés en lignes continues, d'après (Mendels 1999).

Les effets sont le plus marqués dans le régime sousdopé avec des moments effectifs valant  $1\mu_B$  et  $1.6\mu_B$  respectivement pour des impuretés Zn et Ni, légèrement inférieurs à un spin  $S=1/2$  ( $\mu_{eff}=1.73$ ). Lorsque le dopage augmente, la constante de Curie est réduite d'un facteur deux pour le Ni et d'un facteur six pour le Zn. Le tableau à droite de la figure 36 résume les valeurs de moment effectif extraites des mesures. Des mesures macroscopiques réalisées sur des cuprates de la famille LaSrCuO rapportent des observations similaires (Xiao 1990). L'inconvénient des mesures macroscopiques par rapport aux mesures locales est la nécessité de réaliser les mesures sur des échantillons très purs, avec le moins de phase parasite magnétique possible pour éviter toute contribution à la susceptibilité, les termes que l'on mesure ici étant très faibles en particulier au dopage optimal.

Différentes sortes de substitutions, magnétiques ou non magnétiques lorsqu'elles sont des ions libres, donnent lieu à la formation de moments magnétiques localisés. Peut-on expliquer la formation de moments magnétiques localisés, pour le cas du Zn par exemple, par analogie avec le cas d'impureté de transition dans une matrice métallique? Ce mécanisme est très difficile à envisager ici pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la symétrie des orbitales électroniques de plus haute énergie du Zn est la même que celle des porteurs des plans  $\text{CuO}_2$ ; la formation d'un état lié virtuel est dans ce cas peu probable. Une autre condition nécessaire est que l'énergie de l'état lié virtuel de l'impureté doit se trouver à proximité du niveau de Fermi de la matrice. Cette condition n'est pas du tout réalisée pour le Zn : le niveau d'énergie des électrons  $d$  du Zn repose à des énergies plusieurs eV inférieures au niveau de Fermi des plans  $\text{CuO}_2$ .

Bien que l'origine des moments magnétiques induits par des substitutions non magnétiques restait incomprise, une approche métallique a été adoptée pour interpréter ces observations. L'entité « impureté magnétique » a été assimilée aux moments magnétiques induits sur les quatre sites Cu voisins de l'impureté. Les mesures permettent d'estimer la quantité  $J\rho(\epsilon_F)$  où  $J$  correspond au couplage magnétique entre le moment magnétique de l'impureté et les électrons de conduction et  $\rho(\epsilon_F)$  est la densité d'états au niveau de Fermi des plans  $\text{CuO}_2$ . Les valeurs données par différents auteurs sont très dispersées : 0.015 dans (Walstedt 1993), 0.45 dans (Mahajan 1994)

et 0.01 dans (Ishida 1996). Cette dispersion reflète en fait les différentes valeurs expérimentales de susceptibilité macroscopique utilisées pour déterminer le moment effectif de l'impureté<sup>3</sup>. Pour donner un ordre de grandeur, cette quantité vaut environ 0.6 dans le système Cu-Fe ce qui correspond à une température de Kondo de 29K. La valeur de  $J\rho(\epsilon_F)$  est déterminante dans l'effet des impuretés magnétiques sur la température de transition supraconductrice. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous discuterons l'effet des impuretés sur la supraconductivité.

S'est ensuite opéré un tournant dans les approches adoptées, pour plusieurs raisons :

1) L'origine du moment magnétique s'explique naturellement par la présence de corrélations antiferromagnétiques dans les plans  $\text{CuO}_2$  (Poilblanc 1994a, Finkelstein 1990, Gabay 1994). Si un site Cu d'un réseau corrélé antiferromagnétiquement est retiré, il y a alors frustration géométrique à laquelle le réseau répond par la formation d'un moment magnétique qui se délocalise dans le voisinage de l'impureté. Ce mécanisme est totalement nouveau par rapport à ce qui était connu des alliages dilués. Nous discuterons plus en détail la formation de ce magnétisme dans la partie Normal\_Discussion. L'évolution du magnétisme induit avec le dopage traduit la réduction des corrélations antiferromagnétiques.

2) l'effet de la présence de substitutions sur les spectres  $^{17}\text{O}$  met en évidence que l'approche métallique n'est définitivement pas adaptée pour décrire le magnétisme induit par les impuretés dans les plans  $\text{CuO}_2$ . L'effet de substitutions Zn sur les spectres  $^{17}\text{O}$  est un élargissement symétrique, proportionnel à la concentration en impuretés. La figure ci-dessous montre la largeur de raie  $^{17}\text{O}$  en fonction de la température dans le régime sousdopé pour différentes concentrations de Zn et Ni (thèse Bobroff 1996, Bobroff 1997).

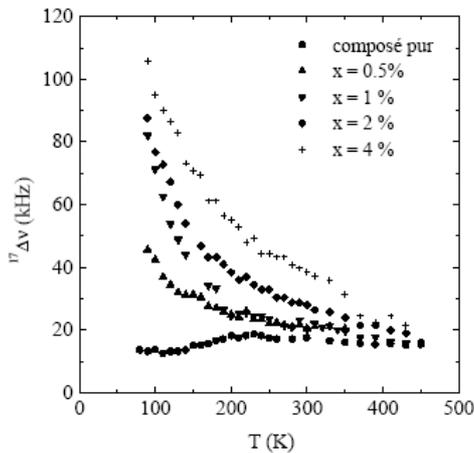


Figure 37 : Elargissement  $^{17}\text{O}$  induit par des substitutions Zn dans un composé sousdopé  $\text{O}_{6.6}$ , en fonction de la température (d'après Bobroff 1996).

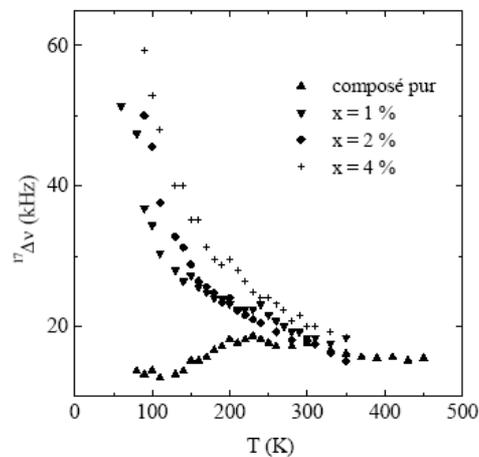


Figure 38 : Elargissement  $^{17}\text{O}$  induit par des substitutions Ni dans un composé sousdopé  $\text{O}_{6.6}$ , en fonction de la température (d'après Bobroff 1996).

La dépendance en température de cet effet est remarquable : elle est plus rapide qu'une loi en  $C/T$ . Ainsi, lorsque la température diminue, la polarisation induite dans les plans  $\text{CuO}_2$  augmente plus rapidement que les moments magnétiques induits sur les sites Cu voisins de l'impureté. Ce résultat implique que **l'extension de la polarisation induite dépend de la température**. L'effet d'impuretés non magnétiques  $\text{Li}^+$  ( $S=0$ ) est quantitativement similaire à celui observé en présence de Zn, ce qui montre que les résultats obtenus avec du Zn peuvent être

<sup>3</sup> La valeur de susceptibilité macroscopique utilisée dans (Mahajan 1994) qui provient des mesures de (Mendels 1999) est environ 30 fois supérieure à celle de (Walstedt 1993).

considérés comme générique du comportement d'une impureté non magnétique<sup>4</sup>. De plus, il a été montré au voisinage du dopage optimal qu'une concentration comparable de lacunes de Cu produites par irradiation des échantillons donne lieu au même élargissement des spectres <sup>17</sup>O. L'effet de substitutions Zn dans un composé YBCO<sub>6.6</sub> élargit symétriquement les spectres RMN des noyaux <sup>63</sup>Cu des plans CuO<sub>2</sub><sup>5</sup>. Cet élargissement induit présente une dépendance en température comparable à celle de l'élargissement des spectres <sup>17</sup>O (Julien 2000).

Une dernière pièce au puzzle a été ajoutée grâce à la synthèse de composés avec des substitutions Li qui sont possibles dans les cuprates YBaCuO (par exemple Sauv 1996, Nicolas-Francillon 1998). Les noyaux Li portent un spin nucléaire, ce qui n'était pas le cas du Zn, et offrent ainsi l'opportunité de sonder les moments magnétiques induits sur les quatre sites Cu voisins du Li. Dans le régime sousdopé, le déplacement de raie, proportionnel à l'amplitude des moments magnétiques des premiers voisins, se comporte en 1/T (figure ci-dessous). L'amplitude des moments induits se réduit presque d'un facteur trois au voisinage du dopage optimal et le comportement en température évolue progressivement vers une loi en A/(T+θ). L'évolution de la température θ avec le dopage est représentée sur la figure ci-dessous.

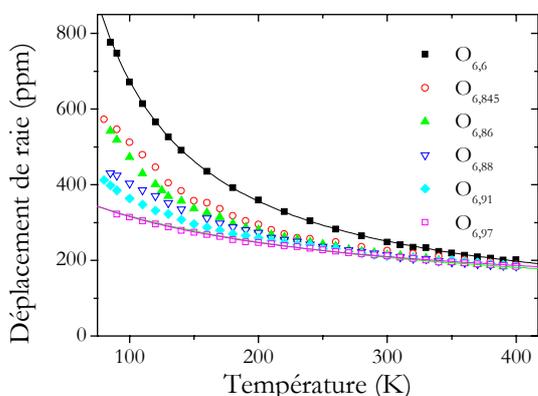


Figure 39 : Déplacement <sup>7</sup>K de la raie Li en fonction de la température pour différents dopages compris entre O<sub>6.6</sub> et O<sub>7</sub> (d'après Bobroff 1999). Le comportement en température est bien décrit par une loi en C/(T+θ), θ variant avec le dopage comme présenté sur la figure ci-contre.

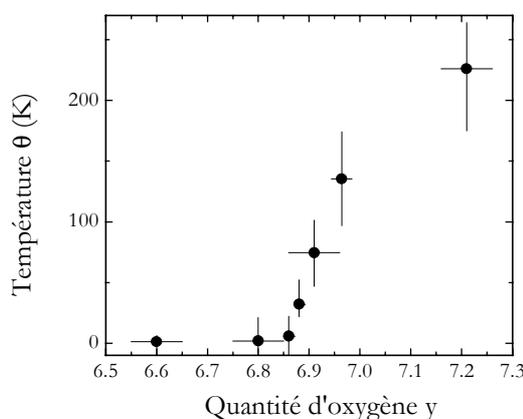


Figure 40 : Température θ qui permet de décrire <sup>7</sup>K suivant une loi en C/(T+θ) en fonction du dopage. Le paramètre C varie peu avec le dopage (d'après Bobroff 1999).

Les mesures RMN <sup>17</sup>O et <sup>63</sup>Cu ont été proposées comme sonde de la fonction de réponse magnétique  $\chi'(\mathbf{q})$  des plans CuO<sub>2</sub> (Bobroff 1997, Morr 1998). La réponse des plans CuO<sub>2</sub> à la perturbation de champ magnétique localisée que constituent les moments magnétiques induits est une aimantation  $m(\mathbf{q}) = \langle S^z \rangle \chi'(\mathbf{q})$  où  $\chi'(\mathbf{q})$  est la partie réelle de la fonction de réponse magnétique du système pur. Dans l'espace réel,  $m(\mathbf{r}) = \langle S^z \rangle \chi'(\mathbf{r})$ ,  $\chi'(\mathbf{r})$  étant la transformée de Fourier de  $\chi'(\mathbf{q})$ . L'hypothèse d'une forme de l'aimantation permet de simuler les spectres RMN. La comparaison des spectres numériques aux spectres expérimentaux contraint l'extension de  $m(\mathbf{r})$ . Une approche différente de cette approche métallique a été proposée pour la première fois par (Julien 2000) : les moments magnétiques induits sur les premiers voisins Cu ne sont pas distingués des moments induits à plus grande distance et les mesures RMN sont utilisées pour sonder l'aimantation  $m(\mathbf{r})$  induite autour de l'impureté. Jusqu'à présent, l'utilisation des mesures effectuées avec un seul type

<sup>4</sup> Du fait de leur charge différente, il est tout-à-fait probable que les deux types d'impuretés ne donnent pas lieu aux mêmes distributions de charge locales.

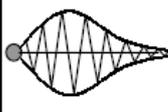
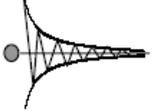
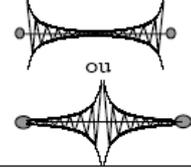
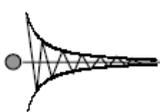
<sup>5</sup> On note que la présence de substitutions n'a aucun effet mesurable sur la raie des noyaux Cu situés dans les chaînes.

de noyau n'a pas permis de contraindre de façon univoque la dépendance spatiale de l'aimantation induite.

Pour résumer, la présence de substitutions se manifeste différemment sur les mesures effectuées avec différents noyaux (apparition de satellites pour  $^{89}\text{Y}$ , élargissement de la raie pour  $^{17}\text{O}$  et  $^{63}\text{Cu}$ ). Un grand nombre d'études expérimentales de cet effet d'impureté a été effectué dans différents composés de dopages différents, avec différents types de noyaux et différentes concentrations et natures d'impuretés. Les spectres RMN des noyaux qui sont peu ou pas couplés aux plans  $\text{CuO}_2$  ne sont pas affectés par la présence d'impuretés, ce qui montrent que les impuretés modifient principalement les propriétés électroniques des plans  $\text{CuO}_2$ . L'idée à la base du travail présenté dans la première partie de ce manuscrit est que les mesures effectuées avec différents noyaux n'apportent pas des informations équivalentes sur le magnétisme induit mais complémentaires. Nous avons donc réalisé des mesures avec différents noyaux à chaque fois sur le même échantillon pour lequel la concentration en impuretés est déterminée précisément par des mesures locales (Mahajan 1994). L'objectif de la première partie de cette thèse est de déterminer quantitativement l'aimantation induite, ce qui n'a pas été réalisé jusqu'à présent.

### *1-2-3) Parenthèse sur d'autres systèmes corrélés*

Depuis l'observation de la signature des corrélations antiferromagnétiques par l'effet d'impuretés dans les cuprates, de nombreux autres systèmes corrélés ont également montré la présence d'un magnétisme induit par des substitutions non magnétiques. Le tableau ci-dessous résume l'état actuel des connaissances du magnétisme induit dans ces différents systèmes isolants corrélés (Bobroff 2004, habilitation à diriger les recherches). Une aimantation alternée antiferromagnétiquement induite par une lacune de spin a ainsi été observée dans des chaînes de spin  $S=1/2$  (Takigawa 1997), de spin  $S=1$  (Tedoldi 1999, Das 2004), échelles à deux montants (Fujiwara 1998) et aussi dans des systèmes bidimensionnels frustrés (Limot 2000). Dans tous ces systèmes, la formation d'une aimantation alternée révèle les corrélations antiferromagnétiques présentes dans le composé pur et la forme de l'enveloppe de cette aimantation est d'un intérêt fondamental pour remonter aux propriétés des composés purs.

	<i>chaîne S=1/2</i> $Sr_2CuO_3$	<i>chaîne S=1</i> $Y_2BaNiO_5$	<i>Spin-Peierls</i> $CuGeO_3$	<i>échelle 2 montants</i> $SrCuO_2$	<i>échelle 3 montants</i> $Sr_2Cu_3O_5$
<i>gap</i>	non	oui	oui	oui	non
<i>fonctions de corrélation</i>	lois de puissance	exponentielle	exponentielle	exponentielle	lois de puissance
$\xi$	diverge en $1/T$	augmente jq 6 mailles	dimérisation	$\sim 3$ mailles	en $1/T$
<i>moment induit par une impureté non magnétique</i>	?	2 spins $1/2$	1 spin $1/2$	1 spin $1/2$	?
<i>forme de l'aimantation induite associée</i>					?
<i>extension de cette aimantation</i>	diverge en $1/T$	comme $\xi_{\text{pur}}$	prévue $\xi=8$ à $12$	10 à 100, dépend du nb d'impuretés	?
<i>ordre AF induit par ces impuretés</i>	non	peut-être	oui	oui	?
<i>comparaison imp. mag. et non mag.</i>	?	effets similaires	effets similaires	effets similaires	?

Effet des impuretés dans les systèmes isolants corrélés de basse dimension, d'après (Bobroff 2004, hdr)

En particulier, pour la chaîne de spin  $S=1$ , il a été montré théoriquement et confirmé expérimentalement que l'aimantation induite a les mêmes caractéristiques – forme, extension- que la fonction de corrélation spin-spin du système pur.

## 2) Effet d'impuretés dans l'état supraconducteur

### 2-1- Impuretés dans un supraconducteur conventionnel de symétrie $s$

Par supraconducteur conventionnel, on entend des supraconducteurs décrits par la théorie BCS. Dans ce qui suit, les rappels concernent des supraconducteurs dans lesquels l'appariement des électrons en paires de Cooper est de type singulet et la fonction d'onde associée a la symétrie d'une orbitale  $s$ . Mais comme nous le verrons, la théorie BCS peut s'appliquer au cas de fonctions d'onde des paires de Cooper de symétrie  $d$ .

L'effet d'impuretés magnétiques sur un supraconducteur conventionnel est de réduire la  $T_c$ . En concentration suffisante, des impuretés Gd dans La détruisent complètement la supraconductivité. Cet effet fort d'impureté magnétique sur la supraconductivité est décrit par la théorie d'Abrikosov-Gor'kov et peut se comprendre qualitativement de la manière suivante : le spin des électrons des paires de Cooper interagit avec le spin de l'impureté, si l'interaction de spin entre les deux renverse un électron de la paire de Cooper, celle-ci est brisée, c'est le phénomène de "pair-breaking". La réduction de  $T_c$  est liée au couplage magnétique  $J$  de l'impureté au bain d'électrons de conduction ainsi qu'à la densité d'états au niveau de Fermi suivant :

$$\Delta T_c = (\pi/4k_B) J^2 S(S+1) n(E_F) x$$
 où  $x$  est la concentration en défaut.  
La  $T_c$  diminue comme  $(x_{\text{critique}} - x)^{1/2}$  où  $x_{\text{critique}}$  est la concentration de défauts pour laquelle  $T_c=0$ .

Dans la théorie d'Abrikosov-Gorkov, *une impureté non magnétique n'a pas d'effet sur la température critique*. C'est effectivement ce qui est observé expérimentalement : par exemple, 3% d'In réduisent la  $T_c$  de Sn de 3.7K à 3.6K. Rajouter jusqu'à 6% d'impuretés ne provoque aucune réduction supplémentaire de la  $T_c$ .

La réduction de  $T_c$  traduit un effet moyen des impuretés sur le condensat supraconducteur. Les impuretés magnétiques ont en plus un effet local sur le spectre de densité d'états. En l'absence d'impureté, la densité d'états  $g(E)$  vaut  $n(E_F) \cdot E / \sqrt{E^2 - \Delta^2}$  pour  $E > \Delta$ , où  $n(E_F)$  est la densité d'état au niveau de Fermi dans l'état normal. Les mesures de spectroscopie tunnel donnent directement accès à  $g(E)$  représenté sur la figure ci-dessous dans du niobium pur<sup>6</sup>. La présence d'impuretés magnétiques induit localement de nouveaux états dans le gap supraconducteur comme le montre la figure ci-dessous, d'après (Yazdani 1997).

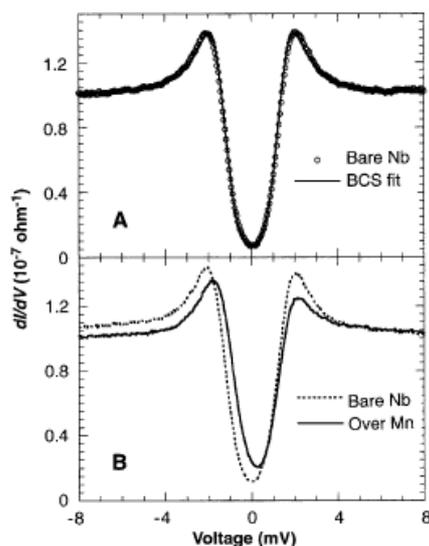


Figure 41 : en haut : spectre mesuré par STM à la surface de Nb (110) à 3.8K. En bas : spectre mesuré sur l'impureté magnétique Mn, d'après (Yazdani 1997).

La position en énergie et la forme de ces états dépend du type d'impureté magnétique (dépend de son potentiel). Ici, les états sont rajoutés pour des énergies inférieures au niveau de Fermi. Le spectre de densité d'états est inchangé en présence d'impureté non magnétique. L'existence de ces nouveaux états est bien décrite théoriquement. Ces états sont délocalisés sur une échelle de longueur valant typiquement la longueur d'onde de Fermi (quelques mailles), bien inférieure à la longueur de cohérence supraconductrice qui vaut plusieurs centaines d'Angstroms.

La présence de défauts dans le composé modifie également les propriétés thermodynamiques du supraconducteur. Alors que les défauts non magnétiques ont un faible effet sur la température critique, ils modifient les valeurs de champs critiques dans un supraconducteur de type II : comme on peut le voir sur la figure ci-dessous, lorsque la concentration d'impuretés augmente,  $H_{c1}$  diminue et  $H_{c2}$  augmente (Livingstone 1963). Cet effet des défauts sur les valeurs de champs critiques est utilisé dans les applications des supraconducteurs pour fabriquer des bobines RMN par exemple.

<sup>6</sup> La forme arrondie du gap observée provient d'une convolution par la fonction de Fermi-Dirac de la pointe.

FIG. 2. Magnetization curves of annealed polycrystalline lead and lead-indium alloys taken in ascending field at 4.2°K. A—lead, B—lead-2.08 wt. % indium, C—lead-8.23 wt. % indium, D—lead-20.4 wt. % indium.

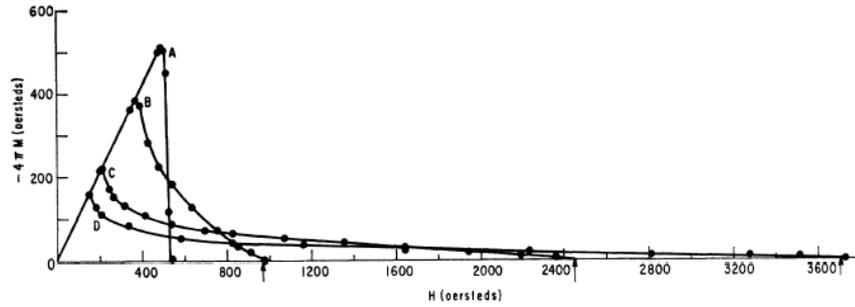


Figure 42 : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour des composés contenant différentes concentrations de défauts, d'après (Livingstone 1963).

Ces variations de  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  reflètent respectivement une augmentation de la longueur de pénétration  $\lambda$  ainsi qu'une diminution de la longueur de cohérence supraconductrice  $\xi$ . Ces effets sont tous deux reliés à une diminution du libre parcours moyen des électrons dans l'état normal dû aux impuretés (Tinkham 1958).

En effet, la longueur de pénétration, d'une part, traduit la capacité du composé à écranter un champ magnétique par l'instauration de supercourants et est donc reliée au déplacement des électrons. D'autre part, la portée de l'état lié des paires de Cooper est déterminée de la façon suivante : à l'énergie de condensation par électron  $\Delta$  (énergie de liaison d'une paire de Cooper), on peut faire correspondre le temps caractéristique  $h/\pi\Delta$ . La portée de l'appariement responsable de l'état supraconducteur est  $\xi_0 = \tau v_F$  si le libre parcours moyen  $\ell$  des électrons est très grand devant  $\xi_0$  (limite des supraconducteurs purs, « clean » opposé à « dirty »). Dans la limite opposée des supraconducteurs impurs, le mouvement des électrons est diffusif et la portée de l'état lié vaut  $\xi = (\ell \xi_0)^{1/2}$ .

## 2-2- Impuretés dans les cuprates supraconducteurs

### *2-2-1) Effet des impuretés sur la $T_c$*

La présence de substitutions en site Cu des plans  $\text{CuO}_2$  a tout d'abord pour effet de diminuer la température critique. Ce qui est totalement inattendu est que les substitutions non magnétiques Zn affectent deux à trois fois plus la température critique que les impuretés magnétiques Ni (voir figure 43). La réduction de  $T_c$  par le Li est quantitativement comparable à celle mesurée avec du Zn, montrant à nouveau le caractère générique de l'effet d'une lacune de spin en site Cu (figure 44).

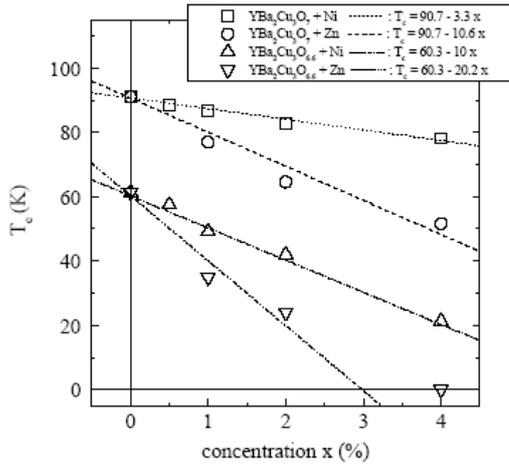


Figure 43 : Réduction de la  $T_c$  dans des cuprates sousdopés  $O_{6.6}$  (cercles et carrés) et légèrement surdopés  $O_7$  (triangles) par des impuretés non magnétiques Zn et magnétiques Ni, d'après (Bobroff 1996).

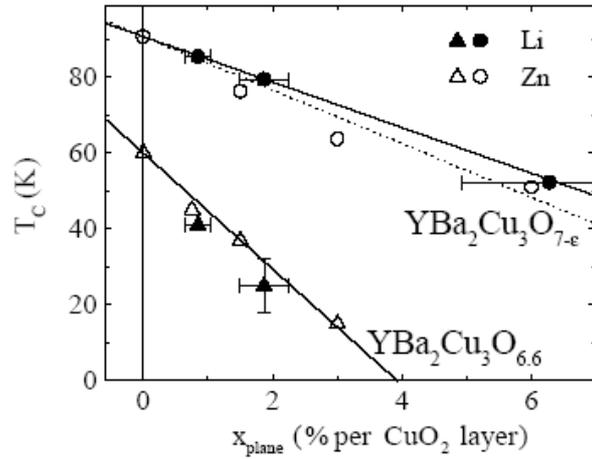


Figure 44 : Réduction de la  $T_c$  dans des cuprates sousdopés  $O_{6.6}$  (cercles) et légèrement surdopés  $O_7$  (triangles) par deux types d'impuretés non magnétiques Zn et Li, d'après (Bobroff 1999).

L'origine de la réduction de  $T_c$  par des impuretés non magnétiques a longtemps été sujet de débats. La présence de moments magnétiques localisés induits par les impuretés non magnétiques a été proposée comme cause : l'estimation de  $J\rho(\epsilon_F)$  de (Mahajan 1994) correspond à une réduction de  $T_c$  de 100K pour 1% de Zn. Au contraire, d'après (Walstedt 1993) et (Ishida 1996), la réduction de  $T_c$  causée par les moments magnétiques induits devrait être inférieure à 1K est donc insuffisante pour rendre compte des observations. C'est en fait la découverte de la symétrie non conventionnelle du paramètre d'ordre qui a permis de comprendre de façon cohérente l'effet des substitutions magnétiques et non magnétiques sur  $T_c$ . Un paramètre d'ordre de symétrie  $d$  change de phase et de signe suivant la direction. Dans ce cas, tout type de défaut, magnétique ou non magnétique, donne lieu à du « pair-breaking ».

Une fois établie la possibilité de pair-breaking de la part de tout défaut, on peut s'intéresser à la dépendance en concentration de  $\Delta T_c$  et la comparer à celle attendue par la théorie d'Abrikosov-Gor'kov. L'irradiation d'échantillons permet d'obtenir des concentrations importantes de défauts sans affecter la structure des composés. La quantité de lacunes peut être variée de façon réversible ce qui permet en plus de travailler sur le même échantillon, à dopage fixe (Rullier-Albencque 2000, 2001, 2003). La concentration de défauts est donnée par la résistivité résiduelle. En effet, les deux effets traduisent une diminution du temps de vie des quasiparticules. La diminution de  $T_c$  en fonction de la résistivité résiduelle est représentée sur la figure ci-dessous : la  $T_c$  diminue linéairement jusqu'à s'annuler (Rullier-Albencque 2003).

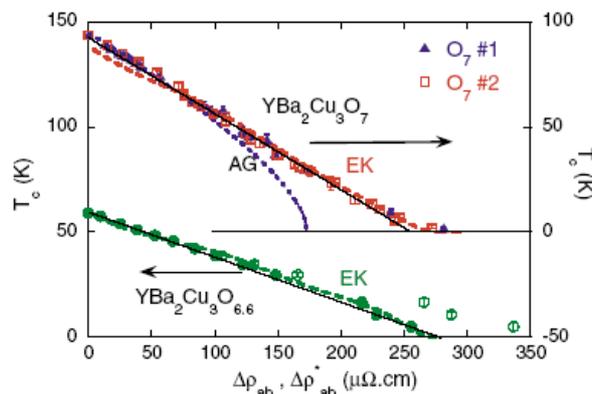


Figure 45 : Diminution de la température critique en fonction de la concentration de défauts. Celle-ci est

proportionnelle à la résistivité résiduelle, d'après (Rullier-Albencque 2003).

La présence d'un gap anisotrope dans la théorie d'Abrikosov Gorkov ne suffit pas à expliquer la dépendance en concentration de la réduction de  $T_c$ , en particulier pour les concentrations élevées. Un modèle basé sur des fluctuations supraconductrices au-dessus de  $T_c$  est proposé, dont les prédictions pour la dépendance en concentration sont vérifiées par les résultats expérimentaux présentés ci-dessus.

### 2-2-2) Effet des impuretés sur la longueur de pénétration

Les impuretés ont aussi pour effet d'augmenter la longueur de pénétration supraconductrice  $\lambda$ . Sa dépendance en température évolue vers un comportement en  $T^2$ , ce qui a longtemps masqué la dépendance linéaire en température caractéristique du paramètre d'ordre de symétrie  $d$  (Achkar 1993). En présence d'un réseau de vortex, cette longueur décrit comment le champ magnétique diminue entre les vortex. Sa valeur est donc déterminante pour la distribution des champs dans le réseau de vortex, dont la largeur  $\Delta B$  est inversement proportionnelle à  $\lambda^2$  (Brandt 2003). Les mesures  $\mu$ Sr donnent accès à  $\Delta B$  après avoir posé une hypothèse raisonnable pour la forme de la distribution. Cette quantité est représentée sur la figure ci-dessous en fonction de la concentration en impuretés ( $\sigma=3\mu s^{-1}$  correspond à une valeur de  $\Delta B$  d'environ 100Gauss).

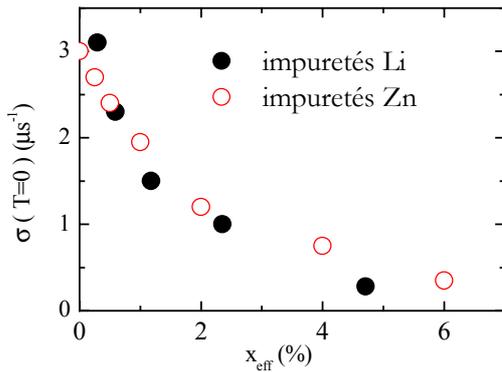


Figure 46 : Evolution de la largeur de la distribution de champ due au réseau de vortex, proportionnelle à  $\lambda^{-2}$ , en fonction de la concentration d'impuretés non magnétiques Zn (symboles ouverts, Bernhard 1997) et Li (symboles fermés, Mendels, non publié).

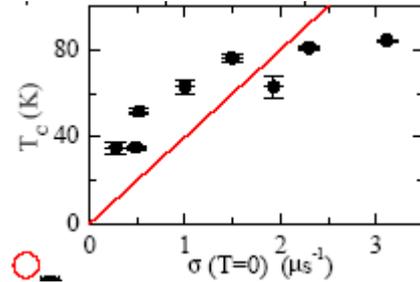


Figure 47 : Représentation de Uemura : température critique de composés avec des substitutions Zn en fonction de la densité de paires de Cooper. Les points expérimentaux s'écartent de la droite attendue. D'après (Uemura 1989)

La longueur de pénétration augmente quand la concentration d'impuretés augmente. Plusieurs interprétations de cette observation ont été proposées. A première vue, on peut penser que cette augmentation de la longueur de pénétration traduit une diminution du libre parcours moyen des électrons comme c'est le cas dans les supraconducteurs conventionnels. Mais la longueur de cohérence supraconductrice  $\xi_{\text{supra}}$  dans les cuprates, environ 15Angstroms, est deux ordres de grandeur inférieure à celle des supraconducteurs conventionnels. Par conséquent, le libre parcours moyen  $\ell$  des électrons dans l'état normal reste grand devant  $\xi_{\text{supra}}$ , et ce même en présence d'impuretés<sup>7</sup>: les cuprates sont donc des supraconducteurs "purs". Ainsi, l'augmentation de  $\lambda$  ne peut s'expliquer par le caractère de plus en plus diffusif des électrons en

<sup>7</sup>  $\ell$  vaut 64Angstroms en présence de 3% de Zn dans les plans  $\text{CuO}_2$ .

présence d'impuretés et on a  $\lambda^2 = m^*c^2 / (4\pi n_s e^2)$  où  $m^*$  est la masse effective et  $n_s$  la densité de paires de Cooper.

Dans la représentation de Uemura, on peut attribuer l'augmentation de  $\lambda$  à la réduction de  $T_c$  en présence de substitutions, proportionnelle à la densité superfluide  $n_s$ . Mais comme on peut le voir sur la figure 47, les points s'écartent de la courbe universelle de Uemura.

Nous reviendrons dans le chapitre concernant l'état supraconducteur sur l'origine de cette dépendance de  $\lambda$  avec la concentration d'impuretés.

### 2-2-3) Effet des impuretés sur la résonance

Les impuretés affectent également le mode résonant antiferromagnétique observé en neutrons en  $E_r \approx 40 \text{ meV}$  au dopage optimal dans les composés purs (Sidis 2000). Ce mode collectif antiferromagnétique est caractéristique de l'état supraconducteur étant donné qu'il n'apparaît qu'en-dessous de  $T_c$ . Les substitutions Ni décalent l'énergie de ce mode vers des énergies inférieures en préservant le rapport  $E_r/k_B T_c$ . De récentes mesures de spectroscopie Raman montrent un effet semblable d'impuretés Ni sur l'énergie du mode résonant dans un composé YBaCuO proche du dopage optimum (Gallais 2002). Au contraire, les substitutions Zn ont très peu d'influence sur l'énergie de ce mode, bien qu'elles réduisent la température critique.

D'autre part, l'intensité du mode résonant est modifiée par la présence d'impuretés. Comme le montre la figure ci-dessous, en présence de Zn, l'intensité de ce mode devient non négligeable dans l'état normal.

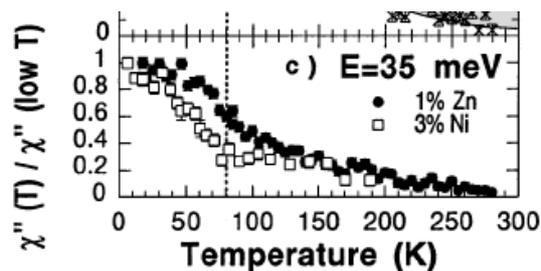


Figure 48 : Intensité de la partie imaginaire de la fonction de réponse magnétique au vecteur d'onde antiferromagnétique en présence de substitutions Ni et Zn dans un composé proche du dopage optimal  $O_7$ , d'après (Sidis 2000).

Enfin, les impuretés non magnétiques rajoutent de *nouvelles fluctuations antiferromagnétiques dans le gap supraconducteur*. Ces fluctuations sont à basse énergie, comme on peut le voir sur la figure ci-dessous, à 4K dans un composé proche du dopage optimal, l'énergie typique de ces fluctuations vaut environ 10meV.

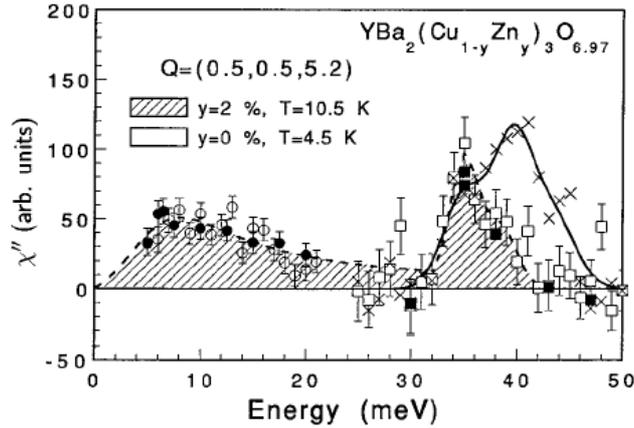


Figure 49 : Dépendance en énergie de la partie imaginaire de la fonction de réponse magnétique au vecteur d'onde antiferromagnétique dans l'état supraconducteur d'un composé dopé optimum avec des substitutions Zn, d'après (Sidis 1996).

#### 2-2-4) Effet locaux des impuretés

Du fait de l'appariement singulet des paires de Cooper, la susceptibilité électronique s'annule lorsque  $T \ll T_c$ . Des mesures RMN des noyaux Cu des plans montrent que ceci est de moins en moins vrai en présence d'impuretés non magnétiques Zn : plus la concentration d'impuretés Zn augmente, plus la susceptibilité électronique s'écarte de zéro (Ishida 1993). Cette susceptibilité résiduelle vers les températures nulles traduirait un effet moyen des impuretés sur la densité d'états au niveau de Fermi.

Par ailleurs, des mesures STM effectuées au voisinage d'impuretés Zn mettent en évidence la formation d'un pic de densité d'états dans le gap supraconducteur, très proche du niveau de Fermi. L'amplitude de ce pic décroît rapidement avec la distance à l'impureté, elle est quasiment nulle au-delà de trois-quatre mailles (Pan 2000).

La présence d'impuretés magnétiques Ni mène à des effets qualitativement différents : la susceptibilité électronique mesurée par RMN du Cu reste nulle à basse température, quelle que soit la concentration de Ni ; de nouveaux états électroniques apparaissent, comme dans le cas du Zn, dans le gap supraconducteur mais à des énergies différentes du niveau de Fermi (Ishida 1993, Hudson 2001).

En ce qui concerne les mesures RMN d'impuretés Li, le déplacement de raie, proportionnel à la densité de spin locale, augmente d'un facteur quatre environ entre la température critique et les plus basses températures mesurées (Bobroff 2001).

Nous reviendrons longuement sur ces mesures de l'effet local d'impuretés dans l'état supraconducteur dans la partie Supra\_Discussion.

## Chapitre 2 :

# La Résonance Magnétique Nucléaire



La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique de volume qui apporte des informations sur l'environnement magnétique des noyaux au cœur des atomes et molécules. En dehors de son utilisation en physique des solides, elle sert dans de nombreux domaines comme l'imagerie médicale, la géologie, la chimie ou bien la physique des liquides. Récemment, l'utilisation des spins nucléaires comme systèmes à deux niveaux s'est révélée une voie possible pour l'informatique quantique (Vandersypen 2001). Dans chacun de ces domaines, le vocabulaire utilisé ainsi que les propriétés sondées varient beaucoup. La présentation de la résonance magnétique nucléaire effectuée dans cette partie est propre à une utilisation dans les solides. Ce travail de thèse est consacré à la compréhension de la nature des plans  $\text{CuO}_2$  par la mesure de leur réponse à une perturbation. Dans ce but, la RMN nous a permis de sonder localement le magnétisme induit par des impuretés. Pour effectuer une analyse quantitative des mesures et "imager" l'aimantation induite, il est essentiel de bien comprendre quelles informations physiques peuvent être extraites des mesures.

Dans cette partie, nous commencerons par rappeler les principes généraux de la RMN ainsi que le lien entre les quantités mesurées et les propriétés électroniques du système étudié. Nous décrirons ensuite rapidement le dispositif expérimental ainsi que la méthode de transformée de Fourier. Effectuer des mesures RMN dans l'état supraconducteur est plus délicat techniquement et conceptuellement. Nous montrons que le champ radiofréquence pénètre uniformément dans le réseau de vortex. Les raies RMN sont très élargies, à la fois par la distribution de champ due au réseau de vortex et par les impuretés. Nous avons utilisé de nouvelles techniques de mesure par rapport à l'état normal qui sont mieux adaptées.

## Partie 1 : Principe de la RMN

Voir (Slichter 1978), (Abragam 1961) ainsi que (Fukushima 1981)

La résonance magnétique nucléaire donne accès localement aux propriétés magnétiques des solides. Elle est basée sur l'utilisation du spin des noyaux, faiblement couplés à leur environnement, comme sondes des champs magnétiques locaux et de leurs fluctuations. Le moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}_n$  d'un noyau est relié à son spin par  $\boldsymbol{\mu}_n = \gamma_n \hbar \mathbf{I}$  où  $\gamma_n$  est le rapport gyromagnétique caractéristique de chaque noyau<sup>1</sup>. Lorsqu'un noyau est placé dans un champ magnétique  $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{u}_z$  dans la direction  $z$ , son moment magnétique interagit avec le champ magnétique suivant l'hamiltonien  $H = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{H}_0 = -\gamma_n \hbar I_z H_0$ . Cette interaction Zeeman lève la dégénérescence entre les niveaux d'énergies. Les énergies propres du spin nucléaire sont :

$E_m = -\gamma_n \hbar m H_0$  où  $m$  varie de  $-I, I+1, \dots, I$  (figure 1). L'écart  $\Delta E$  entre ces niveaux d'énergie, appelés niveaux Zeeman, est proportionnel au champ  $H_0$  suivant  $\Delta E = \gamma_n \hbar H_0 = \hbar \omega_0$ , où  $\omega_0$  est la fréquence de Larmor.

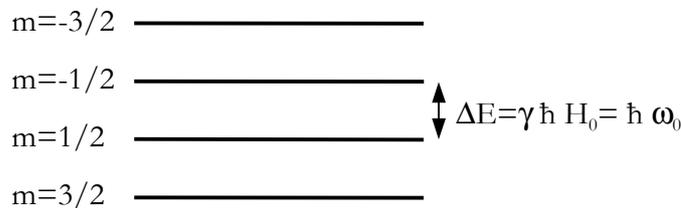


Figure 1 : Spectre d'énergie d'un spin nucléaire  $I=3/2$  placé dans un champ magnétique statique  $H_0$

La RMN consiste à sonder ce spectre en énergie des spins nucléaires pour mesurer la fréquence de résonance des noyaux. L'intérêt de cette mesure vient du fait que le champ local  $\mathbf{H}_L$  est légèrement différent du champ extérieur appliqué  $\mathbf{H}_L = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_e$ . Le champ  $\mathbf{H}_e$  est le champ additionnel créé par l'environnement des noyaux en réponse à  $\mathbf{H}_0$ . Dans les métaux, l'aimantation électronique rajoute sur le site des noyaux un champ  $\mathbf{H}_e$  plusieurs ordres de grandeur inférieur au champ appliqué. C'est cette réponse des électrons au champ extérieur que l'on veut mesurer. D'autres processus mènent à des champs locaux supplémentaires sur le site du noyau, que nous décrivons ci-dessous. Mesurer la fréquence de résonance  $\omega_0$  d'une famille de noyaux choisie permet ainsi de mesurer localement les propriétés magnétiques du système.

À l'équilibre thermodynamique, les niveaux d'énergie sont peuplés suivant la statistique de Boltzmann. La différence de population entre deux niveaux adjacents ( $N_{3/2} - N_{1/2}$ ) vaut typiquement  $10^{-5}(N_{3/2} + N_{1/2})$ . L'aimantation nucléaire moyenne résultante qui constitue notre signal est donc très faible, elle varie en température comme une loi de Curie<sup>2</sup>. Pour la détecter, il faut une technique de résonance : on applique une perturbation qui affecte seulement les noyaux qui nous intéressent et place le système de spins hors-équilibre. Pour induire des transitions entre niveaux, une perturbation dépendant du temps à la fréquence de Larmor est nécessaire. Dans la

<sup>1</sup> Le noyau n'a pas de moment magnétique orbital.

<sup>2</sup> On mentionne que pour les applications médicales nécessitant un signal nucléaire important sans augmenter la valeur de champ magnétique appliqué, des techniques d'hyperpolarisation de gaz permettent d'augmenter d'un ordre de grandeur l'aimantation nucléaire.

pratique, on utilise un champ magnétique alternatif  $\mathbf{H}_1$  appliqué perpendiculairement au champ statique  $\mathbf{H}_0$ . L'hamiltonien perturbatif est  $H_{pert} = -\gamma_n \hbar H_1 I_x \cos(\omega_0 t)$ . Pour un champ appliqué de 7T, cette fréquence de résonance se situe dans le domaine des radiofréquences (typiquement entre 10 et 150MHz). Le choix du champ magnétique appliqué dépend des phénomènes que l'on veut sonder. A l'heure actuelle, des mesures ont été effectuées dans un champ pulsé valant 60Teslas jusqu'à des champs appliqués de l'ordre du  $\mu$ Tesla pour observer les couplages entre molécules (MacDermott 2002). Le temps de retour à l'équilibre du système après la perturbation renseigne sur la dynamique nucléaire.

Pour comprendre ce que les mesures apprennent sur les propriétés électroniques du système, nous rappelons les interactions du noyau avec son environnement.

## 1) Interaction des noyaux avec leur environnement

Les interactions du noyau avec son environnement peuvent se distinguer en deux types d'interactions : celle du moment magnétique nucléaire (spin nucléaire) avec le champ magnétique  $\mathbf{H}_{local}$  présent dans son voisinage décrite comme un hamiltonien Zeeman et celle du moment quadrupolaire nucléaire (charge du noyau) avec les gradients de champs électriques locaux décrite par l'hamiltonien quadrupolaire  $H_Q$  :

$$H = H_{Zeeman} + H_Q = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_e) + H_Q$$

### 1-1- Interaction du spin nucléaire avec les champs locaux

Le champ magnétique local  $\mathbf{H}_e$  créé sur le site des noyaux provient à la fois des moments magnétiques associés aux spins électroniques non appariés et des mouvements orbitaux des charges électriques. Dans les composés non isolants comme les cuprates, la présence de spins électroniques non appariés est la principale contribution au champ magnétique local.

#### 1-1-1) Interaction avec les moments magnétiques des électrons non appariés

S'il existe des spins électroniques non appariés, comme dans les métaux, le spin nucléaire  $I$  interagit avec, suivant:

$$H = -\gamma_e \gamma_n \hbar^2 \vec{I} \cdot \left( \frac{\vec{S}}{r^3} - 3 \frac{r(\vec{S}r)}{r^5} - \frac{8\pi}{3} \vec{S} \delta(\vec{r}) \right) \quad \text{où le spin électronique } S \text{ est situé à une distance } r \text{ du}$$

noyau.

Les deux premiers termes décrivent une interaction dipolaire qui a lieu lorsque le spin électronique est porté par une orbitale  $p$ ,  $d$  ou  $f$ . Le dernier terme décrit une interaction dite de contact qui traduit la probabilité non nulle de trouver le spin électronique au même endroit que le noyau lorsque celui-ci est porté par une orbitale  $s$ . Le spin électronique non apparié  $S$  peut être aussi une fraction de spin non apparié transférée par covalence ou bien par polarisation de cœur, ce qui sera souvent le cas dans nos mesures.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la levée de dégénérescence des niveaux électroniques au voisinage du niveau de Fermi fait apparaître une densité de spin électronique moyenne<sup>3</sup>  $\langle S^z \rangle$  dans la direction  $z$  du champ appliqué non nulle. Elle donne lieu à un champ magnétique  $H_e$  supplémentaire sur le site du noyau qui interagit avec l'aimantation nucléaire suivant :

<sup>3</sup> Il s'agit ici d'une moyenne temporelle, pendant le temps de la mesure

$H = -\overrightarrow{M}_n \cdot \overrightarrow{H}_e = -(\hbar \gamma_n I^z) \cdot (A_{hf} \langle S^z \rangle)$  où  $M_n$  est l'aimantation nucléaire et  $\langle S^z \rangle$  est la moyenne de la densité de spin électronique dans la direction  $z$ ,  $A_{hf}$  est le couplage hyperfin<sup>4</sup>. La nature de l'interaction entre  $I$  et  $S$  est englobée dans le couplage hyperfin. Pour une interaction dipolaire avec un spin porté par une orbitale  $p$  par exemple, le couplage hyperfin est maximal quand le champ est appliqué dans la direction de l'orbitale. Il vérifie  $Tr(A_{hf})=0$ . Pour une interaction de contact, le tenseur de couplage hyperfin est isotrope et positif. Cette interaction mène à un couplage hyperfin typiquement un ordre de grandeur plus important que l'interaction dipolaire. Si une orbitale  $s$  est polarisée de cœur par une orbitale  $p$  ou  $d$  portant un spin électronique non apparié, le couplage hyperfin résultant est isotrope et négatif.

La densité de spin aligné dans la direction  $z$ ,  $\langle S^z \rangle$ , reflète la réponse des électrons d'énergie  $\omega$  presque nulle à un champ appliqué **uniforme**. Elle est donc reliée à la partie réelle de la susceptibilité électronique uniforme de vecteur d'onde  $\mathbf{q}=0$ , notée  $\chi_e(\mathbf{q}=0, \omega \approx 0)$ . La fréquence de résonance des noyaux donne accès à cette quantité, elle s'écrit :

$$\delta\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} H_e = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \frac{A_{hf}^i}{\mu_B} \chi_e(q=0).$$

De même que précédemment, on définit un déplacement de raie indépendant de la valeur du

champ appliqué souvent appelé "déplacement de Knight"  $K_{spin}^i = \frac{\delta\nu_{spin}^i}{\nu_{référence}^i} = \frac{A_{hf}^i}{\mu_B} \chi_e(q=0)$ .

#### 1-1-2) Interaction avec les champs créés par les charges électroniques en mouvement

Le moment magnétique nucléaire interagit directement et indirectement avec le moment orbital des électrons non appariés ainsi qu'avec les courants de charges orbitales des couches électroniques pleines. L'interaction directe avec le moment électronique orbital est souvent réduite à zéro dans les solides car la présence de champs cristallins annule le moment électronique orbital (*quench* du moment orbital)<sup>5</sup>. L'interaction indirecte entre le spin nucléaire et le moment électronique orbital est reliée au couplage spin-orbite. La contribution de Van Vleck repose sur un mécanisme similaire. Par ailleurs, les déplacements de charges dans les orbitales pleines créent un champ magnétique sur le site du noyau. Celui-ci dépend de la nature des orbitales entourant le noyau et de leurs liaisons chimiques.

Toutes ces contributions sont proportionnelles au champ magnétique appliqué  $H_0$ . Nous ne nous intéresserons pas à leur détail et les regroupons donc dans un déplacement de raie appelé chimique qui s'écrit, pour un champ appliqué dans la direction  $i$  :

$$K_{chimique}^i = \frac{\delta\nu_{chimique}^i}{\nu_{référence}^i}$$

S'il n'y a pas de modification de la structure (distances entre atomes ou orientation des liaisons) comme c'est le cas dans nos composés, le terme  $K_{chimique}^i$  est indépendant de la température.

<sup>4</sup> Dans cette notation que nous adopterons dans tout le manuscrit, l'unité du couplage hyperfin est celle d'un champ en Oe. Néanmoins, dans cette formulation, les couplages hyperfins sont souvent exprimés en Oe/ $\mu_B$  dans la littérature. Une seconde formulation peut être trouvée dans la littérature, par exemple dans (Mila 1989). L'hamiltonien s'écrit alors  $H = -A_{hf} I \cdot S$  où le couplage hyperfin est exprimé en erg et vaut typiquement  $10^{-21}$ - $10^{-20}$ . Le déplacement de raie correspondant vaut  $K = (A_{hf} / \gamma_n \hbar^2) \chi_e$ .

<sup>5</sup> Le champ local créé par le moment orbital s'élèverait d'après le calcul à plusieurs centaines de Teslas. Or dans la pratique, il est quatre à cinq ordres de grandeur inférieur, voire nul.

### 1-1-3) Interaction avec les moments magnétiques des autres noyaux

Le moment magnétique nucléaire interagit avec les moments magnétiques des autres noyaux. Cette interaction peut être directe à travers une interaction dipôle-dipôle :

$$H_{nn} = -\frac{\gamma_n \gamma_{n'} \hbar^2}{r^3} \left[ \vec{I}(\vec{n}) \cdot \vec{I}(\vec{n}') - 3 \frac{(\vec{n} \cdot \vec{I}(\vec{n}'))(\vec{n}', \vec{I}(\vec{n}'))}{r^2} \right]$$

où  $I(r_{ij})$  est le spin à la position  $r_{ij}$  et  $\gamma_n$  est le rapport gyromagnétique du noyau de type  $n$ . Cette interaction dans les métaux peut également être médiée par les électrons libres. Elle est alors indirecte et dépend de la partie réelle de la susceptibilité électronique  $\chi'(r)$  et du couplage hyperfin  $A$  entre les noyaux et les spins électroniques :

$$H_{nn} = -\frac{\gamma_n \gamma_{n'}}{2\mu_B^2} \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} I^n(\vec{n}) \cdot A(\vec{n} - \vec{r}) \chi'(\vec{r} - \vec{r}') A(\vec{r}' - \vec{n}') \cdot I^{n'}(\vec{n}')$$

Qu'elle soit directe ou indirecte, elle mène à un élargissement des raies de résonance qui est bien inférieur aux autres sources d'élargissement dans nos composés. Cette interaction ne donne pas lieu à un champ local supplémentaire et donc n'intervient pas dans le déplacement de la raie. Par contre, cette interaction entre noyaux jouera un rôle important dans les propriétés dynamiques des noyaux (pour le T<sub>2</sub>).

\*\*\*\*\*

Pour résumer, pour une mesure avec un champ statique appliqué dans la direction  $i$ , la fréquence de résonance résultant de ces interactions se décompose suivant :

$$\nu_{résonance}^i = \nu_{référence} + \delta\nu_{spin}^i + \delta\nu_{chimique}^i + \delta\nu_{quadrupolaire}^i$$

où  $\nu_{référence}$  correspond à la fréquence de Larmor des noyaux seuls (sans environnement),  $\delta\nu_{spin}^i$  est le décalage de la fréquence de résonance dû aux spins électroniques libres,  $\delta\nu_{chimique}^i$  est dû à la mise en mouvement de charges électriques par le champ magnétique et  $\delta\nu_{quadrupolaire}^i$  aux gradients de champs électriques.

### 1-2- Couplage du moment quadrupolaire nucléaire aux charges

A cause de la distribution non sphérique des charges du noyau (pour  $I > 1/2$ ), celui-ci est doté d'un moment quadrupolaire noté  $Q$ . Par conséquent, l'énergie électrostatique du noyau dépend de son orientation par rapport aux charges environnantes. L'interaction entre le moment quadrupolaire et le potentiel électrostatique est décrite par l'hamiltonien :

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [eq(3I_x^2 - I_2) + eq\eta(I_x^2 - I_y^2)]$$

où le repère (x,y,z) correspond aux axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique défini comme  $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$  avec  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ , le paramètre d'asymétrie et  $V_{xx} = \partial^2 V / \partial x^2$ .

Pour un champ magnétique suffisamment important, cet effet peut être traité en perturbation devant le couplage magnétique. Dans ce cas, les énergies propres de l'hamiltonien Zeeman sont modifiées et la dégénérescence est levée (voir figure 2 ci-dessous, exemple d'un spin  $I=3/2$ ). La fréquence de résonance correspondant aux transitions appelées satellites est diminuée ou augmentée d'une quantité  $\nu_Q \ll \nu_0$ .

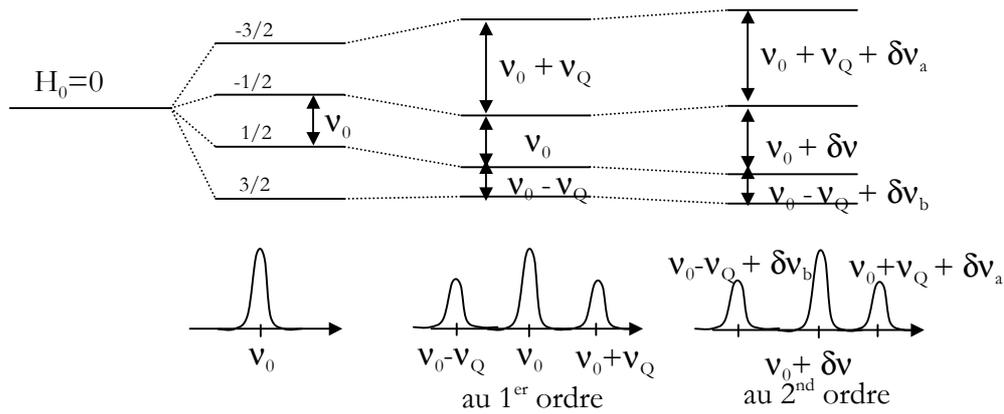


Figure 2 : Effet de l'interaction quadrupolaire sur les niveaux d'énergie d'un spin 3/2 pour un champ appliqué dans la direction  $i$ . Au premier ordre en perturbation, les transitions  $-3/2 \rightarrow -1/2$  et  $1/2 \rightarrow 3/2$  sont décalées vers  $\nu_0 \pm \nu_Q$ . Au second ordre en perturbation, la raie centrale (transition  $-1/2 \rightarrow 1/2$ ) est décalée de  $\delta\nu^i = [I(I+1) - 3/4]/36 (\nu_Q^i - \nu_Q^k)^2 / \nu_{\text{référence}}$ . Les raies satellites sont également décalées au second ordre de  $\delta\nu_a^i$  et  $\delta\nu_b^i$ . Pour un spin 3/2, l'effet quadrupolaire au second ordre donne lieu à  $\delta\nu_a^i = \delta\nu_b^i = 0$ .

Pour les noyaux que nous avons mesurés, nous nous sommes intéressés principalement à la transition centrale  $-1/2 \rightarrow 1/2$ . Cependant dans l'état supraconducteur, la mesure des satellites quadrupolaires pour  $^{17}\text{O}$  ( $I=5/2$ ) s'est révélée indispensable : la figure 18 à la fin de ce chapitre présente un exemple de spectre sur lequel toutes les transitions sont visibles.

Parfois, le couplage du noyau aux gradients de champs électriques n'est plus une perturbation devant l'interaction magnétique, c'est le cas notamment pour les noyaux Cu dans les cuprates. Dans ce cas, des mesures de résonance quadrupolaire nucléaire en champ nul ou très faible sont possibles.

## 2) Dynamique des spins nucléaires

Après l'application de la perturbation radiofréquence, les populations des niveaux d'énergie ne sont plus celles données par la statistique de Boltzmann. Considérons la transition  $-1/2 \rightarrow 1/2$  : une perturbation radiofréquence habituellement utilisée mène à des populations égales  $N_{1/2} = N_{-1/2}$ <sup>6</sup>. Après la perturbation, le vecteur moyen d'aimantation nucléaire est non nul et perpendiculaire au champ  $\mathbf{H}_0$ . Dans les solides, le retour du système de spins à l'équilibre se fait en deux temps. Dans un premier temps, le vecteur moyen d'aimantation nucléaire s'annule dans la direction perpendiculaire à  $\mathbf{H}_0$  au bout d'une échelle de temps qui est le temps de relaxation transverse  $T_2$ . Puis, dans un second temps, l'aimantation nucléaire moyenne s'aligne avec  $\mathbf{H}_0$  comme à l'équilibre, au bout d'un temps  $T_1$ . Dans ce cas, un processus qui induit des transitions entre niveaux et implique ainsi des échanges d'énergie avec le réseau est nécessaire. Toute fluctuation de l'hamiltonien à la fréquence de Larmor dans la direction perpendiculaire à  $\mathbf{H}_0$  y participe : fluctuations du champ local ou du gradient de champ électrique local. Dans notre étude, l'essentiel du couplage des noyaux à leur environnement est magnétique et les fluctuations

<sup>6</sup> Comme on le verra plus tard, cette perturbation est un pulse radiofréquence  $\pi/2$ .

de champ local sont donc le processus principal pour le retour à l'équilibre. Nous nous plaçons dans cette situation pour tous les rappels qui suivent.

## 2-1- Temps de relaxation longitudinal $T_1$

Le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  décrit l'échelle de temps caractéristique du retour de l'aimantation nucléaire dans la direction du champ appliqué. Ce temps caractéristique dépend fortement de l'environnement magnétique des noyaux et peut varier de plusieurs ordres de grandeur entre un métal (de l'ordre de la ms) et un isolant (jusqu'à plusieurs jours). Ainsi, on utilise dans nos échantillons YBaCuO la dynamique différente entre le site  $^{17}\text{O}$  des plans  $\text{CuO}_2$  et celui du plan BaO isolant situé à quelques Angstroms du plan  $\text{CuO}_2$  pour les différencier.

Plus précisément,  $T_1$  est défini comme l'inverse de la probabilité d'une transition entre deux niveaux adjacents telle que la variation du spin vaut  $\Delta m=1$ <sup>7</sup>. Dans les systèmes à relaxation d'origine magnétique,  $1/T_1$  s'écrit :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{(g\gamma_n)^2}{2} \int \langle S^+(t)S^-(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{où } \gamma_n \text{ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré. Le}$$

théorème fluctuation-dissipation permet de réécrire l'expression du  $T_1$  comme:

$$\frac{1}{T_1} = 2 \left( \frac{\gamma_n}{\mu_B} \right)^2 k_B T \sum_q A_{hf}^2(q) \frac{\chi''(q, \omega_n)}{\omega_n} \quad \text{où } A_{hf}(q) \text{ est le facteur de forme du noyau considéré et}$$

$\chi''(q, \omega_n)$  la partie imaginaire de la fonction de réponse magnétique à l'énergie  $\omega_n$  (fréquence de Larmor) proche des énergies nulles. Le facteur de forme du noyau indique comment il est couplé aux atomes sur lesquels sont localisés les spins électroniques. Suivant le facteur de forme  $A_{hf}(q)$  du noyau, la mesure de  $T_1$  donne accès aux fluctuations électroniques à différents vecteurs d'onde  $q$  mais que l'on ne peut varier librement.

## 2-2- Temps de relaxation transverse $T_2$

Après l'application d'une perturbation radiofréquence typique, le vecteur moyen de l'aimantation nucléaire est perpendiculaire au champ statique  $\mathbf{H}_0$ . La précession libre des spins nucléaires autour de  $\mathbf{H}_0$  s'effectue à une vitesse angulaire proportionnelle au champ local. Une distribution de champs internes mène à une distribution des vitesses de précession et donc un déphasage : la composante du vecteur moyen d'aimantation nucléaire dans le plan perpendiculaire à  $\mathbf{H}_0$  va s'annuler progressivement. A cette défocalisation réversible s'ajoute une défocalisation irréversible, due à des interactions dipolaires entre noyaux. Le temps de relaxation transverse  $T_2$  correspond à cette perte de cohérence de phase de l'aimantation nucléaire dans le plan perpendiculaire au champ statique. Cette interaction peut aussi être médiée par la polarisation électronique comme c'est le cas pour les noyaux Cu des plans  $\text{CuO}_2$ . Dans le cas d'interaction indirecte entre noyaux, la mesure de  $T_2$  renseigne ainsi sur les propriétés électroniques (Thelen 1994, Takigawa 1994). La composante gaussienne du  $T_2$  s'exprime :

$$\left( \frac{1}{T_{2G}} \right)^2 \propto \frac{1}{N} \sum_q A_4(q) \chi'(q)^2 - \left[ \frac{1}{N} \sum_q A^2(q) \chi'(q) \right]^2 \quad \text{où } \chi'(q) \text{ est la partie réelle de la fonction de réponse}$$

magnétique.

<sup>7</sup> La grande différence entre les relaxations d'origine magnétique ou quadrupolaire réside dans les transitions autorisées. Ainsi les fluctuations de l'hamiltonien quadrupolaire autorisent les transitions telles que  $\Delta m=2$  également. Les lois qui décrivent le retour de l'aimantation nucléaire moyenne à l'équilibre sont de ce fait différentes.

### 3) *Expérimentalement*

Dans cette partie est présenté brièvement le dispositif expérimental que nous avons utilisé ainsi que la technique d'analyse des mesures dans l'état normal.

#### 3-1- Dispositif expérimental

Les composantes principales, représentées sur la figure 3, sont de bas en haut:

- 1) le cryostat contenant le circuit de mesure avec l'échantillon placé dans la bobine, inséré dans le champ magnétique uniforme (homogénéité de l'ordre du ppm) d'une bobine supraconductrice. Nous avons effectué des mesures dans des champs fixes valant de 3 Teslas jusqu'à 15 Teslas.
- 2) le spectromètre qui élabore les séquences de pulses et amplifie le signal mesuré en réception
- 3) l'ordinateur qui permet d'écrire les commandes pour les séquences de pulses et d'enregistrer la réponse du système étudié.

##### 3-1-1) *Cryostat*

Pour pouvoir effectuer des mesures de 5K à 400K, le cryostat utilisé permet de varier la température de l'échantillon. La régulation en température est effectuée par la circulation d'un flux gazeux, d'azote pour descendre jusqu'à 77K et d'hélium jusqu'à 5K. Le refroidissement associé à ce flux est contrebalancé par un chauffage situé à proximité de l'échantillon. Les mesures en dessous de 70K sont plus délicates car la faible densité d'He facilite la formation d'arcs électriques. L'effet de ces arcs électriques est de court-circuiter partiellement ou totalement l'impulsion radiofréquence envoyée aux bornes de la bobine. Les conséquences sont une réduction de l'intensité du signal mesuré et une déformation non contrôlée de ce signal. Pour éviter les arcs électriques, un cryostat différent est utilisé au LCMI à Grenoble où nous avons effectué les mesures à 14T: l'échantillon ainsi que la tête de mesure sont placés dans une "chaussette" fermée, sous haute pression d'He (typiquement 2 à 3 pressions atmosphériques). La régulation en température se fait par convection, un flux gazeux circulant autour de la chaussette.

##### 3-1-2) *Emission des pulses*

L'échantillon est placé, à l'équilibre, dans le champ statique  $H_0$ . Pour perturber le système de spins que nous voulons étudier, il faut appliquer un champ alternatif perpendiculaire à  $H_0$ . Ce champ alternatif  $H_1$  est produit via des impulsions rectangulaires de fréquences alternatives (pulses) d'une durée de l'ordre de quelques  $\mu\text{sec}$ . Son amplitude est de l'ordre de 100 Gauss. L'émission de cette excitation est assurée par un générateur radiofréquence dont le signal amplifié de 50 à 60 dB est transmis dans une bobine, où se trouve l'échantillon. La fréquence d'irradiation doit être proche de la fréquence de résonance des noyaux qui nous intéressent. Alors l'application d'un pulse de durée  $t_{\text{pulse}}$  permet de tourner la direction du vecteur moyen d'aimantation nucléaire d'un angle  $\theta = \gamma_n H_1 t_{\text{pulse}}$  (où  $\gamma_n$  est le rapport gyromagnétique du noyau). Pour mesurer un signal maximal, on utilise des pulses  $\pi/2$  qui permettent de tourner l'aimantation dans le plan de la bobine, perpendiculairement au champ statique. Lorsque l'excitation s'arrête, les spins nucléaires tournent à leur fréquence de Larmor et induisent aux bornes de la bobine une fem : c'est cette réponse que l'on veut mesurer.

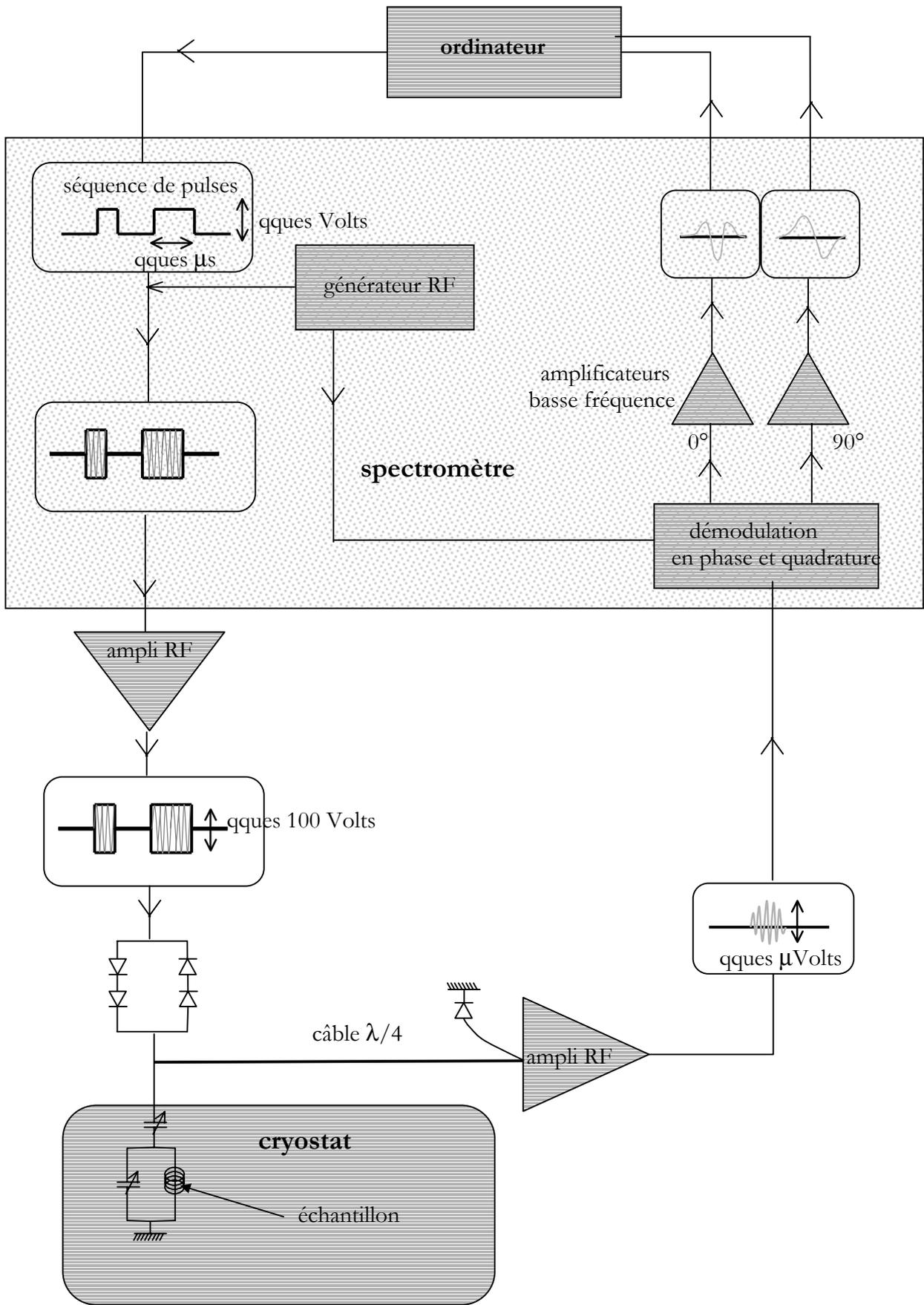


Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental

Mais après l'émission du pulse radiofréquence, le circuit de réception est aveuglé électroniquement pendant une durée appelée temps mort, valant de 1 à 10 $\mu$ s. Pour surmonter ce problème, on utilise la technique d'écho de spin (Hahn 1950) courante pour la RMN dans les solides qui consiste à rajouter un pulse  $\pi$  ou  $\pi/2$  après le premier pulse : cette séquence  $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi/2$  permet de refocaliser l'aimantation transverse au bout d'un temps  $\tau$  supérieur au temps mort. On appelle ce signal écho de spin.

Par la suite, nous effectuons la transformée de Fourier de ce signal. Pour obtenir des formes de raie correctes, des séquences de pulses plus compliquées sont utilisées (voir tableau ci-dessous).

Phase du pulse $\pi/2$	Phase en réception	Phase du pulse $\pi/2$	Phase en réception
$0^\circ$	$0^\circ$	$0^\circ$	$0^\circ$
$180^\circ$	$180^\circ$	$90^\circ$	$270^\circ$
		$180^\circ$	$180^\circ$
		$270^\circ$	$90^\circ$
Tableau 1 : Séquence à deux phases utilisée pour avoir une bonne ligne de base.		Tableau 2 : Séquence à quatre phases utilisée pour éliminer les effets fantômes. Lorsque la détection en phase et en quadrature n'est pas parfaite (voir plus tard), une raie qui résonne normalement en $\nu_{\text{irr}} + \delta\nu$ peut présenter une raie fantôme en $\nu_{\text{irr}} - \delta\nu$	

### 3-1-3) Circuit de mesure

Pour détecter la réponse de l'ensemble des spins nucléaires, le circuit de mesure est ici le même que le circuit d'excitation : c'est un circuit résonant LC-C dit "bouchon" (voir schéma de la figure 3). Il est constitué de deux capacités variables qui permettent d'ajuster la fréquence de résonance du circuit (capacité notée  $C_T$ ) et d'accorder le circuit à une impédance de  $50\Omega$  (capacité notée  $C_M$ ) et d'une bobine qui contient l'échantillon. Le facteur de qualité  $Q = \omega / \Delta\omega$  du circuit varie entre 30 et 100 suivant la bobine utilisée (Cu ou CuBe) ou la température. Dans l'état supraconducteur, la présence de l'échantillon dans la bobine décale la fréquence de résonance du circuit. Nous revenons sur ce problème spécifique à l'état supraconducteur dans la partie suivante.

### 3-1-4) Réception du signal

Notre signal est constitué de la faible tension induite aux bornes de la bobine par la précession des spins nucléaires qui vaut typiquement de l'ordre du  $\mu$ V au mV. Ce signal radiofréquence est d'abord amplifié par une série d'amplificateurs, puis démodulé de la fréquence d'irradiation en phase et en quadrature. La détection en phase et en quadrature permet lors de l'opération de transformée de Fourier sur l'écho démodulé de repérer sa fréquence de résonance par rapport à la fréquence d'irradiation. Du fait du faible rapport signal/bruit pour les échantillons enrichis en  $^{17}\text{O}$ , le signal est moyenné un très grand nombre de fois (le rapport S/B en un coup dans l'état normal pour un échantillon correctement enrichi en  $^{17}\text{O}$  est de l'ordre de 1/10, il est environ divisé par 10 dans l'état supraconducteur). Dans l'état normal, l'acquisition d'un spectre  $^{17}\text{O}$  nécessite environ une heure. Dans l'état supraconducteur, à cause de raies larges comme nous le verrons dans le chapitre suivant, la mesure d'un spectre entier varie entre une et six heures suivant l'enrichissement  $^{17}\text{O}$  de l'échantillon.

### 3-2- Transformée de Fourier de l'écho de spin

Le système est excité sur une gamme de fréquence finie autour de la fréquence d'irradiation utilisée  $\nu_{RF}$ , ceci grâce à l'utilisation de pulse radiofréquence de durée finie  $t_{pulse}$ . La fenêtre d'excitation s'exprime en fonction de  $\nu_{RF}$  et  $t_{pulse}$  comme :

$$F(\nu) = \frac{\sin(\pi(\nu - \nu_{RF})t_{pulse})}{\pi(\nu - \nu_{RF})t_{pulse}} \text{ où } t_{pulse} \text{ est la durée du pulse et } \nu_{RF} \text{ la fréquence d'irradiation.}$$

Pour un pulse de durée  $3\mu s$  par exemple, la largeur à mi-hauteur de  $F(\nu)$  vaut environ 300kHz.

Après démodulation, le signal de précession des spins oscille à une fréquence  $\nu_0$  qui est l'écart entre leur fréquence de résonance  $\nu_{res}$  et la fréquence d'irradiation  $\nu_{irr}$ . L'amplitude de ce signal diminue au fur et à mesure du temps car le vecteur moyen d'aimantation nucléaire perd sa cohérence dans le plan de la bobine et s'annule au bout d'un temps typique  $\tau$ . Nous décrivons dans un premier temps l'opération de transformée de Fourier effectuée sur le signal mesuré après démodulation, que nous illustrerons ensuite par un exemple. Considérons la partie réelle et imaginaire d'un écho qui oscille à la fréquence  $\nu_0$  :  $f(t) = e^{i2\pi\nu_0 t} e^{-|t|/\tau}$ . La transformée de Fourier complexe de cet écho s'écrit :

$$g(\nu) = \frac{\tau}{1 + (\nu_0 - \nu)^2 \tau^2} - i \frac{(\nu_0 - \nu)^2 \tau^2}{1 + (\nu_0 - \nu)^2 \tau^2}$$

La partie réelle de  $g(\nu)$  est une lorentzienne maximale en  $\nu_0$  et de largeur  $2/\tau$  alors que sa partie imaginaire s'annule en  $\nu_0$ <sup>8</sup>. En réalité, le signal de précession des spins contient bien plus qu'une seule fréquence, car le système a été excité sur une gamme finie de fréquence. La transformée de Fourier donne ainsi accès à l'histogramme de toutes les fréquences de résonance contenues dans  $f(t)$ .

Un écho typique est représenté sur la figure ci-dessous. La période apparente de  $4\mu s$  du signal correspond à une fréquence de résonance située à 250kHz de la fréquence d'irradiation. La transformé de Fourier de cet écho présente une raie très intense située à 250kHz de  $\nu_{irr}$  et une autre raie moins intense de fréquence de résonance différente dont on ne pouvait deviner la présence d'après l'écho seul. Ces deux raies correspondent à deux sites distincts dans la maille. La RMN par transformée de Fourier permet ainsi d'obtenir un histogramme des champs locaux pour un noyau choisi.

La transformée de Fourier s'étend sur une gamme en fréquence limitée d'une part par la fenêtre finie d'excitation du système et d'autre part, par le circuit résonant qui filtre à la fois l'excitation et la réception excepté sur une fenêtre  $\Delta f$  autour de la fréquence de résonance du circuit. La largeur  $\Delta f$  de ce filtre dépend du facteur de qualité du circuit (et donc de la bobine utilisée). Dans l'exemple des figures 4 et 5, le facteur de qualité du circuit vaut environ 100, soit  $\Delta f \approx 750\text{kHz}$ .

---

<sup>8</sup> Dans cette formulation,  $\tau$  correspond au temps de défocalisation de l'aimantation transverse dû aux processus réversibles. Dans un liquide, on a  $\tau \approx T_2$ .

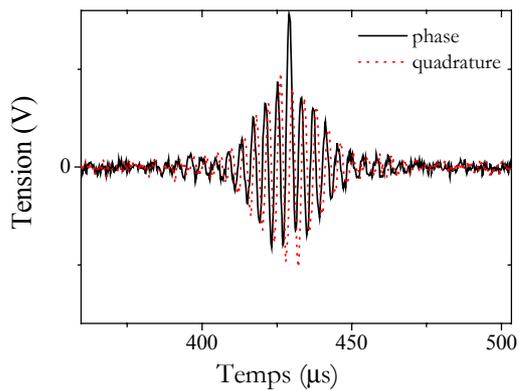


Figure 4 : Echo typique enregistré. Les deux courbes correspondent aux signaux en phase et en quadrature, après démodulation par la fréquence d'irradiation.

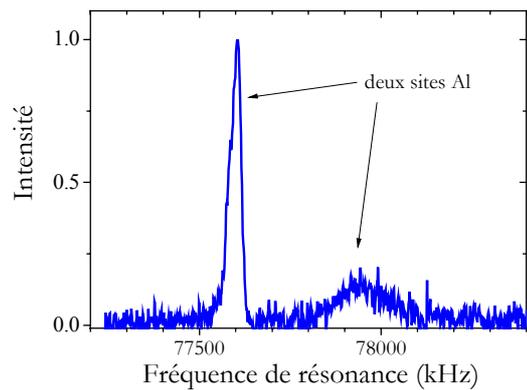


Figure 5 : Partie réelle de la transformée de Fourier correspondant à l'écho de la figure ci-contre. La fréquence d'irradiation est 77850kHz.

#### 4) Spectre de poudres

Lorsque l'échantillon est une poudre, le champ magnétique appliqué prend toutes les directions possibles par rapport aux axes cristallographiques<sup>9</sup>. Les figures 6 et 7 illustrent la forme des spectres en considérant séparément l'anisotropie magnétique et quadrupolaire (Baugher 1969). La présence de singularités sur le spectre peut être utilisée pour déterminer les tenseurs magnétiques et quadrupolaires, même si la méthode la plus directe consiste à mesurer un monocristal. Inversement si ces tenseurs sont connus comme ceux des noyaux <sup>63</sup>Cu et <sup>17</sup>O dans YBaCuO (Takigawa 1989a, Pennington 1989a), le spectre de poudre se calcule par simulation numérique.

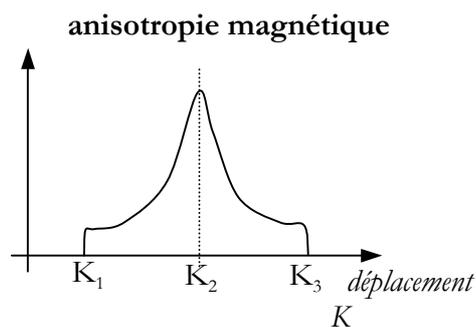


Figure 6 : Forme de spectre de poudre caractéristique d'une anisotropie magnétique. Suivant les directions notées 1, 2 et 3, les déplacements de raie valent respectivement  $K_1 < K_2 < K_3$ , d'après (Baugher 1969).

<sup>9</sup> Dans le cas général, les axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique ne coïncident pas nécessairement avec les axes cristallographiques.

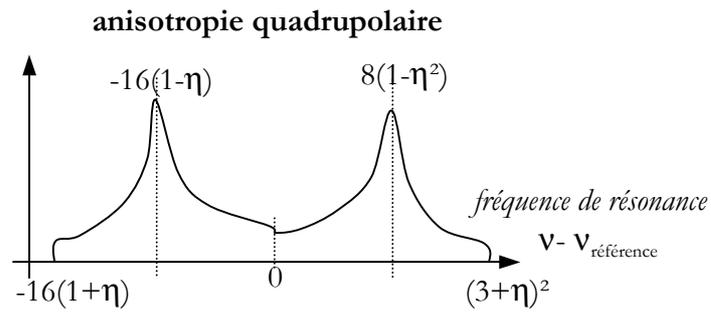


Figure 7 : Forme de spectre de poudre caractéristique d'une anisotropie quadrupolaire.  $\eta$  est l'asymétrie. L'échelle est en unités de  $(\nu_Q^2/144\nu_0)[I(I+1)-3/4]$  où  $\nu_Q$  correspond à la direction  $z$ . D'après (Baughner 1969)

Nous ne présentons pas dans ce travail de simulations de spectres de poudre. L'essentiel de nos mesures a en effet été effectué sur des poudres orientées sous champ magnétique dans une colle à prise lente suivant l'axe  $c$ . L'effet d'une légère désorientation de cet alignement, estimée de l'ordre de  $5-10^\circ$ , est négligeable sur les spectres  $^{17}\text{O}$  et  $^{89}\text{Y}$ . Par contre, elle donne lieu à des élargissements quadrupolaires importants de la raie centrale des noyaux  $^{63}\text{Cu}$ .

En ce qui concerne les échantillons  $\text{TlBaCuO}$ , nous avons vérifié le succès de la procédure d'alignement par des simulations numériques des spectres, pour identifier notamment les différents sites  $^{17}\text{O}$ .

## Partie 2 : RMN dans l'état supraconducteur

*Voir la revue (MacLaughlin 1976)*

Un supraconducteur exclut le champ magnétique appliqué et a priori, les mesures RMN seraient impossibles. Mais les cuprates sont des supraconducteurs de type II, et donc le champ magnétique appliqué  $H_0$ , supérieur au champ critique  $H_{c1}$ , pénètre dans l'échantillon sous forme de vortex. Dans le réseau de vortex, la distribution de champ est inhomogène : maximale au cœur des vortex et minimale entre les vortex. Cette distribution de champ a un effet sur les spectres RMN qui a été largement étudié et que nous décrivons ici.

Beaucoup moins étudiée est la pénétration du champ radiofréquence appliqué pour la mesure RMN dans l'échantillon (Caretta 1993). La manière dont pénètre un champ radiofréquence dans un échantillon qui présente un réseau de vortex est probablement plus compliquée que dans un métal. On ne sait pas notamment s'il pénètre uniformément dans tous le réseau de vortex ou seulement au cœur des vortex. Dans la suite de ce travail, la présence de substitutions dont on veut déterminer le magnétisme induit se manifeste comme un élargissement des spectres. Il est donc essentiel de vérifier qu'aucun artefact dû à la mesure RMN n'affecte la forme des raies. Nous avons étudié en collaboration avec K. van der Beek comment le champ radiofréquence pénètre dans l'échantillon et nous montrons que les noyaux sont irradiés de façon identique, qu'ils soient *à l'intérieur ou à l'extérieur du cœur des vortex*.

Enfin, les spectres  $^{17}\text{O}$  très élargis dans l'état supraconducteur nous ont poussés à utiliser de nouvelles méthodes de mesure par rapport celles utilisées dans l'état normal comme la recombinaison de transformées de Fourier et le balayage en fréquence plutôt que le balayage en champ habituellement utilisé pour des raies larges. Nous détaillons ici ces méthodes.

### **1) Distribution de champ due au réseau de vortex**

L'établissement d'un réseau de vortex à basse température lorsque l'on applique un champ magnétique statique mène à une distribution de champs magnétiques dans l'échantillon. Les mesures particulièrement adaptées pour sonder cette distribution en champ sont la RMN et  $\mu\text{Sr}$  (pour la  $\mu\text{Sr}$ , revue Sonier 2000). Comme nous l'avons vu précédemment, cette distribution de champ est caractérisée par la longueur de pénétration du champ magnétique  $\lambda$  et de la longueur de cohérence de paire  $\xi_{\text{supra}}$ <sup>1</sup>. Nous décrivons rapidement comment calculer cette distribution de champ avant de mentionner les mesures qui en ont été faites.

#### **1-1- Calcul de la distribution de champ**

Deux approches sont possibles pour calculer cette distribution de champ, toutes deux indépendantes du mécanisme à l'origine de la supraconductivité. La première approche utilise les équations de London. Ces équations sont établies initialement sous l'hypothèse d'un paramètre d'ordre supraconducteur uniforme spatialement et permettent de calculer le champ magnétique local. Pour traiter les réseaux de vortex, ces équations peuvent être modifiées pour inclure des zones dans lesquelles le paramètre d'ordre supra s'annule (Mitrovic 2001, thèse). Cette

---

<sup>1</sup> Plus rigoureusement, cette distribution  $n(B)$  dépend également de la symétrie du réseau ainsi que de la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur. Mais par la suite, ce qui nous intéressera sera la largeur à mi-hauteur de cette distribution et non sa structure fine dans les ailes. Or cette largeur dépend finalement assez peu de ces deux paramètres

description est valable quelle que soit la température, pour des champs appliqués  $B \ll B_{c2}$  et bien sûr pour des types II extrêmes. L'autre approche - Ginzburg-Landau - est développée dans la théorie de Landau des transitions de phase. Ce formalisme décrit bien le cœur des vortex mais n'est valable rigoureusement qu'au voisinage de  $T_c$  (Brandt 2003).

Ces deux descriptions mènent à des distributions  $n(B)$  comparables, avec des largeurs à mi-hauteur  $\Delta B$  quantitativement similaires<sup>2</sup>. La figure 8 présente  $n(B)$  calculée dans un réseau carré. La valeur de champ maximal correspond au cœur des vortex (**point M**). Le champ est plus faible au point selle (**point s**) qui se trouve entre deux vortex mais concerne une plus grande surface d'échantillon. Le champ est minimum au centre d'un carré de vortex (**point m**).

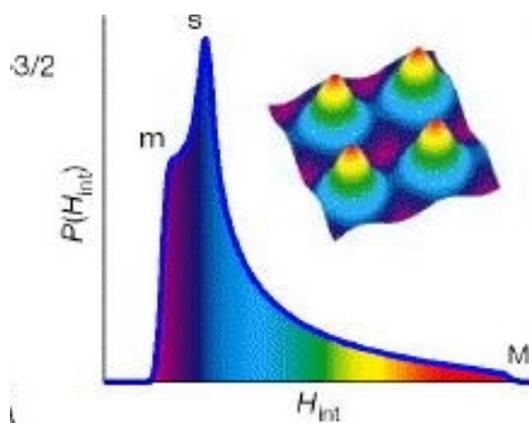


Figure 8 : Distribution de champ caractéristique d'un réseau de vortex, d'après (Mitrovic 2001)

La largeur à mi-hauteur de la distribution est donnée approximativement par<sup>3</sup> :

$$\begin{aligned} \text{pour } H // c : \Delta B &= \sqrt{(0.00371) * \Phi_0 / \lambda_{ab}^2} \\ \text{pour } H \perp c : \Delta B &= \sqrt{(0.00371) * \Phi_0 / (\lambda_{ab} \lambda_c)} \end{aligned}$$

Cette formule largement utilisée dans la littérature donne  $\Delta B = 72 \text{ G}$  à basse température pour un champ de  $7 \text{ T}$  dans YBCO (avec  $\lambda = 1325 \text{ \AA}$ ) (cette approximation est indépendante de la géométrie du réseau, triangulaire ou carré). Tant que le paramètre de Ginzburg-Landau  $\kappa = \lambda / \xi_{\text{supra}} \geq 70$ , cette équation donne un bon ordre de grandeur de  $\Delta B$  qui est valable à 30% près. Dans un article récent, Brandt calcule  $\Delta B$  pour toute valeur de  $\kappa$  ainsi que de champ appliqué par rapport à  $H_{c2}$  (Brandt 2003). A  $7 \text{ T}$ , cette étude donne  $\Delta B = 96 \text{ G}$ , ce qui est légèrement supérieur à l'approximation précédente. Dans la suite, nous considérerons comme valeur « théorique » de  $\Delta B$  ce dernier résultat. Pour déterminer  $\Delta B$  en fonction du champ magnétique, nous utilisons les  $\lambda$  et  $\xi_{\text{supra}}$  de Sonier (Sonier 1997 et 1999). Ces valeurs sont représentées dans le tableau ci dessous, pour différents champs magnétiques.

Bien que  $\lambda$  et  $\xi_{\text{supra}}$  varient de manière significative,  $\Delta B$  est quasiment constant dans notre gamme de champ.

<sup>2</sup> Des différences entre les distributions calculées suivant les deux approches apparaissent dans les ailes à haut champ, ce qui est attendu puisque la différence principale entre les deux formalismes réside dans la description des cœurs de vortex. Dans toute la suite, nous ne nous intéressons qu'à la largeur à mi-hauteur  $\Delta B$  de cette distribution à laquelle nous serons sensibles.

<sup>3</sup> Dans cette formule, pour  $\Phi_0 = 2.1 \cdot 10^{-15} \text{ T.m}^2$  et  $\lambda$  en m, on obtient  $\Delta B$  en Teslas.

		3T	7T	14T
$\lambda$ (Å)		1250	1325	1375
$\xi_{\text{supra}}$ (Å)		20	12	8
$\Delta B$ (G)		95	96	92

Tableau 3 : Longueur de pénétration  $\lambda$  et longueur de cohérence supraconductrice  $\xi_{\text{supra}}$  dans un composé YBCO à différents champs (Sonier 1997, 1999).

La dépendance en température de  $\Delta B$  est donnée par la dépendance en température de  $\lambda$  et  $\xi_{\text{supra}}$ .

### 1-2- Mesures de la distribution de champ

Un spectre RMN dans un composé pur dans lequel il existe un réseau de vortex est un histogramme des champs locaux et ressemble donc à la figure 8. La figure 9 présente notre mesure de RMN  $^{17}\text{O}$  dans un composé pur  $\text{O}_7$  à basse température, pour un champ appliqué de 7T. La raie présente une forme asymétrique caractéristique de la distribution de champ dans le réseau de vortex.

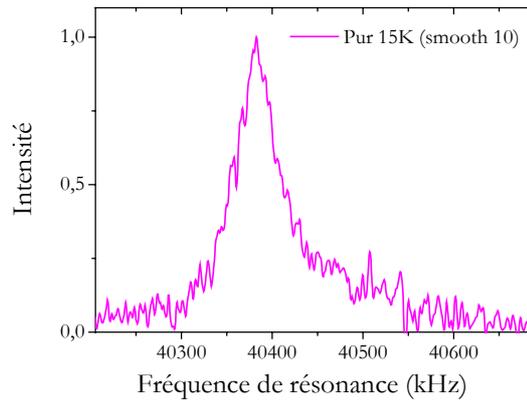


Figure 9 : Raie centrale du site  $^{17}\text{O}(2,3)$  dans un composé  $\text{O}_7$  pur pour un champ appliqué de 7T en direction H//c (T=15K)

La largeur totale à mi-hauteur de la raie centrale vaut  $^{17}\Delta\nu=56\pm 5$  kHz ce qui correspond à une distribution de champ  $\Delta B=97\pm 9$  Gauss (dans l'hypothèse que tout l'élargissement observé est dû à une distribution de champ local). Nous allons comparer dans le tableau 4 les résultats pour  $\Delta B$  fournis par la RMN de différents noyaux ainsi que la  $\mu\text{Sr}$ .

	d'après Brandt (2003)	$\mu\text{Sr}$	RMN $^{17}\text{O}$	RMN $^{89}\text{Y}$	RMN $^{19}\text{F}$
$\Delta\text{B}$ (Gauss)	96	$90\pm 7$ (Uemura 1989) $118$ (Pumpin 1990)	$97\pm 9$ (notre mesure) $106$ (Curro 2000) $104$ (Reyes 1997) $250$ (Mitrovic 2001)	$107$ (Barrett 1990) $55$ (Brom 1991) $48$ (Caretta 1992)	$42\pm 5$ (Gippius 2000) $31$ (Goren 1999)
Echantillon	H//c	monocristal (H//c)	poudres alignées (H//c)	poudres alignées (H//c)	poudres non alignées
Anisotropie $\Delta\text{B}_{//}/\Delta\text{B}_{\perp}$			notre mesure : 1.2	(Barrett 1990) : 1.8 (Brom 1991) : 1.4 (Caretta 1992) : 1.5	

Tableau 4 : Largeur à mi-hauteur de la distribution de champ associée au réseau de vortex mesurée par différentes sondes.

On note que toutes ces mesures n'ont pas été réalisées dans le but de mesurer  $\Delta\text{B}$ .

Ce tableau montre qu'il existe une dispersion parmi les mesures effectuées avec un même noyau. Cette dispersion peut provenir de formes différentes des échantillons qui donnent lieu à des distributions de champ démagnétisant différentes. Dans un cuprate dopé optimum, le champ démagnétisant  $H_d$  qui apparaît lorsque l'on applique un champ  $H_a$  est typiquement compris entre 1 et  $5\text{G}^4$ . Le champ interne vu par les noyaux est donc légèrement supérieur au champ appliqué. Mais cette correction est inférieure à notre précision de mesure et est donc négligeable. Par contre, la distribution du champ démagnétisant due à la distribution du facteur de forme  $\Delta\text{N}$  pourrait affecter les raies mesurées d'une convolution  $\Delta\text{B}_{\text{démagn}}$ . En effet, les grains dans une même poudre n'ont pas tous la même forme. Delrieu (thèse 1974) évalue la distribution  $\Delta\text{N}$  typique. Celle-ci mène à une distribution de champ démagnétisant  $\Delta\text{B}_{\text{démagn}}$  valant au maximum  $10\text{G}$  mais ce maximum varie probablement d'une synthèse à l'autre.

Parmi des synthèses différentes, la quantités et le type de défauts mènent à un désordre différent du réseau de vortex. Le désordre du réseau de vortex dû à ces défauts dépend du champ appliqué (il est d'autant plus important que le champ est faible) et convolue les mesures d'une largeur  $\Delta\text{B}_{\text{désordre}}$  (B).

La mesure effectuée par (Mitrovic 2001) par RMN  $^{17}\text{O}$  donne une valeur de  $\Delta\text{B}$  nettement au-dessus des autres mesures. Cette mesure est la seule effectuée en balayage de champ plutôt qu'en balayage de fréquence. Nous montrons dans la suite que cette technique est à l'origine de distributions de champ très importantes dans l'échantillons expliquant cette différence.

<sup>4</sup> Ces estimations de correction de champ démagnétisant sont valables pour des échantillons refroidis *sous champ magnétique*, comme c'est le cas dans tout notre travail. Les valeurs indiquées seraient environ six fois plus grandes dans le cas d'un refroidissement en champ nul.

Pour conclure, les mesures  $\mu\text{Sr}$  donnent des valeurs similaires aux mesures RMN. L'anisotropie faible observée en RMN autorise la comparaison aux mesures  $\mu\text{Sr}$  effectuées sur des échantillons en poudre.

## 2) Comment pénètre le champ radiofréquence dans un supraconducteur?

Imaginons naïvement que la pénétration du champ radiofréquence se fait simplement sur une épaisseur déterminée par la longueur de London  $\lambda_{\text{London}} \approx 150\text{nm}$ . Dans ce cas, on devrait irradier seulement les noyaux sur une épaisseur  $\lambda_{\text{London}}$ , c'est-à-dire à peine 1% des noyaux (nos grains ont une taille d'environ  $100\mu\text{m}$ ). On n'observe pas une telle perte d'intensité dans l'état supraconducteur par rapport à l'état normal. Ce paradoxe s'explique car la longueur caractéristique de pénétration du champ radiofréquence  $\lambda_{\text{RF}}$  en présence d'un réseau de vortex peut être très différente de celle du champ statique  $\lambda_{\text{London}}$  suivant l'amplitude du champ radiofréquence appliqué. Pour bien comprendre ce qu'il se passe durant l'application d'un pulse, il faut décomposer son effet en deux étapes que nous détaillons ci-dessous : 1) le champ radiofréquence appliqué lors d'un pulse déplace le réseau de vortex, 2) le déplacement de tout le réseau de vortex donne lieu à une variation du champ interne d'où l'apparition d'un champ radiofréquence effectif.

### 2-1- Déplacement du réseau de vortex

Soumettre un réseau de vortex à un champ magnétique alternatif est l'une des techniques les plus utilisées pour étudier leur dynamique (van der Beek 1994). Considérons un champ statique uniforme  $\mathbf{H}_0$  appliqué suivant la direction  $z$ . A l'intérieur de l'échantillon, la distribution de champ local due au réseau de vortex dans le plan  $(x,y)$  est notée  $B^z(x,y)$ . L'indice  $z$  indique que ce champ local a seulement une composante suivant la direction  $z$ . La valeur de  $B^z(x,y)$  dépend de la position  $(x,y)$  dans le réseau de vortex. Si on applique un champ radiofréquence  $H_{\text{RF}}$  suivant la direction  $x$  perpendiculaire à  $\mathbf{H}_0$ , des supercourants  $\mathbf{j}_s$  de London vont circuler dans une épaisseur  $\lambda_{\text{RF}}$  autour de l'échantillon pour écranter  $H_{\text{RF}}$  (figure 10).

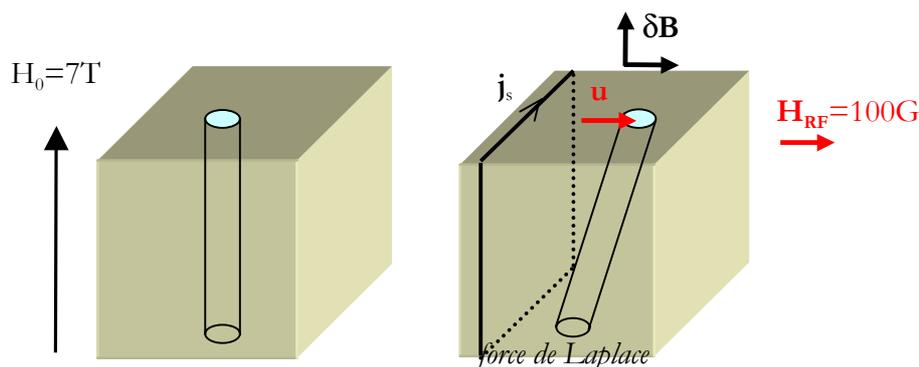


Figure 10 : Schéma de l'effet d'un faible champ radiofréquence  $H_{\text{RF}}$  perpendiculaire à  $\mathbf{H}_0$ : les courants d'écranage  $\mathbf{j}_s$  et le champ statique exercent une force de Lorentz sur le vortex qui est déplacé d'un vecteur déplacement  $\mathbf{u}$ .

Le vortex subit alors une force de Lorentz  $\mathbf{F}=\mathbf{j}_s\wedge\mathbf{H}_0$  qui l'entraîne dans la direction de  $H_{RF}$  et le déplace de  $\mathbf{u}$  sur l'épaisseur  $\lambda_{RF}$ . Ce déplacement suit la variation de  $H_{RF}$ .

Cette force exercée sur le réseau de vortex entre en compétition avec la force d'ancrage qui retient le réseau et la force de friction, qui s'oppose au mouvement. Différents régimes de dynamique, de l'ancrage de tout le réseau en position fixe à son déplacement dissipatif, sont identifiés en fonction de la température, du champ statique, de la fréquence et de l'amplitude du champ alternatif (van der Beek 1993 et références à l'intérieur). Dans notre cas, pour un champ radiofréquence appliqué de l'ordre de 100Gauss, le régime est dit non linéaire et la longueur caractéristique est appelée longueur de Bean<sup>5</sup>:

$\lambda_{RF} = \lambda_{Bean} = B_{RF}/(\mu_0 j_c) \approx 800\text{nm}$  où  $j_c$  est le courant critique qui vaut environ  $10^{10}\text{A/m}^2$  (Senoussi 1992).

## 2-2- Champ radiofréquence résultant

Considérons maintenant la distribution de champ local qui résulte du déplacement du réseau de vortex. Le déplacement du réseau de vortex dépend de la distance par rapport à la surface de l'échantillon (figure 11). Il mène à une variation du champ interne  $\delta\mathbf{B}(x,y,z,t)$  dépendant du temps et de la position :  $(x,y)$  dans le réseau de vortex et  $z$  pour la distance à la surface. La composante du champ interne ainsi produit qui nous intéresse particulièrement est  $\delta B^x(x,y,z,t)$  suivant  $x$ , qui représente une perturbation susceptible de placer le système hors-équilibre.

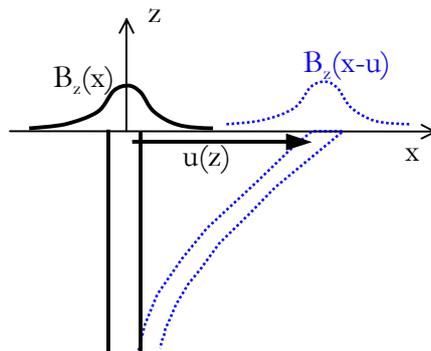


Figure 11 : Schéma du déplacement de la distribution de champ due au réseau de vortex lorsque celui-ci est déplacé

Le calcul de  $\delta\mathbf{B}$  est présenté en annexe. Nous trouvons :

$$\delta B^x(x,y,z,t) = -B^x(x,y) \frac{\partial u(z,t)}{\partial z}$$

Cette expression montre les dépendances en  $x,y,z$  et  $t$  du champ induit :

- dépendance en temps : C'est celle de  $u(t)$ . Le champ interne induit est donc **un champ radiofréquence à la même fréquence que  $H_{RF}$**  qui peut placer le système de spins hors-équilibre
- dépendance en  $z$  :  $\delta B^x$  est proportionnel à  $\partial u(z,t)/\partial z$  ; l'amplitude du champ radiofréquence est donc de plus en plus faible quand la distance à la surface augmente.

<sup>5</sup> Dans le régime linéaire, la longueur caractéristique est la longueur de Campbell  $\lambda_c = \sqrt{(B_{RF}\xi/\mu_0 j_c)}$ , utilisée par (Caretta 1993), qui ne se place pas dans le bon régime. Elle vaut environ 35nm un YBaCuO<sub>7</sub>. Dans le régime linéaire, les supercourants qui écrantent le champ radiofréquence décroissent exponentiellement avec la distance à la surface ainsi que le déplacement du réseau de vortex (Coffey 1992)

L'angle de rotation du vecteur moyen d'aimantation nucléaire  $\theta$  défini précédemment dépend donc de la distance à la surface

- dépendance en  $(x,y)$  :  $\delta B^x$  est proportionnel à  $B^z(x,y)$  qui est le champ local dû au réseau de vortex

Ce dernier point montre que l'excitation des noyaux est liée à leur position dans le réseau de vortex, ce qui peut falsifier toute analyse quantitative de la forme des spectres. Heureusement dans les cuprates, la longueur de pénétration du champ magnétique est grande et par conséquent le champ local  $B^z(x,y)$  varie peu dans le réseau de vortex, au plus de quelques pourcents. **Dans notre cas, l'irradiation des noyaux par le champ radiofréquence est indépendante de leur position dans le réseau de vortex et la forme de raie n'est donc pas affectée.**

Ce résultat contre intuitif par rapport à la pénétration d'une onde électromagnétique dans un métal vient du fait que le champ radiofréquence pénètre dans l'échantillon supraconducteur **grâce au mouvement des vortex** pendant le temps des pulses.

### ***3) Méthode de mesure pour les noyaux $^{17}\text{O}$***

La pénétration du champ radiofréquence n'affecte pas la forme de raie et la pénétration inhomogène du champ statique est bien connu. Les raies  $^{17}\text{O}$ , qui sont très élargies à la fois par les vortex et les impuretés, sont sensibles à tout effet de filtre, provenant du circuit résonant, ou bien de la durée finie des pulses.

#### **3-1- Accord du circuit résonant dans l'état supraconducteur**

L'accord du circuit résonant est réglé avec une faible puissance dans la bobine. Lors de l'application du pulse radiofréquence de puissance élevée, la fréquence de résonance du circuit se décale, typiquement de  $\Delta f \approx 600\text{kHz}$  pour une fréquence de résonance  $f = 40\text{MHz}$ . Ce décalage varie d'un échantillon à l'autre et dépend de la température. Nous l'avons mesuré avant chaque mesure. On observe que  $\Delta f/f$  est maximal à l'approche de la transition supraconductrice.

Cette observation s'explique en fait par la longueur de pénétration finie du champ radiofréquence dans l'échantillon. Une méthode largement utilisée pour déterminer des longueurs de pénétration supraconductrices consiste justement à mesurer le décalage de la fréquence d'accord  $\Delta f$  car la quantité  $\Delta f/f$  est proportionnelle à  $\lambda_{\text{London}}$  **à basse puissance** (Revenaz 1994).

#### **3-2- Mesure des spectres $^{17}\text{O}$**

A cause de la distribution de champ importante dans l'échantillon, il est alors nécessaire de mesurer à la fois la raie centrale et les satellites quadrupolaires pour pouvoir extraire des informations quantitatives sur l'élargissement de la raie centrale. La gamme de fréquence à mesurer s'étend sur presque 1MHz et le spectre n'est pas mesurable en une seule transformée de Fourier<sup>6</sup>. Pour limiter le temps de mesure, nous avons recours à des recombinaisons de transformées de Fourier qui permettent d'obtenir plus d'informations que la méthode "point par point" usuelle dans le même temps d'acquisition. Nous verrons ensuite qu'il est nécessaire de balayer la fréquence plutôt que le champ dans l'état supraconducteur.

---

<sup>6</sup> Diminuer la longueur du pulse radiofréquence pour augmenter la fenêtre en fréquence d'irradiation n'aide pas car il faut alors envoyer une plus grande puissance dans la bobine et cela provoque des arcs électriques.

### 3-2-1) Recombinaison des transformées de Fourier

Pour mesurer des raies larges par un balayage en champ aussi bien qu'un balayage en fréquence, la technique habituelle consiste à intégrer l'écho mesuré pour chaque fréquence ou champ, c'est la technique "point par point". Si pour chaque fréquence mesurée (ou champ), on utilise la transformée de Fourier (TF) de l'écho plutôt que son intégrale, en additionnant ces transformées de Fourier, on obtient une information plus riche comme on peut le voir sur la figure ci-dessous qui compare un spectre obtenu en point par point et un spectre obtenu par recombinaison.

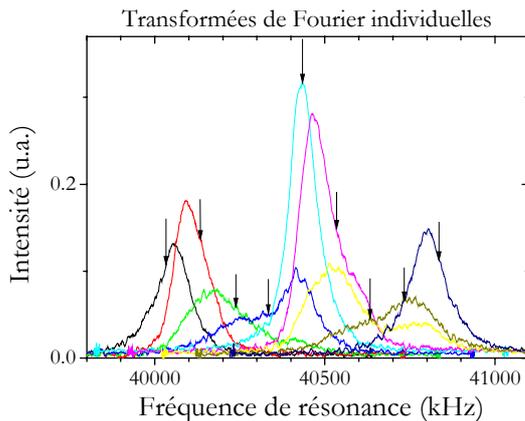


Figure 12 : Transformées de Fourier individuelles qui servent à la recombinaison de la figure ci-contre. Les flèches indiquent les fréquences d'irradiation utilisées  $\nu_m$ , distantes de 100kHz.

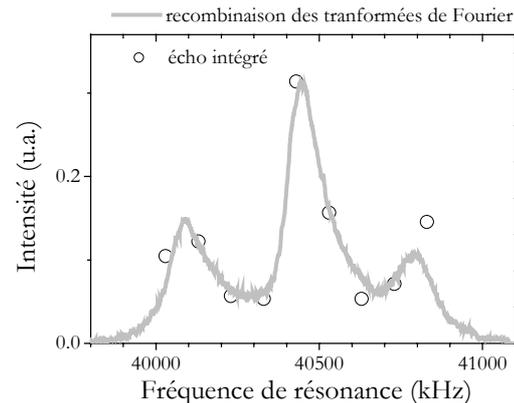


Figure 13 : Le spectre en trait gris épais montre une recombinaison des TF de la figure de gauche. Les ronds correspondent au résultat de la méthode point par point, c'est-à-dire l'intégrale de l'écho pour chaque mesure.

Les transformées de Fourier individuelles utilisées pour cette recombinaison (figure 12) sont mesurées pour des fréquences d'irradiation  $\nu_m$  séparées par un pas régulier en fréquence  $\delta\nu_m$ . La technique de recombinaison des TF consiste à additionner les différentes TF après les avoir filtrées (Clark 1995, Mitrovic 2001). Un certain nombre de points techniques doivent être vérifiés pour obtenir un spectre final sans artefact.

Tout d'abord, l'écart  $\delta\nu_m$  entre deux fréquences d'irradiation ne doit pas dépasser la largeur à mi-hauteur du filtre en fréquence dû aux pulses. Avant d'être ajoutées ensemble, les TF sont filtrées par une fenêtre en fréquence rectangulaire, de largeur qui doit être supérieure au filtre dû aux pulses. Pour limiter le filtre en fréquence dû à la durée finie des pulses, nous avons utilisé des séquences  $\pi/2-\tau-\pi/2$  plutôt que  $\pi/2-\tau-\pi$ , la durée du pulse  $\pi/2$  valant typiquement quelques  $\mu s$ . La largeur à mi-hauteur du filtre en fréquence correspondant vaut environ 200kHz. Le filtre effectif du spectre final recombinaison se construit comme la somme de tous les filtres dus aux pulses aux fréquences d'irradiation  $\nu_m$ . La figure ci-dessous présente les filtres effectifs correspondants à des recombinaisons pour différents pas  $\delta\nu_m$ . Lorsque  $\delta\nu_m > 200\text{kHz}$ , le filtre effectif est oscillant et va moduler le spectre final, ce que l'on veut éviter.

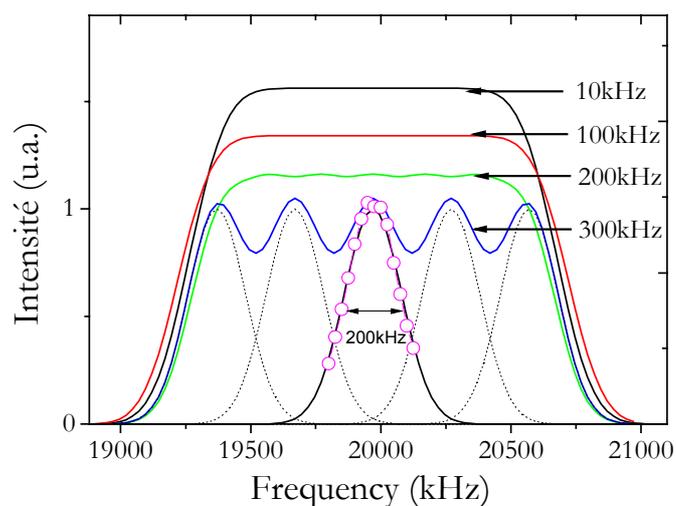


Figure 14 : Filtre effectif correspondant à des recombinaisons de TF pour différents pas  $\delta\nu$  entre les TF : Quand  $\delta\nu$  est supérieur à la largeur à mi-hauteur du filtre dû au pulse (symboles ouverts), le filtre effectif module fortement la forme de raie mesurée.

La figure ci-dessous illustre le cas où  $\delta\nu_m > 200\text{kHz}$ , avec un spectre final dont la forme est modulée par rapport à celui obtenu avec un filtre effectif plat en fréquence pour la raie centrale.

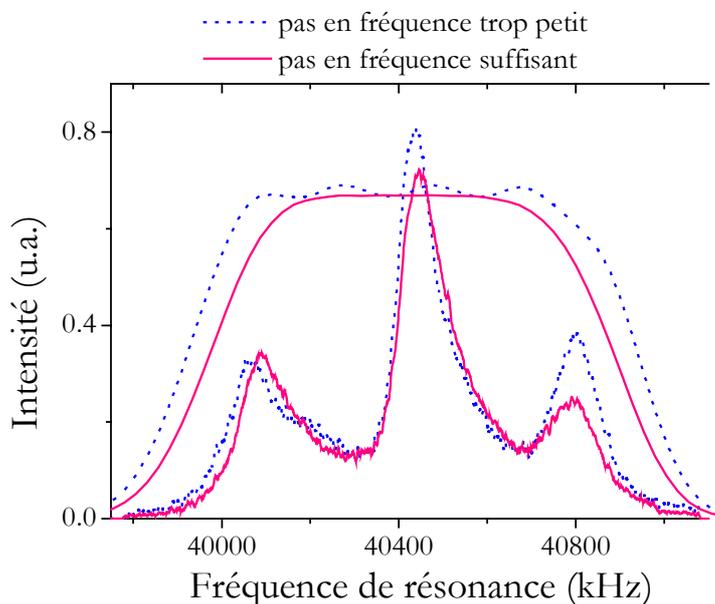


Figure 15 : Recombinaison de TF avec un pas entre les TF individuelles trop grand (ligne en pointillés, avec le filtre effectif correspondant en pointillés également) et suffisamment petit (ligne continue avec le filtre effectif bien plat au niveau de la raie centrale en ligne continue également).

Obtenir un spectre recombinaison sans artefact est crucial pour déterminer ensuite avec précision la position de son maximum ainsi que sa largeur à mi-hauteur.

### 3-2-2) Balayage en champ et fréquence

Habituellement, pour mesurer des raies larges, on a recours à un balayage en champ appliqué. Un balayage en fréquence est également possible. A haute température, les spectres obtenus par les deux techniques sont superposables. La figure ci-dessous compare les spectres obtenus par les deux types de balayages dans un composé supraconducteur pur, à basse température. Comme le montre la figure 16, les deux techniques mènent à des spectres très différents.

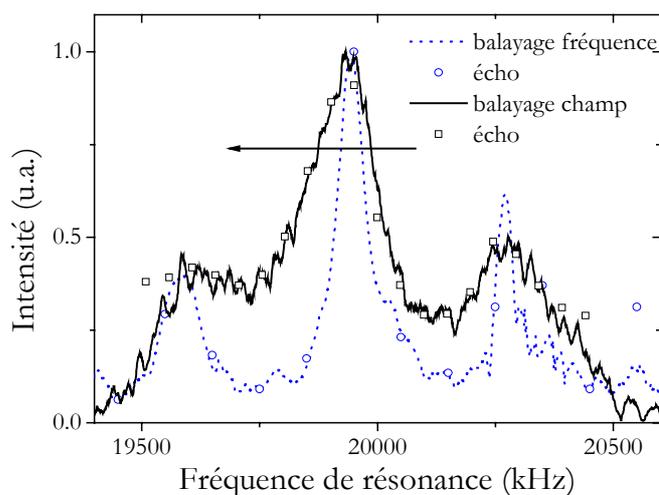


Figure 16 : Comparaison du spectre d'un composé  $O_7$  pur à 5K mesuré en balayant la fréquence (ligne en pointillés et cercles ouverts) et le champ (ligne continue et carrés ouverts). Les lignes correspondent à la recombinaison des TF exposées juste après et les symboles sont les intégrales des échos de la méthode habituelle "point par point". La flèche indique le sens de balayage en champ. Le balayage en champ a été réalisé avec un temps d'attente d'environ 20 minutes pour chaque champ mesuré.

Le spectre obtenu en balayant le champ est presque trois fois plus large que le spectre du balayage en fréquence. Dans l'état supraconducteur, en particulier à basse température où le réseau de vortex est stable, l'application d'un champ variable n'est pas du tout innocente pour le réseau de vortex lui-même. Il en résulte une distribution de champ interne de plus en plus importante.

Ce qu'il faut donc retenir de cette comparaison, c'est qu'un **balayage en champ dans l'état de vortex gelé mène à une distribution de champ internes 2.5 à 3 fois plus importante que celle mesurée en balayant la fréquence** (ce résultat est confirmé par Matsuda, communication privée). Cet effet est probablement à l'origine de la largeur importante mesurée par (Mitrovic 2001) présentée dans le tableau des largeurs. Elle rapporte en effet une largeur de 250G alors que la plupart des mesures présentent une largeur de l'ordre de 100G.

### 3-2-3) Détermination de l'élargissement des spectres induit par les impuretés

Parmi les différents sites  $^{17}\text{O}$  dans la maille  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , ceux qui nous intéressent sont ceux situés dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Leur fréquence de résonance est proche de celle des sites O(4). A haute température, le contraste de  $T_1$  et  $T_2$  entre les deux sites est suffisant pour pouvoir atténuer la raie des sites O(4). Par contre, à basse température, la dynamique des deux sites devient comparable. La figure 17 représente le rapport d'intensité entre la raie des sites O(2,3) et O(4) pour un temps de répétition fixé valant 10ms. Alors que l'intensité associée aux sites O(2,3) est environ quinze fois supérieure à celle des sites O(4) à haute température, ce rapport diminue jusqu'à un facteur quatre à 10K. Bien que ce rapport soit probablement supérieur en présence d'impuretés (les noyaux  $^{17}\text{O}$  des plans  $\text{CuO}_2$  relaxent alors plus vite), une contribution de O(4) à la largeur de raie n'est pas à exclure.

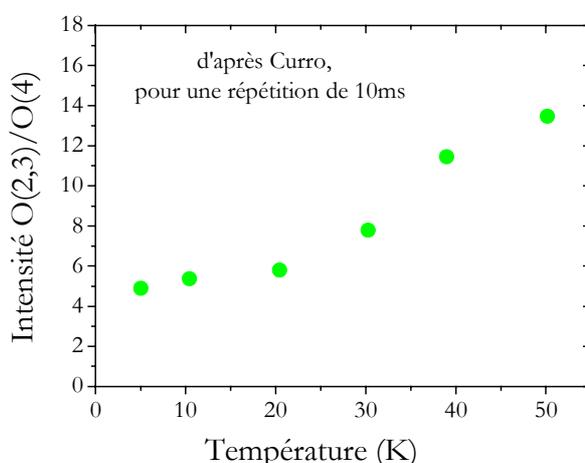


Figure 17 : Evaluation du rapport d'intensité des sites O(2,3)/O(4) à temps de répétition fixé, dû aux différences de  $T_1$ , en fonction de la température. Les différents  $T_2$  des deux sites n'ont pas été pris en compte.

Pour s'assurer que l'élargissement observé sur la raie centrale O(2,3) en présence d'impuretés à basse température n'est pas dû à O(4), nous avons mesuré l'élargissement des satellites quadrupolaires de O(2,3). Ceux-ci sont déjà larges à haute température mais ils présentent un élargissement supplémentaire à basse température aussi important que celui observé sur la raie centrale. **O(4) ne contribue donc pas de façon mesurable à la raie centrale de O(2,3) dans nos conditions expérimentales.**

Si la dynamique des noyaux est inhomogène le long de la raie, utiliser les mêmes temps de répétition et séquences de pulses à toute température pourrait déformer artificiellement le spectre. En effet, comme l'ont mis en évidence (Curro 2000) et (Mitrovic 2001), les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  dépendent de la position dans le réseau de vortex. Heureusement, ces inhomogénéités dépendent peu de la température. Il est possible que la forme de raie soit légèrement affectée par la séquence de pulses qu'on utilise mais nous avons vérifié que les poids relatifs de chaque partie de la raie restent constants pour toutes les températures.

L'élargissement de la raie centrale est donc bien celui de O(2,3), dû au réseau de vortex et aux impuretés, et on veut maintenant le déterminer. Mais la raie centrale est tellement élargie

qu'elle recouvre les satellites quadrupolaires, eux aussi élargis (figure 18). Mesurer simplement la largeur à mi-hauteur de la raie centrale n'est pas aussi simple que pour une raie isolée.

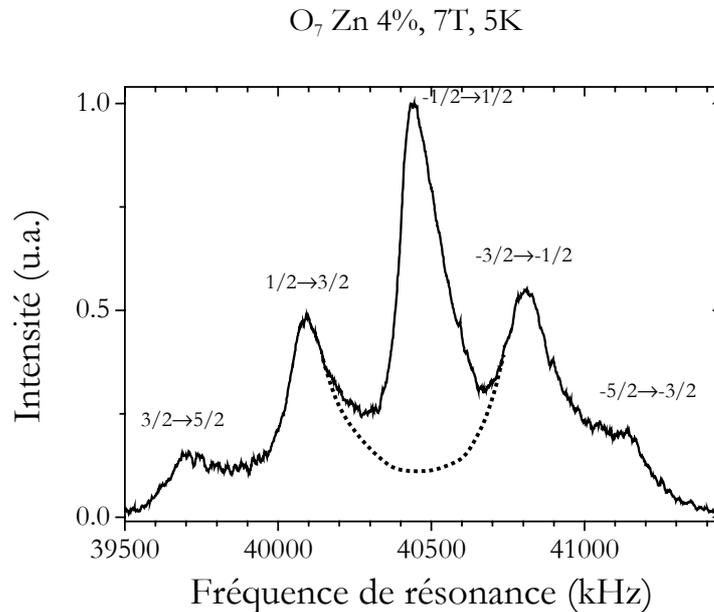


Figure 18 : Spectre  $^{17}O$  pour le site O(2,3) du composé  $O_7$  Zn4% à 10K. Tous les satellites quadrupolaires sont visibles. On note qu'ils sont autant élargis que la raie centrale. La ligne en pointillé correspond à la ligne de base utilisée pour déterminer la largeur à mi-hauteur de la raie centrale.

Nous avons essayé des ajustements à cinq raies lorentziennes (ou gaussiennes). Mais la forme de ces ajustements diffère trop des spectres expérimentaux pour en extraire des largeurs satisfaisantes. Nous avons également essayé d'ajuster un spectre à 10K par le spectre à 20K convolué par un élargissement laissé libre. Là encore, les formes de spectres sont trop éloignées des spectres expérimentaux pour déterminer des élargissements en toute sécurité. Nous verrons dans la suite que la forme des spectres et sa dépendance en température révèle un effet physique nouveau dans l'état supraconducteur, qui explique ces difficultés d'analyse. La méthode adoptée finalement est d'ajuster les quatre satellites quadrupolaires par des lorentziennes pour déterminer la ligne de base qu'ils produisent sous la raie centrale, puis mesurer la largeur à mi-hauteur de la raie centrale, comme indiqué sur la figure 18.



## Chapitre 3 :

Magnétisme induit dans l'état normal,  
du régime sousdopé à légèrement surdopé



Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, des mesures locales et macroscopiques montrent la formation de moments magnétiques localisés dans les plans  $\text{CuO}_2$  en présence de substitutions non magnétiques (par exemple Alloul 1991, Zagoulaev 1995). Cet effet, tout-à-fait inattendu dans un métal, révèle l'existence de corrélations antiferromagnétiques dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Pour caractériser ce magnétisme induit, de nombreuses mesures RMN avec différents noyaux couplés aux plans  $\text{CuO}_2$  ont été réalisées : RMN des noyaux  $^{17}\text{O}$  et  $^{63}\text{Cu}$  des plans  $\text{CuO}_2$  présents dans tous les cuprates et RMN des noyaux  $^{89}\text{Y}$  dans les  $\text{YBaCuO}$  (voir par exemple Julien 2000, Bobroff 1999 et les références à l'intérieur). Certaines impuretés portant un spin nucléaire comme le Li ou l'Al ont constitué des sondes supplémentaires du magnétisme dans leur voisinage direct (Bobroff 1999, Ishida 1996). Ces mesures montrent la formation de moments paramagnétiques alternés antiferromagnétiquement, clairement établie dans le régime sousdopé. Bien caractériser la dépendance spatiale de cette polarisation induite en fonction du dopage et de la température représente un enjeu important pour mieux comprendre la nature corrélée des plans. Mais jusqu'à présent, ces mesures n'ont pas permis de déterminer l'aimantation induite et une cohérence entre tous les résultats expérimentaux manque.

Une telle polarisation a été observée dans d'autres systèmes corrélés en présence de lacunes de spin comme les chaînes de spins (Tedoldi 1999, Das 2004). Les mesures RMN de cet effet ont permis d'imager cette polarisation et de suivre son évolution avec la température. Dans les cuprates, le lien entre les spectres RMN et l'aimantation induite est beaucoup moins direct. Nous proposons ici une méthode basée sur l'utilisation de plusieurs noyaux qui permet de surmonter cette difficulté et fournit une détermination de la dépendance spatiale de l'aimantation induite. Cette méthode multinoyaux nous a permis de reconstruire la polarisation en déterminant de façon univoque sa forme, son amplitude et son extension spatiale. Nous avons également déterminé sa dépendance en température et en dopage.

Dans une première partie, nous présenterons les mesures RMN de l'effet de substitutions non magnétiques Li dans le régime sousdopé. L'analyse multinoyaux, détaillée dans la deuxième partie, mène à la détermination de la dépendance spatiale du magnétisme induit présentée dans la troisième partie. Dans une quatrième partie, nous étendons les mesures et l'analyse au régime légèrement surdopé. Les mesures du magnétisme induit par des substitutions magnétiques Ni sont présentées en cinquième partie. Dans la sixième partie, nous discutons ces résultats : nous les comparons à d'autres études expérimentales en présence de substitutions ainsi qu'aux descriptions théoriques proposées. La partie 7 constitue une transition vers l'état supraconducteur : nous y présentons les mesures de susceptibilité électronique des plans  $\text{CuO}_2$  au voisinage de la transition supraconductrice.

## Partie 1 : Effet d'impureté nonmagnétique dans le régime pseudogap

Cette partie est consacrée aux mesures RMN de  $^{17}\text{O}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  ainsi que  $^7\text{Li}$  de l'effet de substitutions non magnétiques Li dans l'état normal du régime pseudogap, dans un composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  avec des impuretés Li. A chaque fois, les mesures sont réalisées sur le même échantillon. Elles ont été partiellement publiées (Bobroff thèse 1996, Bobroff 1999).

### 1) Les échantillons utilisés

Les chimistes savent synthétiser des cuprates dans lesquels certains atomes Cu des plans  $\text{CuO}_2$  sont substitués par des atomes de charge et/ou de spin différents. Ces synthèses sont possibles pour la famille  $\text{YBaCuO}$  avec des substitutions non magnétiques Zn ( $S=0$ ), Li ( $S=0$ ) et Ni ( $S=1$ ) (par exemple Villeneuve 1996, Sauv 1996). Les échantillons utilisés pour les mesures que nous présentons ont été synthétisés par G. Collin et N. Blanchard et leur élaboration est détaillée dans (Bobroff 1996). Pour l'analyse quantitative que nous ferons des mesures, la détermination précise de la concentration d'impuretés dans les plans est cruciale. Il est assez difficile d'évaluer par des mesures macroscopiques si toute la quantité d'impureté ajoutée pour la synthèse s'est effectivement substituée au site Cu des plans  $\text{CuO}_2$  et non des chaînes ou bien n'a pas formé de phases parasites. Nous utilisons pour connaître précisément la quantité de substitutions dans les plans  $\text{CuO}_2$  une sonde locale qui est l'Y. L'intensité de certaines raies RMN  $^{89}\text{Y}$  est en effet proportionnelle à la concentration en impuretés. Cette méthode nous assure que tout le Zn se substitue en site Cu des plans  $\text{CuO}_2$  (Mahajan 1994) alors que seulement 85% du Li se substitue en site Cu des plans. Pour un échantillon  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{O}_{6.6}$ , la quantité de Li réellement présente dans les plans est  $x_{\text{plan}} = 0.85 * x$ .

Malgré la différence de charge entre  $\text{Li}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , les effets mesurés en RMN dans les deux cas sont quantitativement similaires. La réponse des plans à ces perturbations semble être caractéristique de la réponse à une lacune de spin. Les atomes de Li présentent l'avantage par rapport au Zn d'avoir un spin nucléaire, ce qui permet d'effectuer des mesures de RMN du Li. Les mesures présentées dans cette partie ont été réalisées sur des poudres alignées  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{O}_{6.6}$  pour  $x=0$  et 2%. Dans toute la suite, nous nommerons les échantillons d'après leur concentration nominale  $x$  :  $\text{O}_{6.6}$  pur, Li 1% ou 2%.

Le noyau de l'isotope  $^{16}\text{O}$  présent à 99.7% dans la nature ne porte pas de spin nucléaire, il ne se prête pas par conséquent à des mesures RMN. Les échantillons sont donc enrichis en  $^{17}\text{O}$ , isotope dont le noyau porte un spin nucléaire (Bobroff 1996).

### 2) RMN des noyaux de l'impureté $^7\text{Li}$

Comme nous l'avons mentionné, les noyaux Li présentent le grand avantage par rapport au Zn d'avoir un spin nucléaire ( $I=3/2$ )<sup>1</sup>. Le Li offre ainsi l'opportunité de sonder par RMN l'aimantation induite dans son voisinage. Deux spectres typiques à haute et basse température sont présentés sur la figure 1. Les deux raies d'amplitudes plus faibles visibles sur le spectre à 300K sont les satellites quadrupolaires. Ils correspondent à d'autres transitions ( $-3/2 \rightarrow -1/2$  et  $1/2 \rightarrow 3/2$ ) d'énergies différentes que celle de la raie centrale ( $-1/2 \rightarrow 1/2$ ). Celles-ci se produisent

---

<sup>1</sup> Il existe un isotope de Zn possédant un spin nucléaire  $I=5/2$  mais son abondance relative naturelle est seulement de 4%.

à des fréquences de résonance différentes à cause de l'interaction du moment quadrupolaire du noyau avec le gradient de champ électrique local (voir la figure du quadrupolaire). Elles ne sont plus autant visibles sur le spectre à 80K car le spectre s'est élargi. Leur distance à la raie centrale ainsi que leur amplitude relative ne variant pas avec la température dans ces composés, leur présence a été prise en compte dans l'analyse qui suit.

Quand la température diminue, la position du maximum se décale vers les valeurs de déplacement positives et la raie s'élargit. L'évolution du déplacement de la raie avec la température a été mesurée (figure 2) (Bobroff 1999) : il suit un comportement type Curie. Cette dépendance en température révèle la présence de **moments paramagnétiques** locaux au voisinage de l'impureté. L'ordre de grandeur du déplacement mesuré supporte fortement le scénario selon lequel les moments magnétiques sont localisés sur les quatre sites Cu premiers voisins de l'impureté et non sur les orbitales  $2p\sigma$  de l'O ou même sur le site Li.

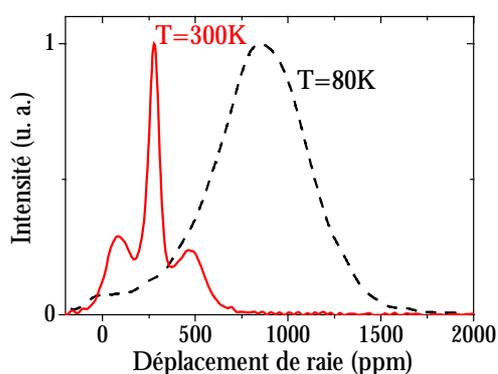


Figure 1 : Spectres  ${}^7\text{Li}$  dans un composé  $\text{O}_{6.6}$  avec 1% de Li à 300K (ligne continue) et 80K (ligne à tirets) pour  $\text{H} \perp \text{c}$ .

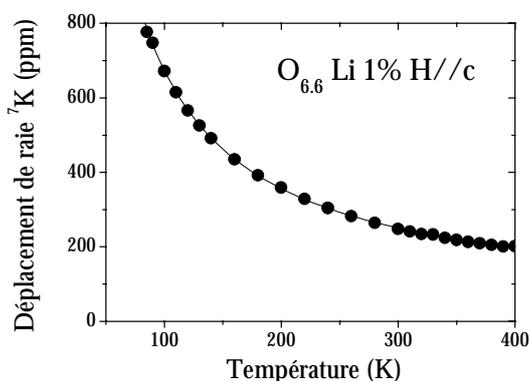


Figure 2 : Déplacement de la raie  ${}^7\text{Li}$  en fonction de la température dans un composé  $\text{O}_{6.6}$  avec 1% de Li, d'après (Bobroff 1999).

La largeur de la raie a également été mesurée en fonction de la température. Contrairement au déplacement de raie qui est indépendant de la concentration en impuretés, celle-ci augmente quand la concentration d'impuretés augmente, ce qui traduit l'effet des autres impuretés. Elle augmente quand la température diminue.

### 3) RMN des noyaux ${}^{89}\text{Y}$

Les noyaux  ${}^{89}\text{Y}$  portent un spin nucléaire  $I=1/2$ . Ils n'ont pas de moment quadrupolaire ; leur spectre sera donc constitué d'une unique raie de résonance correspondant à la transition  $-1/2 \rightarrow 1/2$ . Ces noyaux sont couplés à la densité de spin des Cu des plans  $\text{CuO}_2$  par l'intermédiaire des O (Alloul 1989). La présence d'impuretés fait apparaître deux nouvelles raies de résonances bien distinctes de la raie centrale sur le spectre Y, encore mieux visibles à basse température (voir figure 3). Cette structure de spectre a été également observée en présence d'impuretés Zn (Mahajan 1994, 2000).

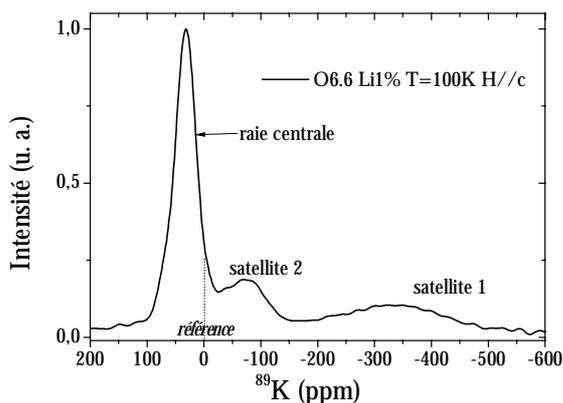


Figure 3 : Spectre  $^{89}\text{Y}$  à 100K dans un composé  $\text{O}_{6.6}$  avec 1% de Li, pour H//c.

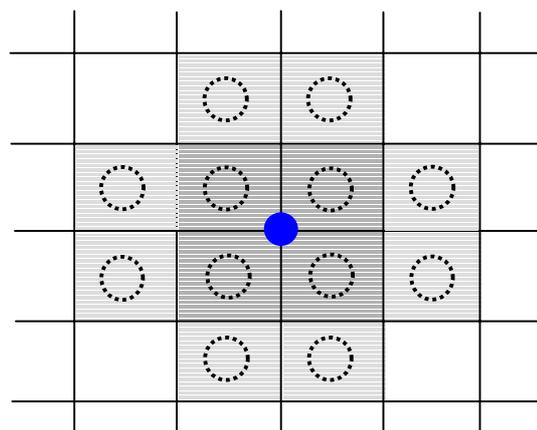


Figure 4 : Position des noyaux  $^{89}\text{Y}$  correspondant au satellite 1 (sites premiers voisins en gris foncé) et 2 (sites second voisins en gris clair). L'impureté est représentée par un disque noir.

Les amplitudes relatives de ces satellites par rapport à la raie centrale permettent d'attribuer sans ambiguïté le site le plus décalé aux sites  $^{89}\text{Y}$  premier voisins de l'impureté et le satellite le moins décalé aux sites  $^{89}\text{Y}$  second voisins (voir schéma de la figure 4). La raie centrale est associée à des noyaux plus éloignés des impuretés. Ces nouveaux pics de résonance apparaissent à des déplacements négatifs par rapport à la raie centrale. Le couplage hyperfin de l'Y aux plans  $\text{CuO}_2$  étant négatif, ces résonances supplémentaires correspondent à un champ local supérieur à celui du composé pur. Le mécanisme de couplage entre les noyaux  $^{89}\text{Y}$  et les plans  $\text{CuO}_2$  qui mène à ce couplage hyperfin est exposé en détail dans la partie Biblio\_Cuprates.

Quand la température augmente, les satellites se rapprochent de la raie centrale jusqu'à se confondre avec elle. L'évolution de leur position avec la température est représentée sur la figure ci-dessous.

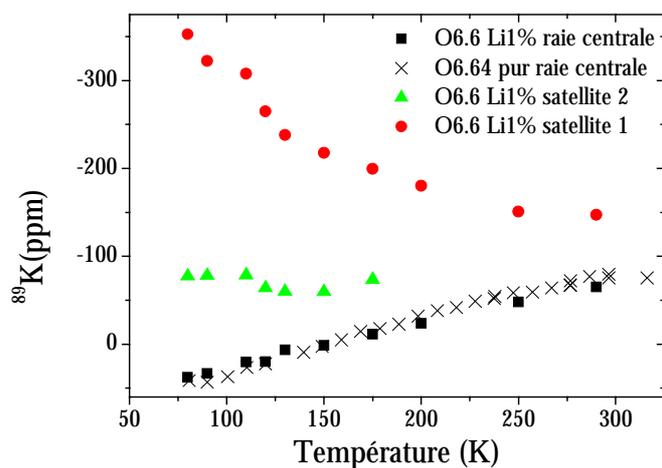


Figure 5 : Déplacement de raie en fonction de la température de la raie centrale (carrés) et des satellites 1 et 2 (respectivement ronds et triangles) dans un composé  $\text{O}_{6.6}$  avec 1% de Li pour H//c, d'après (Bobroff 1999). Les croix correspondent au déplacement de la raie centrale dans un composé  $\text{O}_{6.64}$  pur. Sur cette échelle, l'origine des déplacements de raie dus aux spins électroniques se trouve en 135ppm (Alloul 1993).

Le déplacement de la raie centrale diminue fortement quand la température diminue : c'est le comportement pseudogap observé pour la première fois en RMN de l'Y dans le composé pur (Alloul 1989). Pour comparaison est représenté sur la même figure le déplacement de la raie centrale dans un composé pur à un dopage comparable. Les substitutions Li modifient donc très peu la susceptibilité uniforme des plans  $\text{CuO}_2$  et très peu le dopage.

Les décalages des satellites ont un comportement en température différent de celui de la raie centrale. Ceux-ci reflètent le magnétisme induit par l'impureté au niveau des sites Y premiers et seconds voisins. L'écart relatif entre le satellite premier voisin et la raie centrale augmente de 80ppm à 300K jusqu'à 380ppm à 80K. Par contre, l'écart relatif entre le satellite deuxième voisin et la raie centrale est plus faible, au maximum 125ppm à 80K; sa dépendance en température est également plus faible que celle du satellite premier voisin. Il ne se distingue de la raie centrale qu'en-dessous de 200K. Le site premier voisin de l'impureté reflète donc une aimantation locale plus importante que le site deuxième voisin et avec une dépendance en température plus forte.

**Le magnétisme induit par l'impureté semble diminuer avec la distance à l'impureté.**

#### **4) RMN des noyaux $^{17}\text{O}$**

*Nous prenons comme fréquence de référence la fréquence de résonance des noyaux oxygène de l'eau qui vaut 43252kHz dans le champ magnétique utilisé*

Les noyaux  $^{17}\text{O}$  ( $I=5/2$ ) sont présents dans la maille d' $\text{YBaCuO}$  en différents sites cristallographiques qui ont chacun une contribution aux spectres RMN. Les  $^{17}\text{O}$  qui nous intéressent sont ceux situés dans les plans  $\text{CuO}_2$  : les sites O(2,3). Un autre site O qui apparaît sur le spectre RMN est celui situé dans la couche BaO (voir le spectre en pointillés de la figure 6). Ce site nommé apical est noté O(4). Nous n'avons observé aucun effet des substitutions mesurable sur la raie de O(4), ce qui confirme que la présence d'impuretés affecte principalement les propriétés des plans  $\text{CuO}_2$ . La fréquence de résonance de O(4) étant proche de celle de O(2,3), elle effecte la détermination de la position du maximum de la raie ainsi que de sa largeur. Pour isoler la raie O(2,3), on utilise le contraste de temps de relaxation longitudinal et transverse  $T_1$  et  $T_2$  qui existe entre les deux sites (Takigawa 1991 pour O(2,3), Hammel 1989 pour O(2,3) et O(4) à O<sub>7</sub>). Pour toute la suite, nous nous intéresserons uniquement à la raie correspondant à la transition  $-1/2 \rightarrow 1/2$  du site O des plans  $\text{CuO}_2$ , mesurée avec des séquences  $\pi/2-\tau-\pi/2$  et des temps typiques de  $3\mu\text{s}-200\mu\text{s}-3\mu\text{s}$ , répétition 50ms. Les satellites quadrupolaires associés à ce site ne perturbent pas la mesure car ils se trouvent à des fréquences de résonance suffisamment éloignées (300kHz) (Takigawa 1989a).

Regardons tout d'abord l'évolution de cette raie en présence d'impuretés par rapport au composé pur à 100K (figure 6). Alors que la position du maximum est inchangée, la raie s'élargit symétriquement en gardant une forme lorentzienne, d'un facteur quatre environ.

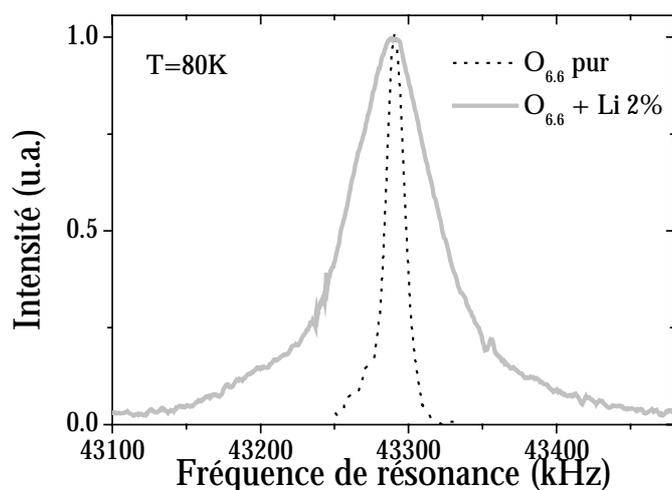


Figure 6 : Spectre des noyaux  $^{17}\text{O}$  du site O(2,3) dans un composé  $\text{O}_{6.6}$  pur (pointillés) et  $\text{O}_{6.6}$  avec 2% de Li (trait gris) à 80K.

Intéressons nous maintenant à l'évolution en température de la position du maximum de la raie. La figure 7 montre le déplacement de raie mesuré dans un composé pur  $\text{O}_{6.6}$ . On retrouve le pseudogap observé sur les spectres  $^{89}\text{Y}$ . Ce déplacement de raie est peu affecté par la présence de 2% de Li.

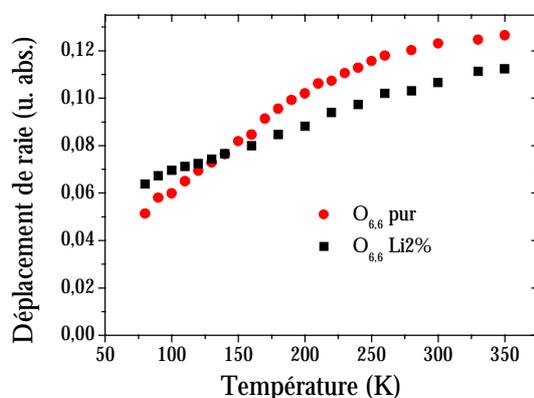


Figure 7 : Déplacement de la raie  $^{17}\text{O}$  du site des plans  $\text{CuO}_2$  en fonction de la température dans un composé  $\text{O}_{6.6}$  pur et  $\text{O}_{6.6}$  avec 2% de Li.

Comme cela avait été vérifié dans le cas d'impuretés Zn (Bobroff 1996), on retrouve que les substitutions ne provoquent pas de variation importante du dopage des plans.

L'évolution en température des largeurs à mi-hauteur de la raie centrale  $^{17}\Delta\nu$  est représentée sur la figure 8. Nous commentons d'abord le comportement en température de la largeur de raie dans le composé pur.

La largeur à mi-hauteur de la raie centrale  $^{17}\Delta\nu_{\text{pur}}$  dans le composé  $\text{O}_{6.6}$  pur diminue quand la température diminue. L'origine de cet élargissement est bien comprise : il est dû à une légère distribution de dopage (Bobroff 2002). Le déplacement de raie étant très sensible au dopage des plans  $\text{CuO}_2$ , une distribution de dopage se manifeste comme une distribution de déplacement de

raie et donc comme une largeur de raie. A basse température, la distribution de déplacements de raie se resserre ce qui provoque une diminution de la largeur de raie.

Sur la même figure est représentée la largeur de raie à mi-hauteur  $^{17}\Delta\nu_{\text{Li}2\%}$  en présence de 2% de Li. A haute température, cette largeur est très proche de celle mesurée dans le composé pur, les impuretés n'induisent pas d'élargissement supplémentaire. Par contre, quand la température diminue, la largeur de raie augmente rapidement jusqu'à valoir quatre fois la largeur mesurée dans le composé pur à 80K. L'élargissement supplémentaire induit par les impuretés est proportionnel à la concentration d'impuretés. Pour quantifier l'élargissement supplémentaire dû aux impuretés, il faut déconvoluer l'élargissement total de la largeur du composé pur. Les deux sources d'élargissements sont en première approximation indépendantes et se convoluent aléatoirement. La convolution de deux lorentziennes de largeurs a et b est une lorentzienne de largeur (a+b). Pour estimer l'élargissement dû aux substitutions uniquement, on soustrait de la largeur totale du composé Li 2% la largeur totale du composé pur. La quantité  $^{17}\Delta\nu_{\text{imp}} = ^{17}\Delta\nu_{\text{Li}2\%} - ^{17}\Delta\nu_{\text{pur}}$  est représentée figure 9. Quand la température devient inférieure à 200K environ, l'élargissement  $^{17}\Delta\nu_{\text{imp}}$  augmente rapidement jusqu'à 52kHz à 80K.

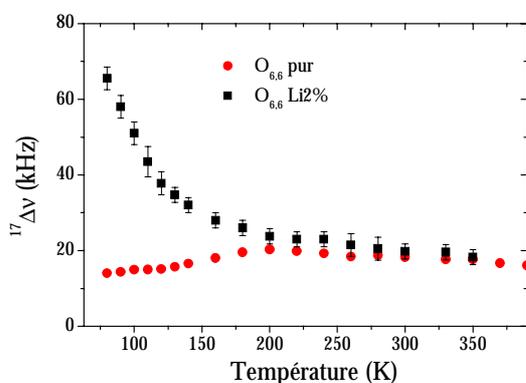


Figure 8 : Largeur totale à mi-hauteur  $^{17}\Delta\nu$  de la raie centrale O(2,3) en fonction de la température dans les composés  $\text{O}_{6.6}$  pur et avec 2% de Li.

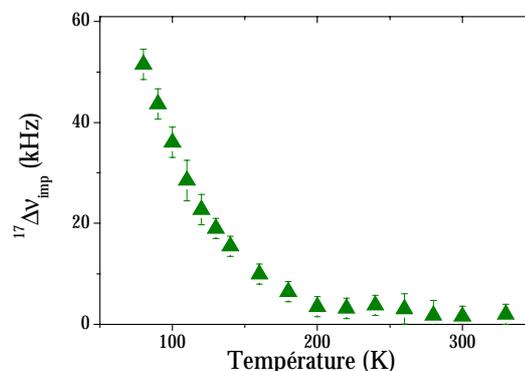


Figure 9 : Elargissement  $^{17}\Delta\nu_{\text{imp}}$  de la raie centrale O(2,3) induit par 2% de substitutions Li en fonction de la température.

Pour résumer, les spectres  $^{17}\text{O}$  en présence d'impuretés Li ne présentent pas de satellites comme pour Y mais un élargissement symétrique qui dépend de la température. **Cet élargissement symétrique sans changer la position de la raie centrale révèle une aimantation alternée induite par les impuretés qui s'ajoute à la susceptibilité électronique des plans  $\text{CuO}_2$  purs.**

La comparaison du comportement en température de cet élargissement  $^{17}\Delta\nu_{\text{imp}}(T)$  à celui du déplacement de raie Li  $^7K(T)$  montre que ces deux quantités n'ont pas la même dépendance en température (figure 10). En effet, si  $^{17}\Delta\nu_{\text{imp}}(T)$  et  $^7K(T)$  étaient proportionnelles, on devrait observer sur la figure 10 une droite sur toute la gamme de température, ce qui n'est pas le cas.  $^{17}\Delta\nu_{\text{imp}}(T)$  augmente plus rapidement que  $^7K(T)$ .

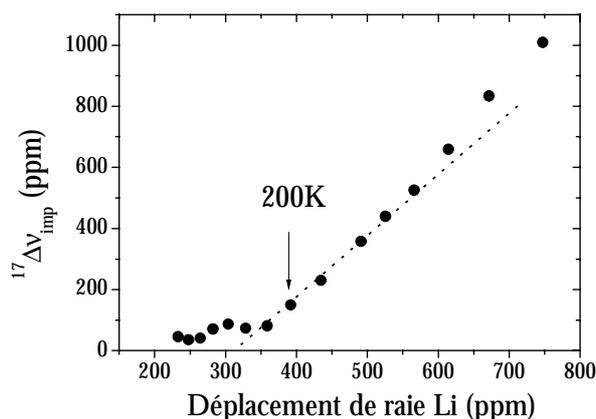


Figure 10 : Elargissement  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  de la raie  $^{17}\text{O}$  dû à 2% de Li (figure 9) représenté en fonction du déplacement de raie Li  $^7\text{K}$ .

**La comparaison des dépendances en température de  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  et  $^7\text{K}$  montre que le comportement en température de l'aimantation alternée est différent de celui des moments magnétiques induits près de l'impureté.**

### 5) RMN des noyaux $^{63}\text{Cu}$

L'effet de la présence de substitutions non magnétiques sur la RMN du Cu a déjà été étudiée dans un monocristal  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.7}$  pour  $x=1\%$  (Julien 2000). En présence de Zn, la raie associée au site Cu des plans  $\text{CuO}_2$  montre un effet similaire à celui observé par RMN de  $^{17}\text{O}$  : elle s'élargit symétriquement, et la largeur augmente quand la température diminue, plus rapidement qu'une loi en  $C/T$ . Pour effectuer une analyse quantitative des mesures des différents noyaux, il est essentiel que toutes les mesures soient réalisées à *un dopage et une concentration en impuretés identiques*. Sur les mêmes échantillons de poudre alignée  $\text{O}_{6.6}$  que précédemment, nous avons mesuré la RMN du Cu en mesures à champ variable<sup>2</sup> pour  $x=0, 1$  et  $2\%$  de Li.

Il existe deux isotopes de Cu portant chacun un spin nucléaire  $I=3/2$ :  $^{63}\text{Cu}$  d'abondance naturelle 70% et  $^{65}\text{Cu}$  d'abondance naturelle 30%. Ces noyaux sont présents en deux sites de la maille: les chaînes et les plans (voir schéma de la maille cristallographique de  $\text{YBaCuO}$ , chapitre 1, figure 1). Chaque site présente trois raies de résonance distinctes à cause d'un effet quadrupolaire. On s'attend donc au total à douze raies de résonances différentes sur le spectre RMN du Cu. Heureusement, la RMN du Cu dans  $\text{YBaCuO}$  a déjà fait l'objet de nombreuses études depuis la découverte de cette famille de cuprates et les paramètres magnétiques et quadrupolaires des deux sites sont bien déterminés (Takigawa 1991 et références à l'intérieur). Grâce à ces paramètres, nous avons identifié la raie de résonance associée au site  $^{63}\text{Cu}$  des plans  $\text{CuO}_2$ .

Une partie du spectre de l'isotope  $^{63}\text{Cu}$  montrant la raie associée à la transition  $-1/2 \rightarrow 1/2$  est représentée sur la figure ci-dessous pour différentes concentrations de Li.

<sup>2</sup> Cette technique de mesure est utilisée car les raies sont trop larges pour être mesurées en une transformée de Fourier à champ fixe.

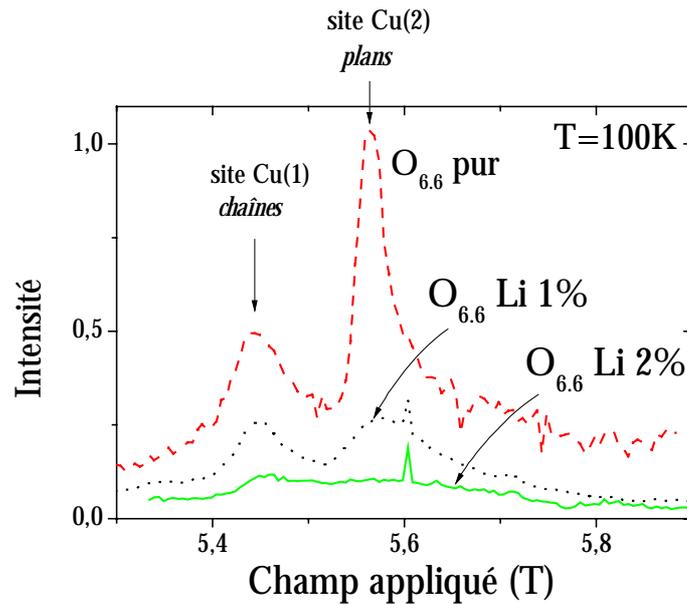


Figure 11 : Spectres RMN de  $^{63}\text{Cu}$  dans les composés  $\text{O}_{6.6}$  pur, avec 1% et 2% de Li (H//c). La raie à bas champ correspond au site Cu(1) des chaînes. La raie à plus haut champ correspond au site Cu(2) des plans  $\text{CuO}_2$ . Le pic à 5.605T est la résonance du Cu de la bobine utilisée comme référence.

Lorsque la concentration de Li augmente, la raie du site des plans est très élargie. Les mesures étant coûteuses en temps, nous n'avons mesuré les spectres qu'à basse température et à température ambiante. En effet, à haute température, comme le montrent les mesures de (Julien 2000), l'élargissement induit par les impuretés est négligeable. Nous ne connaissons pas l'origine de l'élargissement à haute température mais nous supposons dans un premier temps qu'il est indépendant de la température. La contribution magnétique des impuretés peut donc être évaluée comme l'élargissement supplémentaire qui apparaît à basse température. Cette quantité est représentée sur la figure ci-dessous, comparée aux mesures de (Julien 2000).

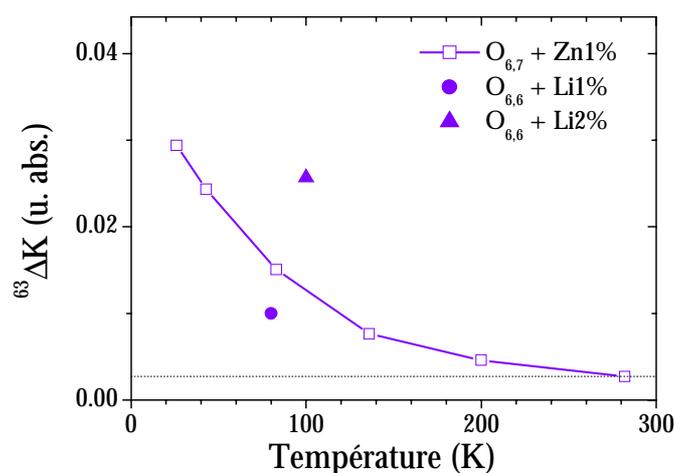


Figure 12 : Les symboles fermés représentent les largeurs totales à mi-hauteur des composés  $O_{6.6}$  avec 1% et 2% de Li à basse température auxquelles on a soustrait les largeurs mesurées à 300K. La largeur totale de la raie Cu dans un composé  $O_{6.7}$  avec 1% de Zn est montrée en symboles ouverts, d'après (Julien 2000).

Les concentrations d'impuretés réellement substituées dans les plans sont respectivement 1.7% de Li et 1.5% de Zn pour notre échantillon et celui de (Julien 2000). Sur la figure ci-dessus, les valeurs de largeurs  $^{63}\Delta K$  mesurées par (Julien 2000) ont été multipliées par 1.7/1.5.

Pour des concentrations de substitutions dans les plans sont comparables, l'élargissement de la raie Cu mesuré dans  $O_{6.6}$  Li1% est supérieur à celui mesuré dans  $O_{6.7}$  Zn1%. Cette différence peut avoir plusieurs origines:

- une *différence de dopage ou concentration* entre les deux échantillons comparés. L'échantillon de (Julien 2000) est légèrement plus dopé que le nôtre. Or, comme nous verrons par la suite, l'effet d'impureté sur les spectres RMN diminue avec le dopage. De plus, une incertitude sur la concentration de cet échantillon est importante car elle a été déterminée d'après la réduction de la température critique (et non grâce à une sonde locale)

- un effet de la *différence de charge entre  $Li^+$  et  $Zn^{2+}$*  : l'interaction du moment quadrupolaire des noyaux Cu avec les gradients de champs électriques locaux étant importante, toute distribution d'effet quadrupolaire peut contribuer à la largeur de raie. A température ambiante, la largeur de raie Cu est déjà grande : presque cinq fois plus grande que celle mesurée à 300K par (Julien 2000). L'effet quadrupolaire étant très anisotrope, une légère désorientation de nos échantillons pourrait expliquer cette largeur intrinsèque. Nous évaluons la désorientation par des simulations numériques de spectres de poudres à environ  $5^\circ$ . Cette source d'élargissement, indépendante de la température, n'est probablement pas la contribution principale à la largeur de raie à haute température. En effet, la largeur de raie dans les composés substitués Li1% et 2% est environ deux fois plus grande que celle mesurée dans le composé  $O_{6.6}$  pur. A une température où les élargissements d'origine magnétique induits par les impuretés sont faibles, cette largeur de raie peut refléter un élargissement induit par les impuretés d'origine quadrupolaire. Les impuretés  $Li^+$  portent une charge différente de celle des impuretés  $Zn^{2+}$  ainsi que des ions  $Cu^{2+}$  et une distribution de gradient de champs électriques locaux plus importante dans ce cas est tout-à-fait probable. Dans ce cas, les sites les plus affectés sont ceux proches des impuretés. Cet effet, qui dépend de la distance à l'impureté, ne va pas simplement convoluer la raie d'une largeur indépendante de la température mais accentuer l'augmentation à basse température de la largeur due à la polarisation alternée.

Pour toutes ces raisons, nous n'utiliserons pas notre mesure RMN du Cu comme critère quantitatif pour l'analyse qui suit mais nous discuterons ces résultats ainsi que ceux de (Julien 2000) dans la partie 6.

\*\*\*\*\*

Pour résumer l'ensemble de ces mesures, la présence d'impuretés non magnétiques Li substituées en site Cu des plans  $\text{CuO}_2$  affecte de façon notable les spectres des noyaux couplés aux plans  $\text{CuO}_2$ . Au contraire, les spectres des sites O apical ainsi que Cu des chaînes très peu couplés aux plans ne sont pas affectés par la présence de Li. Ceci confirme que nous mesurons bien un magnétisme induit dans les plans  $\text{CuO}_2$ , caractéristique de la nature de ces plans; et non un effet de phase parasite ou de substitutions à plusieurs endroit dans la maille. L'ensemble de ces mesures mettent en évidence les caractéristiques principales de la polarisation statique induite:

- alternée
- augmente à basse température
- l'amplitude des moments induits diminue avec la distance à l'impureté

Cette description du magnétisme induit reste pour l'instant **qualitative**. Réaliser toutes les mesures sur le même échantillon met en évidence que *les différents noyaux ont différents comportements en présence de Li*: le déplacement de raie du  $^7\text{Li}$  a un comportement de type Curie, deux satellites apparaissent sur le spectre  $^{89}\text{Y}$  avec chacun une position qui se comporte différemment en température et les raies centrales  $^{17}\text{O}$  et  $^{63}\text{Cu}$  présentent un élargissement qui augmente à basse température plus rapidement qu'une loi de Curie. Les trois noyaux semblent sonder de manière différente la polarisation induite. Nous expliquons pourquoi dans la partie suivante.



## Partie 2 : Analyse multinoyaux

L'aimantation alternée induite par les impuretés non magnétiques Li se manifeste différemment sur les mesures RMN des noyaux  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{89}\text{Y}$  et  ${}^{17}\text{O}$ . Pour comprendre, tout d'abord qualitativement l'origine de ces différents comportements, nous détaillons la manière dont les différents noyaux utilisés sont couplés à la susceptibilité électronique des plans  $\text{CuO}_2$ . En conséquence de ces différents facteurs de forme, les manifestations de l'aimantation alternée sur les spectres RMN des différents noyaux sont dûes à des noyaux situés à des gammes de distance différentes des impuretés. Ainsi, alors que les mesures de RMN du Li renseignent sur les moments magnétiques induits sur les quatre premiers voisins Cu, les mesures de l'Y sont sensibles à l'aimantation induite jusqu'à environ trois mailles et l'O jusqu'à environ huit mailles. Nous exploitons ensuite quantitativement les mesures pour contraindre la dépendance spatiale de la polarisation induite. Cette analyse *multinoyaux* ainsi que les résultats sont publiés dans (Ouazi 2004).

### 1) Lien entre l'aimantation induite et les spectres RMN

Les spectres RMN mesurés en présence d'une aimantation alternée sont l'histogramme de tous les déplacements de raie. A une distance donnée de l'impureté, les déplacements de raie des noyaux sont reliés à la polarisation alternée via les facteurs de forme. Dans l'espace réciproque, la transformée de Fourier du déplacement de raie  $K(\mathbf{q})$  est reliée à la densité de spin suivant :

$K(\mathbf{q}) \propto A(\mathbf{q}) \langle S_z(\mathbf{q}) \rangle$  où  $A(\mathbf{q})$  est le facteur de forme (définis pour chaque noyau dans la partie Biblio\_Cuprates) et  $\langle S_z(\mathbf{q}) \rangle$  la transformée de Fourier de la densité de spin. Suivant le noyau, le facteur de forme agit comme un filtre pour certaines composantes à  $\mathbf{q}$  donné : les noyaux O et Y ne sont pas sensibles aux composantes au vecteur d'onde antiferromagnétique alors que les noyaux  $\text{Cu}^1$  ne sont pas sensibles aux composantes uniformes  $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ .

Dans l'espace réel, il est plus difficile de définir une relation linéaire  $K(\mathbf{r})$  et  $\langle S_z(\mathbf{r}) \rangle$ . Nous regarderons donc l'effet du couplage hyperfin en supposant une polarisation  $\langle S_z(\mathbf{r}) \rangle$  quelconque et en calculant pour chaque noyau le  $K(\mathbf{r})$  correspondant. Pour une impureté en (0,0) à l'origine du repère, chaque atome Cu à une distance  $\mathbf{r} = i*\mathbf{a}+j*\mathbf{b}$  de l'impureté est noté par les indices (i,j). La polarisation induite sur les sites Cu est définie de façon générale comme :

$\langle S_z(i,j) \rangle = - (-1)^{i+j} S_1^0 f(i,j)$  où  $S_1^0$  est l'amplitude des moments induits portés par les premiers voisins Cu et  $f(i,j)$  est l'enveloppe de la polarisation alternée normalisée à 1 en  $r=1$ . L'amplitude de toute la polarisation est gouvernée par  $S_1^0$ . On note  $S_i^j$  la densité de spin  $\langle S_z(i,j) \rangle$ .

Considérons une polarisation d'amplitude décroissante avec la distance à l'impureté dont l'enveloppe  $f(i,j)$  est représentée sur la figure 13. La représentation en damier, en insert, représente la même quantité, dans les deux directions. L'impureté, codée par un carré hachuré, se trouve au centre du damier, le noir correspond à la valeur maximale de  $\langle S_z(i,j) \rangle$ , le blanc à zéro, et chaque carré correspond à un site Cu.

---

<sup>1</sup> Uniquement pour un champ appliqué dans la direction c, perpendiculaire aux plans  $\text{CuO}_2$

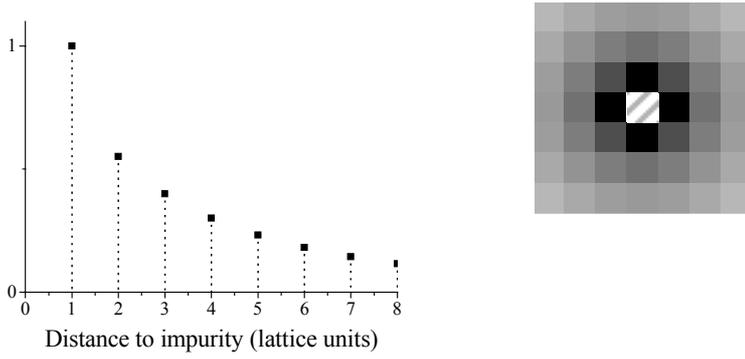


Figure 13 : Valeur absolue de la densité de spin  $S_i^j$  sur site Cu, représentée en fonction de la distance à l'impureté située en 0, le long de la direction (1,0). L'histogramme représente la même quantité dans le plan (i,j).

Pour un noyau situé dans la même plaquette  $\text{CuO}_2$ , les différents déplacements de raie  $K(i,j)$  s'écrivent comme des moyennes des  $S_j^i$  voisins suivant :

$$\text{oxygène}^2 : {}^{17}K^c(i,j) = {}^{17}\alpha (S_j^i + S_j^{i+1})$$

$$\text{yttrium} : {}^{89}K^c(i,j) = {}^{89}\alpha (S_j^i + S_j^{i+1} + S_{j+1}^{i+1} + S_{j+1}^i)$$

$$\text{cuivre} : {}^{63}K^c(i,j) = {}^{63}\alpha (R \cdot S_j^i + S_j^{i+1} + S_{j-1}^{i+1} + S_{j+1}^i + S_{j-1}^i)$$

où  $\alpha = g A_{\text{hf}}^c / H_{\text{ext}}$  avec  $g$  le facteur de Landé égal à 2 et  $A_{\text{hf}}^c$  le couplage hyperfin du noyau considéré. Pour le cuivre  ${}^{63}\alpha = g {}^{63}B_{\text{iso}} / H_{\text{ext}}$  et  $R = {}^{63}A_{\text{hf}}^c / {}^{63}B_{\text{iso}}$ . Le lithium étant couplé à ses quatre voisins Cu, son déplacement de raie  ${}^7K$  s'écrit :

$${}^7K = {}^7\alpha (S_0^1 + S_0^{-1} + S_1^0 + S_{-1}^0)$$

On suppose les quatre sites Cu premiers voisins équivalents et donc  ${}^7K = {}^7\alpha 4 S_1^0$ .

La cartographie des  ${}^{17}K(i,j)$  des noyaux  ${}^{17}\text{O}$  correspondants à la polarisation  $S_j^i$  de la figure 13 est représentée figure 14. Pour une polarisation alternée de sites en sites, le déplacement de raie de noyaux  ${}^{17}\text{O}$  à une distance  $\mathbf{r}_0$  de l'impureté s'écrit :

$$\frac{{}^{17}K(\vec{r}_0)}{S_0^{17}\alpha} = f(\vec{r}_0) - f(\vec{r}_0 + \vec{a}) \approx \left. \frac{\partial f(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \right|_{\vec{r}_0} \cdot \vec{a}$$

La dépendance spatiale du déplacement de raie  ${}^{17}K(\mathbf{r}_0)$  est donc approximativement donnée par la dérivée de l'enveloppe de la polarisation. Si l'enveloppe  $f(\mathbf{r})$  ne présente pas de point d'inflexion,  $\partial f(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{r}$  s'atténue plus rapidement que  $f(\mathbf{r})$ . On constate effectivement sur la figure 14 que les déplacements de raie des noyaux  ${}^{17}\text{O}$  sont affectés par la polarisation induite sur une distance inférieure à l'extension spatiale de la polarisation elle-même. Ainsi, du fait de leur facteur de forme, les noyaux  ${}^{17}\text{O}$  sont sensibles à la polarisation induite par l'impureté entre deux et huit mailles approximativement.

<sup>2</sup> Dans toute la suite, nous considérons les noyaux O situés le long de la direction (0,1). Les noyaux O dans la direction (1,0) pourraient se décrire exactement de la même manière.

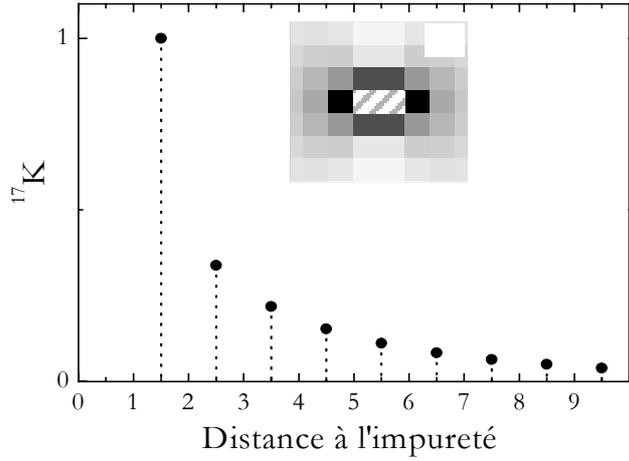
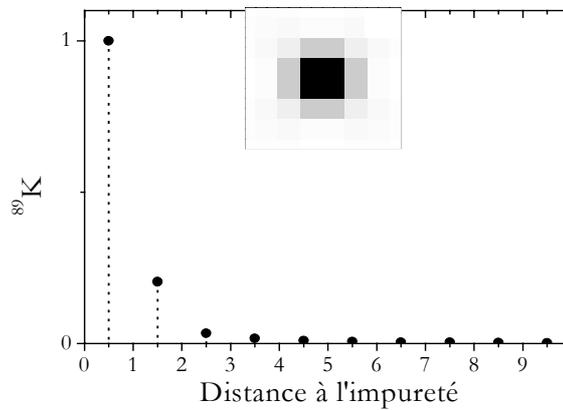


Figure 14 : Valeur absolue du déplacement de raie  $^{17}\text{K}(i,j)$  représentée en fonction de la distance à l'impureté le long de la direction (1,0). Chaque carré de l'histogramme correspond à un oxygène. Les carrés sont hachurés pour le premier site O près de l'impureté car ce site, avec un seul voisin Cu, est très différents des autres. De plus, il n'a jamais été observé expérimentalement.

Le déplacement de raie de noyaux  $^{89}\text{Y}$  situés à une distance  $\vec{r}_0$  de l'impureté s'écrit :

$$\frac{^{89}\text{K}(\vec{r}_0)}{S_0^{89}\alpha} = f(\vec{r}_0) - f(\vec{r}_0 + \vec{a}) - f(\vec{r}_0 + \vec{b}) + f(\vec{r}_0 + \vec{b} + \vec{a}) \approx \left. \frac{\partial f(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \right|_{\vec{r}_0} - \left. \frac{\partial f(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \right|_{\vec{r}_0 + \vec{a}} \approx \left. \frac{\partial^2 f(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \right|_{\vec{r}_0} \cdot \vec{a}$$

L'opération de dérivée seconde ainsi grossièrement réalisée sur la polarisation va atténuer encore plus rapidement les  $^{89}\text{K}(i,j)$  que dans le cas de l'oxygène. Leur déplacement de raie local  $^{89}\text{K}(i,j)$  est représenté sur la figure ci-dessous<sup>3</sup>. La représentation en damier montre que seules deux familles de noyaux sont affectés par la polarisation induite par l'impureté. On reconnaît les satellites observés expérimentalement. Les noyaux  $^{89}\text{Y}$  sont ainsi sensibles à la polarisation pour des distances comprises entre 1 et  $\sqrt{5}$  mailles.



<sup>3</sup> En limite diluée, on peut envisager la situation où l'Y se trouve au voisinage d'une impureté seulement située dans un des deux plans  $\text{CuO}_2$  entourant l'Y. Dans les simulations numériques, on modélisera les deux plans indépendants par un seul plan avec deux fois plus d'impuretés.

Figure 15 : Valeur absolue du déplacement de raie  $^{89}\text{K}(i,j)$  représentée en fonction de la distance à l'impureté le long de la direction (1,0). Chaque carré de l'histogramme correspond à un site yttrium.

Par contre, les noyaux Cu effectuant une somme de la densité de spin portée par le même atome Cu et les Cu voisins :

$$\frac{^{63}\text{K}(\vec{r}_0)}{S_{063}\alpha} = f(\vec{r}_0) + f(\vec{r}_0 + \vec{a}) + f(\vec{r}_0 - \vec{a}) + f(\vec{r}_0 + \vec{b}) + f(\vec{r}_0 - \vec{b})$$

Par conséquent, les  $^{63}\text{K}(i,j)$  ne présentent pas d'atténuation de la polarisation comme on peut le voir sur la figure 16. Ce noyau apparaît comme la sonde idéale de la polarisation sur toute son extension mais nous reviendrons plus tard sur les difficultés de mener une analyse quantitative des mesures Cu.

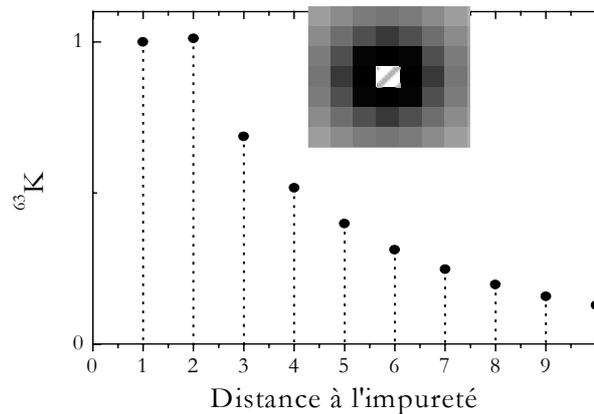


Figure 16 : Valeur absolue du déplacement de raie  $^{63}\text{K}(i,j)$  pour H//c représentée en fonction de la distance à l'impureté le long de la direction (1,0). Chaque carré de l'histogramme correspond à un site cuivre.

Pour résumer, par leurs facteurs de forme différents, les noyaux sondent des régions différentes de la polarisation. Le déplacement de raie du Li est proportionnel à la polarisation en  $r=1$ . Les noyaux  $^{17}\text{O}$  sondent la polarisation à des distances de l'impureté inférieures à environ huit mailles. Les noyaux Y sont sensibles à la polarisation induite à des distances inférieures à trois mailles. Cet effet de filtre spatial, conséquence du facteur de forme est à l'origine des comportements différents mesurés avec ces noyaux en présence d'impuretés. Ainsi, l'augmentation de  $^{17}\Delta\nu$  plus rapide que celle de  $^7\text{K}$  quand la température diminue reflète un changement de l'enveloppe de la polarisation à basse température.

**Mesurer l'effet d'impureté avec ces différents noyaux apporte ainsi des informations complémentaires et non équivalentes sur la polarisation. Chaque noyau va permettre de contraindre une région différente de la polarisation.**

## 2) Reconstruire la polarisation grâce aux mesures

Pour reconstruire l'aimantation induite par les impuretés, nous avons exploité quantitativement le fait que chaque noyau sonde une région particulière de la polarisation. Les spectres RMN sont simulés à partir d'histogrammes comme ceux du paragraphe précédent. La comparaison de ces spectres numériques aux spectres expérimentaux contraint de façon

univoque la forme de la polarisation ainsi que son amplitude. Dans ce chapitre est exposée la méthodologie à une température donnée. Les résultats font l'objet du chapitre suivant.

## 2-1- Hypothèses des simulations numériques

Le point de départ est de supposer une amplitude  $S_1^0$  et une forme  $f_T(\mathbf{r})$  à une température donnée pour la densité de spin  $\langle S_z(\mathbf{r}, T) \rangle = -(-1)^{i+j} S_1^0 f_T(\mathbf{r})$ . L'amplitude  $S_1^0$  est inconnue (car nous ne connaissons pas le couplage hyperfin du Li) mais sa dépendance en température sera donnée par la mesure du déplacement de raie  $^7K$ . Dans un premier temps, nous supposons l'aimantation induite alternée de site en site. Nous discuterons dans la partie suivante la possibilité d'une aimantation oscillant suivant une période incommensurable avec le réseau.

A partir d'une amplitude et une forme de polarisation données, les spectres RMN sont ensuite calculés de la manière suivante (comme dans Walstedt 1974, Bobroff thèse 1996): une concentration d'impuretés  $x_{\text{plan}}$  est distribuée aléatoirement sur un damier de taille  $150 \times 150$  sites<sup>4</sup>. Chaque impureté est entourée de la polarisation alternée  $\langle S_z(\mathbf{r}, T) \rangle$  sur site Cu définie comme précédemment (voir figure 17). Nous supposons que les différentes contributions d'impuretés s'ajoutent entre elles, hypothèse raisonnable en limite diluée.

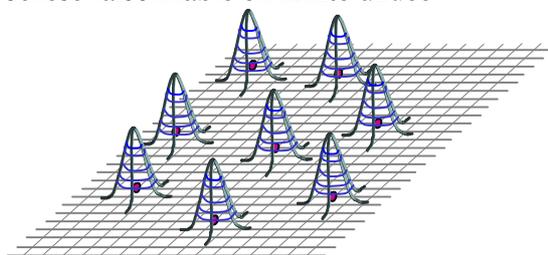
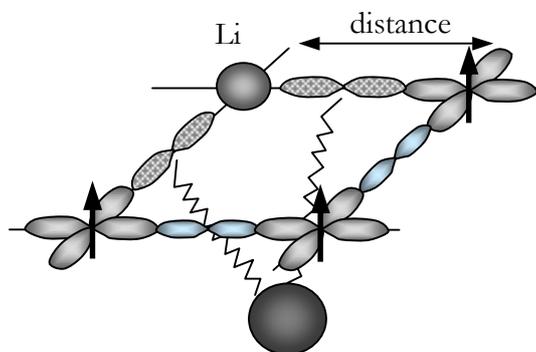


Figure 17 : Schéma d'un damier typique de simulation avec ici  $x_{\text{plan}} \approx 2\%$ . A chaque intersection du quadrillage se trouve un site Cu. Sur ce schéma est représentée l'enveloppe de la polarisation et non la polarisation alternée.

Puis, via les différents facteurs de forme, la distribution des  $K(i,j)$  associée à chaque noyau est calculée suivant les expressions précédentes. Les couplages hyperfins utilisés sont ceux mesurés dans le composé pur. Nous ne connaissons pas précisément le couplage hyperfin du lithium  $^7A_{\text{hf}}$ , ni celui entre les sites premiers voisins Y et Cu,  $^{89}A_{\text{hf}}^1$ . En effet, la perturbation du Li affecte probablement les orbitales des premiers sites O ainsi que la distance entre les atomes Y et O (voir figure 18). Par conséquent, le couplage hyperfin entre les premiers sites Y et Cu diffère probablement de celui du composé pur. Notre analyse permettra de déterminer ces couplages.



<sup>4</sup> Nous nous sommes assurés que la taille du réseau était suffisamment grande pour ne jouer aucun rôle sur le résultat final.

Figure 18 : Modification du couplage hyperfin du noyau  $^{89}\text{Y}$  à la densité de spin du site Cu premier voisin de l'impureté. Les orbitales O sont probablement affectée par la présence du Li ainsi que les distances.

Les spectres RMN simulés se construisent comme l'histogramme des  $K(i,j)$ . Ils sont ensuite comparés aux spectres expérimentaux. La méthodologie que nous avons suivie à toute température est détaillée ci-dessous à 80K. Dans un premier temps, en utilisant les caractéristiques des spectres  $^{89}\text{Y}$  et  $^{17}\text{O}$  mesurés, nous montrerons que l'enveloppe de la polarisation doit être de forme exponentielle, aussi bien à courte qu'à grande distance. Elle est décrite par une seule échelle de longueur qui est l'extension spatiale  $\xi_{\text{imp}}$ . Ensuite le spectre  $^{17}\text{O}$  sera à nouveau utilisé pour contraindre l'amplitude de la polarisation  $S_1^0$ , déterminant ainsi les couplages hyperfins  $^7A_{\text{hf}}$  et  $^{89}A_{\text{hf}}^1$ .

## 2-2- Forme et continuité

A une température donnée,  $S_1^0$  est inconnue et le déplacement du satellite  $^{89}\text{Y}$  premier voisin n'est pas par conséquent une contrainte forte pour la polarisation. Les critères pour la comparaison des spectres simulés aux spectres expérimentaux sont :

- la présence de deux satellites sur le spectre  $^{89}\text{Y}$
- la déplacement du satellite  $^{89}\text{Y}$  second voisin
- le spectre  $^{17}\text{O}$  de forme lorentzienne et son élargissement  $^{17}\Delta\nu$

Intéressons nous tout d'abord à la polarisation à courte distance de l'impureté, c'est-à-dire la région pour  $r \leq \sqrt{5}$  sondée par les noyaux  $^{89}\text{Y}$ . Pour une amplitude fixée  $S_1^0$ , c'est-à-dire la valeur de la polarisation en  $r=1$ , nous varions la forme de la polarisation  $f_T(\mathbf{r})$  comme le montrent les exemples B (forme gaussienne), C (forme exponentielle) et D (loi de puissance) de la figure 19 (insert). Les spectres Y simulés correspondants à ces polarisations sont représentés sur la même figure, comparés au spectre expérimental à 80K. Seule la décroissance C mène à deux satellites distincts de la raie centrale sur le spectre simulé. Une enveloppe de polarisation à décroissance très lente comme une gaussienne comme le cas B ne donne lieu qu'à un seul satellite distinct de la raie centrale correspondant aux sites premiers voisins de l'impureté (spectre B). Une décroissance plus rapide comme le cas D fait apparaître un troisième satellite sur le spectre Y qui n'est pas observé expérimentalement. De plus, le cas D ne peut rendre compte quantitativement de la position du satellite des sites second voisins. Seule une décroissance exponentielle comme représentée en C permet de rendre compte à la fois de la présence de deux satellites distincts de la raie centrale sur le spectre  $^{89}\text{Y}$  et de la position du satellite des seconds voisins.

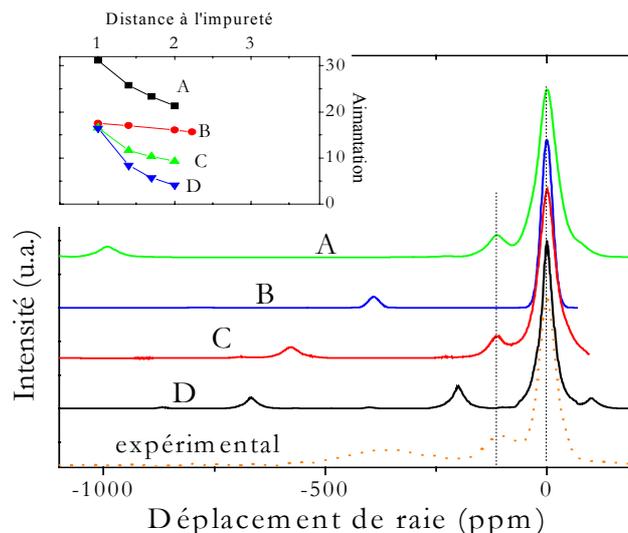


Figure 19 : Spectres Y simulés à partir des polarisations représentées en insert. Pour différentes amplitudes en  $r=1$  fixées, seules les formes de polarisation A et C rendent compte des deux satellites observés expérimentalement et de la position du satellite des sites second voisins de l'impureté. Le satellite des sites premiers voisins des spectres A, C et D n'est pas déplacé de la même manière que celui du spectre expérimental car le couplage hyperfin du composé pur a été utilisé ici entre les premiers voisins Cu et Y.

Pour une autre amplitude  $S_1^0$ , le spectre expérimental Y contraint à nouveau la décroissance de la polarisation à celle représentée par le cas A. **Pour une amplitude  $S_1^0$  fixée, le spectre expérimental  $^{89}\text{Y}$  contraint totalement la forme de la polarisation à courte distance ( $r \leq \sqrt{5}$ ).**

Pour sonder la polarisation à plus grande distance, nous utilisons maintenant le spectre  $^{17}\text{O}$ . Considérons la polarisation pour  $r \leq \sqrt{5}$  fixée au cas C. Nous varions la forme de polarisation à plus grande distance en testant différentes courbures (figure 20). Les spectres  $^{17}\text{O}$  simulés correspondants à ces différentes formes de polarisation sont représentés sur la figure 20. La polarisation représentée en trait continu qui prolonge le cas C donne un spectre numérique qui ajuste très bien le spectre expérimental. Par contre, une polarisation à décroissance plus rapide (polarisation en tirets) donne lieu à un spectre numérique moins large que le spectre expérimental (spectre en tirets). Cette situation correspondrait à une polarisation à grande distance écrantée. Une polarisation à courbure moins rapide (polarisation en pointillés) donne lieu à une structure de satellite dans l'aile droite de la raie, très différente de la raie expérimentale. Ainsi, le spectre  $^{17}\text{O}$  mesuré n'est pas compatible avec une polarisation présentant deux échelles de longueur différentes.

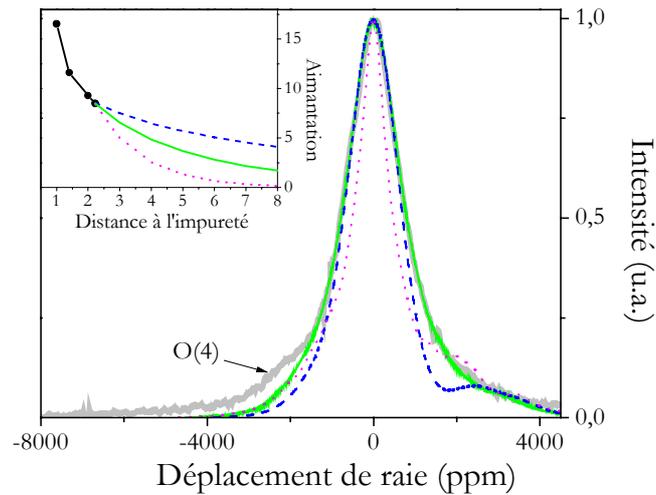


Figure 20 : Spectres  $^{17}\text{O}$  simulés à partir des polarisation représentées en insert. Le spectres en trait gris épais est le spectre expérimental mesuré à 80K. A courte distance, on suppose la forme de polarisation qui rend compte du spectre Y. A grande distance, on teste plusieurs courbures. Seule la polarisation en trait continu permet de rendre compte de la forme et la largeur du spectre expérimental.

**La comparaison des spectres simulés  $^{89}\text{Y}$  et  $^{17}\text{O}$  aux spectres expérimentaux montre que la polarisation doit avoir une forme exponentielle et continue.** En effet, une variation brutale de la pente à une distance donnée de l'impureté donne lieu à deux familles de noyaux distinctes et une forme de raie différente d'une lorentzienne avec satellites. Pour cette raison, la présence de deux échelles de longueur différentes pour décrire les courtes et grandes distances n'est pas compatible avec le spectre  $^{17}\text{O}$  lorentzien mesuré.

### 2-3- Amplitude

Nous considérons maintenant les autres amplitudes  $S_1^0$  et forme de polarisation courte distance qui expliquent le spectre expérimental Y. Ces polarisations courtes distances A et E sont représentées sur la figure ci-dessous. De même que précédemment, nous laissons libre de varier la polarisation à plus grande distance en essayant d'ajuster le spectre  $^{17}\text{O}$  expérimental. Les formes de polarisations pour lesquelles le meilleur ajustement est obtenu sont représentées sur la figure 21 avec les spectres  $^{17}\text{O}$  simulés correspondants. Il apparaît clairement que le spectre expérimental est le mieux décrit pour une gamme d'amplitude  $S_1^0$  réduite. En effet, pour des amplitudes comme en A, il est possible de rendre compte quantitativement de la largeur à mi-hauteur induit par les impuretés, mais pas de la forme du spectre. Le spectre simulé présente dans ce cas des épaulements qui ne sont pas observés expérimentalement. Pour une amplitude plus petite comme en E, aucune forme de polarisation ne permet de rendre compte quantitativement du spectre expérimental.

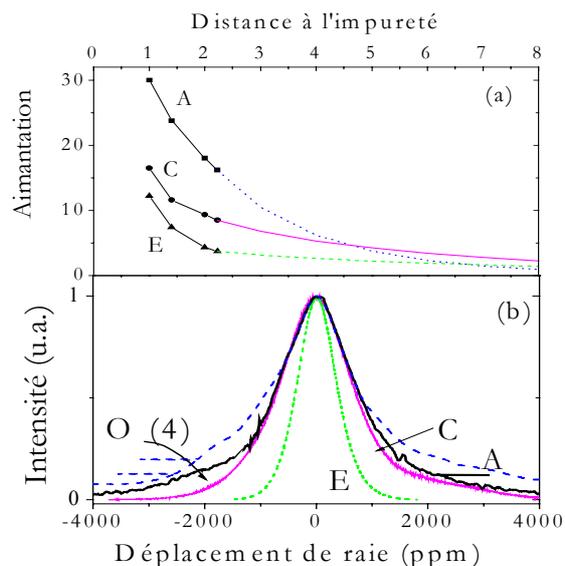


Figure 21 : La figure du haut présente différentes les formes de polarisation à courte distance A, C et E, qui expliquent le spectre Y. A plus grande distance, les polarisations représentées sont celles qui permettent d'ajuster au mieux le spectre  $^{17}\text{O}$  comme le montre la figure du bas avec la comparaison des spectres numériques correspondants au spectre expérimental à 80K (avec les mêmes symboles que la figure du haut). Seule le spectre C est satisfaisant pour décrire le spectre expérimental.

Un ajustement satisfaisant du spectre expérimental  $^{17}\text{O}$  n'est obtenu que pour une gamme étroite d'amplitude  $S_1^0$  proche du cas C de la figure 21. La détermination de l'amplitude  $S_1^0$  donne directement le couplage hyperfin du lithium à un site Cu voisin :  $^7A_{\text{hf}}=1.0\pm 0.1\text{kOe}$ . L'incertitude sur  $^7A_{\text{hf}}$  traduit à la fois l'intervalle d'amplitude  $S_1^0$  possible et les incertitudes reliées aux couplages hyperfins utilisés pour  $^{17}\text{O}$  et  $^{89}\text{Y}$ . La valeur de couplage hyperfin  $^7A_{\text{hf}}$  ainsi déterminée est tout-à-fait compatible avec la détermination expérimentale surestimée de 2.6 kOe (Bobroff 1999) ainsi qu'avec le calcul à partir du recouvrement des orbitales qui donnait  $1\leq ^7A_{\text{hf}}\leq 4\text{kOe}$ . La détermination de l'amplitude  $S_1^0$  fournit également le couplage hyperfin entre les premiers sites Y et Cu :  $^{89}A_{\text{hf}}^1\approx 1.6\text{kOe}$  qui est réduit d'environ 20% par rapport au couplage dans un composé pur, ce qui montre que la présence de substitutions n'affecte pas dramatiquement la structure électronique dans son voisinage.

Lorsque la température augmente, les deux satellites Y sont toujours observables et la raie  $^{17}\text{O}$  a toujours une forme lorentzienne. La polarisation qui permet de rendre compte de ces observations conserve la même forme exponentielle.



## Partie 3 : Magnétisme induit dans le régime sousdopé

Les spectres expérimentaux  $^{89}\text{Y}$  et  $^{17}\text{O}$  nous ont permis de contraindre la forme de l'enveloppe de la polarisation et son amplitude. La polarisation conserve une forme exponentielle quand la température varie et le seul paramètre libre de varier avec la température est l'extension spatiale  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation. Ce paramètre sera obtenu d'après l'élargissement induit par les impuretés du spectre  $^{17}\text{O}$ . Nous présentons dans cette partie la caractérisation complète du magnétisme induit en fonction de la température, qui est notre résultat principal. A partir de ce résultat, nous calculons les spectres Cu correspondants ainsi que la susceptibilité macroscopique que nous comparons aux mesures.

Par analogie avec le cas d'impuretés magnétiques localisées dans des métaux non magnétiques, nous relierons quantitativement les fluctuations de l'aimantation aux temps de relaxation longitudinal  $T_1$  des noyaux  $^{89}\text{Y}$  et  $^{17}\text{O}$ . La détermination de l'amplitude des moments induits permet de décrire, sans paramètres ajustables, les mesures de  $T_1$ .

### 1) Aimantation induite

#### 1-1- Définition de la polarisation

La décroissance exponentielle de l'enveloppe de la polarisation  $f(\mathbf{r})$  est équivalente, pour des distances variant de une à huit mailles, à une fonction de Bessel  $K_0$  définie comme :

$\langle S_z(\mathbf{r}, T) \rangle = -(-1)^{m+n} S_1^0 K_0(\mathbf{r} / \xi_{\text{imp}}(T)) / K_0(1 / \xi_{\text{imp}}(T))$  où  $\xi_{\text{imp}}(T)$  correspond à l'extension de la polarisation. On fait remarquer que cette fonction est normalisée en  $r=1$ . Il en est de même pour la définition de l'enveloppe exponentielle où  $f(\mathbf{r}) = \exp(-\mathbf{r} / \xi_{\text{exp}}(T)) / \exp(-1 / \xi_{\text{exp}}(T))$ . Ces enveloppes sont représentées sur la figure ci-dessous.

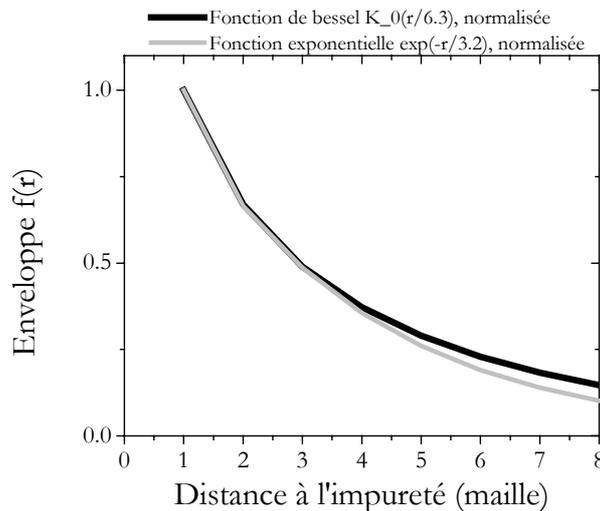


Figure 22 : Enveloppe de la polarisation induite avec une définition exponentielle  $\xi_{\text{exp}}=3.2$  mailles et fonction de Bessel  $\xi_{\text{imp}}=6.3$  mailles.

Comme on le voit sur la figure 22, ces deux expressions analytiques permettent de décrire la même décroissance. Mais les extensions  $\xi_{\text{imp}}$  et  $\xi_{\text{exp}}$  utilisées respectivement dans les

définitions fonction de Bessel et exponentielle différent d'un facteur deux, on a  $\xi_{\text{imp}} = 2 * \xi_{\text{exp}}$ .

La fonction de Bessel  $K_0(\mathbf{r}/\xi_{\text{imp}})$  est la transformée de Fourier à deux dimensions de la lorentzienne  $\xi_{\text{imp}}^2 / [\xi_{\text{imp}}^2 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{Q}_{\text{AF}})^2 + 1]$ . C'est avec cette définition que les analyses des corrélations magnétiques dans les composés purs des neutrons et MMP ont été effectuées, nous y reviendrons dans la discussion. Dans le but de comparer par la suite notre résultat à d'autres analyses ainsi définies, nous avons choisi la définition avec la fonction de Bessel.

Maintenant que le couplage hyperfin du lithium – indépendant de la température- est déterminé, la mesure du déplacement de raie  $^{17}\text{K}(\text{T})$  donne directement l'amplitude  $S_1^0$  à toute température. Le seul paramètre libre est l'extension  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation que l'on déterminera en utilisant l'élargissement  $^{17}\text{O}$ .

## 1-2- Extension de la polarisation

L'extension de la polarisation  $\xi_{\text{imp}}$  est déterminée grâce à l'élargissement induit par les impuretés  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  de la raie  $^{17}\text{O}$  extrait suivant  $^{17}\Delta v_{\text{imp}} = ^{17}\Delta v_{\text{total}} - ^{17}\Delta v_{\text{pur}}$  (voir la partie 1). Les spectres numériques reflètent uniquement l'effet de la polarisation induite et leur forme n'est pas toujours une lorentzienne. De la même manière, nous les avons convolués par une fonction lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur  $^{17}\Delta k_{\text{CV}}$  correspond à la largeur intrinsèque des plans  $\text{CuO}_2$  purs (figure 23). On a ensuite  $^{17}\Delta k_{\text{imp}} = ^{17}\Delta k_{\text{total}} - ^{17}\Delta k_{\text{CV}}$ . Cette opération est nécessaire pour donner le même sens à l'« élargissement induit par les impuretés » déterminé expérimentalement et numériquement.

La quantité  $^{17}\Delta k_{\text{imp}}$  est représentée en fonction de l'extension de la polarisation  $\xi_{\text{imp}}$  sur la figure 24. Lorsque  $\xi_{\text{imp}}$  dépasse neuf mailles,  $^{17}\Delta k_{\text{imp}}$  n'augmente plus mais sature. Cette dépendance en  $\xi_{\text{imp}}$  reflète l'effet du facteur de forme des noyaux  $^{17}\text{O}$ . En effet, pour des extensions plus grandes, la polarisation est modifiée à des distances auxquelles l'oxygène n'est plus sensible. La comparaison de  $^{17}\Delta k_{\text{imp}}$  en fonction de l'extension  $\xi_{\text{imp}}$  à  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  en fonction de la température permet de déterminer  $\xi_{\text{imp}}$ .

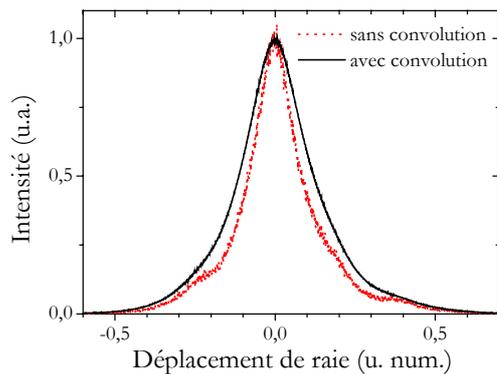


Figure 23 : Spectre numérique  $^{17}\text{O}$  pour  $\xi_{\text{imp}}=4$  et 2% de Li sans convolution (pointillés) et avec convolution (trait continu).

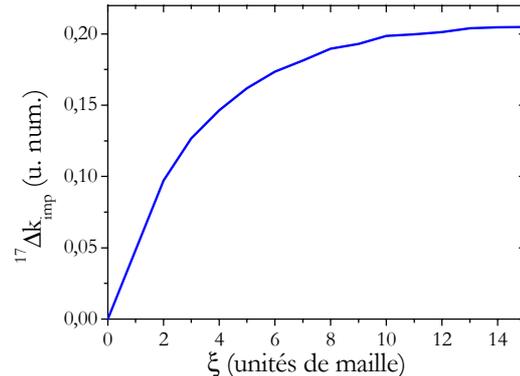


Figure 24 : Elargissement total à mi-hauteur  $^{17}\Delta k_{\text{imp}}$  des spectres numériques pour  $x_p=1.7\%$  d'impuretés (2% en concentration nominale) en fonction de l'extension de la polarisation  $\xi_{\text{imp}}$ .

Le résultat final pour l'extension spatiale  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation est représenté sur la figure 25. On voit tout d'abord que  $\xi_{\text{imp}}$  dépend de la température. Juste au dessus de  $T_c$ , l'extension de l'aimantation induite atteint 6.5 mailles. Puis quand la température augmente, elle diminue jusqu'à

environ une maille à 175K. Au-delà de 200K, l'élargissement induit par les impuretés de la raie  $^{17}\text{O}$  devient négligeable. Ceci signifie que  $\xi_{\text{imp}}$  reste compris entre une et deux mailles – ou bien continue de diminuer. Dans la gamme de température où nous avons pu déterminer  $\xi_{\text{imp}}$ , son comportement en température peut être approximativement décrit par une loi en  $C/(T-\theta)$  avec  $\theta \approx 50\text{K}$ , comme le montre l'ajustement sur la figure 25.

Dans la figure 26, nous représentons l'enveloppe de la polarisation à 80K ainsi qu'à 160K. Cette figure permet de voir le double effet de la température sur le magnétisme induit : à la fois l'extension et l'amplitude sont réduites lorsque la température augmente. L'amplitude de l'aimantation présente sur les sites à des distances comprises entre 2 et 8 mailles présente une dépendance en température bien plus forte que le site en  $r=1$ . On comprend bien pourquoi l'élargissement  $^{17}\text{O}$  montre un comportement en température plus fort que le déplacement de raie lithium  $^7\text{K}$ .

A 80K, la densité de spin induite sur le site Cu premier voisin de l'impureté est presque neuf fois plus importante que celle portée par chaque site Cu dans le composé pur. Pour le site Cu situé à trois mailles de l'impureté, elle reste environ trois fois plus importante. Ceci souligne que **le magnétisme induit par les impuretés n'est pas une perturbation par rapport à la susceptibilité électronique du composé pur**. La polarisation RKKY induite par des impuretés magnétiques localisées dans les métaux (par exemple Fe dans Cu) est également importante et vaut jusqu'à quinze fois la susceptibilité du système pur sur les noyaux les plus proches de l'impureté.

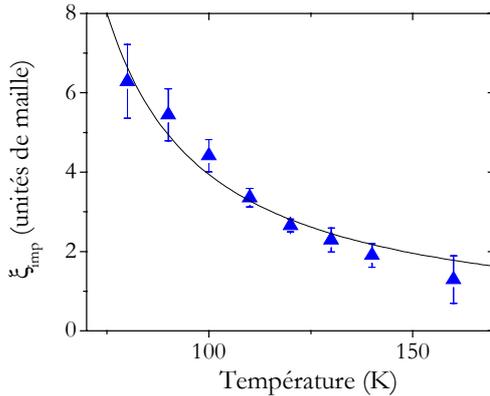


Figure 25 : Extension de la polarisation  $\xi_{\text{imp}}$  définie comme dans le texte en fonction de la température. La zone grisée jusqu'à une maille représente la limite de notre sensibilité.

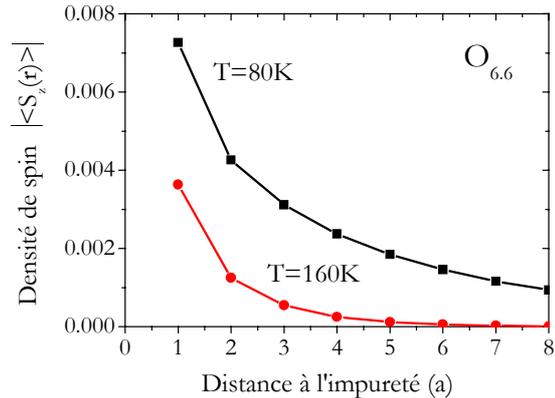


Figure 26 : Valeur absolue de la densité de spin  $\langle S_z(r) \rangle$  sur site à 80K et 160K en fonction de la distance à l'impureté, pour un champ appliqué de 7T.

L'incertitude sur  $\xi_{\text{imp}}$  à basse température provient principalement de la faible dépendance en  $\xi_{\text{imp}}$  de la largeur  $^{17}\text{O}$  (voir figure 24). Pour évaluer l'incertitude à haute température, nous avons pris en compte la possibilité d'une légère différence de dopage ou de désordre intrinsèque entre l'échantillon substitué  $\text{O}_{6.6} \text{Li}2\%$  et le pur  $\text{O}_{6.6}$ <sup>1</sup>. Il faut noter que **les résultats et barres d'erreur pour  $^7\text{A}_{\text{hf}}$  et  $\xi_{\text{imp}}$  ne sont pas indépendants**. Le spectre  $^{17}\text{O}$  contraint des couples  $(S_1^0, \xi_{\text{imp}})$  et donc  $(^7\text{A}_{\text{hf}}, \xi_{\text{imp}})$ . A la borne inférieure de l'amplitude  $S_1^0$  (borne supérieure de  $^7\text{A}_{\text{hf}}$ ) est associée la borne supérieure de l'extension  $\xi_{\text{imp}}$ , et inversement. L'enveloppe de la polarisation est représentée pour les deux extrémités des barres d'erreur sur la figure 27. Ces deux cas correspondent en fait à une dépendance spatiale très similaire de la polarisation. Dans les intervalles définis, une augmentation de l'amplitude compense quasiment la diminution de  $\xi_{\text{imp}}$ .

<sup>1</sup> Celle-ci est néanmoins très faible si l'on regarde le faible effet de la présence de 2% Li sur la susceptibilité électronique des plans, qui elle, dépend beaucoup du dopage.

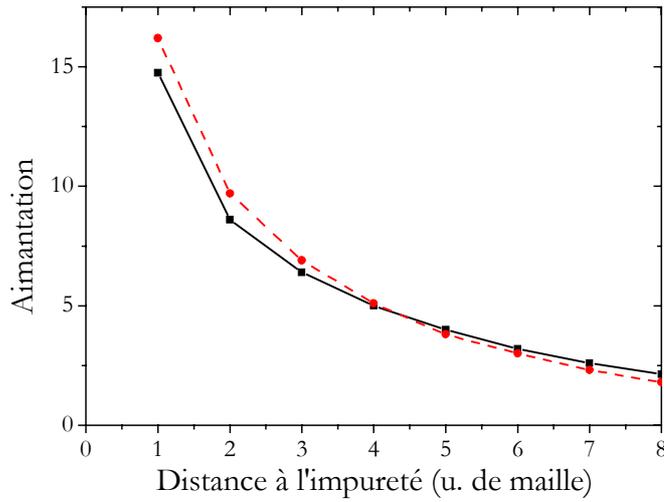


Figure 27 : Valeur absolue de la densité de spin  $\langle S^z(r) \rangle$  sur site à 80K en fonction de la distance à l'impureté pour les deux extrémités des barres d'erreur.

L'élargissement  $^{17}\text{O}$  des spectres simulés à partir de ce résultat rend naturellement très bien compte de l'élargissement expérimental (voir figure 28) puisqu'il constitue le paramètre d'entrée de la détermination de  $\xi_{\text{imp}}$ . Il est intéressant par contre de comparer les positions des satellites Y calculées à partir de cette polarisation. Celles-ci sont représentées sur la figure 29 en fonction de la température, comparées aux positions des satellites expérimentales. L'accord est tout-à-fait satisfaisant. La description de la position du satellite premiers voisins sur toute la gamme de température valide notamment la détermination du couplage hyperfin entre premiers voisins Y et  $\text{Cu}^{89}\text{A}^1_{\text{hf}}$ .

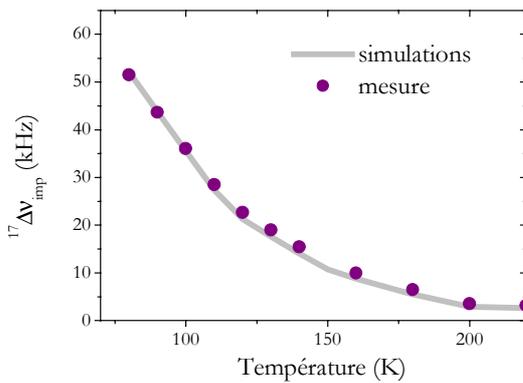


Figure 28 : Les symboles fermés présentent l'élargissement  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  dû à la présence de 2% de Li mesuré en fonction de la température.  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  est utilisé pour déterminer l'extension  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation. Pour vérification, on montre en trait épais continu l'élargissement recalculé à partir du résultat de la figure 25.

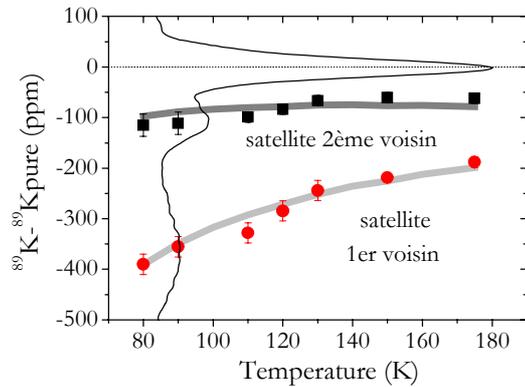


Figure 29 : Les symboles fermés montrent les déplacements de raie expérimentaux des satellites Y par rapport à la raie centrale en fonction de la température. Les traits continus épais correspondent aux positions calculées des satellites Y d'après le résultat de la figure 25. Un spectre expérimental mesuré à 100K est représenté en trait continu fin.

### 1-3-Fluctuations incommensurables ?

Jusqu'ici, nous avons supposé que la polarisation induite était antiferromagnétique commensurable avec le réseau, c'est-à-dire alternée de sites en sites. Nous envisageons ici une polarisation alternée antiferromagnétique incommensurable avec le réseau. En effet, un débat divise actuellement la communauté des neutrons pour savoir si les fluctuations magnétiques observées dans  $\text{YBCO}_{6.6}$  pur pour  $T > T_c$  sont antiferromagnétiques commensurables avec le réseau ou incommensurables. Les mesures en faveur du premier scénario présentent une structure avec un simple pic au vecteur d'onde antiferromagnétique  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}$  (Bourges 1999), celles supportant le deuxième scénario montrent une structure à quatre pics en  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}(1 \pm \delta, 1)$  et  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}(1, 1 \pm \delta)$  (Mook 1998)<sup>2</sup> (voir figure ci-dessous). La polarisation induite révèle les corrélations magnétiques du système pur et ce débat suggère que la polarisation pourrait être elle aussi incommensurable<sup>3</sup>.

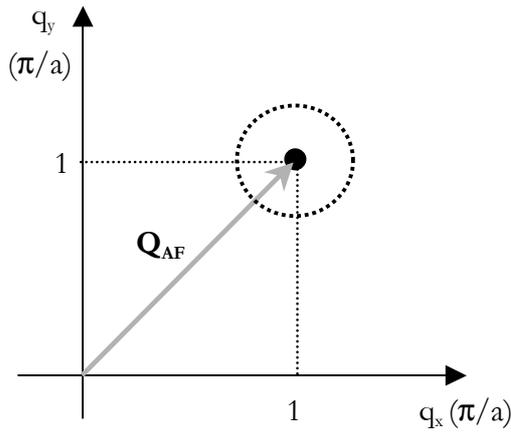


Figure 30 : Schéma dans l'espace réciproque de fluctuations antiferromagnétiques commensurables avec le réseau : on observe un unique pic en  $\mathbf{Q}_{\text{AF}} = (\pi/a, \pi/a)$

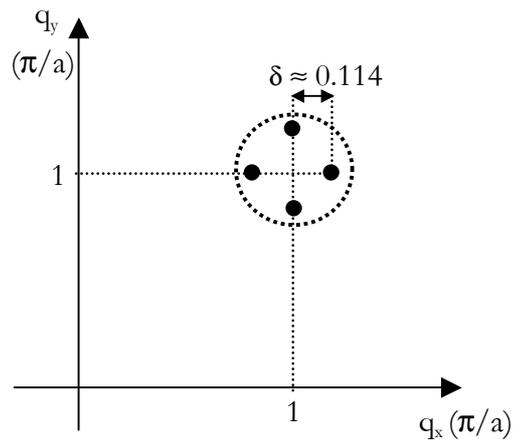


Figure 31 : Schéma dans l'espace réciproque de fluctuations antiferromagnétiques incommensurables avec le réseau : on observe quatre pics autour de  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}$

Dans le cas d'incommensurabilité, la structure au voisinage du vecteur d'onde antiferromagnétique est modifiée. Dans l'espace réel, l'incommensurabilité  $\delta$  se traduit par une modulation  $F(i,j)$  de l'enveloppe de la polarisation qui s'exprime :

$F(i,j) = -0.5 [\cos(\pi\delta i) + \cos(\pi\delta j)] \cos(\pi i) \cos(\pi j)$  où  $\delta$  est la même quantité que dans la figure 31.

Pour  $\delta=0$ , on retrouve bien une polarisation alternée de site en site  $F(i,j) = -(-1)^{i+j}$ , avec un signe positif sur le site  $(0,1)$ . Cette modulation à grande distance s'annule pour  $R=1/\delta$  dans la direction  $(0,1)$  soit environ neuf mailles et pour  $R=1/\delta\sqrt{2}$  dans la direction  $(1,1)$  soit environ six mailles (voir figure ci-dessous).

<sup>2</sup> Dans le premier article (Dai 1998) présentant l'incommensurabilité dans  $\text{YBaCuO}_{6.6}$ , une structure à quatre pics différente de cette détermination plus récente avait été proposée avec les pics en  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}(1 \pm \delta, 1 \pm \delta)$

<sup>3</sup> Les mesures neutrons effectuées dans LSCO et YBCO par Aeppli et al. (Aeppli 1997) montrent une dépendance en énergie de l'incommensurabilité. Celle-ci disparaît vers 40meV et a une valeur constante aux basses énergies.

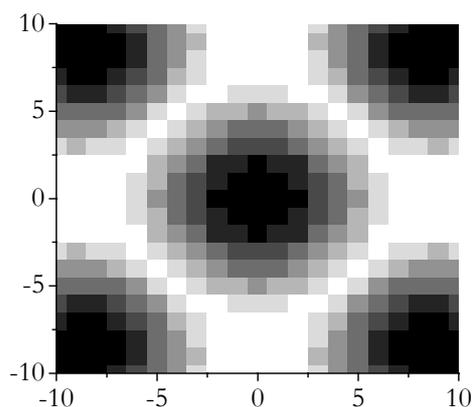


Figure 32 : Valeur absolue de la modulation grande distance qui multiplie l'enveloppe de la polarisation par 1 pour les zones en noir et 0 pour les zones en blanc (pour  $\delta=0.114$ ). L'impureté est située en (0,0) et chaque carré correspond à un site Cu.

L'existence d'une incommensurabilité va donc affecter la polarisation à grande distance. Pour évaluer son effet sur les spectres, nous considérons la situation où l'extension spatiale de la polarisation vaut six mailles, ce qui correspond à une température de 80K. Les spectres  $^{17}\text{O}$  et  $^{89}\text{Y}$  simulés pour  $\delta=0$  et  $\delta=0.114$  sont représentés ci-dessous.

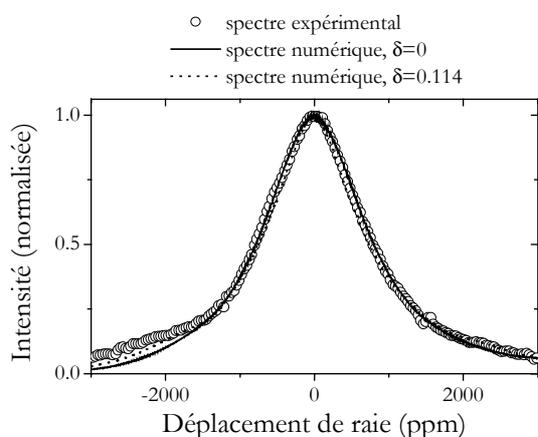


Figure 33 : Spectre O simulé avec et sans incommensurabilité  $\delta=0.114$ , pour une polarisation d'extension  $\xi_{\text{imp}}=6.5$  mailles. Aucune différence importante entre les deux spectres numériques n'est visible.

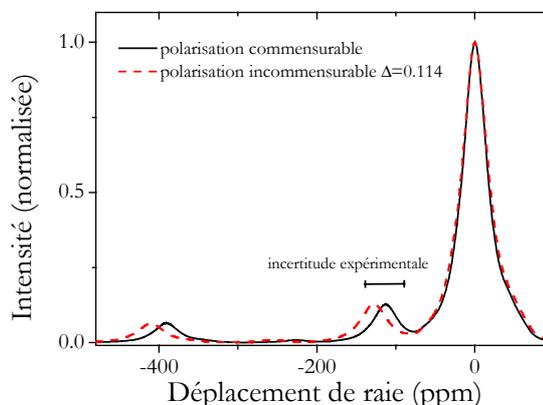


Figure 34 : Spectre Y simulé avec et sans incommensurabilité  $\delta=0.114$ , pour une polarisation d'extension  $\xi_{\text{imp}}=6.5$  mailles. La différence des positions de raie est inférieure à l'incertitude expérimentale.

Les spectres  $^{17}\text{O}$  avec ou sans incommensurabilité sont quasiment identiques. La seule différence visible apparaît dans l'aile de la raie à basse fréquence, partie de la raie que l'on ne peut mesurer finement à cause de la présence de O(4). Les déplacements des satellites Y par rapport à la raie centrale augmentent d'environ 15ppm en présence d'incommensurabilité. En effet, celle-ci réduit l'amplitude des moments d'autant plus qu'ils sont loin de l'impureté, ce qui donne lieu à une courbure plus raide et par conséquent un déplacement plus grand des satellites. Mais la différence des positions des satellites dans les deux situations reste inférieure à l'incertitude expérimentale sur la détermination de la position des satellites qui vaut 50ppm à basse

température. Lorsque la température augmente, l'extension de la polarisation diminue et l'effet de l'incommensurabilité sur les spectres est encore moins visible.

Cet effet mineur d'une incommensurabilité sur nos résultats s'explique par les facteurs de forme des noyaux Y et O qui filtrent toute composante purement antiferromagnétique ou proche de  $Q_{AF}$  (voir chapitre 1, figures 26 et 27) ce qui équivaut à dire qu'ils sondent les courtes distances. Ainsi, notre analyse ne permet pas de statuer sur l'existence d'une modulation à grande distance.

### 1-3- Simulations des spectres Cu

Les noyaux  $^{63}\text{Cu}$  représentent à première vue l'outil idéal pour sonder la polarisation à plus grande distance car leur facteur de forme, contrairement à celui des noyaux  $^{89}\text{Y}$  et  $^{17}\text{O}$  ne filtre pas les composantes antiferromagnétiques de la polarisation (voir la partie 2). Les mesures de RMN du Cu pourraient servir, dans la suite d'Y et O, à contraindre une région plus lointaine de l'aimantation. Mais la comparaison quantitative des spectres mesurés aux spectres simulés est plus compliquée pour les noyaux Cu. En effet, les fluctuations des moments magnétiques induits au voisinage de l'impureté raccourcit le temps de relaxation nucléaire longitudinal des noyaux Cu, à tel point que les noyaux proches voisins sont inaccessibles à la mesure (Walstedt 1993, Itoh 2003). Par conséquent, l'intensité de la raie, proportionnelle au nombre de noyaux mesurés, diminue d'autant plus que le nombre d'impuretés est important. Nous avons également observé cette perte d'intensité sur la raie Cu dans les composés avec Li. L'aire totale de la raie centrale de nos mesures est représentée ci-dessous en fonction de la concentration réelle de substitutions Li dans les plans  $x_{\text{plan}}$ <sup>4</sup>. L'intensité de la raie diminue rapidement quand la concentration de Li augmente : pour environ 1% de substitutions Li, l'intensité est divisée par deux par rapport au composé pur.

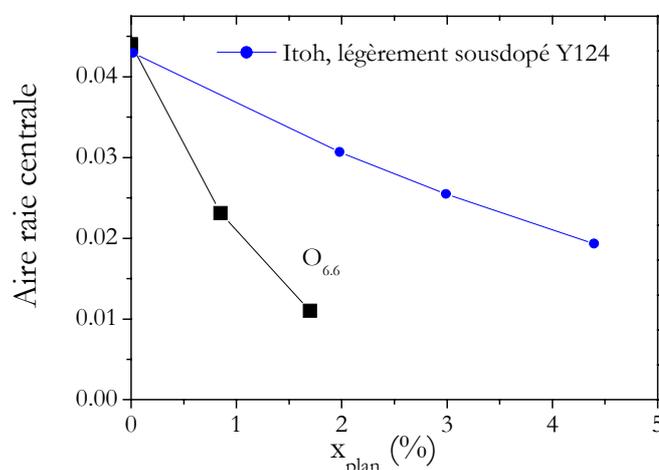


Figure 35 : Aire totale de la raie centrale Cu du sites des plans en fonction de la concentration en substitutions dans les plans. Les rond et triangles correspondent aux mesures RQN de Itoh dans des composés à différents dopages en présence de Zn (Itoh 2003). Les carrés correspondent à nos mesures dans  $\text{O}_{6.6}$  en présence de Li.

<sup>4</sup> L'élargissement important de nos spectres qui entachait d'incertitude la détermination de la largeur de la raie n'est pas un inconvénient ici pour déterminer l'aire de la raie.

Cette dépendance en concentration est plus forte que celle mesurée par Itoh, représentée sur la même figure. Cette différence peut avoir plusieurs origines :

- *différence de dopage* : l'échantillon de (Itoh 2003) est plus dopé que le notre. Comme nous le verrons par la suite, lorsque le dopage augmente, l'amplitude des moments magnétiques induits diminue, ce qui participe à diminuer la contribution de leurs fluctuations au temps de relaxation  $T_1$ . Il est donc probable que moins de noyaux échappent à la mesure dans ce cas.

- *différence de charge  $Li^+ / Zn^{2+}$*  : les impuretés Li, de charge différente des impuretés Zn et des ions  $Cu^{2+}$  des plans  $CuO_2$ , sont probablement à l'origine de gradients de champs électriques locaux plus importants. Une contribution de ces gradients au  $T_1$  est possible.

Combien de noyaux échappent à la mesure ? Si on suppose qu'une famille de noyaux à une distance donnée de l'impureté participe complètement ou pas du tout, modèle de tout ou rien illustré par la figure 36, le lien entre la dépendance en concentration de l'intensité et le nombre de noyaux manquants est facile à établir (Itoh 2003). Itoh trouve un rayon de coupure d'environ deux mailles. Nous trouvons un rayon de coupure d'environ quatre mailles, deux fois plus grand.

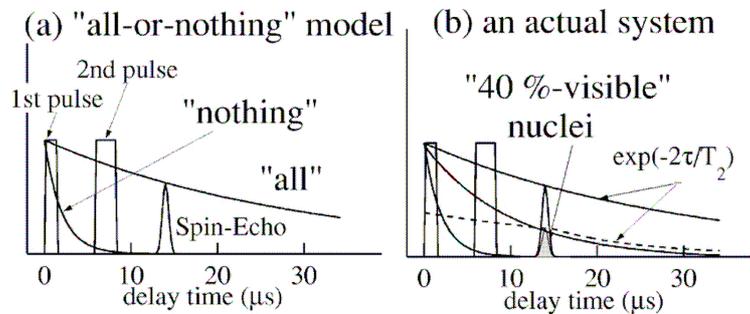


Figure 36 : A gauche, schéma illustrant le modèle de tout ou rien : un spin nucléaire trop rapide ne participe pas à l'écho de spin mesuré 15 $\mu$ s après le second pulse. A droite, schéma illustrant la réalité : au bout de 15 $\mu$ s, il est probable que certains noyaux participent partiellement à l'écho, d'après (Itoh 2003).

Regardons l'effet de ce rayon de coupure sur les spectres Cu simulés. La figure 37 représente des simulations numériques de spectre en fonction de la valeur du rayon de coupure  $R_c$ . Pour  $R_c=4$ , la largeur diminue d'environ 25%.

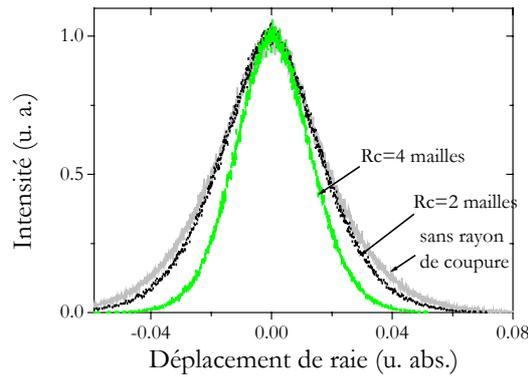


Figure 37 : Spectres Cu simulés pour H//c, à 100K en l'absence de rayon de coupure (Rc=0) et avec rayon de coupure.

Comparons les largeurs de raie des spectres simulés aux largeurs expérimentales. A 100K, sans prendre en compte le rayon de coupure, nos simulations pour 2% de Li ( $x_{\text{plan}}=1.7\%$ ) mènent à un élargissement  ${}^{63}\Delta K_{\text{num}}$  compris entre 22000ppm et 25000ppm. Cette valeur est comparable à l'élargissement de 23000ppm que nous avons mesuré à cette température. En considérant un rayon de coupure de quatre mailles, l'élargissement diminue et on a  $16000 < {}^{63}\Delta K_{\text{num}} < 18000$ ppm. A la même température et pour une concentration de Zn comparable, (Julien 2000) mesure un élargissement de la raie Cu valant 12600ppm. Les largeurs de raie Cu mesurées et simulées sont donc approximativement du même ordre de grandeur. Néanmoins, la comparaison quantitative des simulations Cu aux mesures ne peut être poussée trop loin. La forme de la polarisation à grande distance peut s'éloigner de la fonction de Bessel que nous avons définie.

En conclusion, pour exploiter les mesures Cu quantitativement, il faudrait réaliser des mesures sur des échantillons différents de ceux utilisés ici : monocristaux très peu désordonnés, concentrations en impuretés très faibles.

#### 1-4- Susceptibilité macroscopique

En dehors des mesures RMN, la présence de la polarisation induite s'est manifestée sur les mesures de susceptibilité macroscopique comme un terme de Curie s'ajoutant à la susceptibilité des composés purs. Ce terme de Curie correspond à un moment effectif de l'ordre de  $1\mu_B$  pour des impuretés Zn (Mendels 1999). La susceptibilité macroscopique mesure la somme de tous les moments magnétiques présents dans l'échantillon. Nous connaissons maintenant site par site l'amplitude de ces moments et pouvons calculer à chaque température la susceptibilité résultant de ces moments. On a :

$\chi_{\text{imp}} \text{ (emu/g)} = (2x_p N_A g \mu_B / M_{\text{mol}} H_{\text{ext}}) \Sigma \langle S^z(\mathbf{r}) \rangle$  où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $M_{\text{mol}}$  la masse molaire (en g),  $H_{\text{ext}}$  le champ extérieur (en G). L'inverse de la susceptibilité  $\chi_{\text{imp}}$  ainsi calculée est représenté en fonction de la température sur la figure 38. Les deux courbes grises correspondent aux bornes inférieure et supérieure de  $1/\chi_{\text{imp}}$  déterminées par les couples solution (amplitude  $S^0_1$ , extension  $\xi_{\text{imp}}$ ) extrêmes. Les courbes décrivant l'évolution de la susceptibilité macroscopique avec la température sont un faisceau de courbes parallèles comprises dans l'intervalle gris et pas n'importe quelle courbe. Cette lecture particulière est contrainte par le choix d'un couple (amplitude  $S^0_1$ , extension  $\xi_{\text{imp}}$ ) pour toute la gamme de température : une fois que l'amplitude est déterminée à une température donnée, le couplage hyperfin Li, indépendant de la température, est fixé. Le comportement en température de  $\chi_{\text{imp}}$  peut être décrit par une loi Curie Weiss avec  $\theta < 60$ K. Cet écart par rapport à la loi de Curie des moments magnétiques premiers voisins (déplacement de

raie du Li) s'explique par la dépendance en température de l'extension : la conséquence est des dépendances en température différentes à des distances différentes de l'impureté (figure 39). En effet, l'amplitude du moment induit sur les premiers voisins suit une loi de type Curie, mais pas celle des autres sites.

La pente de la courbe de  $1/\chi_{\text{imp}}$  en fonction de la température correspond à un moment effectif de l'ordre de  $1.5\mu_B$ , ce qui est légèrement inférieur à un spin  $1/2$ .

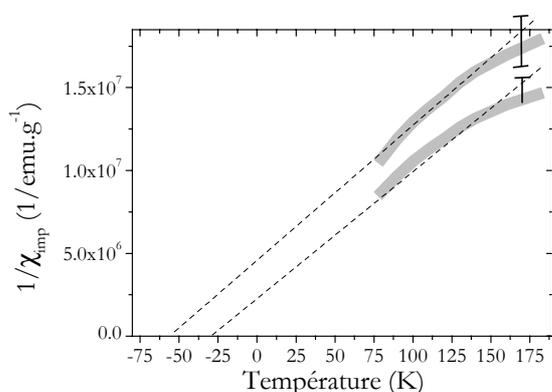


Figure 38 : Susceptibilité macroscopique calculée à partir des résultats des figures 25 et 26.

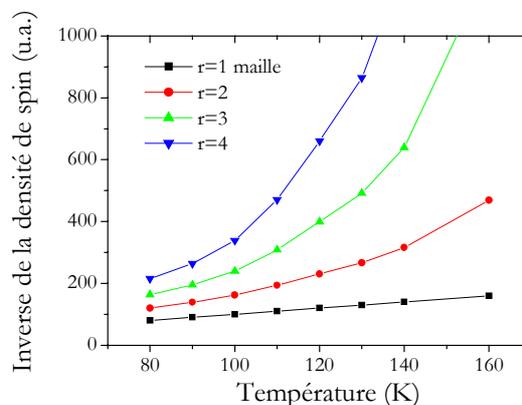


Figure 39 : Dépendance en température de l'inverse de  $\langle S^2(r) \rangle$  pour  $r=1, 2, 3$  et  $4$ . Seul le moment induit sur les premiers voisins suit une loi de Curie.

La dépendance en température que nous trouvons est ainsi assez proche de la loi de Curie observée par (Mendels 1999). Néanmoins, aussi bien cette analyse que nos simulations pour  $\chi_{\text{imp}}$ , supposent que la susceptibilité magnétique des moments induits par l'impureté s'ajoute à celle des plans  $\text{CuO}_2$  purs. Cette hypothèse ne joue pas de rôle à basse température où la susceptibilité  $\chi_{\text{imp}}$  est plus importante que celle des plans  $\text{CuO}_2$  purs. Par contre, à haute température où les deux contributions deviennent comparables, l'analyse pourrait être affectée.

## 2) Dynamique au voisinage de l'impureté

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que la polarisation alternée induite par l'impureté se manifestait sur les mesures de RMN du Li et des noyaux de la matrice, ainsi que sur les mesures de susceptibilité macroscopique. Les fluctuations des moments induits sur les Cu voisins sont observables par des mesures de relaxation nucléaire de l'impureté (Ishida 1996, MacFarlane 2000). Les moments induits à plus grande distance présentent également des composantes fluctuantes qui contribuent à la relaxation nucléaire des noyaux de la matrice. C'est effectivement ce qui est observé expérimentalement : nous rappellerons les mesures du  $T_1$  des noyaux Y en présence de Li et Zn (Mahajan 2000, MacFarlane 2000). Des mesures de  $T_1$  de  $^{17}\text{O}$  effectuées dans le cadre de cette thèse montrent également une dynamique différente que dans le composé pur. Par analogie avec les alliages dilués d'impuretés magnétiques localisées dans des métaux non magnétiques, nous décrirons cette dynamique nucléaire en présence d'impuretés d'après la polarisation induite et ses fluctuations, sans aucun paramètre ajustable.

### 2-1- Mesures de $T_1$ en présence d'impuretés

La principale contribution au temps de relaxation nucléaire longitudinal du Li  ${}^7T_1$  provient des fluctuations électroniques des moments induits sur les Cu voisins. Le temps de fluctuation électronique  $\tau$  de ces moments induits est relié au  ${}^7T_1$  par (MacFarlane2000):

$$1/({}^7T_1 T^7 K) = (2 k_B \mu_n^2 / h^2 \mu_B) {}^7A_{hf} \tau$$

La quantité  $({}^7T_1 T^7 K)$  est représentée en fonction de la température sur la figure 40, mesurée dans un composé avec 1% et 2% d'impuretés Li (MacFarlane 2000). Dans cette étude,  $\tau$  avait été évalué pour un couplage hyperfin  ${}^7A_{hf}=2.5\text{kOe}$ . Notre analyse a permis de trouver précisément  ${}^7A_{hf}=1.0\pm 0.1\text{kOe}$  et confirmer que la précédente évaluation de ce couplage hyperfin était surestimée. Le  $\tau$  correspondant, réévalué ici est environ 2.5 fois plus grand que celui de (MacFarlane 2000), est indiqué sur l'échelle de droite de la figure ci-dessous.

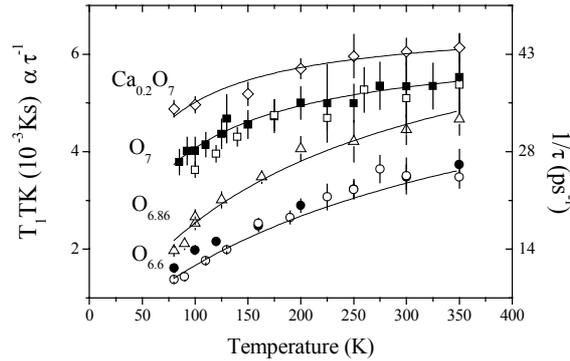


Figure 40 : La quantité  ${}^7T_1 T^7 K$  est représentée par les cercles (ouverts pour 1% de Li et fermés pour 2%, légende de gauche) en fonction de la température. Le temps des fluctuations électroniques correspondant se lit sur l'échelle de droite, d'après (MacFarlane 2000).

Le temps de relaxation  ${}^7T_1$  dépend très peu de la concentration de Li, on est bien en limite diluée.

Comme nous avons vu dans la partie des résultats expérimentaux, le spectre  ${}^{89}\text{Y}$  présente deux raies satellites distinctes de la raie centrale en présence d'impuretés. Ces raies correspondent aux familles de noyaux premier et second voisins de l'impureté, distants d'une maille seulement. Cette propriété spectrale offre l'opportunité d'accéder à la dynamique des noyaux avec une résolution spatiale atomique. Des mesures de  $T_1$  du spectre  ${}^{89}\text{Y}$  ont été réalisées pour des substitutions Zn (Mahajan 2000) et Li (MacFarlane 2000) et sont représentées en fonction de la température sur la figure 41.

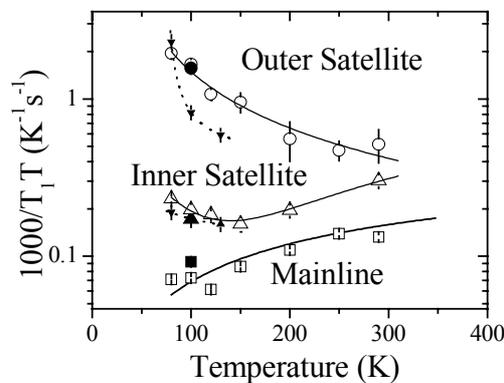


Figure 41 : d'après (MacFarlane 2000) :  $(1/^{89}\text{T}_1\text{T})$  pour les satellites et la raie centrale du spectre Y d'un composé  $\text{O}_{6,6}$  avec 1% et 2% de Li (respectivement symboles ouverts et fermés). Les croix représentent la même quantité dans un composé avec des substitutions Zn.

Tout d'abord, on peut noter qu'il n'y a pas de différences marquantes entre les substitutions Zn ou Li. L'amplitude des moments induits par les deux types de substitutions étant quantitativement similaire, cette figure suggère que les fluctuations associées à ce magnétisme induit sont de plus également comparables<sup>5</sup>. A basse température, les trois raies ont un  $\text{T}_1$  très différent: les Y premiers voisins ont un  $\text{T}_1$  à 100K environ dix fois plus rapide que les second voisins, eux-même deux à trois fois plus rapides que les sites loin de l'impureté (raie centrale). La raie centrale associée à des noyaux loin de l'impureté présente la même dynamique que le composé pur. Les  $\text{T}_1$  des satellites peuvent être attribuées à la présence de Li et les mesures indiquent que la contribution au  $\text{T}_1$  dûe à l'impureté est d'autant plus grande que les noyaux sont proches de l'impureté. A nouveau, ces mesures ne dépendent pas de la concentration en impuretés. Le mécanisme dominant pour la relaxation peut donc être décrit comme celui d'une impureté magnétique **isolée** dans une matrice métallique corrélée.

Le spectre  $^{17}\text{O}$  élargi par la présence d'impuretés ne permet pas d'attribuer, aussi directement que pour le spectre Y, à chaque résonance une famille de noyaux à une distance donnée de l'impureté. Mais nous savons que les flancs de la raie centrale peuvent être associés à des noyaux proches de l'impureté alors que les noyaux résonants à des fréquences proches du maximum de la raie sont situés loin des impuretés. Des mesures effectuées à 80K sur un composé sousdopé  $\text{O}_{6,6}$  avec 2% de Zn sont présentées sur la figure 42.

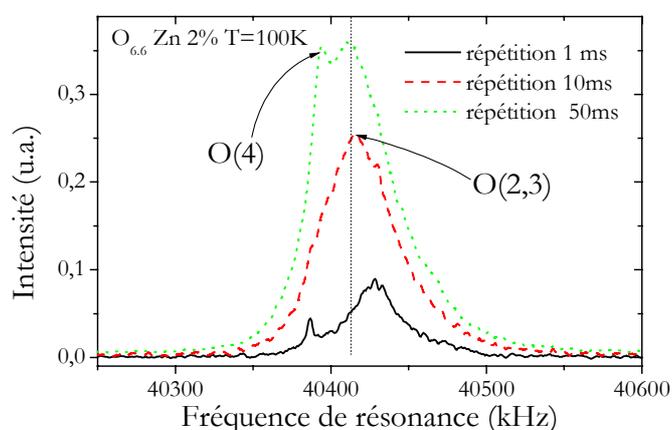


Figure 42 : Spectre  $^{17}\text{O}$  d'un composé  $\text{O}_{6,6}$  avec 2% de Zn à 80K mesuré avec des temps de répétition différents. Si le  $\text{T}_1$  était homogène le long de la raie, la forme du spectre ne changerait pas quand on varie le temps de répétition. On note que cette forme de raie ne peut être due à un échauffement de l'échantillon provoqué par les temps de répétitions rapides car nous avons utilisé des séquences  $\pi/2-\pi/2-\pi-5\text{T}_1$ .

L'utilisation de différents temps de répétition  $t_R$  permet de mettre en évidence un contraste de  $\text{T}_1$  le long de la raie. Pour  $t_R=1\text{ms}$ , le spectre mesuré présente deux pics à basse et haute

<sup>5</sup> Les noyaux  $^{89}\text{Y}$  ayant un moment quadrupolaire nul, le mécanisme de relaxation dû au gradient de champ électrique local perturbé par l'impureté (proposé précédemment pour expliquer les mesures Cu) ne jouera aucun rôle ici. Ce sont bien les *fluctuations magnétiques* de l'aimantation induite qui sont le mécanisme dominant de relaxation.

fréquence qui correspondent aux flancs de la raie relaxant suffisamment rapidement pour être mesurés (la ligne en pointillés indique la position du maximum de la raie O(2,3)). Lorsque le temps de répétition augmente, la partie centrale de la raie devient visible. Pour  $t_R=50\text{ms}$ , la raie associée aux sites O(4), qui ont une dynamique environ dix fois plus lente que les sites O(2,3) dans le composé pur, apparaît à une fréquence de résonance inférieure à celle de O(2,3). La forme de la raie change beaucoup pour ces différents temps de répétition utilisés. Ceci traduit un  $T_1$  inhomogène le long de la raie, plus court pour les flancs que pour le centre de la raie.

Pour quantifier cette variation du  $T_1$  le long de la raie, nous avons réalisé des mesures utilisant des séquences  $[\pi/2-t_D-\pi/2-\tau-\pi-\text{environ } 5T_1]$  en variant  $t_D$  de 0.5ms à 500ms. L'oxygène ayant un spin nucléaire 5/2, le retour à l'équilibre est décrit par une loi à plusieurs exponentielles dont le seul paramètre libre est  $T_1$  (MacDowell 1995). La variation de l'intensité à une fréquence de résonance donnée en fonction de  $t_D$  permet de déterminer le  $T_1$  associé à cette fréquence de résonance, comme le montrent les figures 43 et 44.

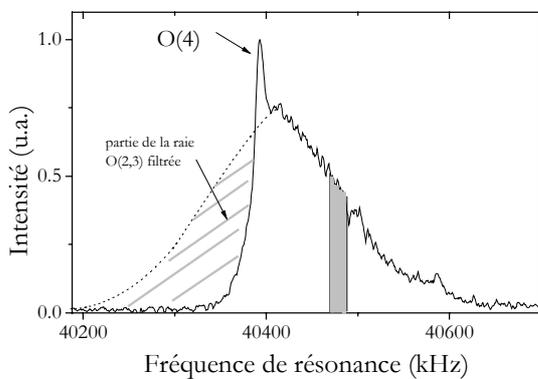


Figure 43 : Spectre  $^{17}\text{O}$  dans un composé  $\text{O}_{6.6}$  avec 2% de Zn. La raie large visible pour la moitié haute fréquence correspond aux sites O(2,3) des plans  $\text{CuO}_2$ . La valeur de l'aire en gris est représentée en fonction de  $t_D$  sur la figure ci-contre.

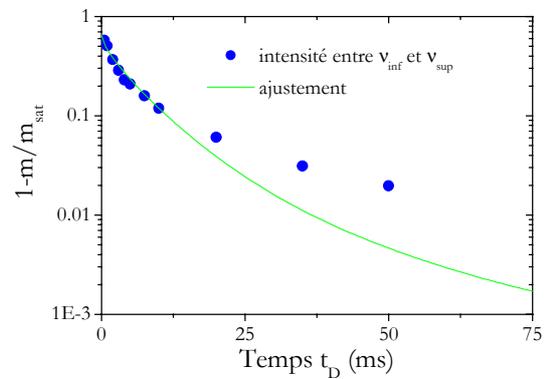


Figure 44 : Représentation de  $1-m/m_{\text{sat}}$  où  $m$  correspond à l'aire en gris de la figure 43 et  $m_{\text{sat}}$  est sa valeur à saturation (symboles). La ligne est un ajustement des points expérimentaux. Elle s'écarte des mesures dès  $t_D=25\text{ms}$  à cause de la présence de O(4), site relaxant plus lentement que O(2,3).

Dans l'exemple de la figure 44, le  $T_1$  de la gamme de fréquence considéré vaut  $71\pm 5\text{ms}$ . Chaque fréquence de résonance présente un retour à l'équilibre bien décrit par la somme des exponentielles. L'oxygène  $^{17}\text{O}$  étant un isotope en limite très diluée, le phénomène de diffusion de spin, qui homogénéise le  $T_1$  pour des noyaux proches spatialement, est peu probable. Nous avons vérifié en perturbant une gamme très étroite de fréquence de résonance que les autres parties de la raie n'étaient pas du tout affectées. Une contribution des sites O(4) pour des temps  $t_D$  longs perturbe légèrement la détermination du  $T_1$  des sites O(2,3). Une telle détermination de  $T_1$  le long du spectre  $^{17}\text{O}$  a déjà été réalisée par (Curro 2000) et (Mitrovic 2001) dans l'état supraconducteur où chaque fréquence de résonance correspond à une position particulière du réseau de vortex.

Le  $^{17}\text{T}_1$  que nous avons ainsi déterminé est représenté en fonction de la fréquence sur la figure 45. Le centre de la raie correspond à des noyaux situés loin des impuretés. A 80K, on a  $^{17}\text{T}_1=120\pm 5\text{ms}$ . Cette valeur est légèrement supérieure à la mesure de Takigawa (Takigawa 1993) qui trouve 90ms dans un composé  $\text{O}_{6.63}$  à 100K. La présence de O(4) à relaxation plus lente rajoute probablement une incertitude dans la détermination du  $T_1$  de O(2,3). Mais les écarts relatifs de  $T_1$  entre les différentes parties de la raie restent corrects. Lorsque l'on s'éloigne de la partie centrale de la raie, le  $T_1$  diminue jusqu'à être deux fois plus court sur les flancs de la raie.

Ainsi, comme l'avaient montré les mesures  $^{89}\text{Y}$ , la dynamique nucléaire s'accélère pour les noyaux plus proches de l'impureté.

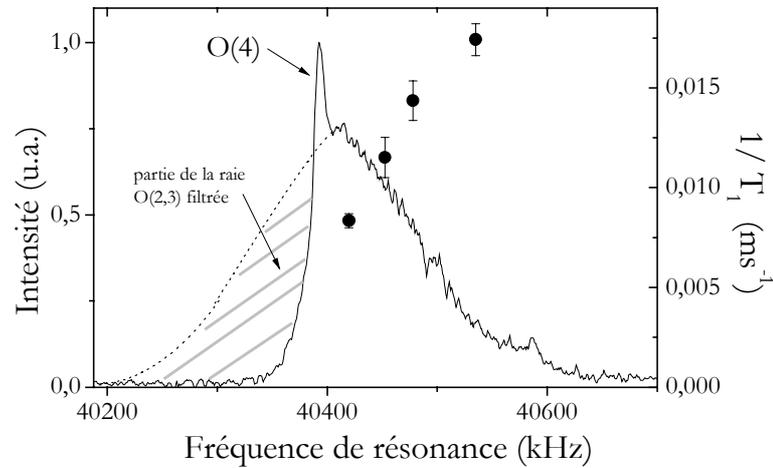


Figure 45 : Temps de relaxation longitudinal  $^{17}\text{T}_1$  en fonction de la fréquence de résonance dans un composé  $\text{O}_{6.6}$  avec 2% de Zn. La partie basse fréquence du spectre est filtrée artificiellement. Le pic étroit visible vers 40400kHz correspond au site apical O(4).

La polarisation induite affecte également la dynamique des spins nucléaires de  $^{63}\text{Cu}$ . Des mesures de  $\text{T}_1$  du Cu réalisées sur un composé  $\text{O}_{6.7}$  avec 1% de Zn montre que le  $\text{T}_1$  est environ 30% plus rapide à 100K que dans un composé pur (Julien 2000).

## 2-2- Contribution de l'impureté à la relaxation nucléaire

Malgré l'absence d'impureté magnétique et la nature corrélée des plans  $\text{CuO}_2$ , nous expliquons la contribution de l'impureté à la relaxation nucléaire sur le modèle des alliages dilués formés d'un métal non magnétique et d'impuretés magnétiques localisées. Dans ces systèmes, la contribution principale au  $\text{T}_1$  des noyaux de la matrice provient des fluctuations électroniques de l'impureté transmises aux noyaux par les champs locaux de la polarisation RKKY. Pour un noyau à une distance  $r$  de l'impureté, on a (Alloul 1975):

$\text{T}_1(r)^{-1} = 2 \gamma^2 k_B T A(r)^2 \chi''_{\text{local}}(\omega_n) / \omega_n$  où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau,  $A(r)$  le couplage à l'impureté via la polarisation induite et  $\chi''_{\text{local}}$  la partie imaginaire de la susceptibilité de l'impureté qui vaut en bonne approximation  $\chi''_{\text{local}}(\omega_n) \approx \chi_0 \omega_n \tau$ . On considère que les moments induits sur les quatre premiers sites Cu constituent « l'impureté magnétique » avec  ${}^7\text{K} = {}^7A_{\text{hf}} \chi_0 / \mu_B$ . Dans nos notations, cette expression devient :

$$\text{T}_1(r)^{-1} = 2 \gamma^2 k_B T \text{K}(r)^2 (\tau / \chi_0)$$

Ce modèle est valable pour des faibles concentrations d'impuretés, avec dans les alliages dilués des distances entre impuretés typiquement deux à quatre fois supérieures aux nôtres. Mais les mesures de  $\text{T}_1$  du Li et Y à différentes concentrations d'impuretés ne montrent aucune dépendance en concentration et valident ainsi cette analyse de limite diluée. On exprime les  $\text{T}_1$  des différents noyaux d'après l'expression précédente:

$$\text{lithium : } {}^7\text{T}_1(r)^{-1} = 2 ({}^7\gamma A_{\text{hf}} / \mu_B)^2 k_B T \chi_0 \tau$$

$$\text{yttrium : } {}^{89}\text{T}_1(r)^{-1} = 2 {}^{89}\gamma^2 k_B T {}^{89}\text{K}(r)^2 (\tau / \chi_0)$$

$$\text{oxygène : } {}^{17}\text{T}_1(r)^{-1} = 2 {}^{17}\gamma^2 k_B T {}^{17}\text{K}(r)^2 (\tau / \chi_0)$$

Les mesures de  ${}^7T_1$  et  ${}^7K$  déterminent les quantités  $\tau$  et  $\chi_0$ . La dépendance spatiale des déplacements de raie pour  ${}^{89}Y$  et  ${}^{17}O$  est entièrement donnée par la polarisation que nous avons déterminée. **Sans aucun paramètres ajustables**, nous avons calculé les dépendances spatiales  ${}^{89}T_1(r)$  et  ${}^{17}T_1(r)$ .

L'aimantation induite par les impuretés se rajoute à l'aimantation du système pur. Bien que les fluctuations de cette aimantation induite par les impuretés soient la contribution principale à la relaxation des noyaux proches de l'impureté, pour les noyaux à des distances plus grandes la relaxation sera dominée par celle du composé pur. On a :

$$(1/T_1^{\text{total}}(r)) = (1/T_1^{\text{pur}}) + (1/T_1^{\text{imp}}(r))$$

La quantité  $(1/T_1^{\text{total}}(r))$  est représentée en fonction du déplacement de raie pour l'yttrium à 100K sur la figure ci-dessous, comparée au temps de relaxation mesuré.

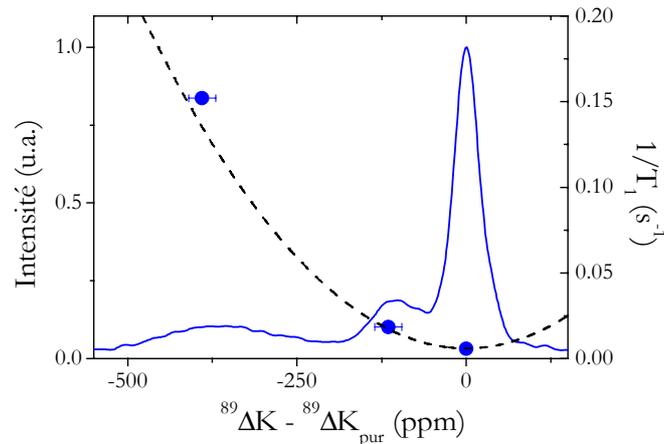


Figure 46 : Spectre Y dans le composé  $O_{6.6}$  avec 2% de Li à 100K avec sur la même échelle la mesure de  $(1/T_1)$  (cercles fermés) et le calcul  $(1/T_1^{\text{total}})$  décrit dans le texte (ligne en pointillés) pour les différentes raies.

L'accord entre les mesures de  ${}^{89}T_1$  et le calcul à partir de la polarisation est très bon. Ceci avait été vérifié en ordre de grandeur dans (MacFarlane 2000) et avait permis de montrer que les moments induits sur les Cu voisins de l'impureté fluctuent comme une seule impureté. En effet, si les fluctuations électroniques des quatre moments induits étaient indépendantes, la relaxation des sites premiers et second voisins de l'Y n'aurait pu être décrite de cette manière. La figure 47 présente la comparaison entre les différents  $(1/T_1)$  mesurés le long de la raie  ${}^{17}O$  et le  $(1/T_1^{\text{total}})$  calculé.

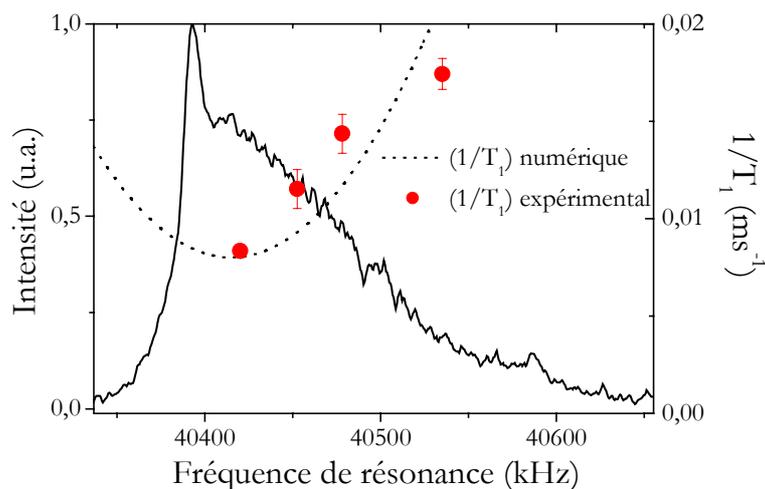


Figure 47 : Spectre  $^{17}\text{O}$  dans le composé  $\text{O}_{6.6}$  avec 2% de Zn à 100K avec sur la même échelle la mesure de  $(1/T_1)$  (carrés ouverts) et le calcul  $(1/T_1^{\text{total}})$  décrit dans le texte (ligne en pointillés) en fonction de  $^{17}\text{K}(\mathbf{r})$ .

Là encore, les mesures de temps de relaxation nucléaire sont très bien décrites par les calculs. La cohérence entre ces mesures réalisées en présence d'impuretés Zn et les calculs effectués d'après la polarisation induite par du Li montre que l'aimantation induite par les deux types de substitutions ainsi que ses fluctuations sont tout-à-fait comparables, aussi bien à courte distance qu'à grande distance de l'impureté. **Cette comparaison est aussi une confirmation supplémentaire de la validité de notre résultat pour la polarisation induite  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle$ .**

### 3) Résumé

Grâce à l'utilisation des mesures réalisées avec différents noyaux ( $^7\text{Li}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{89}\text{Y}$ ) dans le même échantillon  $\text{O}_{6.6}$  avec des impuretés Li, nous avons déterminé la dépendance spatiale de la polarisation induite autour des impuretés et ainsi que son évolution avec la température. Nous trouvons une enveloppe de forme exponentielle, équivalente à une fonction de Bessel. Dans cette dernière définition, l'extension spatiale augmente quand la température diminue et vaut jusqu'à 6.5 mailles juste au-dessus de  $T_c$ . La somme de tous les moments induits correspond à un moment effectif d'environ  $1.5\mu_B$  observé expérimentalement. Cette polarisation permet d'expliquer quantitativement les mesures de RMN statiques et, connaissant le temps de fluctuations électroniques des moments induits, ce résultat permet également de décrire les mesures de  $T_1$  des différents satellites Y ainsi que du spectre  $^{17}\text{O}$  sans aucun paramètres ajustables. Avant de discuter ce résultat et le comparer à d'autres travaux expérimentaux et théoriques, nous allons étendre cette méthode au régime légèrement surdopé à  $\text{O}_7$  pour déterminer le magnétisme induit par les impuretés Li.

## Partie 4 : Effet d'impureté dans le régime légèrement surdopé à $O_7$

Lorsque le dopage augmente jusqu'au dopage optimal, les mesures de susceptibilité montrent un comportement moins "anormal" que dans les composés sousdopés: la susceptibilité ne présente plus de pseudogap mais un comportement Pauli (voir Biblio\_Cuprates). Qu'en est-il de l'effet d'impuretés? En présence de substitutions Li ou Zn, la RMN des noyaux  $^{17}\text{O}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  ainsi que des noyaux de l'impureté  $^7\text{Li}$  présente toujours des preuves d'un magnétisme induit au voisinage de l'impureté. Néanmoins, comme nous allons le montrer dans cette partie, celui-ci est fortement réduit par rapport à celui observé à  $O_{6.6}$ . La question de l'existence d'une polarisation induite similaire à celle mesurée dans  $O_{6.6}$  reste entière. Nous présenterons d'abord les mesures qui montrent l'existence d'une polarisation induite pas seulement réduite aux seuls premiers voisins. Puis nous suivrons la même démarche qu'à  $O_{6.6}$  et nous déterminerons sa forme ainsi que son extension, en fonction de la température.

### 1) *Mesure de l'effet d'impureté Li et Zn*

Dans le but d'effectuer la même analyse multinoyaux qu'à  $O_{6.6}$ , les mesures  $^7\text{Li}$ ,  $^{89}\text{Y}$  et  $^{17}\text{O}$  ont été réalisées à nouveau à chaque fois sur le même échantillon, sur des poudres alignées d' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x)_3\text{O}_7$  avec  $x=0, 1$  et  $2\%$ . Une partie des mesures a déjà fait l'objet de publication (Bobroff 1999). Pour déterminer l'évolution de l'effet d'impureté au voisinage de la transition supraconductrice, des mesures RMN  $^{17}\text{O}$  ont été réalisées sur des échantillons  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$  avec des concentrations de Zn allant de  $1\%$  à  $4\%$ . On rappelle que pour une concentration nominale  $x$  de Zn, la concentration réelle de substitutions dans les plans  $\text{CuO}_2$  vaut  $x_{\text{plan}}=1.5x$ .

#### 1-1- RMN de l'impureté $^7\text{Li}$

Le déplacement de la raie du Li, proportionnel aux moments induits sur les Cu voisins, a été mesuré pour de nombreux dopages intermédiaires entre  $O_{6.6}$  et  $O_7$  (Bobroff 1999). Ceux-ci sont représentés sur la figure 48 en fonction de la température. Lorsque le dopage augmente, le déplacement de raie Li diminue progressivement, mettant en évidence une réduction de l'amplitude des moments magnétiques induits sur les Cu voisins. Ainsi, le mécanisme à l'origine de la formation de ces moments est relié à la nature des plans  $\text{CuO}_2$ .

Le comportement en température de  $^7\text{K}$  au-dessus de  $T_c$  change aussi progressivement avec le dopage. La loi de Curie observée à  $O_{6.6}$  évolue vers une loi Curie-Weiss en  $C/(T+\theta)$ ,  $\theta$  augmentant avec le dopage comme représenté sur la figure 49. Par contre, la constante de Curie  $C$  varie peu avec le dopage. Ces dépendances en température ne présentent aucune dépendance avec la concentration en impuretés.

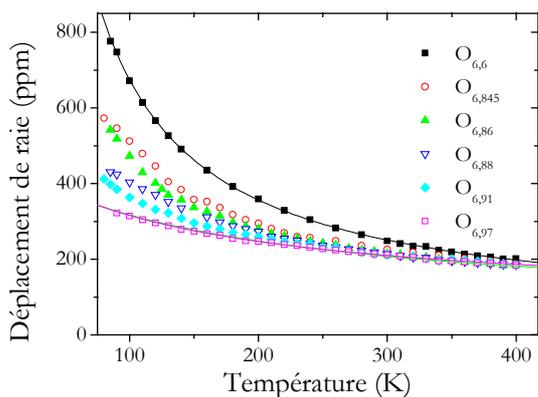


Figure 48 : Déplacement  ${}^7\text{K}$  de la raie Li en fonction de la température pour différents dopages compris entre  $\text{O}_{6.6}$  et  $\text{O}_7$  (d'après Bobroff 1999). Le comportement en température est bien décrit par une loi en  $C/(T+\theta)$ ,  $\theta$  variant avec le dopage comme présenté sur la figure ci-contre, d'après (Bobroff 1999).

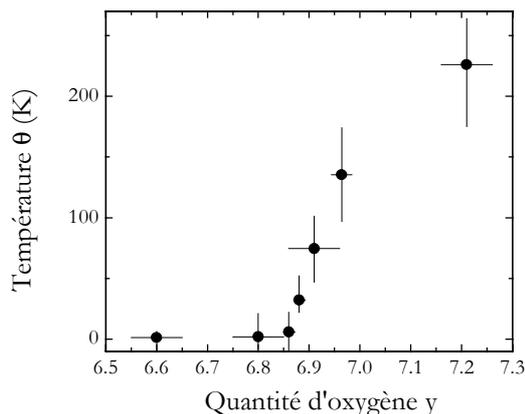


Figure 49 : Température  $\theta$  qui permet de décrire  ${}^7\text{K}$  suivant une loi en  $C/(T+\theta)$  en fonction du dopage. Le paramètre  $C$  varie peu avec le dopage. D'après (Bobroff 1999)

Cette dépendance en température suggère une analogie avec un effet Kondo, non conventionnel cependant puisqu'il n'y a pas d'impureté magnétique. L'analogie est renforcée par la loi d'échelle observée entre la susceptibilité des moments induits sur les premiers Cu et leur temps de fluctuation électronique (voir figure 61 à la fin).

Toutefois, la loi en  $C/(T+\theta)$  ne décrit pas le déplacement de raie au voisinage de  $T_c$ . Comme le montre la figure 50, au voisinage de  $T_c$ , le déplacement de raie Li sature. Ceci suggère une cassure dans l'évolution de l'amplitude des moments induits au voisinage de  $T_c$ .

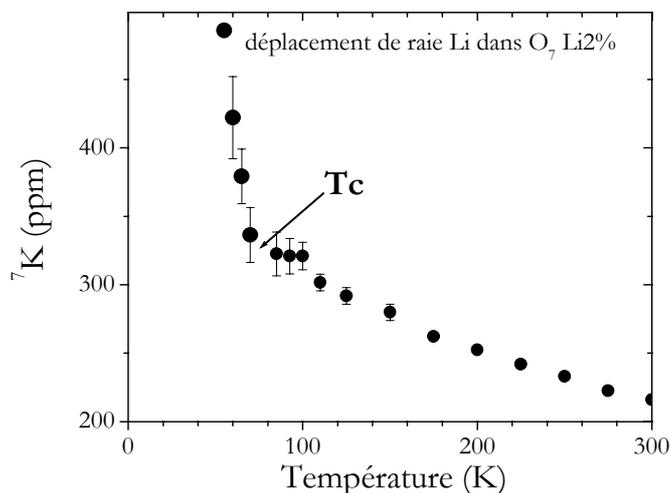


Figure 50 : Déplacement de raie du Li  ${}^7\text{K}$  en fonction de la température dans un composé  $\text{O}_7 \text{Li}2\%$ . Cette quantité est proportionnelle aux moments magnétiques portés par les Cu voisins.

Nous verrons dans la suite que ce changement de comportement se manifeste également sur les mesures RMN  ${}^{17}\text{O}$ .

## 1-2- RMN des noyaux $^{89}\text{Y}$

Le spectre Y mesuré avec 2% de substitutions Li est représenté figure 51 à 100K. La présence de substitutions ne donne pas lieu à de nouveaux satellites sur le spectre comme cela avait été observé à  $\text{O}_{6,6}$ . Seule la raie centrale apparaît, élargie par rapport au composé pur.

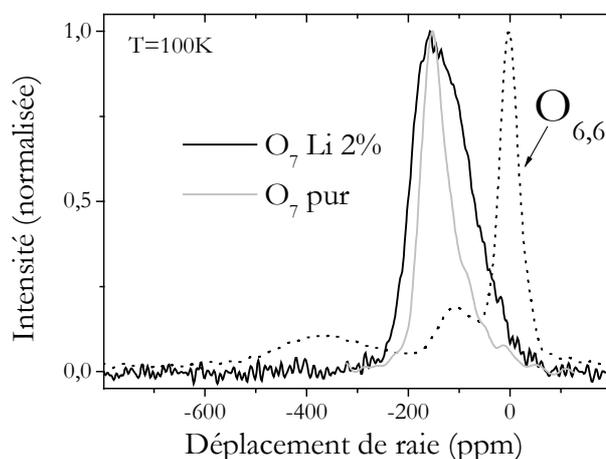


Figure 51 : Spectre Y mesuré à 100K dans un composé  $\text{O}_7$  avec 2% de Li (ligne continue) et  $\text{O}_{6,6}$  avec 1% de Li (ligne en pointillés).

L'évolution avec la température de ce spectre est présentée figure 52. La position du maximum de la raie ne présente pas de forte dépendance en température. Celle-ci est très peu modifiée par rapport au composé pur. Par contre, la largeur de la raie, supérieure à celle mesurée dans le composé pur, augmente quand la température diminue (figure 53).

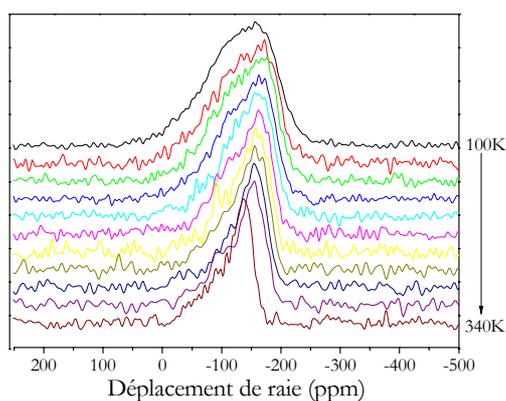


Figure 52 : Evolution en température du spectre Y mesuré de 340K à 100K dans un composé  $\text{O}_7$  avec 2% de Li.

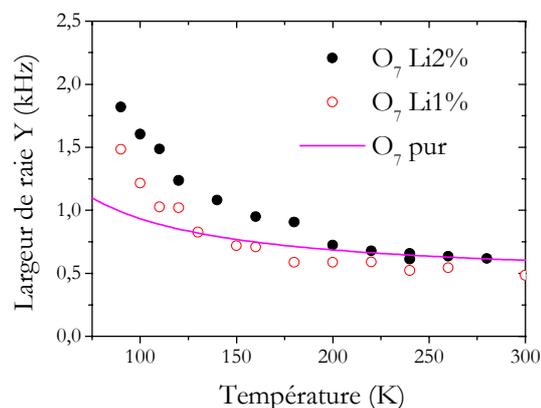


Figure 53 : Largeur totale à mi-hauteur de la raie Y en fonction de la température dans les composés  $\text{O}_7$  avec 1% et 2% de Li (= deux fois la mi-largeur à droite)

A toute température la raie est asymétrique, plus large pour les déplacements de raie positifs que négatifs. Cette asymétrie est également observée dans le système pur (voir spectre figure 51). Elle provient d'une légère distribution de dopage vers les dopages inférieurs bien caractérisée expérimentalement (Bobroff 2002). Les mesures effectuées dans le composé pur permettent d'exclure le scénario largement discuté de plans  $\text{CuO}_2$  avec des inhomogénéités

spatiales de dopage (Bobroff 2002). Cette situation donnerait en effet lieu à deux pics de résonance distincts. La largeur de raie associée à cette distribution de dopage augmente quand la température diminue. Pour éviter cette contribution dépendant de la température, nous avons mesuré la partie droite de la largeur de raie. Dans toute la suite, nous représentons le double de cette quantité, appelée largeur « totale ».

La figure 53 présente la largeur totale à mi-hauteur de la raie dans le composé pur et avec Li. A haute température, la présence de Li n'induit pas d'élargissement supplémentaire. Par contre, lorsque la température diminue, elle augmente plus rapidement que la largeur dans le composé pur. L'élargissement mesuré dépend de la concentration en Li et montre que des moments magnétiques existent encore au voisinage de l'impureté.

### **1-3- RMN des noyaux $^{17}\text{O}$**

Comme nous l'avons vu dans l'analyse multinucléaire, les mesures RMN  $^{17}\text{O}$  permettent de sonder le magnétisme induit par les impuretés à plus grande distance que les noyaux  $^{89}\text{Y}$  et  $^7\text{Li}$ . La raie associée aux sites  $^{17}\text{O}$  des plans  $\text{CuO}_2$  présente encore un élargissement dans des composés avec impuretés par rapport à la raie mesurée dans le composé pur, ce qui montre que les impuretés induisent une polarisation mesurable à grande distance.

On présente dans la figure ci-dessous l'évolution de ce spectre avec la température. A haute température, des raies correspondants à d'autres sites  $^{17}\text{O}$  de la maille sont également visibles à basse fréquence. Elles contribuent à l'aile basse fréquence de la raie centrale du site O(2,3) qui nous intéresse, notamment à basse température. La forme du spectre à basse fréquence ne sera pas utilisée comme critère pour cette raison dans la suite de l'analyse.

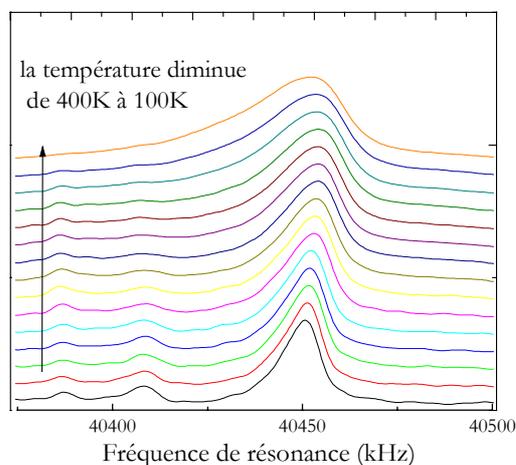


Figure 54 : Evolution en température du spectre  $^{17}\text{O}$  dans un composé  $\text{O}_7$  avec 2% de Li. La référence se trouve en 40374.5kHz. Les raies à basse fréquence correspondent à O(4) ainsi qu'un autre site non identifié.

La position du maximum varie peu avec la température. La figure 55 présente le déplacement de la raie en fonction de la température dans un composé pur, avec 1% et 2% de Li. La position du maximum de raie dans le composé substitué est légèrement inférieure à celle mesurée dans le composé pur. Ce décalage vers les déplacements de raie inférieurs quand la concentration d'impureté augmente s'explique par l'élargissement asymétrique (plus large à basse fréquences) qui décale le maximum de la raie.

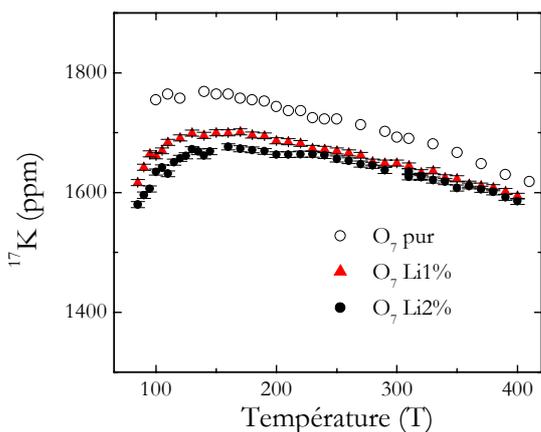


Figure 55 : Déplacement de la raie  $^{17}\text{O}$  en fonction de la température dans des composés  $\text{O}_7$  pur et avec 1% et 2% de Li.

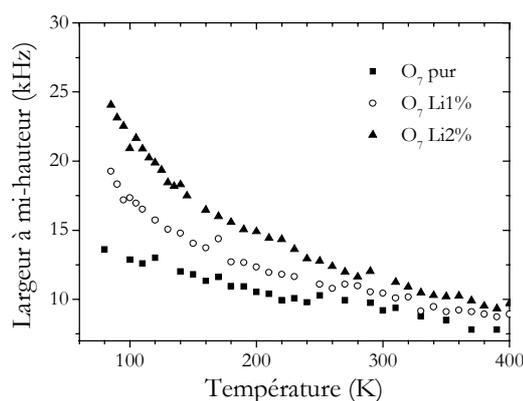


Figure 56 : Largeur totale à mi-hauteur de la raie  $^{17}\text{O}$  en fonction de la température dans des composés  $\text{O}_7$  pur et avec 1% et 2% de Li. Cette largeur totale correspond en fait à deux fois la mi-largeur haute fréquence.

La raie centrale est asymétrique dans le composé pur et le reste dans les composés substitués. L'élargissement basse fréquence de la raie est dû à la distribution de dopage discutée dans le paragraphe des mesures  $^{89}\text{Y}$ . Nous considérons par la suite l'élargissement haute fréquence et de même que pour les mesures  $^{89}\text{Y}$ , nous parlerons de largeur totale à mi-hauteur pour désigner le double de la mi-largeur haute fréquence. Cette asymétrie intrinsèque au composé pur masque la symétrie/asymétrie de l'élargissement induit par les impuretés. Ces mesures ne permettent pas de déterminer si la polarisation induite est toujours alternée. Par contre, des mesures RMN du Cu au même dopage montrent que l'élargissement induit par des impuretés Zn est symétrique (Walstedt 1993). Ces mesures permettent de conclure que la polarisation est **alternée**.

La largeur à mi-hauteur est représentée figure 56 pour le composé pur ainsi qu'avec des substitutions Li. L'élargissement induit par les impuretés est proportionnel à la concentration. Les raies ayant à nouveau une forme lorentzienne, on peut soustraire l'élargissement du pur à l'élargissement total en présence d'impuretés. La figure 57 présente l'élargissement  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  uniquement dû à la présence d'impuretés :  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  augmente jusqu'à environ 10kHz à 85K. L'élargissement induit par les impuretés mesuré dans le régime sousdopé à  $\text{O}_{6,6}$ , pour la même concentration de Li, est représenté sur la même figure. Cet élargissement induit est presque cinq fois plus important que celui mesuré dans  $\text{O}_7$ . La dépendance en température est également plus forte.

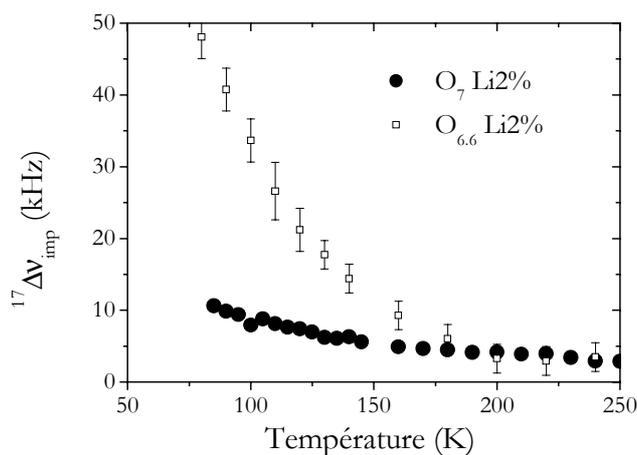


Figure 57 : Elargissement  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  dû à 2% de Li dans des composés  $O_{6.6}$  et  $O_7$ , en fonction de la température.

Se rapproche-t-on d'une situation métallique où la polarisation serait de type RKKY, proportionnelle à la susceptibilité de l'impureté ? Dans ce cas, la dépendance en température de  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  serait la même que celle des moments induits sur les premiers voisins Cu. La figure ci-dessous représente l'élargissement  $^{17}\text{O}$  induit par les impuretés en fonction du déplacement de raie  $^7\text{K}$ . Les deux quantités ne sont toujours pas proportionnelles et  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  augmente plus rapidement que  $^7\text{K}$ , comme à  $O_{6.6}$  (figure 58).

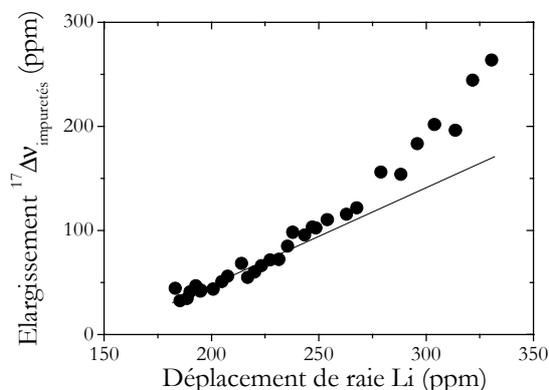


Figure 58 : Elargissement  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  de la raie  $^{17}\text{O}$  induit par 2% de Li en fonction de  $^7\text{K}(T)$ .

Pour expliquer des dépendances en température différentes sur les premiers moments induits et à plus grande distance, **l'extension de l'aimantation induite doit donc toujours dépendre de la température**

A l'approche de la transition supraconductrice, le déplacement de raie Li indiquait une saturation. Pour sonder l'évolution de la polarisation induite à grande distance, nous avons effectué des mesures RMN  $^{17}\text{O}$  sur des composés  $O_7$  avec différentes concentrations de Zn. La présence d'une concentration de Zn importante réduit la température critique  $T_c$ . Ainsi, la plage de température sur laquelle on peut mesurer l'effet d'impureté est plus grande. La figure ci-dessous présente la largeur de raie  $^{17}\text{O}$  en fonction de la température.

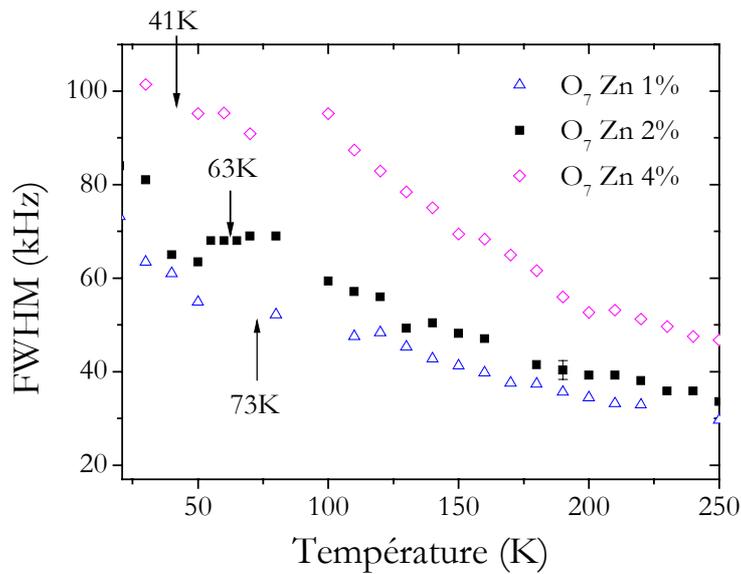


Figure 59 : Dépendance en température de la largeur à mi-hauteur de la raie  $^{17}\text{O}$  dans des composés  $\text{O}_7$  pur et avec 1%, 2% et 4% de Zn, mesurée sous un champ de 7Teslas.

A haute température, la largeur de raie  $^{17}\Delta\nu$  augmente régulièrement de 300K jusqu'à environ 100K. Comme nous l'avons montré dans l'analyse de la partie précédente, ce comportement en température reflète une augmentation de l'amplitude et de l'extension de l'aimantation alternée, induite par les impuretés, quand la température diminue. A l'approche de la transition supraconductrice, le comportement de  $^{17}\Delta\nu$  est clairement modifié. Sur tous les échantillons mesurés, il apparaît un plateau en-dessous de 100K environ sur lequel la largeur de raie sature<sup>1</sup>. Ces plateaux apparaissent également sur les mesures à 3 et 14Teslas. La figure 60 présente le comportement de  $^{17}\Delta\nu$  du composé  $\text{O}_7 \text{ Zn}2\%$  à différents champs.

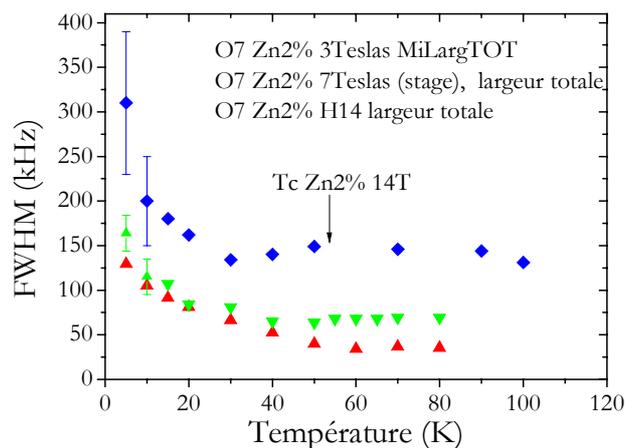


Figure 60 : Dépendance en température de la largeur totale de la raie  $^{17}\text{O}$  dans des composés  $\text{O}_7$  avec 2% de Zn, mesurée sous un champ de 3.5, 7 et 14.5Teslas.

<sup>1</sup> Nous avons vérifié que ce comportement n'était pas du à un artefact du raccord entre les mesures effectuées avec une thermalisation à l'azote et celles à l'hélium.

Le plateau en-dessous de 100K est toujours visible pour un champ appliqué de 14.5T.

\*\*\*\*\*

En conclusion, dans le régime légèrement surdopé à  $O_7$ , la présence de substitutions non magnétiques Zn et Li induit toujours une **polarisation alternée** qui s'étend au-delà des premiers voisins Cu, dont l'effet sur les spectres RMN est mesurable. Cependant, les manifestations de cette polarisation sur les spectres mesurés sont réduites par rapport au régime sousdopé et les dépendances en température sont également modifiées. Les mesures de déplacement de raie Li à différents dopages intermédiaires montrent que cette évolution est progressive.

### 1-4- Fluctuations électroniques de la polarisation

Du point de vue de la dynamique, le temps de relaxation nucléaire de l'impureté Li est plus long qu'à  $O_{6.6}$  (MacFarlane 2000). Ceci indique que les fluctuations électroniques des moments magnétiques sur les premiers Cu voisins des Li sont plus rapides et l'énergie associée à ces fluctuations augmente. A 100K, le temps de fluctuation électronique  $\tau$  des premiers moments induits est multiplié par trois par rapport à  $O_{6.6}$ . Nous avons réalisé des mesures de temps de relaxation  $T_1$  des noyaux  $^{17}O$  en fonction de la fréquence de résonance, comme à  $O_{6.6}$  (voir partie précédente). En présence d'impuretés Zn, les noyaux résonants dans les flancs de la raie ont un  $T_1$  plus rapide que les noyaux résonant au centre de la raie. Ceci indique que la dynamique nucléaire est accélérée au voisinage de l'impureté. Mais cet effet est faible et ne permet pas de déterminer la dépendance du  $T_1$  avec la fréquence de résonance.

Le temps de fluctuation caractéristique des moments induits sur les premiers voisins Cu suit une loi en température qui obéit à une loi d'échelle, comme le montre la figure ci-dessous.

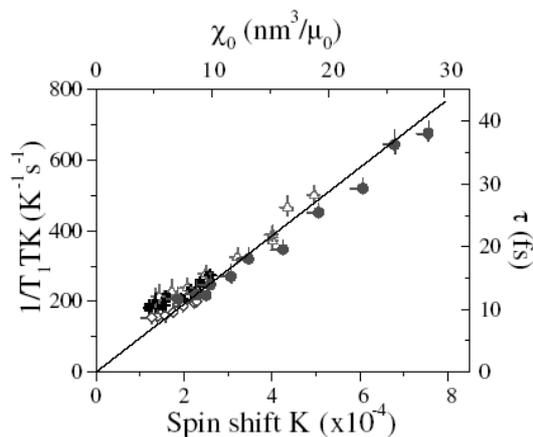


Figure 61 : Loi entre le temps de relaxation du Li et son déplacement de raie, d'après (MacFarlane 2000).

Suivant une démarche semblable à l'analyse effectuée à  $O_{6.6}$ , nous allons maintenant déterminer la dépendance spatiale de la polarisation induite.

## **2) Magnétisme induit à $O_7$**

Les mesures RMN  $^7\text{Li}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{17}\text{O}$  et Cu montrent que les substitutions non magnétiques induisent une polarisation alternée. Pour déterminer sa dépendance spatiale, nous effectuons à nouveau des simulations numériques des spectres RMN que nous comparons aux spectres expérimentaux. La densité de spin induite sur site Cu est exprimée de façon générale comme :

$$\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle = (-1)^{m+n} f_T(\mathbf{r}) S_1^0$$

L'analyse effectuée à  $\text{O}_{6,6}$  a permis de déterminer le couplage hyperfin du Li. L'amplitude de la polarisation  $S_1^0$  est maintenant directement donnée par la mesure de  $^7\text{K}(\text{T})$ . La caractérisation du magnétisme induit ne consiste plus ici qu'à déterminer la forme de la polarisation, connaissant son amplitude. Pour déterminer la forme  $f_T(\mathbf{r})$  de l'enveloppe, nous utiliserons le spectre  $^{17}\text{O}$ .

## 2-1- Dépendance spatiale de la polarisation induite

De même qu'à  $\text{O}_{6,6}$ , les spectres numériques sont convolués par une lorentzienne de largeur équivalente à celle du composé pur. L'amplitude  $S_1^0$  fixée, nous avons testé différentes formes  $f_T(\mathbf{r})$ . Comme le montre la figure 62, il n'est possible de rendre compte du spectre  $^{17}\text{O}$  lorentzien qu'avec une polarisation à décroissance exponentielle.

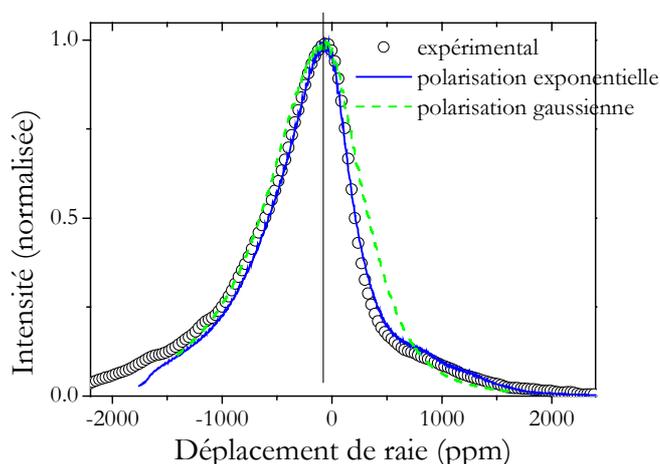


Figure 62 : Spectre  $^{17}\text{O}$  simulé d'après une polarisation exponentielle (trait continu) et gaussienne (tirets) comparés au spectre expérimental pour 2% de Li à 100K. Seule la forme de raie haute fréquence représente ici un critère pour contraindre la forme de polarisation. La partie basse fréquence reflète en effet une distribution de dopage.

De même qu'à  $\text{O}_{6,6}$ , nous définissons l'enveloppe de la polarisation comme une fonction de Bessel suivant  $f_T(\mathbf{r}) = K_0(r/\xi_{\text{imp}}) / K_0(1/\xi_{\text{imp}})$ . Le seul paramètre libre de varier avec la température est  $\xi_{\text{imp}}$  et il est déterminé par l'élargissement  $^{17}\Delta\nu_{\text{imp}}(\text{T})$ .

Le résultat pour l'extension de la polarisation est présenté figure 63. Celle-ci dépend de la température et vaut jusqu'à trois mailles à 85K. Elle est certes réduite par rapport à  $\text{O}_{6,6}$ , mais non négligeable : la densité de spin localisée sur le site Cu premier voisin à 85K est environ trois fois plus grande que celle dans les composés purs.

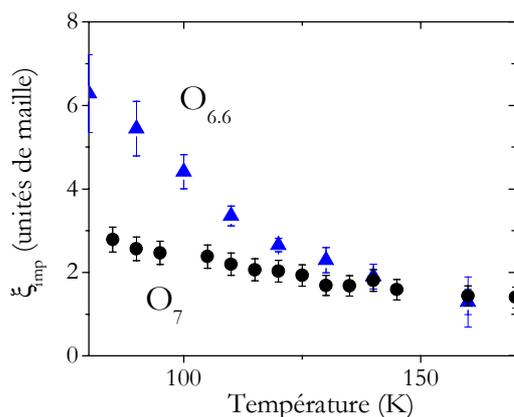


Figure 63 : Extension  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation en fonction de la température dans le régime légèrement surdopé à  $O_7$  et soudopé à  $O_{6.6}$  (définie de la même manière).

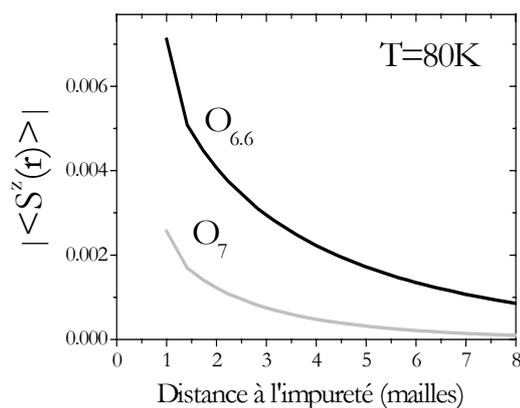


Figure 64 : Valeur absolue de la densité de spin sur site Cu à 80K pour le composé  $O_{6.6}$  et  $O_7$ .

Au voisinage de  $T_c$ , les mesures  $^{17}\text{O}$  et  $^7\text{Li}$  montrent que l'amplitude et l'extension de la polarisation saturent. L'extension spatiale de la polarisation est représentée sur la figure ci-dessous jusqu'à  $T_c$ .

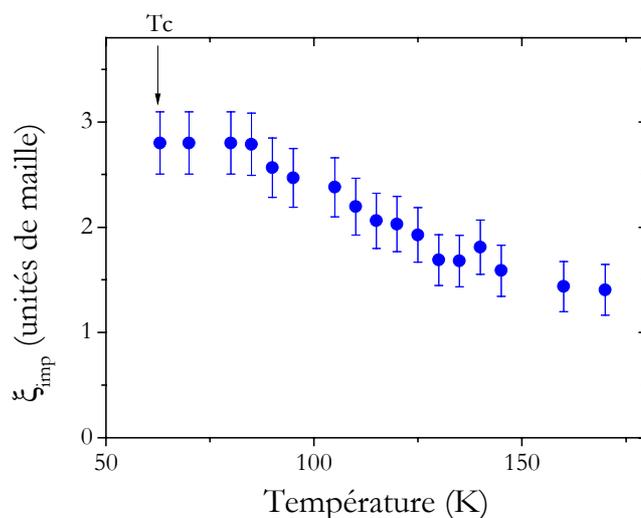


Figure 65 : Evolution en température de l'extension  $\xi_{\text{imp}}$  de l'aimantation antiferromagnétique au-dessus de la transition supraconductrice.

## 2-2-Comparaison aux mesures

L'élargissement expérimental  $^{17}\text{O}$  est par définition décrit par le résultat final de la polarisation. Par contre, peut-on prévoir l'absence de satellites  $^{89}\text{Y}$  observé expérimentalement ? Les positions des satellites  $^{89}\text{Y}$  calculée avec le résultat de la polarisation sont représentées en fonction de la température sur la figure 66. Ils sont très proche du centre de la raie. Leur décalage

par rapport à la raie centrale est réduit de presque un ordre de grandeur à 85K. Ceci qui explique l'absence de satellites distincts de la raie centrale sur les spectres expérimentaux.

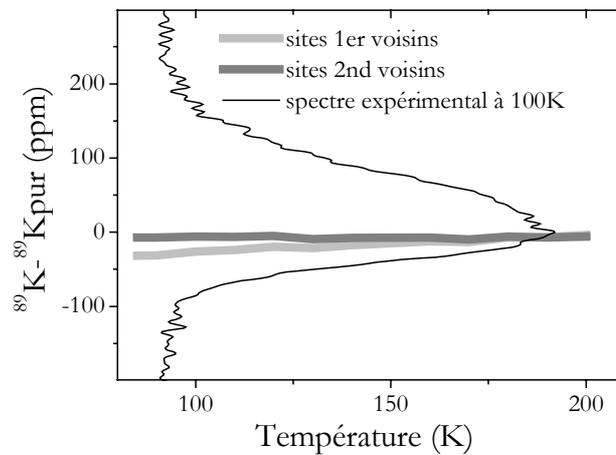


Figure 66 : Les traits épais présentent les déplacements de raie calculés d'après la polarisation déterminée. Les satellites sont très peu décalés par rapport à la raie centrale. Le spectre en trait fin est un spectre expérimental mesuré à 100K.

La largeur des spectres numériques est comparée à la largeur de raie expérimentale sur la figure 67. Les simulations rendent bien compte d'un élargissement qui augmente légèrement à basse température et qui est du même ordre de grandeur que l'élargissement mesuré.

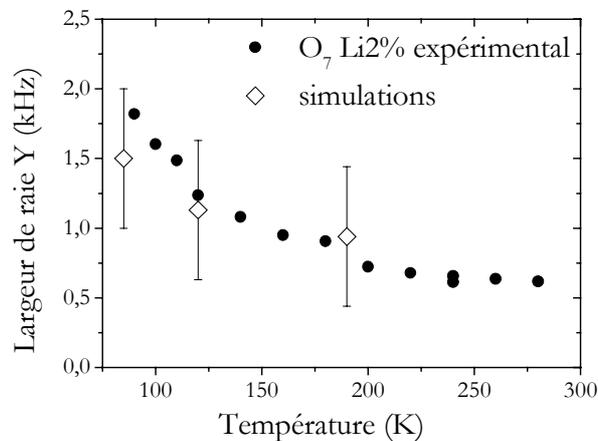


Figure 67 : Largeur totale des spectres  $^{89}\text{Y}$  simulés d'après la polarisation déterminée précédemment (symboles ouverts) comparée à la largeur mesurée pour 2% de Li.

L'élargissement induit par les impuretés étant assez faible, bien rendre compte des largeurs de raie intrinsèques devient crucial. La principale source de largeur intrinsèque est la distribution de dopage (Bobroff 2002). Toutefois la largeur de raie du pur ne peut être modélisée par une simple convolution. En effet, les déplacements des satellites dépendent du dopage de façon différente de la raie centrale. Pour cette raison, les barres d'erreur sur les largeurs de spectres numériques sont importantes.

### 2-3- Susceptibilité macroscopique

Nous avons calculé la susceptibilité macroscopique résultant de la somme de tous les moments induits. La figure 68 présente la susceptibilité en fonction de la température comparée à  $O_{6,6}$  : elle est plus faible à  $O_7$  et a une dépendance en température plus faible également. La représentation de l'inverse de cette quantité en fonction de la température met en évidence son comportement de type Curie-Weiss avec un  $\theta$  de l'ordre de 100-300K. Le moment effectif correspondant, proportionnel à la pente de la droite, ne change pas par rapport à  $O_{6,6}$  ; il vaut environ  $1.5\mu_B$ .

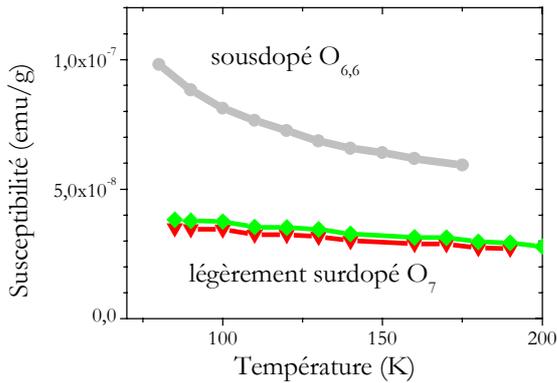


Figure 68 : Susceptibilité macroscopique

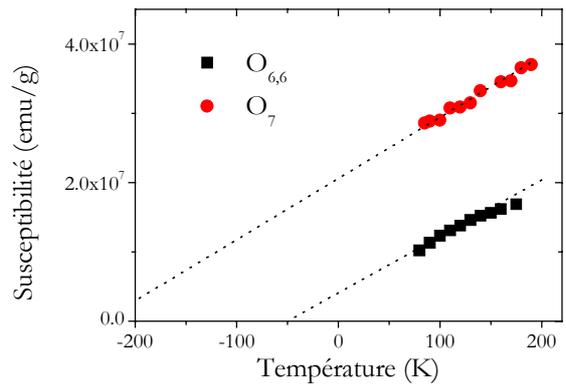


Figure 69 : Inverse de la susceptibilité macroscopique calculée à partir des résultats de la figure 63.

Ce résultat est compatible avec les mesures macroscopiques SQUID effectuées sur ces composés qui montrent une contribution due à la présence d'impuretés très réduite à  $O_7$  (Mendels 1999).

\*\*\*\*\*

Bien que les mesures  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^7\text{Li}$  dans des composés substitués présentent des comportements qualitativement et quantitativement différents dans le régime sousdopé et légèrement surdopé, les mesures à  $O_7$  s'expliquent par une polarisation qui a la même forme qu'à  $O_{6,6}$ , dont l'extension est réduite environ d'un facteur deux et dont l'amplitude a une dépendance en température moins forte. Ainsi, le magnétisme induit par des substitutions non magnétiques ne montre pas de variation brutale au passage du pseudogap.

## Partie 5 : Magnétisme induit par une impureté magnétique

En utilisant des mesures RMN de différents noyaux, nous avons caractérisé la dépendance spatiale de l'aimantation alternée induite par des substitutions non magnétiques ainsi que sa dépendance en dopage et en température. Les effets similaires observés sur les mesures RMN en présence de Zn et Li, tous deux sans spin électronique, sont caractéristiques de la réponse des plans  $\text{CuO}_2$  à la présence d'une lacune de spin. Qu'en est-il de la réponse des plans à la présence d'une impureté portant un spin électronique  $S=1$  différent de celui des Cu ( $S=1/2$ ) ? Nous nous intéressons ici à répondre à cette question. La présence de Ni dans les plans  $\text{CuO}_2$  modifie la supraconductivité de façon qualitativement différente des substitutions non magnétiques, comme nous l'avons vu dans le chapitre Biblio\_Impuretés. Par exemple, la réduction de la température critique par les impuretés Ni est environ trois fois plus faible que celle provoquée par des impuretés Zn ou Li. Dans l'état normal, les mesures de susceptibilité macroscopiques dans des composés avec Ni montrent la présence de moments magnétiques inférieurs à celui attendu pour un spin électronique 1 (Mendels 1999). La situation n'est donc pas celle de moments magnétiques isolés des plans  $\text{CuO}_2$ . De plus, la RMN  $^{17}\text{O}$  a mis en évidence que les impuretés Ni affectent le magnétisme des plans dans leur environnement (Bobroff 1997).

Dans le premier paragraphe, nous présentons les mesures RMN effectuées en présence de Ni dans le régime sousdopé à  $\text{O}_{6.6}$  en comparant notamment ces observations au cas du Li ou Zn. Puis nous expliquons dans un deuxième paragraphe l'effet du Ni sur les spectres RMN par la présence d'une aimantation alternée semblable à celle induite par les impuretés non magnétiques. Lorsque le dopage augmente, de même que dans le cas du Li, les effets observés se réduisent mais sont toujours observables. On peut à nouveau rendre compte des mesures par une polarisation alternée, mais qui serait plus faible par rapport au régime sousdopé. Pour finir, nous comparons ce magnétisme induit à celui observé dans des chaînes de spin  $S=1$  porté par des Ni en présence d'impuretés Cu ( $S=1/2$ ), qui est également réduit par rapport à celui d'impuretés non magnétiques Zn ( $S=0$ ).

### 1) Effet de Ni dans le régime sousdopé $\text{O}_{6.6}$

Des mesures RMN des noyaux  $^{17}\text{O}$  et  $^{89}\text{Y}$  ont été effectuées dans des composés  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_{6.6}$  pour  $x=0, 1, 2$  et 4% (Riseman 1995, Bobroff 1997). Les études par rayons X et neutrons de ces échantillons montrent que la présence de Ni modifie plus la structure des plans  $\text{CuO}_2$  que le Zn (Villeneuve 1996). La concentration réelle de substitutions Ni dans les plans  $\text{CuO}_2$  n'a pu être mesurée précisément grâce à une sonde locale comme dans le cas des substitutions Li et Zn. Rien ne prouve donc que tout le Ni se substitue dans les plans : pour une concentration nominale  $x=1\%$ , la concentration réelle *maximale* de Ni dans les plans vaut  $x_{\text{plan}}=1.5\%$ . Dans les interprétations quantitatives des mesures qui suivent, nous n'oublierons pas qu'en supposant que  $x_{\text{plan}}=1.5\%$  nous surestimons peut-être la concentration de Ni dans les plans.

La présence de Ni élargit symétriquement la raie RMN  $^{17}\text{O}$  associée aux noyaux  $^{17}\text{O}$  situés dans les plans  $\text{CuO}_2$  sans déplacer la position du maximum (Bobroff 1997). La figure 70 présente le déplacement de raie  $^{17}\text{K}$  en fonction de la température mesuré dans un composé  $\text{O}_{6.6}$  pur et avec différentes concentrations de Ni. Cette quantité est proportionnelle à la susceptibilité électronique des plans  $\text{CuO}_2$ , qui dépend fortement de leur dopage.

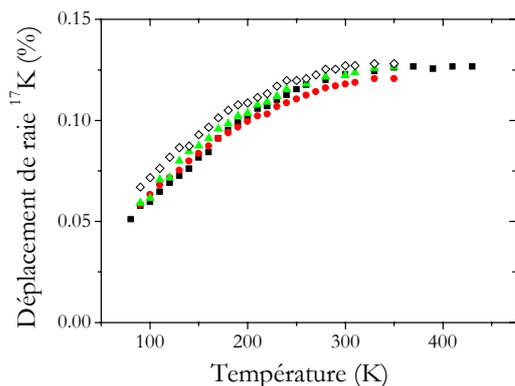


Figure 70 : Déplacement de la raie  $^{17}\text{O}$  mesuré dans un composé  $\text{O}_{6.6}$  pur (carré), avec 1% (cercles), 2% (triangles) et 4% de Ni (diamants), en fonction de la température.

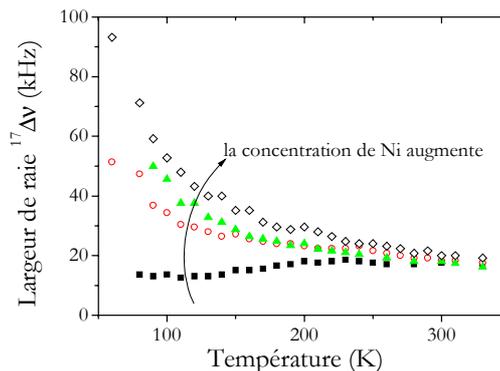


Figure 71 : Largeur totale à mi-hauteur  $^{17}\Delta v$  de la raie  $^{17}\text{O}$  dans un composé  $\text{O}_{6.6}$  pur (carrés), avec 1% (cercles), 2% (triangles) et 4% de Ni (diamants), en fonction de la température, d'après (Bobroff 1997).

Le déplacement de raie  $^{17}\text{K}$  varie peu en présence de Ni, jusqu'à 4% de substitutions, ce qui indique une faible influence des impuretés Ni sur le dopage des plans. Par contre, en présence de Ni, la largeur totale à mi-hauteur  $^{17}\Delta v$  de la raie  $^{17}\text{O}$  est d'autant plus importante que la concentration nominale de Ni augmente et augmente régulièrement quand la température diminue (figure 71). En étudiant l'effet du facteur de forme des noyaux  $^{17}\text{O}$  dans l'espace réel, nous avons montré que ces noyaux étaient sensibles à la polarisation induite à une distance de l'impureté comprise entre une et environ huit mailles. L'effet du Ni sur les spectres  $^{17}\text{O}$  révèle ainsi la présence d'une **polarisation induite alternée**<sup>1</sup>.

La raie  $^{17}\text{O}$  mesurée dans le composé pur ainsi que dans le composé substitué garde une forme lorentzienne. Comme dans le cas de Li, on peut soustraire la largeur totale de la raie dans le composé pur  $^{17}\Delta v_{\text{pur}}$  à celle mesurée avec Ni pour isoler l'élargissement induit par la présence d'impuretés  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  suivant  $^{17}\Delta v_{\text{imp}} = ^{17}\Delta v - ^{17}\Delta v_{\text{pur}}$ . L'élargissement  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  dû uniquement à la présence de Ni est représenté sur la figure ci-dessous pour 1% de Ni.

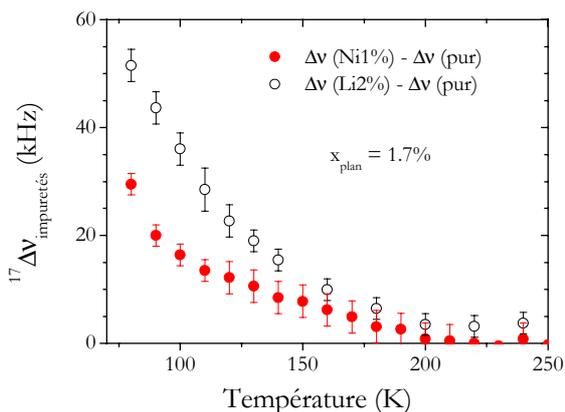


Figure 72 : Élargissement  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  dû aux impuretés de la raie  $^{17}\text{O}$  dans un composé  $\text{O}_{6.6}$  avec 1% de Ni ( $x_{\text{plan}} \approx 1.5\%$ , symboles ouverts) et 2% de Li ( $x_{\text{plan}} = 1.7\%$ , ronds fermés), en fonction de la température. Les concentrations réelles de substitutions dans les plans sont comparable dans les deux échantillons.

<sup>1</sup> L'élargissement observé est plusieurs ordres de grandeur supérieur à un élargissement d'origine dipolaire.

L'augmentation de  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  quand la température diminue est très semblable à celle observée en présence de Li au même dopage, représentée sur figure 72 : elle est plus rapide qu'une loi de Curie. Cette dépendance en température suggère qu'à nouveau l'extension spatiale de la polarisation induite dépend de la température : le magnétisme induit par les impuretés Ni est différent d'une polarisation RKKY attendu dans un métal conventionnel et est qualitativement similaire à celui observé en présence de Li. La valeur de  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  à 80K avec Ni est presque deux fois plus faible que celle mesurée avec Li. **L'aimantation induite par les impuretés Ni semble réduite par rapport au cas du Li.**

En ce qui concerne les mesures RMN des noyaux  $^{89}\text{Y}$ , le spectre est bien moins affecté par la présence de Ni que de Li : aucun satellite distinct de la raie centrale n'est visible mais seulement un épaulement dans l'aile de la raie centrale. La dynamique de cet épaulement est environ sept fois plus rapide que celle de la raie centrale ; il est donc associé à des noyaux proches des impuretés. La présence d'un atome Ni *magnétique* induit probablement de forts effets sur le temps de relaxation, la position et l'élargissement des satellites associés aux noyaux  $^{89}\text{Y}$  premier et second voisins de l'impureté. Dans les composés unidimensionnels  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  qui sont des chaînes de Ni de spin  $S=1$ , la présence de substitutions magnétiques Cu ( $S=1/2$ ) entraîne la disparition sur le spectre RMN  $^{89}\text{Y}$  du satellite associé aux noyaux premiers voisins de l'impureté, satellite visible en présence de substitutions non magnétiques Zn ( $S=0$ ) (Das 2004).

En conclusion, ces mesures montrent que les substitutions magnétiques Ni mènent à la formation d'une polarisation alternée qui s'étend sur quelques mailles. Mais les manifestations de la présence de Ni sur les mesures RMN sont réduites par rapport au cas des impuretés non magnétiques.

## 2) Polarisation induite

Peut-on expliquer l'effet des impuretés Ni sur les mesures RMN par l'existence d'une polarisation semblable à celle induite par le Li ? L'analyse multinoyaux développée dans la partie précédente n'est possible ici. En effet, la RMN des noyaux de l'impureté Ni est plus difficile à réaliser que celle du Li et les informations apportées seraient également plus difficiles à interpréter. Pour commencer, l'abondance naturelle de l'isotope  $^{61}\text{Ni}$ , qui est celui qui porte un spin nucléaire, est inférieure à 1.5%. De plus les fluctuations du spin électronique porté par le Ni donneraient lieu à un élargissement important de raie des noyaux  $^{61}\text{Ni}$ . La contribution de l'aimantation des Cu voisins serait donc complètement masquée. Pour cette raison, nous ne pouvons utiliser la RMN de l'impureté pour sonder l'aimantation locale au voisinage des Ni.

En l'absence de satellites sur le spectre  $^{89}\text{Y}$ , on ne peut ici contraindre la polarisation à courte distance. Le seul critère expérimental pour une analyse quantitative est le spectre lorentzien  $^{17}\text{O}$ . Une caractérisation univoque du magnétisme induit n'est donc pas possible ici. Mais en supposant que la forme de la polarisation induite est à nouveau une fonction de Bessel, nous pouvons déterminer des couples (amplitude, extension) permettant de décrire l'élargissement  $^{17}\text{O}$ . La figure 73 représente l'extension spatiale  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation.

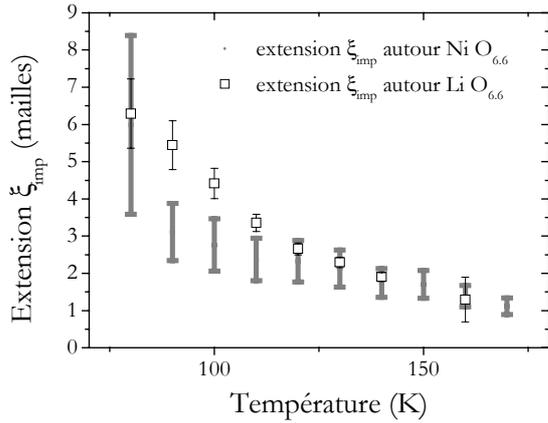


Figure 73 : Extension spatiale  $\xi_{imp}$  de la polarisation induite par des impuretés Ni en fonction de la température, comparée à celle induite par les impuretés Li.

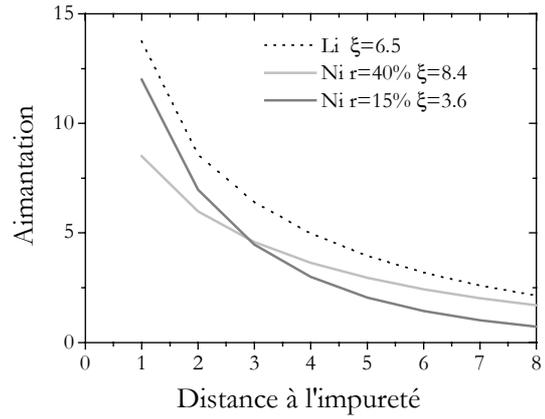


Figure 74 : Valeur absolue de la densité de spin en fonction de la distance à l'impureté à 80K. La ligne en pointillés correspond à l'enveloppe de la polarisation autour de Li. Les deux lignes grises correspondent aux bornes extrêmes dans le cas du Ni. Le coefficient  $r$  indique la réduction d'amplitude en  $r=1$  par rapport au Li.

Les barres d'erreur sur  $\xi_{imp}$  sont importantes mais **la valeur de  $\xi_{imp}$  dépend de l'amplitude**. Par exemple à une amplitude réduite de 15% par rapport à la polarisation induite par le Li (respectivement 40%) est associée la borne inférieure de  $\xi_{imp}$  (respectivement la borne supérieure). La figure de droite représente la dépendance spatiale de l'enveloppe de la polarisation à 80K pour les bornes extrêmes (amplitude, extension  $\xi_{imp}$ ). Pour comparaison, nous représentons la même quantité pour les impuretés Li.

Ainsi, les mesures  $^{17}O$  en présence de Ni sont compatibles avec une polarisation qui est réduite en amplitude et/ou extension par rapport à la polarisation induite par le Li. Si tout le Ni ne se substitue pas dans les plans  $CuO_2$ , cela donnerait lieu également à une réduction de l'élargissement  $^{17}\Delta v_{imp}$ , celui étant linéaire en concentration en limite diluée. Pour conclure, bien qu'une détermination spatiale précise de la polarisation induite ne soit pas possible ici, les mesures RMN  $^{17}O$  peuvent s'expliquer par une polarisation alternée qualitativement similaire à celle existant autour d'impuretés non magnétiques.

### 3) Effet de Ni dans le régime légèrement surdopé $O_7$

Dans le régime légèrement surdopé, la susceptibilité macroscopique mesurée dans un composé  $O_7$  avec Ni est réduite par rapport au régime sousdopé (Mendels 1999). La tendance observée sur les mesures RMN est la même : les mesures RMN  $^{17}O$  effectuées dans des composés  $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_7$  pour  $x$  allant de 0 à 4% montrent qu'il existe encore un élargissement induit par les impuretés mais qu'il est réduit par rapport à  $O_{6.6}$  (Bobroff 1997). La figure 75 présente la largeur totale de raie à mi-hauteur en fonction de la température.

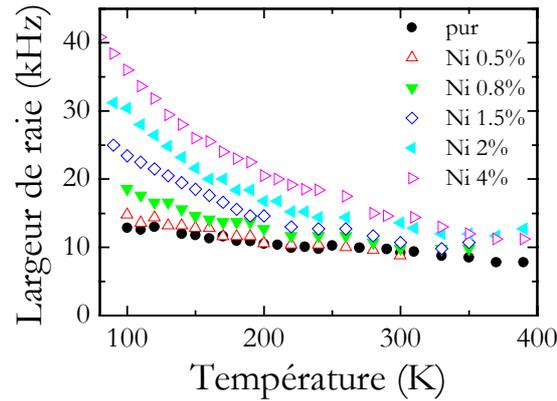


Figure 75 : Largeur totale à mi-hauteur de la raie  $^{17}\text{O}$  dans un composé  $\text{O}_7$  pur, avec 1%, 2% et 4% de Ni, en fonction de la température, d'après (Bobroff 1997).

L'élargissement de la raie  $^{17}\text{O}$  induit par le Ni  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  est proportionnel à la concentration de Ni.  $^{17}\Delta v_{\text{imp}}$  est du même ordre de grandeur que celui mesuré en présence de Zn ou Li. Les impuretés Ni induisent donc toujours une polarisation alternée à  $\text{O}_7$ . Pour caractériser l'extension spatiale de cette aimantation, nous supposons dans un premier temps que l'amplitude de la polarisation suit une loi de Curie, comme dans le régime sousdopé<sup>2</sup>. Cette hypothèse mène à l'extension  $\xi_{\text{imp}}$  représentée sur la figure ci-dessous.

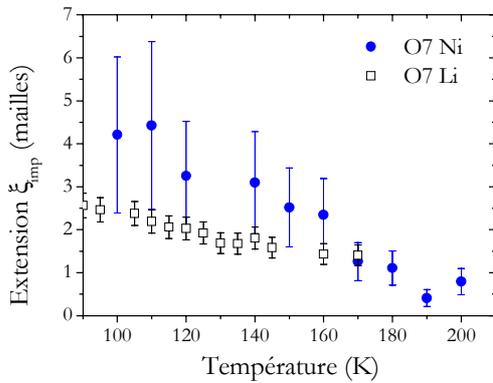


Figure 76 : **Pour une amplitude qui suit une loi de Curie:** Extension de la polarisation  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation autour d'impuretés Ni à  $\text{O}_7$  en fonction de la température, comparée à celle de la polarisation induite par les impuretés Li à  $\text{O}_7$ .

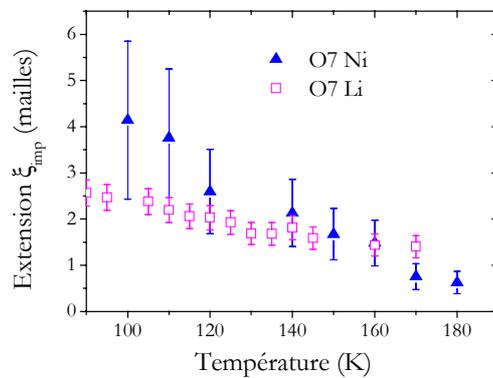


Figure 77 : **Pour une amplitude qui suit une loi en  $C/(T+\theta)$ :** Extension de la polarisation  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation autour d'impuretés Ni à  $\text{O}_7$  en fonction de la température, comparée à celle de la polarisation induite par les impuretés Li à  $\text{O}_7$ .

L'évolution en température de  $\xi_{\text{imp}}$  sur la gamme mesurée dépend peu de l'hypothèse de la dépendance en température de l'amplitude : pour une amplitude suivant une loi en  $C/(T+\theta)$  avec  $\theta=135$ , l'extension correspondante est semblable à celle de la figure 76 (voir figure 77). Là encore, l'analyse des mesures  $^{17}\text{O}$  ne permet pas de conclusions quantitatives concernant la dépendance spatiale de la polarisation induite ainsi que son évolution avec la température. Mais

<sup>2</sup> Nous supposons également que sa forme reste décrite par une fonction de Bessel.

les mesures sont compatibles avec une polarisation semblable à celle induite par des substitutions non magnétiques, dont l'extension augmente de quelques mailles quand la température diminue.

\*\*\*\*\*

Pour résumer, dans le régime légèrement surdopé à  $O_7$ , la présence de Ni induit une polarisation d'extension comparable à celle de Li mais d'amplitude réduite. Ainsi, de même que dans le régime sousdopé à  $O_{6.6}$ , le magnétisme induit par les impuretés magnétiques Ni semble plus faible que celui induit par les impuretés non magnétiques Li ou Zn. Néanmoins, cette observation pourrait être due à une surestimation de la concentration réelle de Ni dans les plans qui mènerait à des conclusions semblables.

L'étude par RMN de l'effet de substitutions Cu ( $S=1/2$ ) dans des chaînes de Ni de spin 1 comparé à celui de substitutions non magnétiques Zn montre que le magnétisme induit par les Cu est très similaire à celui induit par le Zn : même forme, même extension spatiale, mais **avec une amplitude réduite** (Das 2004). Cette réduction s'explique par des calculs qui montrent un couplage antiferromagnétique entre les impuretés Cu et les Ni de la chaîne différent de celui existant entre les Ni. Ce couplage, qui traduit une hybridation Ni-Cu différente de l'hybridation Cu-Cu, serait à l'origine de la réduction de l'amplitude de l'aimantation. Bien que les états fondamentaux de ces deux systèmes soient différents, le mécanisme à l'origine de la formation d'une polarisation alternée en présence de substitutions non magnétiques dans les plans  $CuO_2$  est relié, comme dans la chaîne  $Y_2BaNiO_5$ , à la présence d'une **lacune de spin dans un système corrélé**. Le cas d'une impureté magnétique devrait donner lieu à une réponse similaire de la part des deux systèmes, ce qui semble être le cas. Ainsi, les mesures RMN effectuées en présence de Ni révéleraient un magnétisme induit par le Ni d'**amplitude réduite** par rapport à celui induit par les impuretés non magnétiques Li ou Zn, et non une concentration de Ni inférieure.

## Partie 6 : Discussion des résultats

Dans ce chapitre présentant l'effet d'impuretés dans l'état normal, nous avons consacré les parties 1 à 5 à la caractérisation par des mesures RMN de la polarisation alternée induite par des impuretés. Les caractéristiques principales de ce magnétisme induit sont résumées dans le tableau ci-dessous.

	Impureté non magnétique Li	Impureté magnétique Ni
Méthode	Analyse multinoyaux →détermination <b>univoque</b>	Pas d'analyse multinoyaux →les mesures RMN $^{17}\text{O}$ sont compatibles avec les résultats ci-dessous
<b>Régime sousdopé <math>\text{O}_{6.6}</math></b>	<i>Forme</i> : exponentielle <sup>1</sup>	<i>Forme</i> : supposée exponentielle
	<i>Extension spatiale</i> : augmente d'environ une maille à 6.5 mailles quand la température varie de 200K à 80K	<i>Extension spatiale</i> : si on suppose la même extension spatiale que pour le Li, l'amplitude est réduite de 25-30%.
	<i>Temps de fluctuation</i> : $\tau \approx 70\text{fs}$ à 100K, ce qui correspond à une énergie d'environ 9meV.	<i>Temps de fluctuation</i> : pas de mesures
<b>Régime légèrement surdopé <math>\text{O}_7</math></b>	<i>Forme</i> : même forme	<i>Forme</i> : supposée exponentielle
	<i>Extension spatiale</i> : dépend toujours de la température, est réduite d'un facteur deux environ.	<i>Extension spatiale</i> : augmente d'environ une à quatre mailles de 200K à 90K.
	<i>Temps de fluctuation</i> : $\tau \approx 40\text{fs}$ à 100K ( $E \approx 18\text{meV}$ ).	

Nous discutons ici ces résultats en nous tournant, pour commencer, vers les autres mesures – RMN et neutrons - de l'effet d'impuretés sur le magnétisme des plans  $\text{CuO}_2$ . Ensuite, nous passerons en revue les modèles théoriques existants pour décrire le magnétisme induit par les impuretés. Mais quel est le lien entre le magnétisme induit et les corrélations antiferromagnétiques des plans  $\text{CuO}_2$  purs ? Pour répondre à cette question, nous comparerons notre résultat aux mesures des corrélations magnétiques effectuées dans des composés purs.

Comme transition vers l'état supraconducteur, pour finir, nous discuterons la saturation de l'extension spatiale de la polarisation observée dans le régime légèrement surdopé à  $\text{O}_7$  en-dessous de 80-100K comme étant une manifestation possible de fluctuations supraconductrices.

### 1) Mesures de l'effet des impuretés sur les plans

L'effet d'impuretés non magnétiques sur le magnétisme des plans  $\text{CuO}_2$  a fait l'objet d'un grand nombre d'études RMN (voir dans la partie Biblio\_Impuretés pour les références). Toutes ces expériences mettent en évidence l'existence de moments magnétiques induits par les

<sup>1</sup> L'extension spatiale  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation est toujours définie pour une forme fonction de Bessel.

impuretés. Ce magnétisme anormal, inattendu dans un métal conventionnel, est une signature des corrélations antiferromagnétiques qui existent dans les plans. Bien caractériser ce magnétisme induit représentait donc un enjeu important pour mieux comprendre la nature des plans. Mais jusqu'à notre travail, seul le comportement *qualitatif* de l'aimantation induite a pu être décrit.

### **1-1- Dans le régime sousdopé**

La présence d'impuretés Zn ou Li a un effet similaire, à 20% près, sur les mesures RMN  $^{17}\text{O}$  et  $^{89}\text{Y}$ , montrant que leur effet est caractéristique de celui d'une lacune de spin. Les légères différences entre ces deux types de substitutions observées sur les mesures proviennent de désordre et/ou de dopage légèrement différents dans les échantillons. Quant à l'effet de ces substitutions sur la RMN du Cu, l'élargissement induit par le Li que nous mesurons est environ 1.5 fois plus grand que celui dû au Zn (Julien 2000, voir partie des mesures). La résonance des noyaux  $^{63}\text{Cu}$  est particulièrement sensible à la distribution de charges locale, ainsi qu'à l'orientation du champ magnétique par rapport aux plans  $\text{CuO}_2$ . L'écart entre ces mesures est compréhensible car elles ont été effectuées sur deux échantillons différents – un monocristal et une poudre alignée- avec des impuretés de charge différentes -  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Li}^+$ .

Concernant la dynamique de l'aimantation induite, les fluctuations des moments magnétiques induits contribuent à la relaxation des noyaux  $^{89}\text{Y}$  et  $^{17}\text{O}$ , comme cela a été observé expérimentalement. Les noyaux  $^{89}\text{Y}$  premier et second voisins de l'impureté ont une dynamique très semblable en présence de Zn ou de Li montrant que ces deux types d'impuretés mènent à un magnétisme induit de dynamique comparable. Des mesures de temps de relaxation nucléaire  $T_1$  des noyaux  $^{63}\text{Cu}$  dans un composé sousdopé  $\text{O}_{6.7}$  avec Zn montrent une dynamique 30% plus rapide que dans le composé pur à 100K (Julien 2000). Cette dynamique « accélérée » des noyaux Cu en présence de Zn a été observée par ailleurs par des mesures de résonance quadrupolaire nucléaire (NQR) (Itoh 2002). Ces mesures permettent de distinguer une famille de noyaux Cu proches des impuretés des autres noyaux à plus grande distance : à 100K, le  $T_1$  des noyaux voisins de l'impureté est environ sept fois plus court que celui des noyaux plus lointains. En revanche, en présence d'impuretés Ni, la dynamique des noyaux Cu se rapproche de celle du composé pur.

### **1-2- Au voisinage du dopage optimal**

Lorsque le dopage augmente jusqu'au régime légèrement surdopé à  $\text{O}_7$ , l'aimantation induite par le Li se réduit en amplitude et en extension d'un facteur deux environ. La polarisation induite par les impuretés Ni est également réduite. Mais la densité de spin induite reste importante devant celle portée par les Cu en l'absence d'impuretés : à basse température, elle vaut sur le Cu premier voisin du Li environ trois fois la densité de spin portée par les Cu dans un composé pur.

Dans un cuprate de la famille  $\text{LaSrCuO}$ , à un dopage proche du dopage optimum, la RMN d'impuretés non magnétiques  $^{27}\text{Al}$  met en évidence l'existence de moments magnétiques induits dans le voisinage des impuretés (Ishida 1996). Le moment effectif porté par les Cu premiers voisins des impuretés vaut environ  $0.74\mu_B$ , ce qui est tout-à-fait comparable à notre valeur de  $0.8\mu_B$ <sup>2</sup>. Ainsi, bien que ces deux familles de cuprates montrent des différences notables<sup>3</sup>,

---

<sup>2</sup> La valeur du moment induit déterminé par la RMN de l'Al est probablement sousestimée car le couplage hyperfin de l'Al n'est connu que de la comparaison du déplacement de raie à la susceptibilité macroscopique mesurée en SQUID.

<sup>3</sup> comme la présence bien établie de fluctuations incommensurables dans  $\text{LaSrCuO}$

l'amplitude du moment induit par des substitutions non magnétiques sur les sites Cu premiers voisins est du même ordre de grandeur.

Des mesures de RMN Cu en présence de 3% de Zn montrent un effet semblable à celui observé sur les spectres  $^{17}\text{O}$  : un élargissement symétrique des spectres. A 100K, la largeur totale de la raie des noyaux  $^{63}\text{Cu}$  des plans vaut  $^{63}\Delta K=4000\text{ppm}$  (Walstedt 1993). D'après notre résultat pour la polarisation induite, nous avons effectué des simulations numériques de spectre Cu : la largeur à mi-hauteur du spectre simulé s'élève à  $^{63}\Delta K_{\text{num}}\approx 11000\text{ppm}$ , ce qui est presque trois fois plus grand que la mesure. Cet écart peut provenir d'un effet dynamique dû aux impuretés : les temps de relaxation nucléaires des noyaux Cu voisins des impuretés sont tellement accélérés qu'ils échappent à la mesure. Walstedt mentionne d'ailleurs une perte d'intensité du signal RMN du Cu en présence des impuretés, qui est une conséquence de l'effet dynamique. Dans le régime sousdopé, nous avons observé sur nos mesures RMN  $^{63}\text{Cu}$  une telle perte d'intensité (voir partie 3). Si l'on suppose que tous les noyaux situés à des distances inférieures à deux mailles de l'impuretés (respectivement trois mailles) ne participent pas à la raie RMN, la largeur de raie simulée se réduit jusqu'à  $^{63}\Delta K_{\text{num}}\approx 8500\text{ppm}$  (respectivement  $^{63}\Delta K_{\text{num}}\approx 6000\text{ppm}$ ), ce qui devient comparable à la mesure. Une saturation de l'élargissement Cu dû à la concentration d'impureté importante est également possible.

Le temps de fluctuation des moments magnétiques induits est plus rapide que dans le régime sousdopé. Il correspond donc à une énergie plus grande et par conséquent affecte moins les temps de relaxation des noyaux des plans  $\text{CuO}_2$ , reliés aux fluctuations électroniques d'énergie nulle. Des mesures RMN de noyaux  $^{27}\text{Al}$ , impuretés non magnétiques substituées dans des composés  $\text{LaSrCuO}$ , permettent d'évaluer le temps de fluctuation électronique  $\tau$  des premiers moments induits à  $100\text{fs}^4$  (Ishida 1996). Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle mesurée avec du Li (à 100K,  $\tau\approx 40\text{fs}$ ). Au dopage optimal, la dynamique des noyaux Cu proches des impuretés Zn, observé en NQR du Cu, se distingue plus difficilement de celle de noyaux loin des impuretés que dans le régime sousdopé. Nous observons la même tendance sur nos mesures de  $T_1$  des noyaux  $^{17}\text{O}$  en présence de Zn.

### **1-3- Effet d'impuretés sur les mesures de neutrons**

Les fluctuations électroniques de l'aimantation alternée représentent des excitations supplémentaires par rapport au composé pur. La diffusion inélastique de neutrons donne accès au spectre des excitations magnétiques. Dans un composé proche du **dopage optimal** avec 1.6% de substitutions Zn, les excitations antiferromagnétiques de basse énergie sont renforcées (Sidis 1996). L'énergie à laquelle apparaissent ces excitations induites par les impuretés est représentée en fonction de la température sur la figure 78. Cette énergie augmente avec la température jusqu'à saturer vers 300K. Sur la même figure, nous représentons l'énergie associée au temps de fluctuation électronique  $\tau$  des moments magnétiques induits sur les premiers voisins Cu, donnée par  $E=\hbar/\tau$  (MacFarlane 2000)<sup>5</sup>.

---

<sup>4</sup> Le couplage hyperfin de l'Al avec les Cu voisins est évalué par comparaison du déplacement de raie de l' $^{27}\text{Al}$  à la susceptibilité macroscopique de l'aimantation induite mesurée en SQUID.

<sup>5</sup> On note que la détermination précise du couplage hyperfin du Li donnée par notre analyse a permis de réévaluer le temps  $\tau$  présenté dans (MacFarlane 2000), voir figure 40.

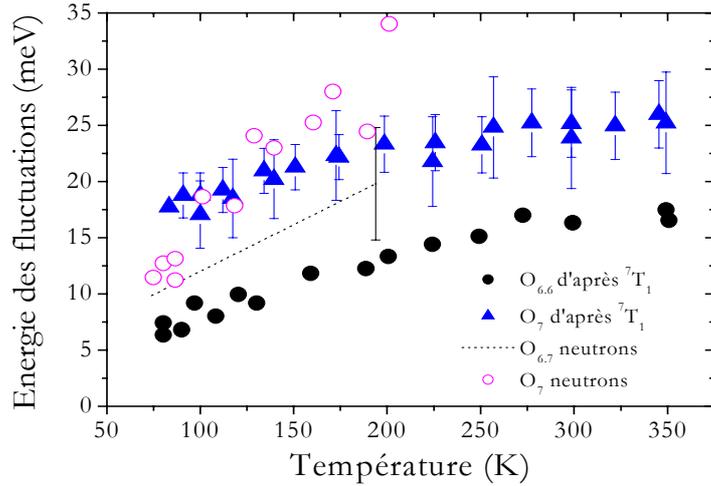


Figure 78 : Energie des excitations antiferromagnétiques induites par 1.6% de Zn, d'après Y. Sidis (communication privée), en fonction de la température. Les symboles fermés représentent l'énergie associée aux fluctuations électroniques des moments magnétiques induits, déterminée par la RMN de l'impureté Li, d'après (MacFarlane 2000) réévalué avec le couplage hyperfin Li, voir figure 40.

Ces énergies sont tout-à-fait comparables. Un renforcement des excitations magnétiques dans le régime sousdopé est également observé en présence de Zn (Kakurai 1993).

En ce qui concerne la dépendance en vecteur d'onde de ces excitations induites par les impuretés, elles sont maximales au vecteur d'onde antiferromagnétique  $\mathbf{Q}_{AF}=(\pi,\pi)$ . On peut attribuer naïvement à l'inverse de la largeur à mi-hauteur du pic une échelle de longueur  $\xi_{\text{neutrons}}$  sur laquelle ces fluctuations existeraient, qui correspondrait à la taille de la polarisation induite. La figure ci-dessus montre cette longueur  $\xi_{\text{neutrons}}$  en fonction de la température.

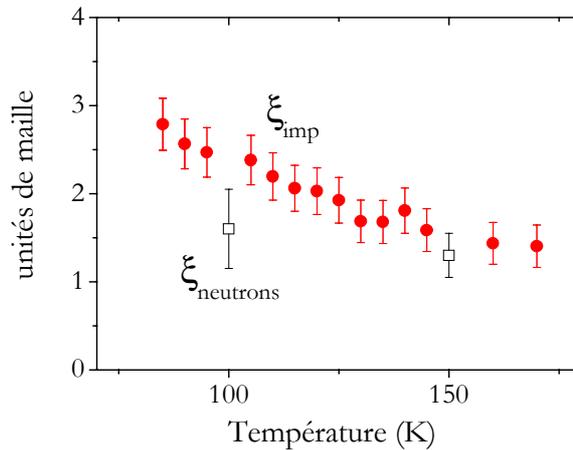


Figure 79 : Comparaison l'échelle de longueur caractéristique des fluctuations supplémentaires dues au Zn vue en neutrons pour une énergie de 10meV (Sidis 1996) à l'extension de la polarisation induite  $\xi_{\text{imp}}$ , que nous avons déterminée en présence de Li.

Cette longueur dépend peu de la température : elle vaut environ 1.3 mailles à 150K jusqu'à 1.6 mailles à 100K. Sur la même figure est représentée l'extension de la polarisation  $\xi_{\text{imp}}$  que nous avons déterminée à un dopage proche. Les deux échelles de longueur sont du même ordre de

grandeur. En réalité, il est assez difficile de donner une signification aussi simple que celle que nous décrivons à  $\xi_{\text{neutrons}}$ . La contribution des fluctuations du système pur s'ajoutent à celles induites par les impuretés et il est difficile de séparer l'effet induit par les impuretés uniquement. Ce n'est pas le cas des mesures RMN qui permettent de distinguer clairement l'effet induit par les impuretés du comportement des plans purs. Néanmoins les mesures de neutrons et de RMN en présence d'impuretés non magnétiques convergent vers la même image : **de nouvelles fluctuations antiferromagnétiques sont dues aux moments magnétiques induits dont le temps de fluctuation correspond typiquement à une énergie de l'ordre de 15meV à 100K ; ces fluctuations existent sur une échelle de une à deux mailles.**

## 2) Modèles théoriques d'impureté

*Voir (Bobroff 2004)*

Parmi les différents modèles théoriques proposés pour décrire les plans  $\text{CuO}_2$  purs, certains supposent des corrélations électroniques fortes, d'autres faibles, et d'autres encore ne prennent pas en compte la présence de corrélations (voir le chapitre Biblio\_cuprates). Jusqu'à présent, aucune de ces descriptions n'a remporté un large accord dans la communauté des cuprates. Remplacer des sites Cu des plans par des impuretés est encore plus complexe à décrire puisqu'en plus de devoir décrire les plans, il faut modéliser de façon appropriée la perturbation que représentent les substitutions. Nous allons distinguer deux approches adoptées pour traiter ce problème. Certaines approches traitent la perturbation d'une impureté non magnétique comme celle d'une *lacune de spin dans les plans  $\text{CuO}_2$*  (et comme la présence d'un spin  $S=1$  pour une impureté magnétique Ni). D'autres approches supposent la formation d'un moment magnétique induit sur les sites Cu voisins de l'impureté et s'intéressent ensuite à *l'interaction de ce moment avec les porteurs des plans*. Dans chacune de ces approches, nous nous intéresserons aux caractéristiques du magnétisme induit ainsi qu'à sa dépendance en température et en dopage augmente. Nous chercherons aussi comment la différence entre l'effet d'une impureté magnétique et non magnétique est décrite.

### 2-1- Une lacune de spin dans les plans $\text{CuO}_2$

Dans un **modèle RVB** avec formation de singulets à courte distance, des théories de jauge modélisent une lacune dans les plans  $\text{CuO}_2$  comme le confinement d'un degré de liberté de spin, le spinon. Dès les premières mesures mettant en évidence l'existence d'un moment induit, Finkelstein proposait une explication basée sur ce modèle (Finkelstein 1990). D'autres études partant de modèles similaires rendent compte de la formation du moment induit (Gabay 1994, Nagaosa 1997). Récemment, ce modèle a été approfondi par M.Gabay qui a calculé la densité de spin sur site induite par l'impureté pour un dopage proche du dopage optimal. A basse température, ces calculs montrent l'apparition d'une polarisation alternée d'enveloppe exponentielle et d'extension de deux mailles environ. Ce résultat, non publié pour l'instant, est en accord quantitatif avec la polarisation que l'on a mesurée. Pour des distances supérieures à  $\xi_{\text{imp}}$ , la forme de la décroissance de la polarisation tend vers un comportement métallique avec une forme RKKY.

Dans un **modèle t-J de corrélations électroniques fortes**, des calculs de diagonalisation exacte<sup>6</sup> sur des amas de 26 sites regardent l'effet d'une lacune de spin sur la densité d'état

---

<sup>6</sup> Ces calculs sont valables à température nulle.

(Poilblanc 1994a). La présence d'une lacune de spin dans ce système corrélé à deux dimensions induit l'apparition d'un état lié qui explique le fort potentiel diffuseur des Zn. Les mesures de transport montrent en effet que la diffusion par les impuretés Zn est proche de la limite unitaire (Chien 1991). Ce potentiel diffuseur, dû aux corrélations électroniques, pourrait jouer un rôle important dans l'état supraconducteur. Ici, dans l'état normal, l'état lié s'accompagne de la formation de densité de spin alternée autour de la lacune, qui correspond à un spin effectif 1/2 délocalisé sur quelques mailles. Cet effet est qualitativement similaire à nos observations expérimentales.

La substitution d'impureté magnétique Ni (modélisée par un site portant un spin 1 sur lequel les porteurs ne peuvent sauter) mène à un résultat qualitativement différent : il n'y a plus d'état lié (Poilblanc 1994b). Mais le rôle de l'hybridation entre Ni et Cu, qui n'est pas considéré ici, est probablement important pour décrire le magnétisme induit.

Dans un **modèle t-J** également, Odashima *et al.* calculent l'aimantation statique au voisinage de l'impureté sur des amas plus grands (200 sites) et en fonction de la température (Odashima 2000). La présence d'une lacune mène également à la formation d'un état lié ainsi que d'une aimantation alternée antiferromagnétique délocalisée sur quelques mailles. L'amplitude des moments magnétiques induits diminue quand le dopage augmente et quand la température augmente, tendances qui reproduisent bien les comportements observés expérimentalement. Malheureusement cette étude est restreinte à des températures supérieures à 200K, gamme de température dans laquelle nos expériences montrent que l'extension et l'amplitude de la polarisation sont très faibles. Dans cette gamme de température, le moment induit calculé est de l'ordre de 0.2% d'un spin 1/2 ce qui reste environ deux ordres de grandeurs inférieurs à notre résultat. Un autre problème de cette description est la séparation de zones antiferromagnétiques autour de l'impureté - dont les trous du dopage sont exclus - et en zones non antiferromagnétique à des distances plus grandes dans lesquelles vont se rendre les trous ajoutés par le dopage. La réduction du magnétisme induit quand le dopage augmente s'explique ici par la destruction progressive des moments alternés antiferromagnétiquement près de l'impureté par les porteurs en plus grand nombre. Cette image d'un dopage différent de celui du composé pur coexistant avec l'aimantation alternée mènerait à un élargissement asymétrique de la raie  $^{17}\text{O}$  voir à deux raies distinctes, ce qui n'est pas du tout le cas.

Suivant un modèle Hubbard de corrélations électroniques faibles, certains auteurs parviennent à expliquer une partie des mesures sans invoquer l'existence de moments paramagnétiques induits (Bulut 2000, Ohashi 2002). La présence d'impureté affecte suffisamment la susceptibilité électronique uniforme  $\chi(q=0)$  pour expliquer les mesures de susceptibilité macroscopique ainsi que le comportement Curie du déplacement de raie de l'impureté Li. La susceptibilité électronique au vecteur d'onde antiferromagnétique  $\chi(q=Q_{AF})$  augmente également au voisinage des impuretés, ce qui permet d'expliquer les mesures de  $T_1$  des noyaux Cu. Néanmoins ces descriptions impliquent un comportement de Curie pour la susceptibilité électronique uniforme qui devrait se manifester sur les mesures de déplacement de raie en RMN des noyaux  $^{17}\text{O}$ ,  $^{89}\text{Y}$  et  $^{63}\text{Cu}$ , ce qui n'est pas le cas expérimentalement. De plus, elles ne peuvent rendre compte de la présence de moments induits alternés antiferromagnétiquement à plus grande distance.

Toujours dans le cadre d'un modèle Hubbard, Bulut traite les corrélations électroniques en perturbation devant le désordre<sup>7</sup> et montre que la présence d'impureté modifie **localement** la susceptibilité électronique : l'écart par rapport à la susceptibilité du pur est alterné de sites en sites et son amplitude diminue avec la distance à l'impureté (Bulut 2001). L'impureté est modélisée par

---

<sup>7</sup> La fonction de réponse magnétique en présence de ce potentiel est calculée tout d'abord dans gaz d'électrons libres puis dans le cas d'interactions coulombiennes. La validité de cet ordre pour traiter les deux difficultés peut être remise en question (Gabay, communication personnelle).

un potentiel étendu, sans saut possible des porteurs sur le site de l'impureté. Les paramètres de répulsion coulombienne sur site U et le potentiel de l'impureté en  $r=1$  sont ajustés phénoménologiquement à l'aide des mesures RMN  $^{17}\text{O}$  et  $^{89}\text{Y}$ . La densité de spin, alternée antiferromagnétiquement, est représentée à 100K en valeur absolue sur la figure 80. Sa dépendance spatiale est compatible avec celle que nous avons déterminée expérimentalement. Une réduction d'environ 20% des interactions électroniques U quand le dopage augmente explique la réduction de l'amplitude et de l'extension de la polarisation induite.

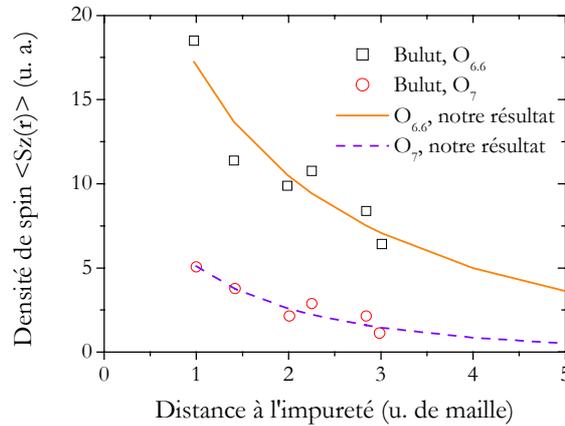


Figure 80 : Comparaison entre la densité de spin calculée phénoménologiquement par (Bulut 2001) et notre mesure à  $T=100\text{K}$ , en fonction de la distance à l'impureté.

Pour comparaison, nous présentons sur la même figure l'enveloppe de notre polarisation, en unités arbitraires. Nous conservons le rapport entre les amplitudes  $O_{6,6}$  et  $O_7$  expérimental (à 10% près). Ce résultat est tout-à-fait comparable à la polarisation sur site que nous avons mesurée. Il est donc possible de décrire le magnétisme que nous avons mesuré avec un modèle de Hubbard<sup>8</sup>.

Ces descriptions, basées sur la présence de corrélations électroniques faibles ou fortes dans les plans  $\text{CuO}_2$ , décrivent bien la formation de moments magnétiques induits par une lacune de spin. Ces moments sont alternés antiferromagnétiquement et leur amplitude décroît avec la distance à l'impureté. Les corrélations électroniques du système pur sont à l'origine de ce magnétisme induit, mais aucun de ces modèles ne fait le lien entre l'extension  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation induite et la portée  $\xi_{\text{pur}}$  des corrélations antiferromagnétiques du composé pur.

## 2-2- Interaction des moments magnétiques induits avec les plans $\text{CuO}_2$

Après la mise en évidence expérimentale de moments magnétiques au voisinage d'impureté non magnétique, la question était de déterminer la réponse des plans  $\text{CuO}_2$  à cette perturbation de champ magnétique localisée (Bobroff 1997, Morr 1998). De nombreux travaux théoriques prolongent cette approche, différente de celle exposée dans le paragraphe précédent, et séparent le moment induit du reste des porteurs. Cette démarche est semblable à la description

<sup>8</sup> La faiblesse de cette analyse provient de la détermination de U basée sur les mesures de  $T_{2G}$ . Des travaux ultérieurs montrent que ce temps de relaxation ne traduit pas seulement les propriétés électroniques d'un plan  $\text{CuO}_2$  mais également un couplage entre les deux plans  $\text{CuO}_2$  de la maille.

d'Anderson d'une impureté  $d$  localisée, dans un métal conventionnel. La description d'un couplage Kondo entre le moment induit et les quasiparticules des plans  $\text{CuO}_2$  est naturellement possible dans ce cadre (nous y reviendrons dans la partie Discussion\_supra).

D'autres systèmes corrélés antiferromagnétiquement que les cuprates, isolants, présentent un magnétisme induit par des lacunes de spin qui est une polarisation alternée (voir partie Biblio\_Impuretés). Cette réponse caractéristique a mené Martins *et al.* (Martins 1997) à proposer une description générale de l'origine du magnétisme induit. Les systèmes sont décrits par un **modèle RVB** avec singulets à courte distance. La présence d'un gap (ou pseudogap dans le cas des cuprates) est due aux excitations triplets. La figure 81 montre l'effet d'une lacune de spin dans un tel système. Alors qu'en l'absence d'impureté, le système présente une superposition des configurations de singulets a) et b), ceci n'est plus possible lorsqu'un site est remplacé par un atome sans spin. Dans ce cas, un singulet a été brisé et seule la configuration a) peut exister. Les singulets de cette configuration sont donc favorisés et les corrélations antiferromagnétiques sont ainsi renforcées près de l'impureté.

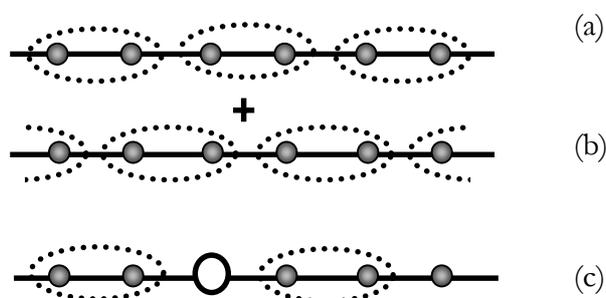


Figure 81 : Schéma de l'effet d'une impureté non magnétique dans un système 1D présentant des singulets à courte distance, d'après (Martins 1997). Cette description peut s'étendre à 2D.

La fonction de corrélations spin-spin du système est augmentée de 15% en  $r=1$  par rapport à celle sans impuretés. Elle est peu modifiée à plus grande distance. Le lien entre cette fonction de corrélation et le déplacement de raie local mesuré en RMN a été particulièrement étudié dans le cas des systèmes unidimensionnels sans dopage (Laukamp 1998) mais pas dans le cas plus compliqué des cuprates dopés. L'analogie entre les cuprates et tous les systèmes isolants mentionnés ci-dessus a cependant des limites, les états fondamentaux de ces systèmes ne sont pas les mêmes.

Une autre approche **RVB à courte distance** permet de calculer la polarisation sur site (Kilian 1999, Khaliullin 1997). Des corrélations antiferromagnétiques sur le modèle de MMP sont rajoutées et traitées en approche RPA. L'interaction du moment induit par une substitution non magnétique avec les plans induit une polarisation dont l'enveloppe a une forme en loi de puissance  $1/r^2$ . Cette polarisation permet aux auteurs de décrire quantitativement l'élargissement du spectre  $^{17}\text{O}$  mesuré en fonction de la température. Notre analyse multinoyaux montre qu'une telle décroissance ne permet pas de décrire la **forme** des spectres  $^{17}\text{O}$ , ni celle des spectres  $^{89}\text{Y}$ . La dépendance en dopage de l'écrantage Kondo du moment induit est décrite par la variation de la densité de porteurs au niveau de Fermi. D'après les auteurs, l'absence de pseudogap sur les mesures au voisinage du dopage optimal ne remet pas en cause ce modèle.

Dans le cas de substitution magnétique Ni, la polarisation change de forme vers une loi en  $1/r^3$  pour laquelle l'amplitude des moments induits s'atténue beaucoup plus rapidement que dans le cas de substitutions nonmagnétiques.

D'autres modèles pour les plans  $\text{CuO}_2$  supposent la proximité d'un **point critique quantique**. Les cuprates pourraient être décrits à température nulle par deux états fondamentaux différents (voir partie Biblio\_Cuprates). D'un isolant de Mott paramagnétique jusqu'à un métal, Sachdev explique la formation d'un moment induit au voisinage d'une impureté par des arguments simples (Vojta 2000) : dans un isolant de Mott paramagnétique - qui correspondrait plutôt au régime sousdopé, l'impureté casse localement un singulet et localise ainsi un spin non apparié en singulet dans son voisinage (suivant une image similaire à celle donnée par Martins 1997). Lorsque le dopage augmente – régime dopé optimum à surdopé, les plans seraient décrits comme un métal désordonné. La formation d'un moment magnétique induit s'explique alors par analogie avec les composés métalliques désordonnés. Dans le composé Si:P largement étudié, des excitations de spin très localisées au voisinage des impuretés résultaient à la fois du désordre et des corrélations électroniques locales. Dans les deux régimes, le moment induit dans les plans  $\text{CuO}_2$  est délocalisé sur une distance de l'ordre de la portée des corrélations antiferromagnétique  $\xi_{\text{pur}}$  du système pur. Dans un régime critique quantique, la portée des corrélations  $\xi_{\text{pur}}$  suit une loi en  $1/(a+bT)$  (références dans Barzykin 1995). Bien la gamme de température sur laquelle nous avons déterminé  $\xi_{\text{imp}}$  soit trop réduite pour discriminer réellement l'exposant  $\alpha$  d'une dépendance en température en  $(a+bT)^\alpha$ , notre résultat peut se décrire pour  $-1 < \alpha < -0.5$ .

### ***3) Corrélations antiferromagnétiques dans les cuprates purs***

Pour voir si un lien entre le magnétisme induit et les corrélations antiferromagnétique des cuprates purs peut être mis en évidence expérimentalement, nous nous tournons maintenant vers les mesures des corrélations magnétiques dans les cuprates YBaCuO purs effectuées d'une part par diffusion inélastique de neutrons et d'autre part par l'analyse phénoménologique MMP (Millis, Monien Pines) des mesures de RMN dynamiques.

#### **3-1- Mesures des corrélations magnétiques par neutrons**

Nous nous intéressons ici aux mesures de neutrons effectuées dans des **cuprates purs**, alors que précédemment nous avons évoqué seulement les manifestations de la présence de Zn sur ces mesures. L'intensité mesurée en diffusion inélastique de neutrons est directement reliée à la partie imaginaire de la fonction de réponse magnétique  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$  et donne également la dépendance en vecteur d'onde et en énergie de  $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ . La diffusion inélastique de neutrons représente donc un outil idéal pour sonder les corrélations magnétiques dans un système. Mais les expériences se heurtent dans les cuprates à un faible rapport signal/bruit qui rend l'analyse des mesures parfois difficile.

Dans le **régime sousdopé**, le spectre présente clairement un pic autour du vecteur d'onde antiferromagnétique  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}=(\pi,\pi)$  (figure 82) (revue Bourges 1999). La résolution expérimentale n'est pas suffisante pour pouvoir déterminer la forme du pic. Celui-ci peut être ajusté par une fonction lorentzienne ou gaussienne. La largeur à mi-hauteur de ce pic est inversement proportionnelle à la longueur des corrélations antiferromagnétiques  $\xi_{\text{pur}}$ .

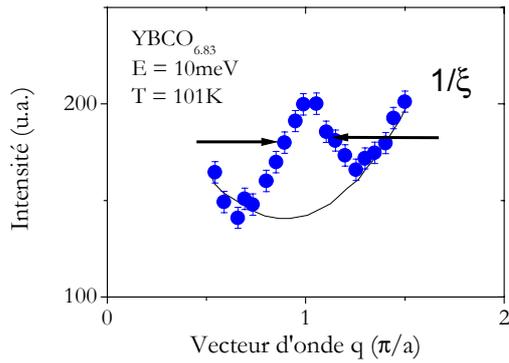


Figure 82 : Spectre de diffusion inélastique de neutrons pour un composé sousdopé  $O_{6.83}$ . L'intensité est représentée en fonction du vecteur d'onde, pour une énergie fixée de 10meV (d'après revue Bourges 1999). La courbe noire correspond aux excitations de phonons.

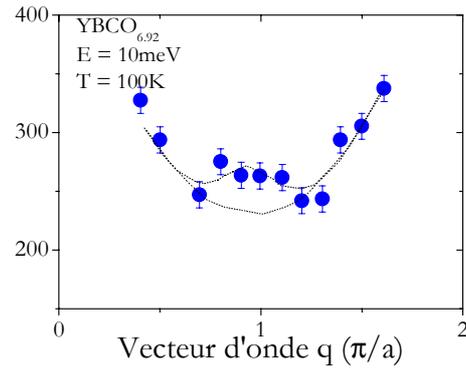


Figure 83 : Spectre de diffusion inélastique de neutrons pour un composé proche du dopage optimum  $O_{6.92}$ . L'intensité est représentée en fonction du vecteur d'onde, pour une énergie fixée de 10meV (d'après revue Bourges 1999).

Lorsque la température varie, la largeur du pic ne présente aucune variation en température. Elle correspond à une portée des corrélations de l'ordre de deux mailles. La portée des corrélations ainsi déterminée diminue lorsque le dopage augmente (Balatsky 1999). Mais au voisinage du **dopage optimum**, le signal mesuré en neutrons en  $Q_{AF}$  est peu intense (figure 83) et il devient difficile de déterminer une largeur à mi-hauteur.

Toutefois, les résultats présentés sur les figures 82 et 83 ne font pas l'unanimité dans la communauté des neutrons, notamment concernant la structure du pic mesuré. D'autres mesures de neutrons dans  $YBaCuO_{6.6}$  présentent une structure à quatre pics autour de  $Q_{AF}$  (Mook 1998). Si l'incommensurabilité existe mais n'est pas résolue sur le spectre de la figure 83, ceci mènerait à une sousestimation de  $\xi_{pur}$ , notamment à basse température où l'incommensurabilité apparaît. Sans avoir suffisamment de résolution pour déterminer précisément la forme du pic, ces mesures déterminent une *borne inférieure* à la portée réelle des corrélations magnétiques.

Sur les figures 84 et 85, nous comparons l'extension  $\xi_{imp}$  de la polarisation induite par les impuretés à la portée des corrélations  $\xi_{pur}$ , déterminée par les mesures de neutrons décrites précédemment. Les deux échelles de longueur sont comparables à haute température. Par contre, à basse température,  $\xi_{imp}$  est jusqu'à trois fois supérieure à  $\xi_{pur}$ .

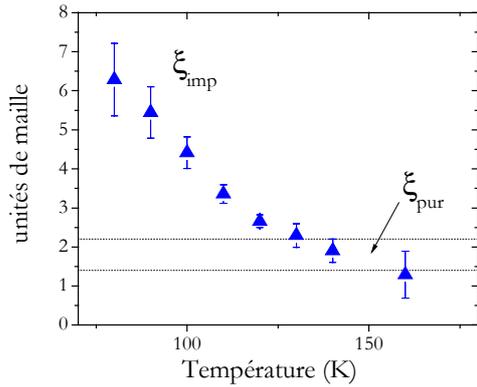


Figure 84 : Les triangles présentent l'extension de la polarisation  $\xi_{imp}$  en fonction de la température, comparée à la portée des corrélations  $\xi_{pur}$ , indépendante de la température, qui est comprise entre les lignes en pointillés (d'après revue Bourges 1999).

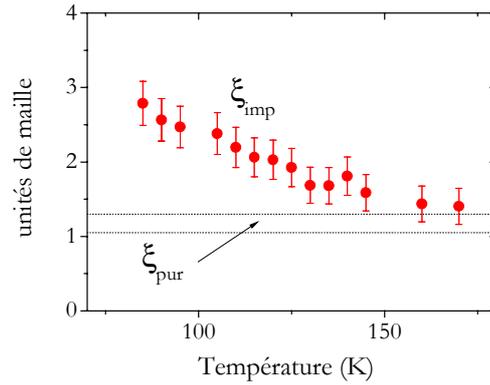


Figure 85 : Les ronds présentent l'extension de la polarisation  $\xi_{imp}$  en fonction de la température, comparée à la portée des corrélations  $\xi_{pur}$ , indépendante de la température, qui est comprise entre les lignes en pointillés (d'après revue Bourges 1999).

Ce désaccord apparent signifie-t-il que l'extension de l'aimantation révélée par les impuretés diffère de la portée des corrélations dans le système pur ? Comme nous l'avons mentionné, il pourrait s'expliquer par des fluctuations qui deviendraient incommensurables à basse température. De plus, il pourrait provenir des gammes différentes d'énergie et de vecteur d'onde sondées par les deux techniques :

#### *Dépendance en énergie des corrélations antiferromagnétiques ?*

Les mesures neutrons ont été réalisées à des énergies de l'ordre de quelques dizaines de meV alors que notre analyse est basée sur des mesures RMN sensibles à des énergies inférieures au  $\mu\text{eV}$ . Des mesures réalisées dans des cuprates de la famille LaSrCuO montrent que la forme du pic en  $\mathbf{Q}_{AF}$  dépend de l'énergie (Aeppli 1997). Lorsque l'énergie diminue et donc se rapproche de la limite des énergies nulles de la RMN, la largeur du pic diminue à basse température (100K) alors qu'elle augmente à haute température (200K). Ceci signifie que la portée des corrélations  $\xi_{pur}$  déterminée par les mesures à haute énergie tendrait vers une valeur plus faible à 200K alors qu'elle serait plus grande à 100K lorsque l'énergie diminue. Notre résultat devient compatible avec cette limite à basse énergie. Mais jusqu'à présent une telle dépendance en énergie du pic en  $\mathbf{Q}_{AF}$  n'a pas été mise en évidence dans YBaCuO.

#### *Dépendance en vecteur d'onde particulière au voisinage de $\mathbf{Q}_{AF}$ ?*

Notre caractérisation du magnétisme induit autour des impuretés est valable jusqu'à une distance d'environ huit mailles de l'impureté<sup>9</sup>. La forme fonction de Bessel que nous avons contrainte pour l'enveloppe, *jusqu'à environ huit mailles*, correspond en transformée de Fourier à une lorentzienne  $\xi^2/[1+(\mathbf{q}-\mathbf{Q}_{AF})^2\xi^2]$  pour  $|\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{AF}| > q_c = 0.125$  en unités de  $\pi/a$ . Ainsi, nous ne sommes donc pas du tout sensibles à la région au voisinage de  $\mathbf{Q}_{AF}$ . Un récent papier de Markiewicz propose une fonction de corrélation spin-spin  $\chi(\mathbf{q})$  avec un plateau en  $\mathbf{Q}_{AF}$  (Markiewicz 2003). D'après P.Bourges, les mesures neutrons pourraient être compatibles avec une telle forme (communication privée). Cette forme particulière résulte en une largeur fixe du spectre neutrons même lorsque  $\xi_{pur}$  augmente à basse température. Une telle forme de la fonction de réponse au voisinage de  $\mathbf{Q}_{AF}$  réconcilie les résultats de neutrons et de RMN avec impuretés. Nous reviendrons sur les conséquences de ce résultat à la fin de la discussion.

<sup>9</sup> Cette limite à grande distance provient du facteur de forme des noyaux  $^{17}\text{O}$  dont nous avons utilisé les mesures.

### 3-2- Corrélations magnétiques d'après des mesures RMN dynamiques (MMP)

L'analyse phénoménologique de Millis, Monien et Pines (MMP) s'appuie sur une hypothèse de départ pour  $\chi(q, \omega)$  qui est une forme lorentzienne en  $\xi^2 / (1 + (q - Q_{AF})^2 \xi^2)$  dont le maximum est en  $Q_{AF}$  (Millis 1990). Cette hypothèse correspond à des fluctuations commensurables. Une analogie avec le modèle  $\sigma$  non linéaire leur permet d'extraire la portée des corrélations  $\xi_{pur}$  à partir des mesures dynamiques de  $T_1$  et  $T_2$  (Barzykin 1995). Cette forme étant la transformée de Fourier d'une fonction de Bessel  $K_0(r/\xi)$ , la longueur  $\xi_{imp}$  est directement comparable à  $\xi_{pur}$ . La portée des corrélations  $\xi_{pur}$  ainsi déterminée est présentée sur la figure 86 pour le régime sousdopé  $O_{6.6}$  et 87 pour le régime légèrement surdopé  $O_7$ . Dans le **régime sousdopé**, la portée des corrélations de MMP vaut deux mailles à 250K et présente une saturation vers sept mailles en-dessous de 150K. Au voisinage du **dopage optimum**,  $\xi_{pur}$  est réduit à environ deux mailles. La dépendance en température est également réduite.

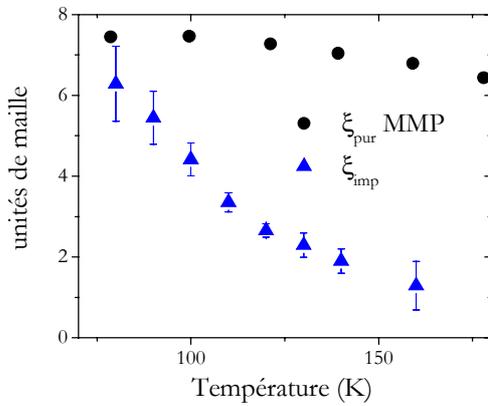


Figure 86 : Régime sousdopé: comparaison entre l'extension de la polarisation  $\xi_{imp}$  que nous avons déterminée et la portée des corrélations dans le système pur  $\xi_{pur}$  d'après (Barzykin 1995).

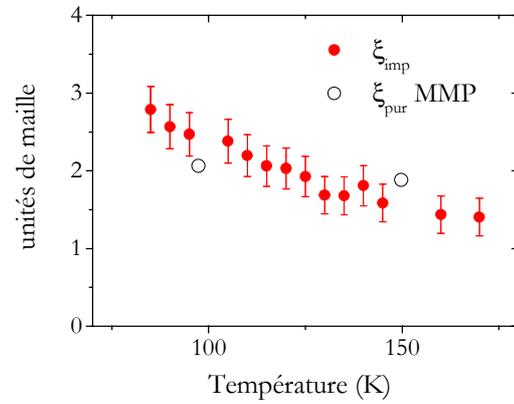


Figure 87 : Régime légèrement surdopé : comparaison entre l'extension de la polarisation  $\xi_{imp}$  et la portée des corrélations dans le système pur  $\xi_{pur}$  d'après (Barzykin 1995).

Sur les mêmes figures 86 et 87, nous comparons notre résultat  $\xi_{imp}$  à ce  $\xi_{pur}$ . Dans le **régime sousdopé**, à basse température,  $\xi_{pur}$  est comparable à notre résultat. Par contre, lorsque la température augmente,  $\xi_{pur}$  diminue beaucoup plus lentement que  $\xi_{imp}$  quand la température augmente. Mais la validité de leur analyse a été fortement remise en cause ultérieurement pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il a été mis en évidence expérimentalement que le couplage entre plans  $CuO_2$  donnait lieu à une contribution non négligeable au temps de relaxation transverse gaussien  $T_{2G}$  (Goto 2002 et références à l'intérieur). Cette quantité ne traduit donc pas uniquement les corrélations antiferromagnétiques. Avant ce travail, MMP avaient tenté de prendre en compte ce couplage entre plans et d'évaluer l'erreur commise en le négligeant (Monien 1996). Mais il s'avère que ce couplage est important et difficile à prendre en compte. Le résultat présenté sur la figure 86 dans le régime sousdopé est par conséquent faussé. D'autre part, la question de l'existence de fluctuations incommensurables ou commensurables n'est toujours pas tranchée. Or le  $T_2$  est sensible à la présence d'incommensurabilité (variation d'environ 30%) (Morr 1999). L'incommensurabilité diminue le  $T_2$  et entraîne donc une surestimation de  $\xi_{pur}$ .

Pour toutes ces raisons, l'analyse MMP n'est pas valable quantitativement dans le régime sousdopé. En revanche, au dopage optimal, ces effets ont une contribution réduite aux mesures

de  $T_2$  et la détermination de  $\xi_{\text{pur}}$  est peu affectée. Au voisinage du dopage optimum, la longueur  $\xi_{\text{pur}}$  est très proche de  $\xi_{\text{imp}}$ . **Ceci suggère que l'aimantation induite  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle$  par l'impureté révèle les corrélations antiferromagnétiques du système pur.**

Dans le paragraphe suivant, nous allons suivre la démarche inverse de MMP : plutôt qu'utiliser les mesures effectuées dans les cuprates purs pour en extraire la fonction de réponse magnétique, nous allons supposer que celle-ci est révélée par la polarisation induite par les impuretés et calculer les quantités mesurées dans le système pur.

### **3-3- Ce que nos mesures impliquent pour le composé pur**

Nous supposons ici que la polarisation induite par les impuretés que nous avons mesurée est directement reliée à la fonction de réponse magnétique  $\chi'(\mathbf{q})$ . A partir de cette fonction de réponse, nous en déduisons quelles devraient être le comportement magnétique de composés purs pour tester la cohérence de cette hypothèse.

La fonction de réponse révélée par les impuretés a également une forme lorentzienne, piquée au vecteur d'onde antiferromagnétique mais son amplitude et son extension présentent des dépendances en température différentes des hypothèses de MMP. Dans le régime soudopé, les moments magnétiques induits au voisinage de l'impureté ont un comportement de type Curie en température. Par contre, dans le régime légèrement surdopé, les moments magnétiques induits au voisinage de l'impureté ont un comportement en  $C/(T+\theta)$ . Nous supposons ici que cette température Kondo est due à l'évolution des propriétés magnétiques des plans  $\text{CuO}_2$  avec le dopage. Cette hypothèse est appuyée par certains travaux théoriques (Prelovsek 2004).

#### *Lien entre la polarisation induite et la fonction de réponse magnétique*

Une impureté magnétique localisée dans un métal conventionnel induit une polarisation de la matrice qui s'écrit :

$n(\mathbf{r}) = JN(\epsilon_F) \langle S^z \rangle \chi'(\mathbf{r})$  où  $J$  est le couplage magnétique entre l'impureté et les porteurs de la matrice,  $N(\epsilon_F)$  correspond à la densité d'état au niveau de Fermi de la matrice,  $\langle S^z \rangle$  est proportionnel à la susceptibilité de l'impureté et  $\chi'(\mathbf{r})$  est la partie réelle de la fonction de réponse magnétique du système pur. Le cas d'une aimantation induite par des substitutions dans les plans  $\text{CuO}_2$  est différent car 1) l'aimantation induite dans les plans  $\text{CuO}_2$  est observée en présence d'impuretés *non magnétiques* et 2) les plans  $\text{CuO}_2$  présentent des propriétés électroniques très différentes de celles d'un métal comme la présence de corrélations antiferromagnétiques. Malgré ces différences, nous proposons, par analogie avec les alliages dilués, d'extraire la fonction de réponse du système pur à partir de la polarisation. L'analyse multinoyaux présentée dans la partie précédente nous a permis de déterminer la polarisation induite dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Elle s'exprime dans le régime sousdopé:

$$n(\mathbf{r}) = (C/T) K_0(\mathbf{r}/\xi_{\text{imp}}) / K_0(1/\xi_{\text{imp}})$$

Nous supposons dans la suite que  $C/T$  correspond à la susceptibilité de l'impureté dans le régime sousdopé **et dans le régime légèrement surdopé**.  $K_0(\mathbf{r}/\xi_{\text{imp}})/K_0(1/\xi_{\text{imp}})$  correspond à la partie réelle de la fonction de réponse magnétique des plans  $\text{CuO}_2$  purs.

La fonction  $K_0(\mathbf{r}/\xi)$  est la transformée de Fourier à deux dimensions d'une lorentzienne  $F(\mathbf{q}) = \xi^2 / (1 + (\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{\text{AF}})^2 \xi^2)$ . La partie réelle de la fonction de réponse magnétique vaut donc :  $\chi'(\mathbf{q}) = \xi^2 / [(1 + (\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{\text{AF}})^2 \xi^2) * K_0(1/\xi)]$ . Si on adopte les notations de MMP, on en déduit la partie imaginaire :  $\chi''(\mathbf{q}, \omega) = (\omega/\omega_{\text{sf}}) * \xi^2 / [(1 + (\mathbf{q} - \mathbf{Q}_{\text{AF}})^2 \xi^2) * K_0(1/\xi)]$  où  $\omega_{\text{sf}}$  est l'énergie des fluctuations

de spins. La grande différence entre notre description et le modèle MMP réside dans la présence du terme  $K_0(1/\xi)$  qui a été déterminée par les mesures avec impuretés.

### Remarques

Avant de présenter l'évolution en température des quantités qui découle de cette fonction de réponse magnétique, il faut mentionner les hypothèses fortes qui sont faites ici :

- l'énergie de fluctuation de spin est supposée indépendante de la température. Cette hypothèse n'est pas celle choisie par MMP: d'après (Barzykin 1995),  $\omega_{sf}$  est proportionnel à  $\xi^{-z}$  où  $z$  est l'exposant critique valant 1 dans le régime sousdopé et 2 dans le régime légèrement surdopé pour  $T > 125K$ . Notre choix de  $z=0$  est arbitraire mais ne joue un rôle que pour le calcul de  $T_1$ .
- la fonction de réponse magnétique du système pur n'est pas la somme d'une fonction de réponse "liquide de Fermi" et d'une fonction de réponse antiferromagnétique mais seulement cette fonction de réponse antiferromagnétique
- on suppose dans un premier temps que la dépendance en vecteur d'onde de  $\chi'(\mathbf{q})$  et  $\chi''(\mathbf{q})$  est une lorentzienne bien qu'on connaisse mal la dépendance en  $\mathbf{q}$  au voisinage de  $\mathbf{Q}_{AF}$ . Dans les unités que nous utilisons, le vecteur d'onde "de coupure" en-dessous duquel nos mesures ne sont pas sensibles vaut  $q_{coupure} \approx 0.125$ .

Les déplacements de raie des noyaux  $^{17}O$ ,  $^{63}Cu$  ainsi que  $^{89}Y$  sont proportionnels à  $\chi'(\mathbf{q}=\mathbf{0})$ . Nous déterminons  $\chi'(\mathbf{q}=\mathbf{0})$  et sa dépendance en température à partir des mesures avec impuretés et comparons cette quantité aux mesures de  $\chi'(\mathbf{q}=\mathbf{0})$ , par le déplacement de raie  $^{17}O$ , qui sont représentées sur la figure ci-dessous à un facteur d'échelle près.

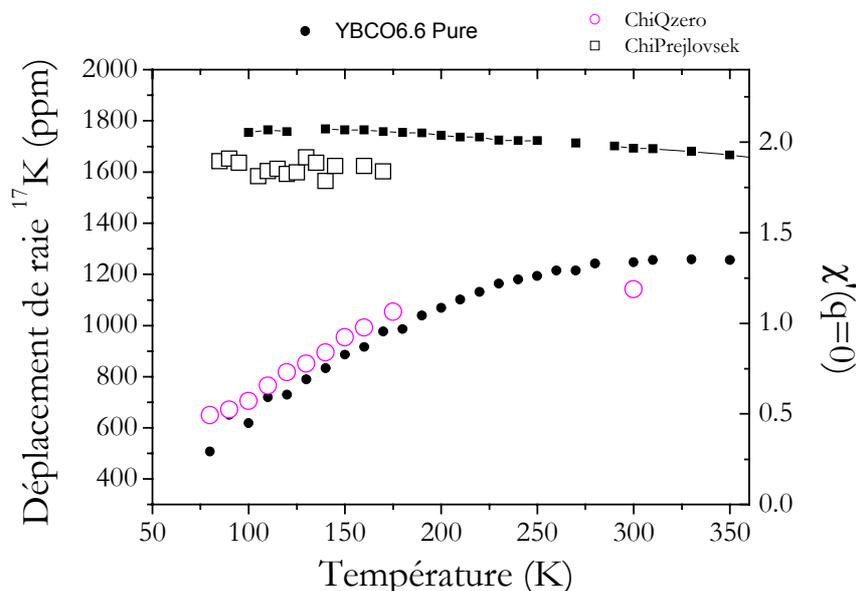


Figure 88 : Comparaison du déplacement de raie  $^{17}O$  expérimental (symboles fermés) à la quantité  $\chi'(\mathbf{q}=\mathbf{0})$  déterminée d'après l'effet d'impureté (symboles ouverts). L'origine des deux axes des ordonnées coïncide (le déplacement de raie chimique de  $^{17}O$  vaut environ 300ppm).

Aussi bien dans le régime sousdopé à  $O_{6.6}$  que légèrement surdopé à  $O_7$ , la fonction de réponse déterminée à partir de l'effet d'impuretés donne lieu à des dépendances en température tout-à-fait comparables à celles observées expérimentalement. L'évolution avec le dopage est décrite **sans paramètres ajustables**.

Si cette analyse est fondée, alors cela implique que le pseudogap en  $q=0$  est un effet des corrélations magnétiques. On souligne que l'analyse MMP ne parvenait pas à décrire le pseudogap ; ils faisaient appel à un préfacteur rajouté artificiellement.

Regardons maintenant les temps de relaxation calculés à partir de cette fonction de réponse. On rappelle que le  $T_1$  est relié à la partie imaginaire suivant :

$$\frac{1}{T_1} = 2 \left( \frac{\gamma_n}{\mu_B} \right)^2 k_B T \sum_q A_{hf}^2(q) \frac{\chi''(q, \omega_n)}{\omega_n}$$

où  $A_{hf}(\mathbf{q})$  est la transformée de Fourier du facteur de forme,  $\gamma_n$  et  $\omega_n$  sont respectivement le rapport gyromagnétique et la fréquence de Larmor des noyaux considérés. En utilisant les facteurs de forme connus des noyaux  $^{17}\text{O}$  et  $^{63}\text{Cu}$ , on calcule la quantité  $(1/T_1 T)$  pour ces deux noyaux. La figure ci-dessous compare cette quantité  $(^{17}\text{T}_1 T)^{-1}$  calculée à partir des mesures de l'effet d'impureté pour l'oxygène à la mesure en fonction de la température.

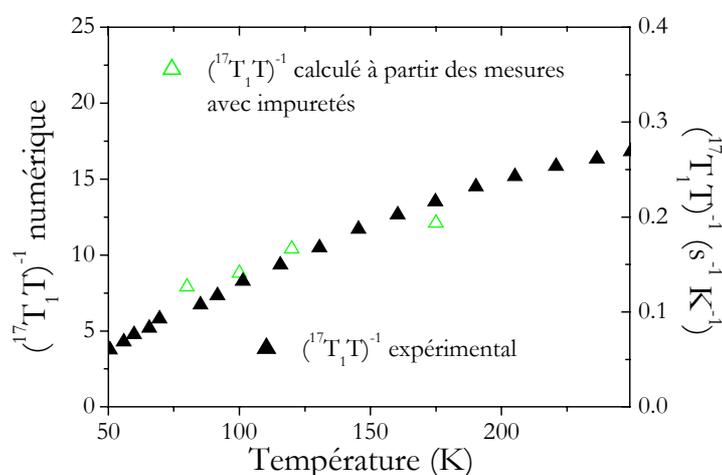


Figure 89 : Comparaison de la quantité  $(^{17}\text{T}_1 T)^{-1}$  mesurée par Takigawa (symboles fermés) et de la même quantité calculée à partir des mesures de l'effet d'impuretés (symboles ouverts). Points expérimentaux d'après (Takigawa 1991).

Du fait de son facteur de forme, l'inverse du temps de relaxation des noyaux  $^{17}\text{O}$  reflète principalement le comportement de  $\chi''(\mathbf{q})$  pour  $\mathbf{q} \approx 0$ . Comme le suggérait le déplacement de raie, la fonction de réponse pour les vecteurs d'onde presque nuls donne lieu à une dépendance en température raisonnable ici aussi.

Au contraire, le taux de relaxation du Cu donne accès aux fluctuations magnétiques de vecteur d'onde proche de  $\mathbf{Q}_{AF}$ . La quantité  $(^{63}\text{T}_1 T)^{-1}$  sera donc particulièrement sensible à la forme de  $\chi''(\mathbf{q})$  pour  $\mathbf{q} \approx \mathbf{Q}_{AF}$ , région que nous ne contraignons pas par nos mesures. Comme on peut le voir sur la figure ci-dessous, le  $(^{63}\text{T}_1 T)^{-1}$  calculé à partir des impuretés augmente quand la température diminue, contrairement à la mesure.

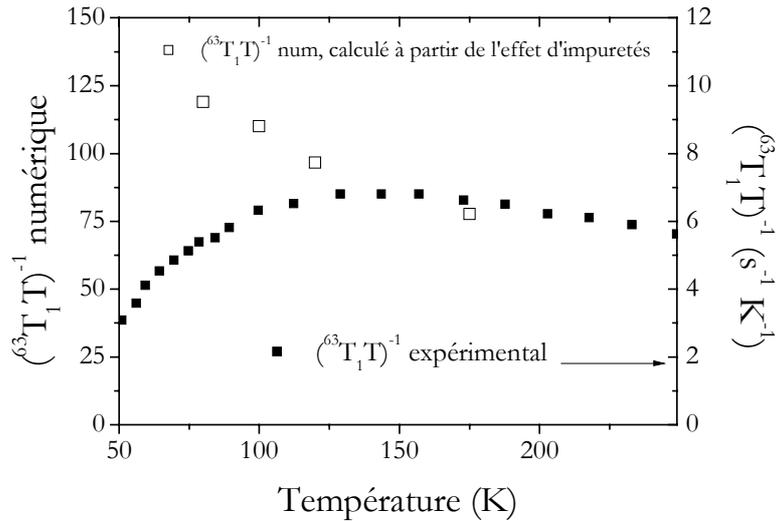


Figure 90 : Comparaison de la quantité  $(^{63}\text{T}_1\text{T})^{-1}$  mesurée par Takigawa (symboles fermés) et de la même quantité calculée (symboles ouverts) avec une forme lorentzienne pour  $\chi''(\mathbf{q})$  (carrés), et une forme avec un plateau en  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}$  plus ou moins important (ronds puis triangles). Points expérimentaux d'après (Takigawa 1991).

Cependant, les noyaux Cu étant particulièrement sensibles à l'intensité de  $\chi''(\mathbf{Q}_{\text{AF}})$ , toute forme  $\chi''(\mathbf{q})$  modifiée au voisinage de  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}$ , mènera à un comportement différent pour  $(^{63}\text{T}_1\text{T})^{-1}$ . Par exemple, une forme avec un plateau en  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}$ , proposée par Markiewicz, permettrait d'expliquer les mesures de  $(^{63}\text{T}_1\text{T})^{-1}$  (Markiewicz 2003).

Pour conclure, cette analyse montre que le magnétisme induit par les impuretés permet de déterminer la fonction de réponse magnétique des plans  $\text{CuO}_2$  purs et que cette fonction de réponse décrit certaines propriétés du système pur, comme le pseudogap. Si les hypothèses posées dans cette analyse sont fondées, elle suggère également que la forme de la fonction de réponse au voisinage de  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}$  est probablement différente d'une lorentzienne simple.

#### 4) Au voisinage de la transition supraconductrice

Comme transition vers l'étude de l'effet d'impuretés dans l'état supraconducteur, nous revenons ici sur l'interprétation que nous avons faite des mesures  $^{17}\text{O}$  au voisinage de la transition supraconductrice, dans le régime légèrement surdopé à  $\text{O}_7$ . La saturation de l'élargissement  $^{17}\text{O}$  mesuré dans des composés avec différentes concentrations d'impuretés Zn était interprétée comme la signature de la saturation de  $\xi_{\text{imp}}$  en-dessous de 80-100K. Ce régime de température est en fait particulier. En effet, suivant la concentration de Zn, la température critique est abaissée: alors que la  $T_c$  d'un composé  $\text{O}_7$  pur sans champ magnétique appliqué vaut 92K, celle d'un composé avec 4% de Zn et sous 14Teslas est réduite à 23K. La gamme de température disponible entre la température critique d'un composé  $\text{O}_7$  pur et la  $T_c$  des composés substitués vaut jusqu'à environ 70K. On peut alors se demander s'il est justifié de parler d'"état normal" dans cette gamme de température. De plus, les fluctuations supraconductrices jouent probablement un rôle important dans les observations que nous avons faites.

Nous allons dans un premier temps définir les fluctuations supraconductrices et décrire comment elles se manifestent sur les mesures RMN. Puis nous présenterons nos mesures RMN

$^{17}\text{O}$  de position de raie reliée à la susceptibilité électronique des plans. Nous essaierons de voir si ces mesures mettent en évidence la présence de fluctuations supraconductrices.

#### **4-1- Fluctuations supraconductrices**

Le comportement des plans  $\text{CuO}_2$  au voisinage de la transition supraconductrice est différent de celui d'un supraconducteur conventionnel. Du fait de la basse dimensionnalité et de la faible longueur de cohérence supraconductrice, la description établie en champ moyen des propriétés physiques d'un supraconducteur conventionnel près de  $T_c$  n'est pas valable car les fluctuations supraconductrices jouent un rôle important : alors que l'écart en température  $\Delta T = T - T_c$  sur lequel elles sont observables dans un supraconducteur conventionnel est inférieur à ce qui est accessible expérimentalement, il vaut jusqu'à quelques dizaines de degrés dans les cuprates. Les fluctuations supraconductrices, décrites aussi bien dans le cadre de la théorie microscopique BCS que Ginzburg-Landau, se définissent comme une valeur moyenne du carré du paramètre d'ordre différente de zéro *au-dessus de  $T_c$* . On peut se donner comme image la formation locale de paires de Cooper avec un temps de vie fini, dont le nombre augmente très rapidement à l'approche de  $T_c$ . Trois processus de fluctuations supraconductrices sont connus :

- les fluctuations de densité d'état au niveau de Fermi qui traduisent la réduction de la densité d'état à un électron dû à la formation de paires de Cooper,
- les fluctuations Maki-Thompson dûes à la diffusion cohérente de paires de Cooper
- le terme Aslamasov-Larkin qui est un effet direct des paires de Cooper formées au-dessus de  $T_c$ .

Leur importance relative dépend de la symétrie du paramètre d'ordre. La fonction d'onde des paires de Cooper dans les cuprates a la symétrie d'une orbitale  $d$ . Dans ce cas, le temps de relaxation nucléaire longitudinal  $T_1$  et le déplacement de raie K sont dominés par les contributions de fluctuation de densité d'état et Maki-Thompson (Eschrig 1999). L'effet de ces fluctuations sur les propriétés physiques du système a été étudié en détail dans les supraconducteurs conventionnels et dans les supraconducteurs à haute température critique (voir Zheng 2000 et références). Des mesures de chaleur spécifique, de profondeur de pénétration, d'aimantation macroscopique ainsi que de RMN mettent en évidence l'existence de ces fluctuations (Caretta 2000 et références citées dans l'article).

Des mesures RMN de  $T_1$  et déplacement de raie permettent de révéler l'existence de ces fluctuations supraconductrices et de les caractériser (Caretta 1996, 2000, Bachman 1999, Mitrović 1999, 2002, Zheng 1999, 2000). Pour différencier leur contribution au  $T_1$  et à K de celle provenant des propriétés électroniques intrinsèques des plans  $\text{CuO}_2$  - comme les corrélations antiferromagnétiques, la méthode utilisée dans les travaux cités est de varier le champ magnétique appliqué, allant typiquement jusqu'à des valeurs de 20-30 Teslas. En effet, l'échelle d'énergie caractéristique de ces fluctuations est de l'ordre de  $k_B(T - T_c)$ , bien inférieure à l'échelle d'énergie des fluctuations magnétiques. Ainsi, l'application de champs magnétiques intenses permet de discriminer entre les deux effets car elle n'affecte que les fluctuations supraconductrices (Eschrig 1999). D'après (Zheng 1999) et (Zheng 2000), les "pseudogaps" observée par RMN des noyaux Cu dans un composé sousdopé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  et surdopé  $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6.8}$  seraient d'origine différente. Dans le régime sousdopé, le comportement pseudogap, indépendant du champ magnétique appliqué serait relié aux corrélations magnétiques des plans alors que dans le régime surdopé, il serait entièrement dû aux fluctuations supraconductrices (voir figure ci-dessous).

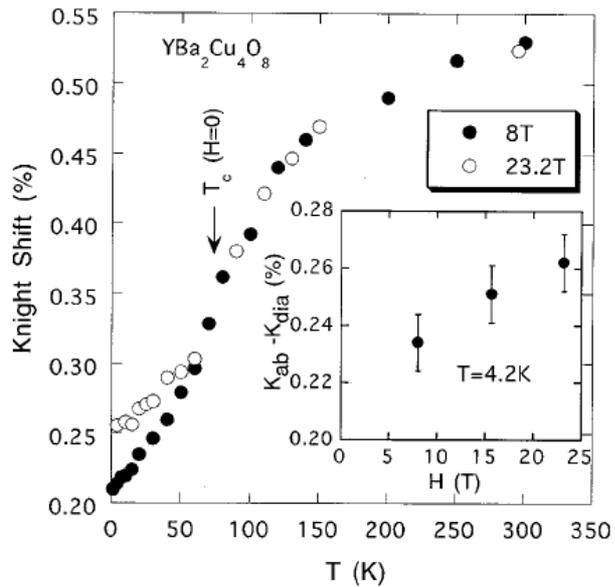


Figure 91 : Déplacement de raie des noyaux Cu dans un composé sousdopé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  pour un champ magnétique appliqué de 8T (cercles fermés) et 23.2T (cercles ouverts), d'après (Zheng 1999).

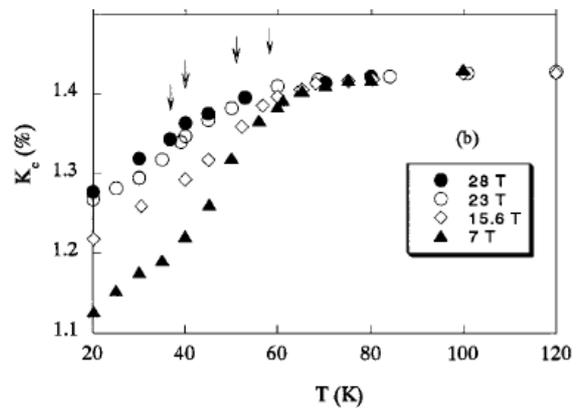


Figure 92 : Déplacement de raie des noyaux Cu dans un composé surdopé  $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6.8}$  pour des champs magnétiques appliqués allant de 7 à 28Teslas, d'après (Zheng 2000).

Nous ne connaissons aucune mesure RMN de déplacement de raie ou de  $T_1$  dans des composés avec impuretés.

#### 4-2- Susceptibilité électronique près de $T_c$ : pseudogap ou fluctuations supraconductrices ?

Nous avons mesuré la position du maximum  $^{17}\nu_{\text{res}}$  de la raie  $^{17}\text{O}$  dans des composés légèrement surdopés  $\text{O}_7$  avec différentes concentrations de Zn. La quantité  $^{17}\nu_{\text{res}}$  est représentée sur les figures ci-dessous, pour des champs appliqués de 3, 7 et 14Teslas. Les températures critiques correspondant aux différentes concentrations d'impuretés et aux différents champs magnétiques appliqués sont indiquées par des flèches. Les points "haute température", c'est-à-dire au-dessus de 100K, ont été mesurés seulement à 7Teslas. Les points haute température qui figurent sur les figures 93 et 95 ont donc été convertis. Pour cette conversion, nous avons supposé que le déplacement de raie  $^{17}\text{O}$  dû au second ordre quadrupolaire ne variait pas en présence d'impuretés.

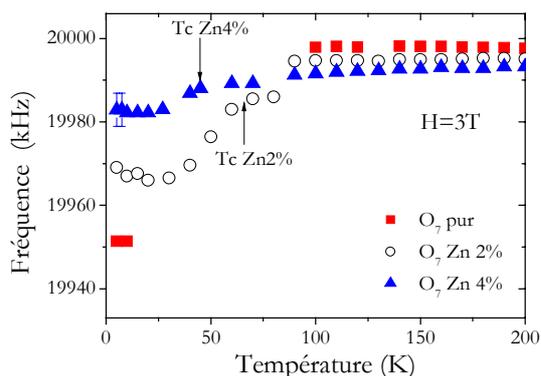


Figure 93 : Dépendance en température de la position du maximum de la raie  $^{17}\text{O}$ , mesurée dans des composés  $\text{O}_7$  pur et avec 2% et 4% de Zn sous un champ magnétique appliqué de 3Teslas.

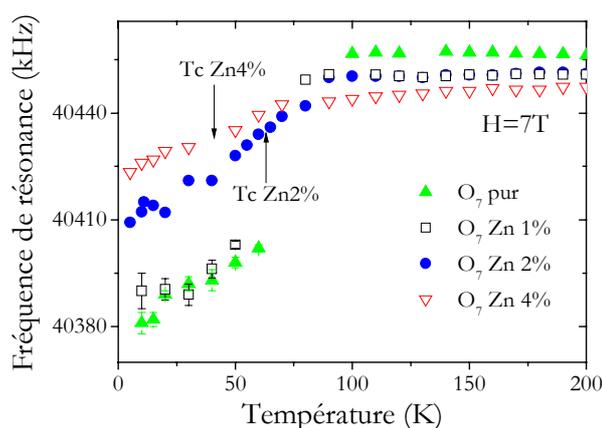


Figure 94 : Dépendance en température de la position du maximum de la raie  $^{17}\text{O}$ , mesurée dans des composés  $\text{O}_7$  pur et avec 1%, 2% et 4% de Zn sous un champ magnétique appliqué de 7Teslas.

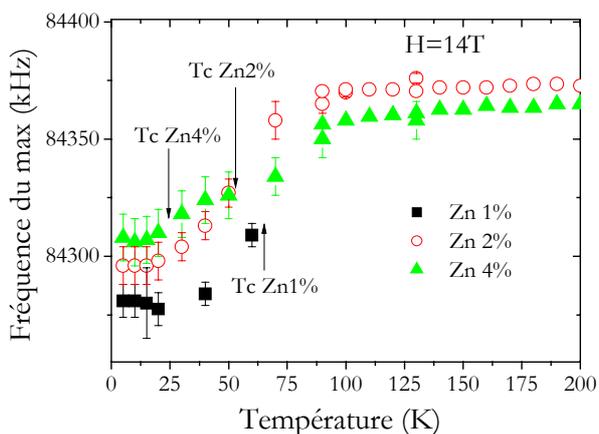


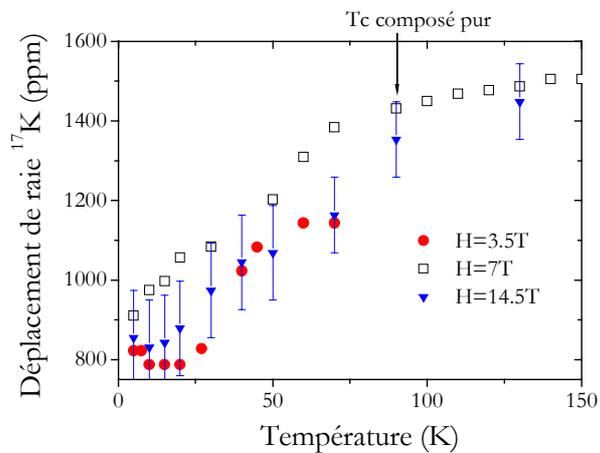
Figure 95 : Dépendance en température de la position du maximum de la raie  $^{17}\text{O}$ , mesurée dans des composés  $\text{O}_7$  avec 1%, 2% et 4% de Zn sous un champ magnétique appliqué de 14Teslas.

Au-dessus de 90K, le déplacement de raie dépend peu de la température : la susceptibilité électronique des plans a retrouvé un comportement de type Pauli et ne présente plus de pseudogap, comme dans le régime sousdopé. On note que plus la concentration de Zn est grande, plus le déplacement de raie se décale par rapport à celui du composé pur. Cette tendance peut indiquer un léger sousdopage des plans  $\text{CuO}_2$  dû aux impuretés<sup>10</sup>.

Ce qu'on attend au passage de la transition supraconductrice est une chute brutale de la susceptibilité, caractéristique d'une supraconductivité avec appariement singulet des paires de Cooper (Takigawa 1989b). Ce qu'on observe sur toutes les courbes présentées ci-dessus est une décroissance lente du déplacement de raie *au-dessus de la température critique*. La susceptibilité électronique des plans change de comportement pour des températures inférieures à 80-100K et diminue quand la température diminue. Ce comportement est-il une manifestation d'un

<sup>10</sup> De plus, une convolution asymétrique dont la largeur est proportionnelle à la concentration d'impuretés décale la position du maximum de la raie vers des fréquences inférieures

pseudogap des excitations magnétiques, semblables à celui observé dans le régime sousdopé, ou bien est-ce une signature de l'existence de fluctuations supraconductrices ?



Pour répondre à cette question, nous déterminons le déplacement de raie mesuré dans le composé  $\text{Zn}4\%$  pour différents champs appliqués, représenté sur la figure ci-contre.  $^{17}\text{K}$  semble indépendant de la valeur du champ appliqué, ce qui serait plutôt en faveur d'un comportement pseudogap. Toutefois, la précision de nos mesures ne permet pas de conclure. L'interprétation de ces observations est donc compliquée.

Figure 96 : Déplacement de raie  $^{17}\text{K}$  mesuré dans un composé  $\text{O}_7$  avec 4% de Zn sous différents champs magnétiques appliqués, en fonction de la température.

La précision de nos mesures ne permet donc pas de conclure si la saturation de  $\xi_{\text{imp}}$  observée en-dessous de 80-100K dans le régime légèrement surdopé reflète des propriétés intrinsèques à l'état normal des plans  $\text{CuO}_2$  ou bien une manifestation de la présence de fluctuations supraconductrices.

## Chapitre 4 :

Magnétisme induit dans l'état supraconducteur



Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence dans des  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  légèrement surdopés que les corrélations antiferromagnétiques présentes dans les plans  $\text{CuO}_2$  subsistent jusqu'à la transition supraconductrice. La supraconductivité, qui se forme dans ce système bidimensionnel et corrélé, diffère en de nombreux points de celle des supraconducteurs conventionnels avec notamment une symétrie  $d$  du paramètre d'ordre (voir Biblio\_cuprates). L'effet des substitutions sur ce condensat supraconducteur original a déjà révélé des effets nouveaux comme une réduction importante de la  $T_c$  par des défauts non magnétiques. De récentes mesures locales montrent que les propriétés électroniques des plans  $\text{CuO}_2$  sont modifiées au voisinage des impuretés non magnétiques de façon inattendue comparé à un supraconducteur conventionnel. Des mesures RMN des impuretés Li d'une part montrent l'existence de densité de spin au voisinage du Li (Bobroff 2001). Son comportement en température en-dessous de  $T_c$  est décrit par une loi Curie-Weiss avec  $\theta \approx 50\text{K}$  dans le régime légèrement surdopé. D'autre part des mesures STM montrent qu'à proximité d'une impureté Zn, de nouveaux états électroniques sont induits dans le gap supraconducteur à une énergie très proche de l'énergie de Fermi (Pan 2000). Les observations au voisinage d'impuretés magnétiques Ni révèlent des effets qualitativement différents (Hudson 2001).

Ces observations expérimentales ont motivé de nombreux travaux théoriques. Le pic de résonance observé sur la densité d'état pourrait être dû à un couplage fort Kondo entre des moments magnétiques induits au voisinage des impuretés non magnétiques et les quasiparticules associées à la supraconductivité  $d$ ; aussi bien qu'à une forte diffusion de ces quasiparticules par le potentiel de l'impureté. Ainsi les effets induits par les impuretés révèlent des phénomènes physiques nouveaux qui peuvent être associés à la symétrie  $d$  du paramètre d'ordre ou aux corrélations électroniques.

En ce qui concerne le magnétisme induit par les impuretés, aucune mesure RMN sensible au magnétisme induit *au-delà des premiers voisins Cu* n'a été effectuée en présence d'impuretés dans l'état supraconducteur. La question de la survie de la polarisation alternée en-dessous de  $T_c$  est actuellement sans réponse. Pour répondre à cette question, nous avons effectué des mesures de RMN  $^{17}\text{O}$  sensibles au magnétisme induit à grande distance.

Le champ magnétique appliqué, nécessaire à la mesure RMN, pénètre dans l'échantillon supraconducteur sous forme de vortex qui sont des inclusions d'état normal. Entre ces vortex, le champ magnétique diminue de quelques pourcents. Cette pénétration non uniforme du champ magnétique se reflète sur les spectres RMN. Pour étudier l'effet de la présence d'impuretés, réparties aléatoirement dans le réseau de vortex, sur les spectres RMN, il est nécessaire de distinguer ces deux contributions. Les deux phénomènes ayant une dépendance en champ magnétique très différente, effectuer des mesures à différents champs appliqués permet tout d'abord de caractériser la distribution de champ du réseau de vortex et surtout d'accéder au magnétisme local induit par les impuretés.

Nous détaillons dans la première partie les mesures et la séparation des contributions vortex/paramagnétisme induit. Puis nous discutons dans une deuxième partie l'effet des impuretés sur le réseau de vortex. La troisième partie est consacrée à l'analyse du magnétisme induit par des impuretés Zn et Ni. En quatrième partie, nous discutons ces résultats en regard des modèles théoriques.

## Partie 1 : Effet d'impuretés magnétiques et non magnétiques

Pour explorer le magnétisme induit par des impuretés au-delà des premiers voisins Cu, nous avons montré dans l'état normal que les noyaux  $^{89}\text{Y}$  et  $^{17}\text{O}$  constituaient des sondes complémentaires aux noyaux  $^7\text{Li}$ . Dans l'état supraconducteur, les mesures RMN des noyaux  $^{89}\text{Y}$  sont très coûteuses en temps (le  $T_1$  de l'Y atteint une heure à basse température). De plus, les noyaux  $^{89}\text{Y}$  étant faiblement couplés aux plans  $\text{CuO}_2$ , ils seront plus sensibles à la distribution de champ due au réseau de vortex qu'à la susceptibilité électronique des plans  $\text{CuO}_2$ . Ils ne représentent donc pas une sonde bien adaptée pour sonder ce que devient la polarisation alternée dans la phase supraconductrice. Au contraire, les noyaux  $^{17}\text{O}$  sont presque vingt fois plus couplés aux plans  $\text{CuO}_2$  que les noyaux  $^{89}\text{Y}$ . Nous avons donc effectué des mesures de RMN  $^{17}\text{O}$ .

Dans cette partie sont présentées les mesures de RMN  $^{17}\text{O}$  effectuées dans l'état supraconducteur d'un composé légèrement surdopé  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$  pour  $x=0, 1\%, 2\%, 4\%$  et  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_7$  pour  $x=1.5\%$ . Les mesures à 14.5T ont été effectuées au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses à Grenoble en collaboration avec M.-H. Julien, M. Horvatic et C. Berthier. Aussi bien en présence de Zn que de Ni, les spectres  $^{17}\text{O}$  présentent un élargissement d'origine magnétique montrant que l'aimantation alternée induite par les impuretés à grande distance survit dans l'état supraconducteur. Nous verrons que l'effet des impuretés non magnétiques sur la raie  $^{17}\text{O}$  ne peut s'expliquer par l'existence d'une simple polarisation alternée antiferromagnétique comme dans l'état normal.

### *1) Evolution des spectres $^{17}\text{O}$ en présence d'impuretés*

Pour sonder l'évolution de l'effet d'impureté à l'apparition de la supraconductivité, il est nécessaire de connaître la température critique  $T_c$  des échantillons dans les conditions de mesure. En effet, à la fois le champ appliqué et la présence de substitutions réduisent  $T_c$ . Par exemple, dans un composé légèrement surdopé  $\text{O}_7$  de  $T_c=91\text{K}$ , 1% de Zn (respectivement Ni) abaisse la  $T_c$  de 10.6K (respectivement 3.3K) (voir Biblio\_Impureté). La réduction de la température critique pour un champ magnétique appliqué de 1Tesla est de  $\Delta T_c \approx 1\text{K}$ . A 14Teslas, nous avons mesuré les  $T_c$  des échantillons dans les conditions de mesure grâce au désaccord du circuit de mesure qui apparaît avec la supraconductivité. L'augmentation brutale de la fréquence d'accord du circuit de mesure, représentée sur la figure ci-dessous en fonction de la température, signale le passage de la transition supraconductrice et permet ainsi d'estimer  $T_c$ .

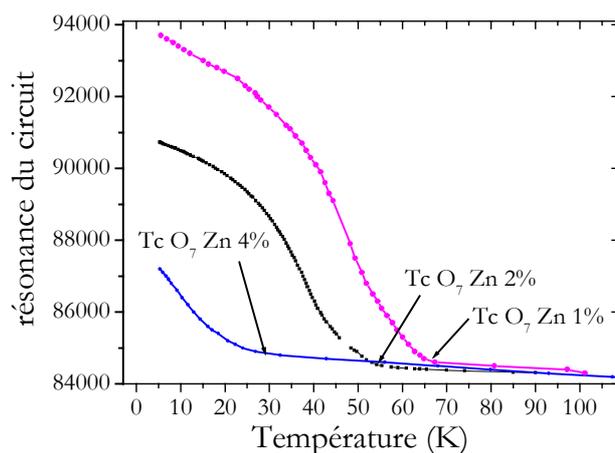


Figure 1 : Fréquence d'accord du circuit résonant de mesure en fonction de la température. Lorsque l'échantillon devient supraconducteur, des supercourants s'instaurent en surface pour écranter le champ magnétique appliqué. Le flux magnétique est fortement réduit à l'intérieur de l'échantillon et donc de la bobine. Par conséquent, l'inductance de la bobine est réduite et la fréquence de résonance du circuit augmente d'environ 10%. L'incertitude sur cette mesure de  $T_c$  est de l'ordre de  $\pm 5K$ .

Le tableau ci-dessous présente des évaluations des températures critiques aux autres champs magnétiques appliqués utilisés.

	Sans champ (Bobroff 1996)	H=3.5T (estimation)	H=7T (estimation)	H=14.5T (figure 1)
O <sub>7</sub> Zn1%	80.1	76.6	73.1	66
O <sub>7</sub> Zn2%	69.5	66	62.5	55
O <sub>7</sub> Zn4%	48.3	44.8	41.3	30
O <sub>7</sub> Ni1.5%	86.0		81.0	

Tableau 1 : Températures critiques des différents échantillons étudiés en fonction du champ magnétique appliqué.

En conséquence de la présence de vortex et d'impuretés, la raie <sup>17</sup>O du site des plans CuO<sub>2</sub> est très élargie. Les satellites quadropolaires, eux aussi élargis, contribuent à la raie centrale. Dans toute la suite, nous nous intéresserons uniquement à la raie centrale. Nous expliquons dans la partie RMN\_Supra que les sites O(4) ne contribuent pas (ou très peu) à la raie centrale du site O(2,3).

Nous présentons tout d'abord l'effet de Zn et Ni sur les spectres <sup>17</sup>O pour un champ magnétique appliqué de 7Teslas. L'évolution de la raie centrale avec la température en présence de 2% de Zn est représentée sur la figure 2.

**Pour  $T > T_c$ ,** alors que la largeur totale de la raie centrale <sup>17</sup>O vaut environ 20kHz dans le composé pur, on retrouve un élargissement important dû à la présence des impuretés Zn. Entre 80K et environ 55K, cet élargissement n'évolue plus. Dans le chapitre précédent, nous avons interprété cette saturation de  $^{17}\Delta\nu$  comme une saturation de l'amplitude et l'extension spatiale de la polarisation induite. En ce qui concerne la forme de raie, on remarque qu'elle est asymétrique, plus large à basse fréquence qu'à haute fréquence. Cette asymétrie caractéristique d'un composé

$O_7$  pur est en fait intrinsèque au composé pur et provient d'une distribution de dopage qui est bien caractérisée (Bobroff 2002).

Pour  $40K < T < T_c$ , la forme des spectres change : ceux-ci deviennent symétriques. Dans l'état supraconducteur, les déplacements de raie correspondants aux différents dopages sont en effet plus proches. La largeur de raie est approximativement constante dans cette gamme de température : il existe donc toujours une source d'élargissement. Dans ce régime de température, les vortex sont encore dans un état liquide, c'est-à-dire qu'ils se déplacent sur un temps typique plus rapide que le temps de mesure RMN. Les noyaux voient un champ « moyen ». On n'attend pas d'élargissement sur la raie RMN dû au réseau de vortex dans ce régime.

Pour  $T < 40K$ , la forme des spectres change à nouveau vers une asymétrie opposée : la raie est maintenant plus large à haute fréquence qu'à basse fréquence. Cette asymétrie est d'autant plus marquée que la température diminue et ce jusqu'aux plus basses températures mesurées à 5K. Dans ce régime de température, les vortex sont dans un état gelé, arrangés en réseau. La distribution de champ magnétique résultante se manifeste habituellement sur les spectres RMN comme un élargissement légèrement asymétrique. On pourrait à première vue attribuer la forme des spectres observée à l'existence d'un réseau de vortex.

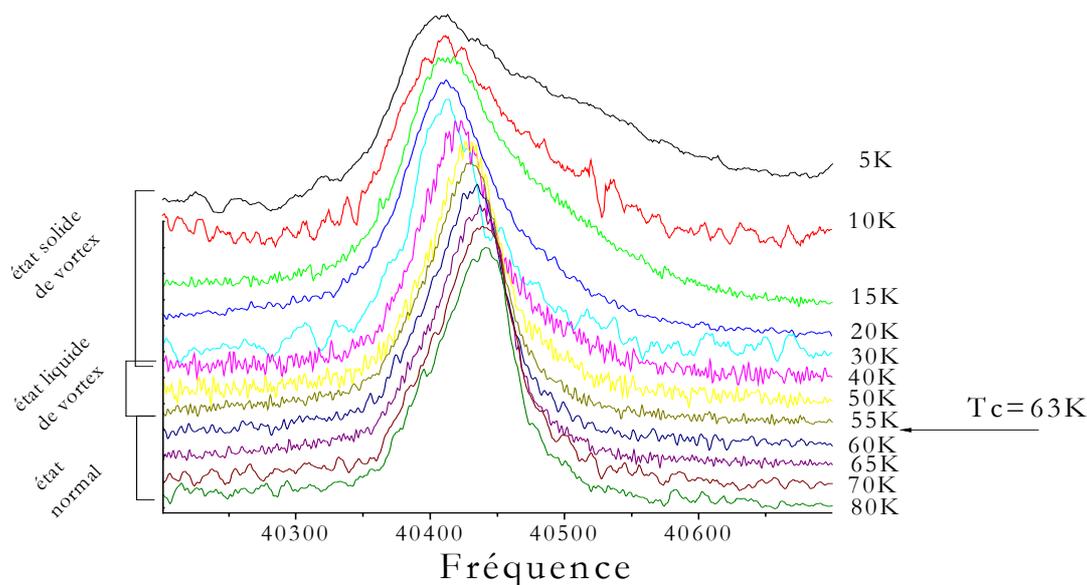


Figure 2 : Evolution en température de la raie centrale O(2,3) du composé  $O_7$  avec 2% de Zn, pour  $H=7T$  ( $H//c$ ). La référence se trouve en 40374.5kHz.

L'effet de 1.5% d'impureté Ni sur le spectre  $^{17}O$  dans l'état supraconducteur est représenté sur la figure ci-dessous. Jusqu'à 40K, la forme du spectre  $^{17}O$  est qualitativement semblable à celui mesuré en présence de 2% de Zn : les spectres sont symétriques. Cependant, alors que la largeur de raie  $^{17}O$  était à peu près constante dans le cas du Zn, elle augmente ici régulièrement quand la température diminue. En-dessous de 40K, on n'observe pas de changement marqué dans l'évolution des spectres : ils restent symétriques et la largeur continue d'augmenter. A 10K, la raie est légèrement plus large à haute fréquence qu'à basse fréquence.

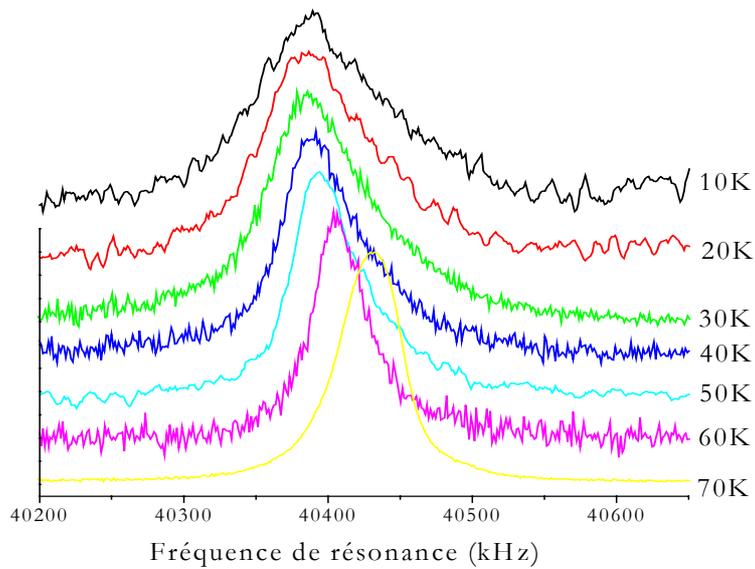


Figure 3 : Evolution en température du spectre O(2,3) dans un composé O<sub>7</sub> avec 1.5% de Ni à 7T. Les satellites quadrupolaires situés environ à  $\pm 300$ kHz de la raie centrale n'apparaissent pas avec la même intensité sur tous les spectres. Ils sont en fait filtrés artificiellement par la méthode de mesure.

**La présence d'impuretés magnétiques Ni se manifeste ainsi de façon qualitativement différente de celle d'impuretés non magnétiques Zn sur la raie <sup>17</sup>O, en particulier à basse température.**

La figure ci-dessous présente l'effet de différentes concentrations d'impuretés Zn sur la raie centrale <sup>17</sup>O à basse température, dans le régime d'état solide de vortex.

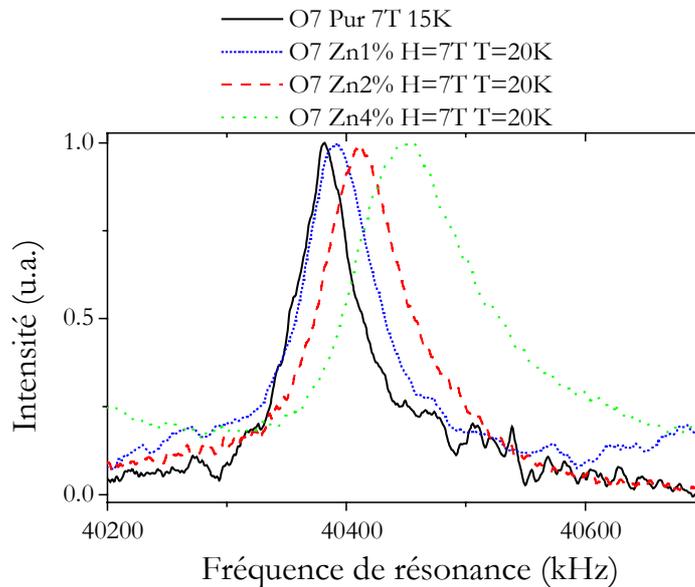


Figure 4 : Effet de la concentration d'impuretés Zn sur la raie centrale <sup>17</sup>O à 20K. Spectres mesurés dans les composés O<sub>7</sub> pur et avec 1% 2% et 4% de Zn à 7T (H//c)

D'une part, dans les composés avec substitutions Zn, la raie devient plus asymétrique que dans le composé pur, et ce indépendamment de la concentration de Zn. D'autre part, plus la concentration de substitutions Zn augmente, plus la raie s'élargit et plus la position du maximum se décale vers les hautes fréquences.

Pour quantifier ces deux effets, nous avons déterminé la largeur à mi-hauteur  $^{17}\Delta\nu$  de la raie ainsi que la position du maximum de la raie  $^{17}\nu_{\max}$ . La méthode utilisée ainsi que les sources d'incertitude sur la détermination de  $^{17}\Delta\nu$  et  $^{17}\nu_{\max}$  sont exposées dans le chapitre RMN\_ Supra. Les largeurs de raie  $^{17}\Delta\nu$  ainsi obtenues sont présentées sur la figure 5.

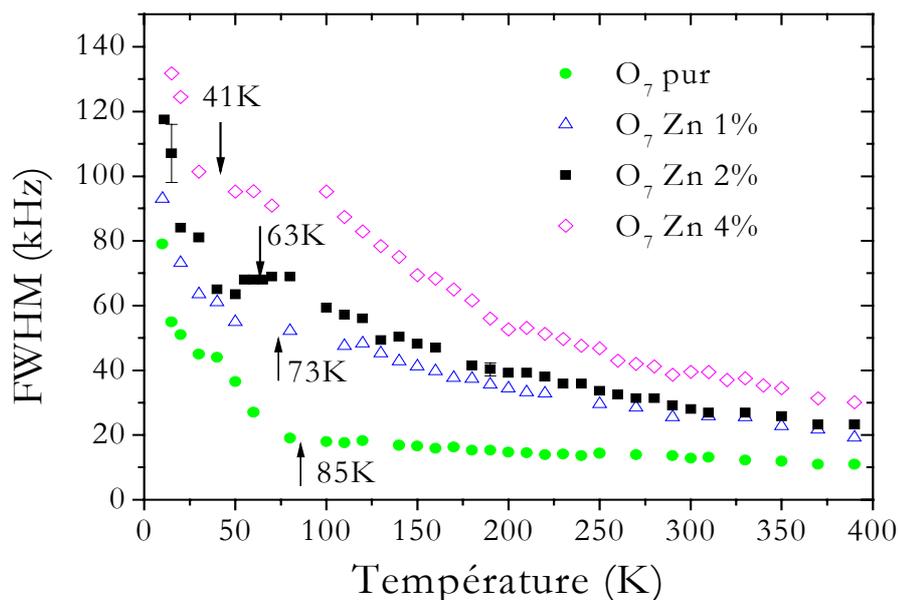


Figure 5 : Largeurs totales à mi-hauteur  $^{17}\Delta\nu$  de la raie centrale  $^{17}\text{O}$  mesurée dans des composés  $\text{O}_7$  pur, et avec 1%, 2% et 4% de Zn, à 7T, en fonction de la température.

Au-dessus de  $T_c$ , l'élargissement induit par les impuretés Zn augmente lorsque la concentration d'impuretés augmente ainsi que lorsque la température diminue. Cet élargissement de la raie  $^{17}\text{O}$  révèle la présence de la polarisation induite par les impuretés Zn : comme nous l'avons déterminé précédemment, à la fois son amplitude et son extension spatiale augmente quand la température diminue. En-dessous de 80-100K,  $^{17}\Delta\nu$  sature révélant la saturation de l'amplitude et l'extension de la polarisation (voir Normal\_discussion). En-dessous des températures critiques de chacun des échantillons,  $^{17}\Delta\nu$  change clairement de comportement et augmente régulièrement jusqu'aux plus basses températures mesurées. La largeur de raie est d'autant plus grande que la concentration d'impuretés est importante mais une relation linéaire n'est pas si évidente.

Dans le composé avec des substitutions Ni, la largeur de raie  $^{17}\text{O}$  augmente sans discontinuité au passage de  $T_c$ <sup>1</sup>. Elle augmente d'ailleurs plus rapidement que celle mesurée en présence de Zn avec un facteur trois entre  $T_c$  et 10K contre moins d'un facteur deux pour le Zn.

<sup>1</sup> L'absence de saturation observée ici en-dessous de 80-100K comme en présence de Zn ne permet pas de conclure quant à la saturation de la polarisation induite. En effet, la  $T_c$  de ce composé vaut environ 81K et la gamme de température sur laquelle la saturation est observable est réduite.

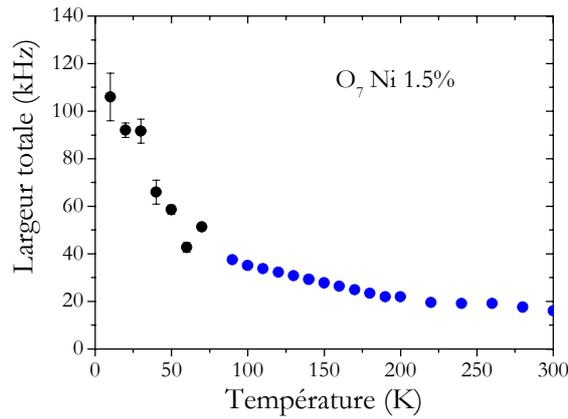


Figure 6 : Largeur totale à mi-hauteur  $^{17}\Delta\nu$  de la raie centrale  $^{17}\text{O}$  mesurée dans un composé  $\text{O}_7$  avec 1.5% de Ni, à 7T, en fonction de la température.

La position du maximum de la raie en présence de Zn et Ni est présentée sur les figures ci-dessous.

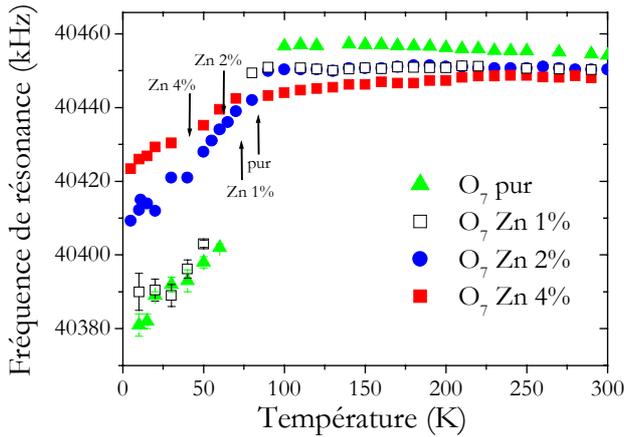


Figure 7 : Fréquence de résonance du maximum de la raie à 7T pour les composés  $\text{O}_7$  pur et  $\text{O}_7$  Zn 1%, 2% et 4%. Les températures critiques des différents échantillons dans les conditions de mesure sont indiquées par des flèches.

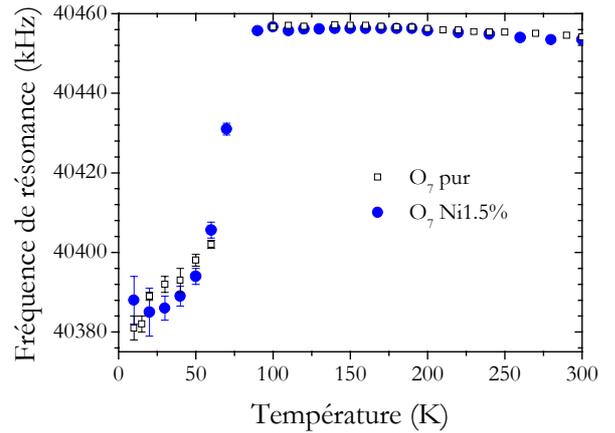


Figure 8 : Position du maximum de la raie centrale dans le composé  $\text{O}_7$  avec 1.5% de Ni.

Au-dessus de  $T_c$ , la position du maximum de la raie  $^{17}\nu_{\max}$  dans les composés avec Zn diminue en-dessous de 80-100K. Nous avons discuté les origines possibles de ce comportement (pseudogap ou fluctuations supraconductrices) dans la partie Normal\_Discussion. En-dessous de  $T_c$ ,  $^{17}\nu_{\max}$  chute brutalement dans le composé  $\text{O}_7$  pur presque jusqu'à la fréquence de référence. Une susceptibilité électronique presque nulle est caractéristique d'un appariement singulet : le spin des paires de Cooper valant zéro, celles-ci n'ont pas de contribution à la susceptibilité (voir chapitre Biblio\_Cuprates). Dans les composés avec impuretés Zn, cette réduction de  $^{17}\nu_{\max}$  est moins importante. Au contraire, à basse température, la position du maximum  $^{17}\nu_{\max}$  se décale vers des fréquences supérieures que la concentrations d'impuretés est importante.

Dans le composé avec 1.5% de Ni, on n'observe pas un tel décalage par rapport au composé pur. Toutefois, pour conclure avec certitude, des concentrations de Ni plus importantes sont nécessaires.

Pour résumer, la présence d'impureté **non magnétique** se manifeste sur les spectres RMN  $^{17}\text{O}$  d'une part comme un **élargissement asymétrique** de la raie  $^{17}\text{O}$  qui augmente d'un facteur deux entre Tc et 5-10K et d'autre part comme un *décalage de la position du maximum*  $^{17}\text{V}_{max}$  vers des fréquences positives. Ces observations peuvent être dûes aussi bien au réseau de vortex qu'au magnétisme induit par les impuretés. Toute interprétation de ces mesures nécessite donc de déconvoluer les deux effets. On note que la présence d'impureté **magnétique** Ni a un effet qualitativement différent sur les spectres  $^{17}\text{O}$  : ceux-ci sont élargis **symétriquement** et la largeur augmente régulièrement depuis l'état normal jusqu'à 10K.

## 2) Effet du champ magnétique appliqué

Pour distinguer dans les mesures ce qui proviendrait du réseau de vortex du magnétisme induit par les impuretés, nous avons mesuré les spectres  $^{17}\text{O}$  dans les échantillons avec Zn dans des champs magnétiques de 3.5T, 7T et 14.5T. Alors que le champ critique  $H_{c1}$  est de l'ordre de quelques centaines de Gauss et  $H_{c2}$  de l'ordre de la centaine de Teslas, nous travaillons dans une gamme de champ très réduite sur laquelle l'aimantation varie peu. Ainsi, la contribution du réseau de vortex aux spectres  $^{17}\text{O}$  dépend peu du champ magnétique appliqué. En revanche, des moments paramagnétiques induits par les impuretés donnent lieu à une contribution linéaire en champ appliqué. La relation linéaire en champ est de moins en moins vraie lorsque la température devient comparable au champ magnétique mais peu de mesures se trouvent dans ce régime.

Les figures 9 et 10 présentent les spectres  $^{17}\text{O}$  mesurés sous différents champ magnétiques appliqués, à basse température dans le régime de l'état solide de vortex. Les échelles sont translattées pour plus de visibilité, mais aucun facteur multiplicatif n'a été appliqué.

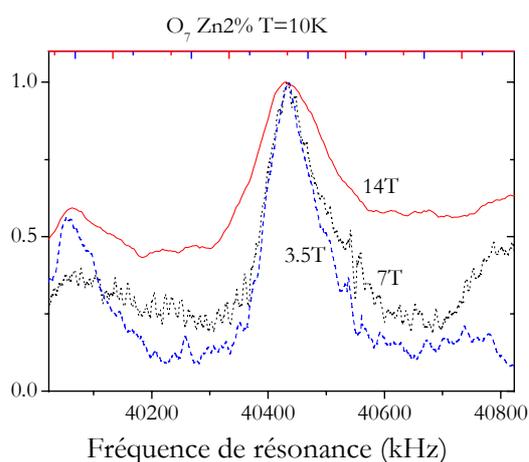


Figure 9 : Raie centrale  $^{17}\text{O}$  des composés  $\text{O}_7$  avec 2% Zn pour différents champs magnétiques appliqués. L'axe des abscisses en fréquence correspond aux mesures à 7T. Pour les autres champs, on y lit l'écart par rapport à la fréquence de résonance.

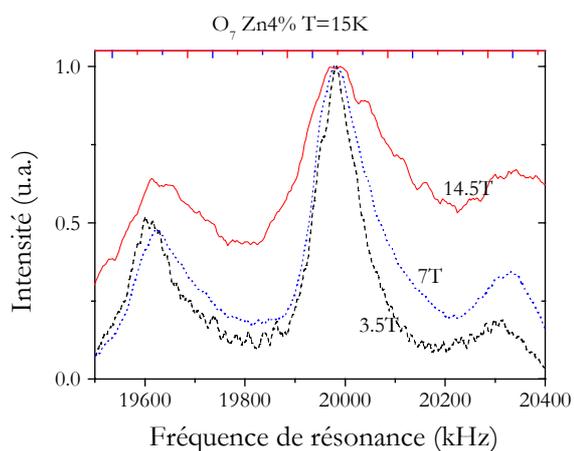


Figure 10 : Raie centrale  $^{17}\text{O}$  des composés  $\text{O}_7$  avec 4% Zn pour différents champs magnétiques appliqués. L'axe des abscisses en fréquence correspond aux mesures à 7T. Pour les autres champs, on y lit l'écart par rapport à la fréquence de résonance.

L'écart entre la raie centrale et les satellites quadrupolaires ne varie pas avec le champ magnétique appliqué, ce qui est tout-à-fait normal. Sur certains spectres, les satellites quadrupolaires sont filtrés artificiellement par la méthode de transformée de Fourier (voir la partie RMN\_Supra). On remarque que ceux-ci sont autant élargis que la raie centrale. Entre 3.5 et 7Teslas, la raie centrale  $^{17}\text{O}$  dans les composés avec 2% et 4% de Zn (figures 9 et 10) est peu modifiée, élargie de 20 à 40% suivant l'échantillon. En revanche, les raies mesurées à 14T sont nettement plus larges que celles mesurées à 7T (les satellites quadrupolaires également). Ainsi l'élargissement de la raie  $^{17}\text{O}$  observé en présence d'impureté est essentiellement d'origine magnétique.

Dans la suite, nous étudions quantitativement la dépendance en champ magnétique de la largeur de raie à mi-hauteur  $^{17}\Delta\nu$  ainsi que de la position du maximum  $^{17}\nu_{\text{max}}$ . Les courbes ci-dessus ont été translattées de façon à ce que les maximum coïncident, l'effet du champ magnétique appliqué sur la position  $^{17}\nu_{\text{max}}$  n'apparaît donc pas sur les spectres.

## 2-1- Elargissement

Nous avons mesuré les spectres  $^{17}\text{O}$  pour les différents champs appliqués sur une large gamme de température et pour les différentes concentrations de Zn, de 5K jusqu'à Tc. Comme précédemment, nous avons mesuré les largeurs à mi-hauteur  $^{17}\Delta\nu$  de la raie centrale. Cette quantité est représentée en fonction de la température pour les composés avec 1%, 2% et 4% de Zn respectivement sur les figures 11, 12 et 13.

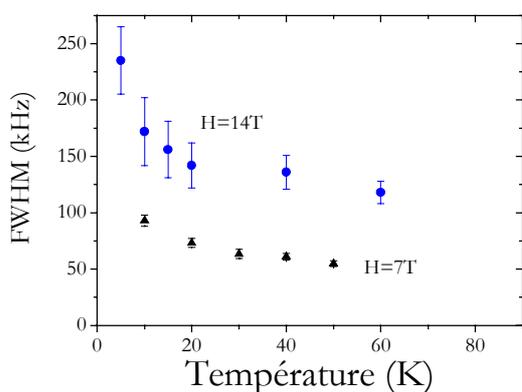


Figure 11 : Largeur totale à mi-hauteur  $^{17}\Delta\nu$  en fonction de la température pour le composé  $\text{O}_7\text{Zn}1\%$  à 7T et 14.5T.

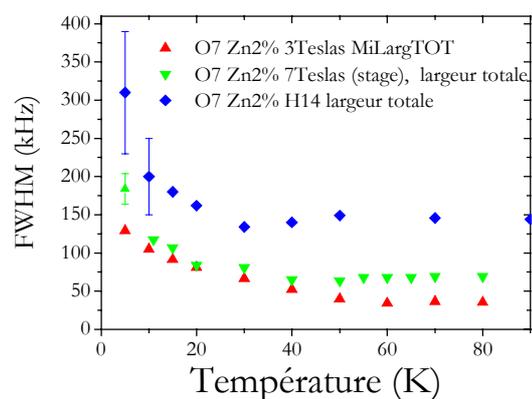


Figure 12 : Largeur totale à mi-hauteur  $^{17}\Delta\nu$  en fonction de la température pour le composé  $\text{O}_7\text{Zn}2\%$  à 3.5T, 7T et 14.5T.

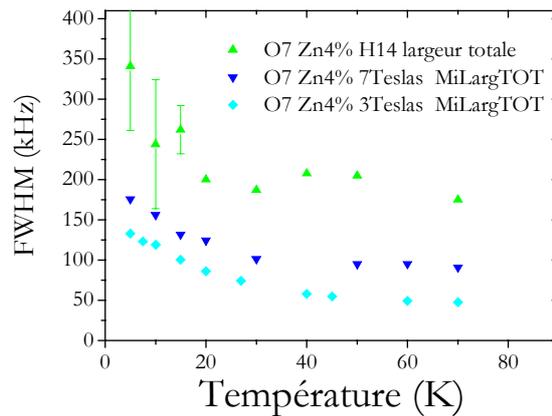


Figure 13 : Largeur totale à mi-hauteur  $^{17}\Delta\nu$  en fonction de la température pour le composé  $O_7 Zn_4\%$  à 3.5T, 7T et 14.5T.

**Dans l'état normal**, la source principale d'élargissement des spectres est constituée par les moments magnétiques induits au voisinage de l'impureté. La contribution de ces moments paramagnétiques aux spectres  $^{17}O$  est proportionnelle au champ appliqué de 3 à 14T. Nous commenterons plus tard la légère décroissance de  $^{17}\Delta\nu$  juste en-dessous de  $T_c$ , visible en particulier sur les mesures à 14T. **Dans l'état supraconducteur**, quelle que soit la concentration de Zn,  $^{17}\Delta\nu$  augmente clairement entre 7T et 14T. Pour tous les échantillons et à tous les champs appliqués,  $^{17}\Delta\nu$  augmente quand la température diminue.

Pour distinguer dans cet élargissement la contribution dépendante du champ de celle indépendante du champ, on représente  $^{17}\Delta\nu$  en fonction du champ magnétique appliqué pour les différents échantillons (figure 14). Cette comparaison est effectuée à 10K, température à laquelle les spectres sont le plus larges.

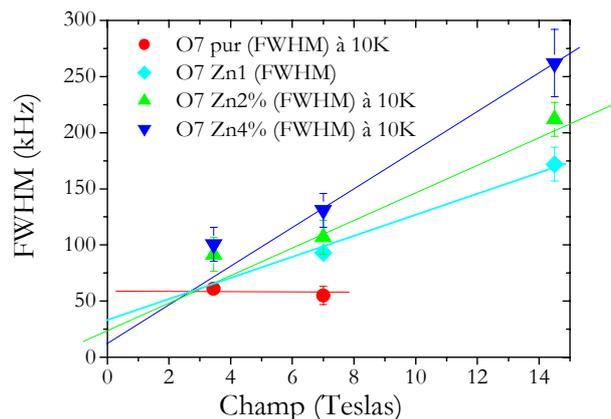


Figure 14 : Dépendance en champ de la largeur totale  $^{17}\Delta\nu$  de la raie centrale à 10K dans les composés  $O_7$  pur, Zn1%, 2% et 4%.

Dans le composé pur, la largeur est indépendante du champ appliqué. Elle reflète la contribution du réseau de vortex. Comme nous l'avons vu dans la partie RMN\_Supra, cette largeur de 55kHz est d'un ordre de grandeur comparable aux autres mesures de distribution de champ dans le réseau de vortex de cuprates  $YBaCuO$ . En revanche, comme le montraient déjà les

spectres des figures 9 et 10, les largeurs de raie dans les composés avec impuretés dépendent du champ appliqué et sont d'autant plus grandes que la concentration d'impureté est grande.

A 3.5T, les largeurs des spectres dans les composés Zn2<sup>0</sup>% et Zn4<sup>0</sup>% sont presque égales. A bas champ, la distance entre vortex ( $\approx 260\text{\AA}$ ) est deux fois plus grande qu'à 14T et donc l'interaction magnétique qui les force à s'arranger en réseau est plus faible. Ainsi, il est probable que le désordre du réseau de vortex, plus important à 3.5T, élargisse les spectres. Cette contribution à l'élargissement est évidemment difficile à évaluer, notamment en fonction de la concentration. Pour cette raison, dans la suite de l'analyse des élargissements, nous nous concentrerons sur ces valeurs de champ plus grandes.

Pour  $H \geq 7T$ , on peut définir  $^{17}\Delta v$  comme la somme d'une contribution paramagnétique linéaire en champ  $^{17}\Delta v_{\text{magnétique}}$  et d'une contribution indépendante du champ  $^{17}\Delta v_{\text{vortex}}$  :

$$^{17}\Delta v = ^{17}\Delta v_{\text{magnétique}} + ^{17}\Delta v_{\text{vortex}} = \alpha B_{\text{appl}} + ^{17}\Delta v_{\text{vortex}}$$

$^{17}\Delta v_{\text{vortex}}$  et le coefficient  $\alpha$ (kHz/T) sont représentés sur les figures ci-dessous.

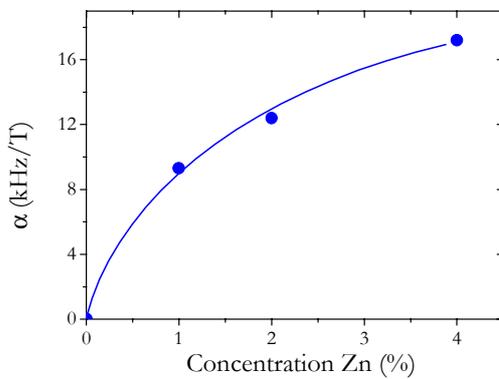


Figure 15 : Coefficient de proportionnalité  $\alpha$  entre la largeur dépendant du champ  $^{17}\Delta v_{\text{magnétique}}$  et le champ appliqué  $B_{\text{appl}}$  en fonction de la concentration de Zn.

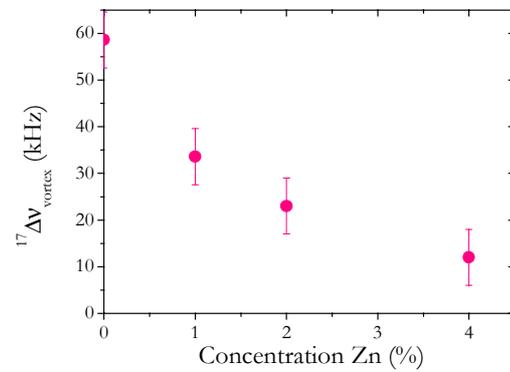


Figure 16 : Largeur  $^{17}\Delta v_{\text{vortex}}$  indépendante du champ appliqué  $B_{\text{appl}}$  en fonction de la concentration de Zn.

En ce qui concerne la contribution indépendante du champ magnétique  $^{17}\Delta v_{\text{vortex}}$ , elle diminue quand la concentration en impuretés augmente. Nous attribuons cet élargissement à la distribution de champ qui existe dans le réseau de vortex  $\Delta B_{\text{vortex}}$  présentée dans la partie RMN\_Supra. La réduction de cette quantité avec la concentration montre que la présence d'impureté a un effet sur le réseau de vortex.

En ce qui concerne la contribution magnétique à l'élargissement, la figure 15 montre que le coefficient  $\alpha$  dépend également de la concentration. Ainsi l'élargissement d'origine magnétique est proportionnel à  $x$  en limite diluée. Pour 4% de Zn,  $\alpha$  commence à saturer, mais pour une concentration aussi grande de substitutions, la distance moyenne entre impuretés est d'environ quatre mailles. Il est alors probable que les aimantations induites ne s'ajoutent plus simplement.

**En résumé, la présence d'impuretés non magnétiques induit un élargissement des spectres proportionnel au champ magnétique et qui augmente quand la concentration en impuretés augmente (avec une saturation pour les concentrations élevées). Cet effet magnétique s'ajoute à l'élargissement dû aux vortex. Il existe toujours du magnétisme induit dans l'état supraconducteur. Cet effet représente la source principale d'élargissement des spectres.**

## 2-2- Asymétrie de la raie

Intéressons nous maintenant à la forme des spectres, qui se révélait être très différente dans le cas du Zn et du Ni. L'évolution à basse température des spectres  $^{17}\text{O}$  en présence de Zn suggérait un comportement différent en température pour l'élargissement basse fréquence et haute fréquence. Nous allons donc quantifier cette différence en nous intéressant séparément aux mi-largeurs à mi-hauteur basse fréquence  $^{17}\Delta\nu_{\text{BF}}^{1/2}$  et haute fréquence  $^{17}\Delta\nu_{\text{HF}}^{1/2}$ . La mi-largeur basse fréquence est représentée pour les échantillons Zn 2% et 4% en fonction de la température sur la figure ci-dessous.

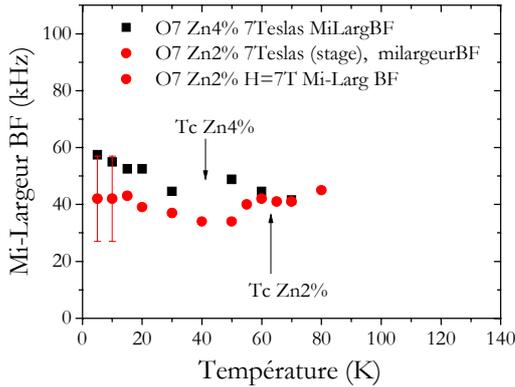


Figure 17 : Mi-largeur à mi-hauteur à basse fréquence  $^{17}\Delta\nu_{\text{BF}}^{1/2}$  pour les composés Zn2% et Zn4%, à 7T.

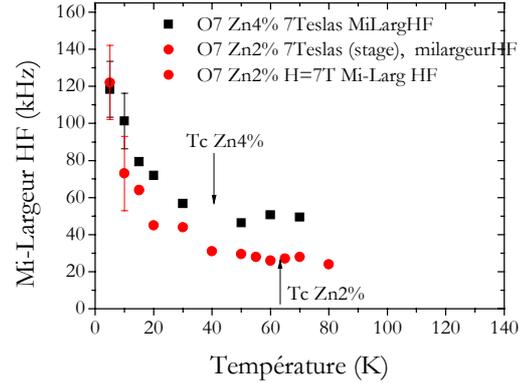


Figure 18 : Mi-largeur à mi-hauteur à haute fréquence  $^{17}\Delta\nu_{\text{HF}}^{1/2}$  pour les composés Zn2% et Zn4%, à 7T.

On retrouve effectivement que la mi-largeur basse fréquence varie très peu entre  $T_c$  et 5K, que ce soit dans le Zn 2% ou Zn4%. L'incertitude dans la détermination de  $^{17}\Delta\nu_{\text{BF}}^{1/2}$  est importante (figure 17) mais les variations relatives présentées en fonction de la température sont bien plus précises. La réduction de  $^{17}\Delta\nu_{\text{BF}}^{1/2}$  juste en-dessous de  $T_c$  existe réellement (elle était également visible sur  $^{17}\Delta\nu_{\text{tot}}$  à 14T, figure 5). Pour  $T > T_c$ , cet élargissement a deux contributions : il est dû principalement à la présence de l'aimantation alternée autour des impuretés et environ 10kHz sont dûs à la distribution de dopage. Lorsque la température diminue, dans l'état supraconducteur, les déplacements de raie associés aux différents dopages deviennent très proches d'où une réduction de l'élargissement correspondant observée ici sur les deux échantillons juste en dessous de  $T_c$ .

La mi-largeur haute fréquence  $^{17}\Delta\nu_{\text{HF}}^{1/2}$  est représentée sur la figure 18. Contrairement à  $^{17}\Delta\nu_{\text{BF}}^{1/2}$ , l'élargissement haute fréquence  $^{17}\Delta\nu_{\text{HF}}^{1/2}$  augmente régulièrement quand la température devient inférieure à  $T_c$  :  $^{17}\Delta\nu_{\text{HF}}^{1/2}$  augmente d'un facteur deux et quatre respectivement pour le Zn4% et 2%.

En présence d'impuretés magnétiques Ni, les comportements de  $^{17}\Delta\nu_{\text{BF}}^{1/2}$  et  $^{17}\Delta\nu_{\text{HF}}^{1/2}$  sont représentés sur la figure 19. Ces deux quantités augmentent régulièrement.

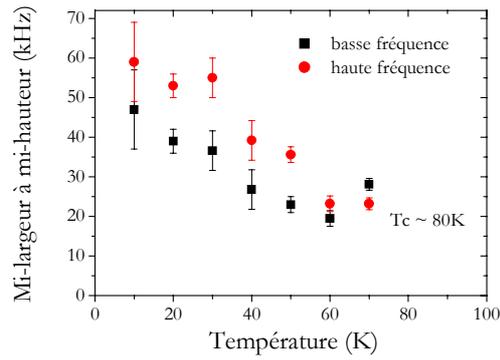


Figure 19 : Mi-largeurs à mi-hauteur basse et haute fréquence  $^{17}\Delta v_{BF}^{1/2}$  et  $^{17}\Delta v_{HF}^{1/2}$  pour le composé Ni 1.5%, à 7T.

Nous définissons l'asymétrie  $a$  de la raie comme :

$$a = \frac{(^{17}\Delta v_{HF}^{1/2} - ^{17}\Delta v_{BF}^{1/2})}{(^{17}\Delta v_{HF}^{1/2} + ^{17}\Delta v_{BF}^{1/2})}$$

Cette quantité est représentée en fonction de la température sur la figure 20 pour le composé  $O_7$  Zn2%.

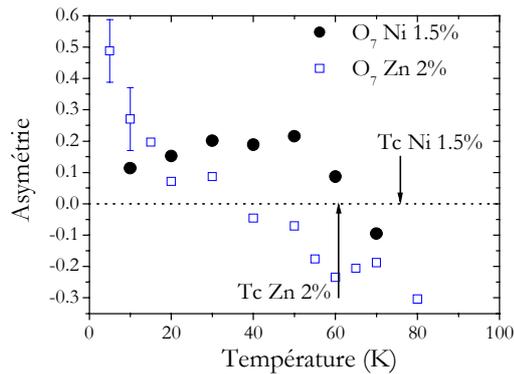


Figure 20 : Asymétrie  $a$  de la raie centrale  $^{17}O$  dans le composé  $O_7$  avec 1.5% de Ni (cercles) comparée à l'asymétrie mesurée dans le composé  $O_7$  avec 2% de Zn.

On retrouve les comportements que nous avons décrits qualitativement à propos des spectres, avec une asymétrie négative au-dessus de  $T_c$  reflétant la distribution de dopage, suivie d'une asymétrie qui s'annule sur une plage de 20K environ sous  $T_c$ , dans l'état liquide des vortex. En-dessous de 40K, dans l'état solide de vortex, l'asymétrie positive augmente jusqu'à 5K mais **cette asymétrie n'est pas dûe au réseau de vortex**. Elle caractérise un élargissement d'origine magnétique associé à un nouvel effet des impuretés non magnétiques. Cette asymétrie est caractéristique de la présence de Zn. Comme le montre la figure 20 pour le Ni, alors que les mesures ont été effectuées au même champ appliqué (et donc un réseau de vortex comparable), l'asymétrie de la raie  $^{17}O$  est bien plus faible et surtout son comportement en température est très différent. L'asymétrie  $a$  mesurée avec Ni sature à une valeur qui reste constante dans tout l'état solide de vortex.

Regardons maintenant la dépendance en concentration Zn et en champ magnétique de cette quantité. La figure 21 présente  $a$  dans le composé Zn2% pour 3.5, 7 et 14T. Le comportement en température est similaire à celui décrit dans le paragraphe précédent : en-dessous de 40K,  $a$  augmente quasiment linéairement quand la température diminue. L'asymétrie

dépend peu du champ magnétique. Elle dépend également peu de la concentration de Zn, comme le montre la figure 22.

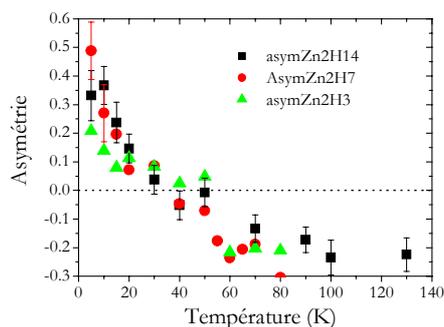


Figure 21 : Asymétrie  $a$  de la raie centrale dans le composé  $O_7 Zn2\%$  pour différents champs magnétiques.

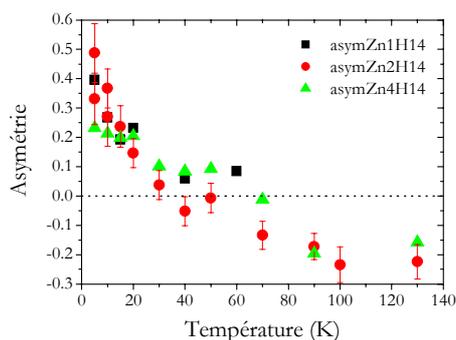


Figure 22 : Asymétrie  $a$  de la raie centrale à  $14T$  dans les composés  $O_7 Zn1\%$ ,  $2\%$  et  $4\%$ .

**L'élargissement magnétique induit par les impuretés Zn se caractérise par une asymétrie indépendante du champ et de la concentration en impuretés.** Le magnétisme induit par les substitutions non magnétiques n'est donc pas simplement une aimantation alternée, qui mènerait à un élargissement symétrique comme on l'a observé dans l'état normal. Nous analysons quantitativement dans la partie 3 cette polarisation nouvelle.

L'étude de l'élargissement en fonction du champ magnétique s'est donc révélée riche d'informations puisqu'elle nous a permis de séparer une contribution indépendante du champ et une linéaire en champ à l'élargissement qui ont chacune des dépendances en concentration totalement différentes.

### 2-3- Déplacement de raie

Nous étudions maintenant le déplacement de raie en fonction du champ magnétique appliqué. Les mesures de la position du maximum de la raie  $^{17}V_{max}$  à différents champs magnétiques (3.5 et 14T) sont représentées ci-dessous.

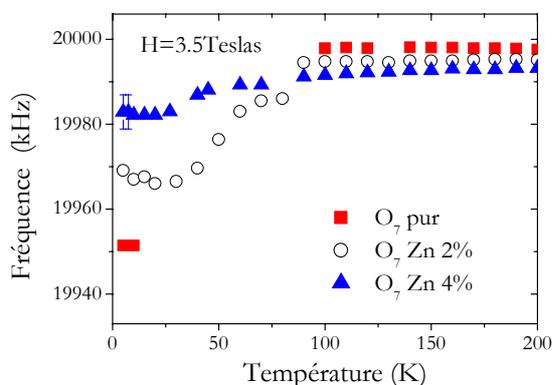


Figure 23 : Position du maximum de la raie centrale à 3.5T pour les composés  $O_7$  pur,  $Zn2\%$  et  $4\%$ .

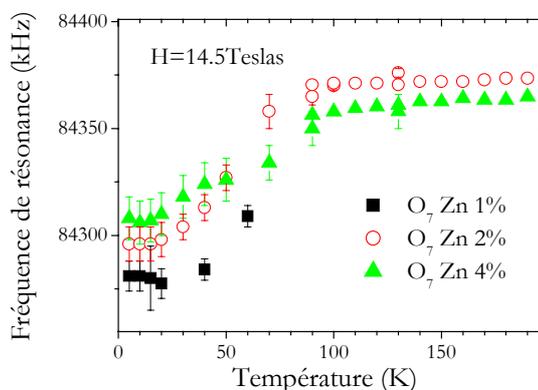


Figure 24 : Position du maximum de la raie centrale à 14.5T pour les composés  $O_7$  pur,  $Zn2\%$  et  $4\%$ .

La position du maximum s'écrit :

$^{17}\omega_{\max} = ^{17}\gamma(B_{\text{appl}} + \delta B)(1+K) + ^{17}\omega_Q$  où  $B_{\text{appl}}$ ,  $K$  et  $^{17}\omega_Q$  sont respectivement le champ appliqué, le déplacement de raie magnétique et le déplacement de raie quadrupolaire<sup>1</sup>.  $\delta B$  est l'écart entre le champ associé au point selle du réseau de vortex et le champ appliqué.  $(B_{\text{appl}} + \delta B)$  est le champ magnétique vu par le plus grand nombre de noyau (voir histogramme des champ dans un réseau de vortex, figure 8, RMN\_Supra). Si l'on décompose :

$$^{17}\omega_{\max} = ^{17}\gamma B_{\text{appl}} + ^{17}\gamma \delta B + ^{17}\gamma (B_{\text{appl}} + \delta B) K + ^{17}\omega_Q \text{ comme } \delta B \ll B_{\text{appl}} \text{ on a :}$$

$$\delta\omega = ^{17}\omega_{\max} - ^{17}\gamma B_{\text{appl}} - ^{17}\omega_Q \approx ^{17}\gamma \delta B + ^{17}\gamma B_{\text{appl}} K$$

La dépendance en champ magnétique appliqué de la quantité  $\delta\omega/\gamma$  est représentée sur la figure ci-dessous.

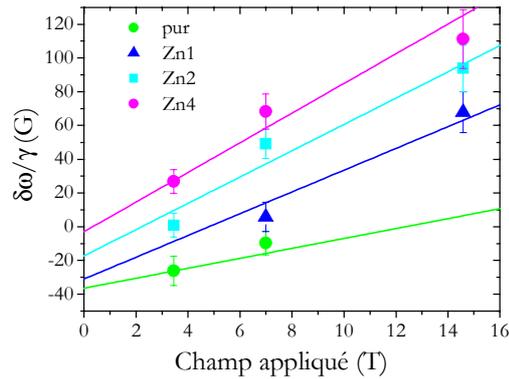
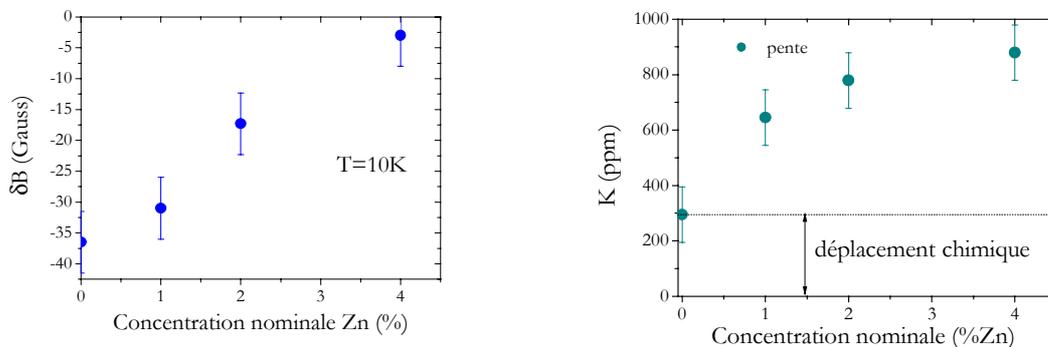


Figure 25 : Quantité  $\delta\omega/\gamma$  définie dans le texte en fonction du champ magnétique appliqué  $B_{\text{appl}}$ .

Les dépendances en champ sont différentes pour le composé pur et avec différentes concentrations d'impuretés. Dans cette représentation, l'ordonnée à l'origine correspond à la contribution de la distribution de champ des vortex  $\delta B$  et la pente des différentes droites indique le déplacement de raie magnétique. La partie indépendante du champ  $\delta B$  est représentée en fonction de la concentration en impuretés sur la figure 26. Elle met en évidence une autre modification de la distribution de champ caractéristique du réseau de vortex : quand la concentration d'impuretés Zn augmente, la valeur du champ associée au point selle se rapproche du champ magnétique appliqué. Nous discutons dans la partie suivante l'effet de champ démagnétisant sur ces mesures.



<sup>1</sup> Le déplacement de raie quadrupolaire est connu. Il varie comme l'inverse du champ appliqué et vaut environ 24kHz, 12kHz et 6kHz à 3.5T, 7T et 14.5T. Nous supposons ici qu'il ne varie pas avec la concentration.

Figure 26 : Déplacement de raie  $^{17}\text{O}$  indépendant du champ appliqué, en fonction de la concentration de Zn.

Figure 27 : Déplacement de raie  $^{17}\text{K}$  dépendant du champ appliqué, en fonction de la concentration de Zn. Dans le composé pur,  $^{17}\text{K}$  correspond au déplacement chimique.

En ce qui concerne le déplacement de raie  $^{17}\text{K}$  dépendant du champ magnétique, celui-ci est représenté figure 27 en fonction de la concentration en Zn. Dans le composé pur, ce déplacement de raie magnétique correspond au déplacement chimique et vaut  $^{17}\text{K}_{\text{chimique}} = (300 \pm 100) \text{ppm}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que de précédentes estimations (Takigawa). En présence de 1% d'impuretés Zn, le déplacement de raie magnétique  $^{17}\text{K}$  est doublé. Il sature pour 4% de Zn vers 600ppm. Cet effet ne peut être attribué à une variation de déplacement de raie chimique en présence d'impureté car celui-ci n'apparaît pas sur les mesures à haute température.

**La présence d'impuretés induit un déplacement de raie magnétique  $^{17}\text{K}_{\text{imp}}$  proportionnel à la concentration d'impuretés en limite diluée.**

### 3) Conclusions

Pour résumer ces mesures de RMN  $^{17}\text{O}$  dans l'état supraconducteur, l'étude en fonction du champ magnétique appliqué met en évidence plusieurs effets des impuretés :

- *sur la distribution de champ due au réseau de vortex* : comme le montre la figure ci-dessous, d'une part quand la concentration d'impuretés augmente, la largeur  $\Delta B_{\text{vortex}}$  de cette distribution diminue et d'autre part, l'écart entre le champ associé au point selle du réseau de vortex  $B_{\text{selle}}$  et le champ appliqué  $B_{\text{appl}}$  (qui est le champ vu par le maximum de noyaux) se réduit.

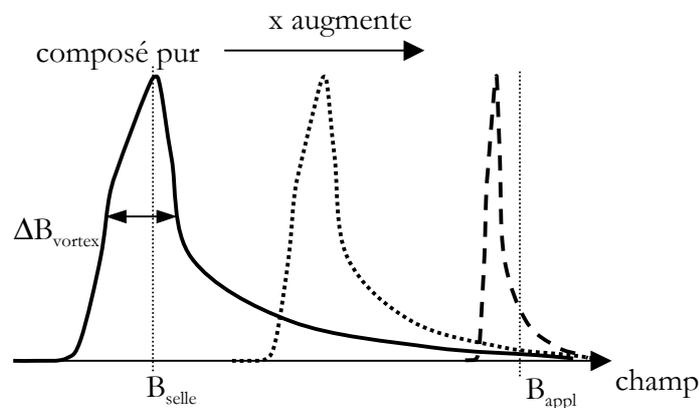


Figure 28 : Schéma de l'effet d'impureté non magnétique sur la distribution de champ associée au réseau de vortex : quand  $x$  augmente,  $\Delta B$  et  $(B_{\text{appl}} - B_{\text{selle}})$  diminuent.

- *sur le magnétisme local* : la présence d'impureté non magnétique induit toujours du magnétisme au-delà des premiers voisins Cu. Quand la concentration d'impureté augmente, les spectres sont élargis proportionnellement à la concentration d'impureté, en limite diluée. Cet élargissement a une caractéristique nouvelle par rapport à l'état normal : il est asymétrique. L'asymétrie des spectres augmente régulièrement quand la température diminue, de 40K jusqu'à 5K. Elle est indépendante de la concentration et du champ magnétique appliqué. La présence d'impuretés

induit aussi un **déplacement magnétique positif de la raie**, proportionnel à la quantité d'impuretés. Ces effets sont résumés sur la figure ci-dessous.

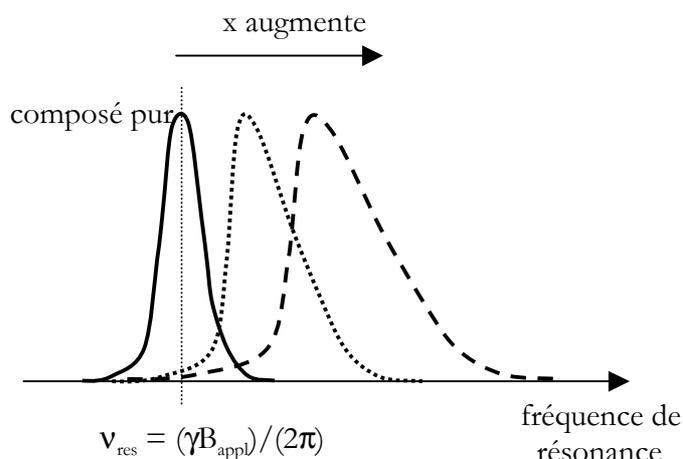


Figure 29 : Schéma de l'effet d'impureté non magnétique sur la raie  $^{17}\text{O}$  qui est un histogramme des champs locaux induits par l'impureté : alors que la raie du composé pur est quasiment symétrique et la position de son maximum est proche du zéro de déplacement de raie magnétique, quand  $x$  augmente, la raie s'élargit asymétriquement et la position de son maximum est déplacée vers les valeurs positives.

Ces manifestations du magnétisme induit par les impuretés ne sont pas compatibles avec l'existence d'une simple aimantation alternée. Elles suggèrent plutôt la présence d'un terme non alterné positif qui déplacerait le barycentre de la raie et provoquerait une asymétrie. Dans la partie suivante, nous allons comparer ces mesures à des simulations numériques pour déterminer la nature (alternée/non alternée) du magnétisme induit par les impuretés.

En revanche, l'effet du Ni sur les spectres  $^{17}\text{O}$  est qualitativement différent : la raie  $^{17}\text{O}$  est symétrique.



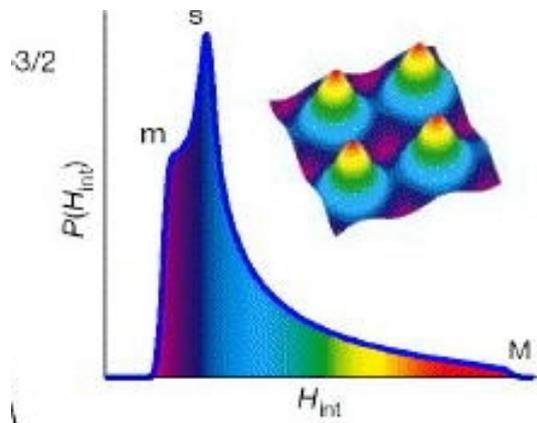
## Partie 2: Effet d'impuretés sur le réseau de vortex

Dans la partie précédente, nous avons présenté les mesures RMN  $^{17}\text{O}$  réalisées dans l'état supraconducteur de  $\text{O}_7$  avec impureté Zn. L'étude en fonction du champ magnétique nous a permis de séparer les contributions du réseau de vortex et du magnétisme induit à la raie  $^{17}\text{O}$ . Nous avons donc caractérisé la distribution de champ dû au réseau de vortex ainsi que son évolution avec la concentration d'impuretés Zn. La distribution de champ dû au réseau de vortex a fait l'objet de nombreux travaux dans les cuprates purs (pour une revue voir Sonier 2000). Elle reflète directement les longueurs caractéristiques de la supraconductivité. Les mesures de  $\mu\text{Sr}$  ainsi que de RMN permettent de déterminer expérimentalement cette distribution de champ (voir Brandt 1988).

Les caractéristiques de cette distribution auxquelles nous avons accès par l'histogramme des champs internes des spectres RMN ou  $\mu\text{Sr}$  sont :

- la valeur de champ associée au point selle (s) notée  $B_{\text{selle}}$
- la largeur de la distribution  $\Delta B_{\text{vortex}}$ .

Nous rappellerons comment ces quantités sont reliées aux longueurs caractéristiques de la supraconductivité.



Beaucoup moins d'études ont été réalisées dans des cuprates avec impuretés. Nous discuterons les mesures  $\mu\text{Sr}$  et RMN effectuées (revue Blatter 1994, Bernhard 1996, Mendels non publié, Bobroff 2001). Ces mesures ont permis de déterminer séparément l'effet des impuretés sur les caractéristiques de la distribution de champ. Nos mesures RMN  $^{17}\text{O}$  permettent de caractériser complètement la distribution de champ, largeur  $\Delta B_{\text{vortex}}$  et champ associé au point selle  $B_{\text{selle}}$ , et son évolution avec la concentration de Zn, en ayant déconvolué des effets magnétiques.

### 1) Distribution de champ dû au réseau de vortex

Nous avons varié le champ appliqué entre 3.5 et 14.5 Teslas. Cette gamme de champ magnétique appliqué, sur laquelle l'aimantation varie peu, ne représente que quelques pourcents du champ critique  $H_{c2}$ . D'autre part, nous avons vérifié que la largeur de raie  $^{17}\text{O}$  dans un composé  $\text{O}_7$  pur ne variait pas entre 3 et 7 Teslas.

Cette hypothèse n'est bien sûr pas valable si l'on s'intéresse à des effets fins du champ appliqué, comme par exemple le décalage de la valeur du champ maximal (point M). Cette valeur de champ est associée à des noyaux situés dans le cœur des vortex et  $B_M$  est ainsi fortement reliée à la longueur de cohérence supraconductrice  $\xi_{\text{supra}}$ , qui est approximativement la taille du cœur des vortex. En mesurant finement l'évolution de l'aile de la distribution de champ avec  $B_{\text{appl}}$ , Sonier et al. propose que  $\xi_{\text{supra}}$  décroît lorsque le champ appliqué augmente (Sonier 1999). Avec des raies  $^{17}\text{O}$  élargies par le magnétisme induit par les impuretés et la présence des satellites

quadrupolaires, nous ne sommes pas du tout sensibles à cette région de la distribution de champ. Il est montré théoriquement et expérimentalement que les quantités  $B_{\text{selle}}$  et  $\Delta B_{\text{vortex}}$  dépendent peu de la valeur du champ appliqué (Brandt 2003, Riseman 1995).

Nos mesures de spectres  $^{17}\text{O}$  permettent de déterminer la position du maximum de la distribution  $B_{\text{selle}}$  et sa largeur  $\Delta B_{\text{vortex}}$ . Ces deux quantités sont associées à des noyaux situés entre les vortex et reflètent la pénétration du champ magnétique entre les vortex. Comme nous l'avons vu dans la partie Biblio\_Cuprates, on a approximativement  $\Delta B_{\text{vortex}} = \sqrt{(0.000371)} \Phi_0 / \lambda^2$ . Ces caractéristiques évoluent en présence d'impuretés comme indiqué sur la figure ci-dessous : ces deux quantités sont réduites - en valeur absolue – quand la concentration de défauts augmente. Avant de comparer quantitativement nos résultats aux autres de la littérature, nous discutons qualitativement l'effet des impuretés et les corrections de champ démagnétisant.

Le risque de varier la concentration d'impuretés est de révéler, non pas des effets propres au réseau de vortex, mais l'évolution d'autres effets avec la concentration comme le champ démagnétisant et la distribution de champ démagnétisant. Nous représentons sur la figure ci-dessous cet effet.

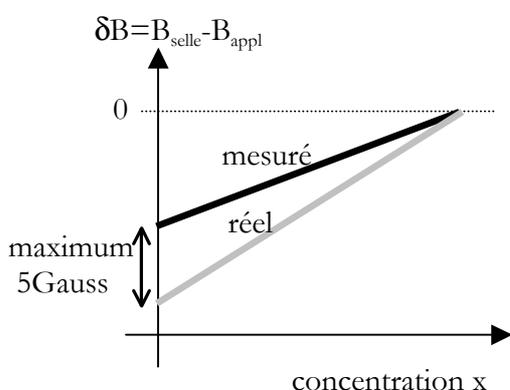


Figure 30 : Schéma de la correction de champ démagnétisant et sa dépendance en concentration sur la mesure de la valeur du champ associée au point selle.

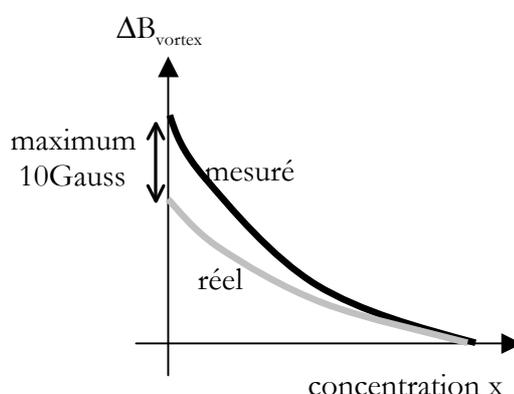


Figure 31 : Schéma de la correction de champ démagnétisant et sa dépendance en concentration sur la mesure de la largeur de la distribution.

Ces effets de champ démagnétisant, que l'on peut évaluer par ailleurs par des mesures complémentaires, dépendent fortement de la forme des échantillons et varient d'une synthèse à l'autre. Déterminer à la fois  $B_{\text{selle}}$  et  $\Delta B_{\text{vortex}}$  sur le même échantillon permet de s'affranchir de cette source d'erreur.

## 2) Largeur de la distribution en présence d'impureté

Nous nous intéressons ici plus quantitativement à la dépendance en concentration d'impureté de la largeur de la distribution de champ  $\Delta B_{\text{vortex}}$ . Des expériences  $\mu\text{Sr}$  ont été réalisées dans l'état supraconducteur en présence de Zn (Bernhard 1996) et Li (Mendels, non publié). Elles donnent accès à la largeur de la distribution  $\Delta B_{\text{vortex}}$ , proportionnelle à la quantité  $\sigma$  représentée sur la figure ci-dessous, en fonction de la concentration de défauts.

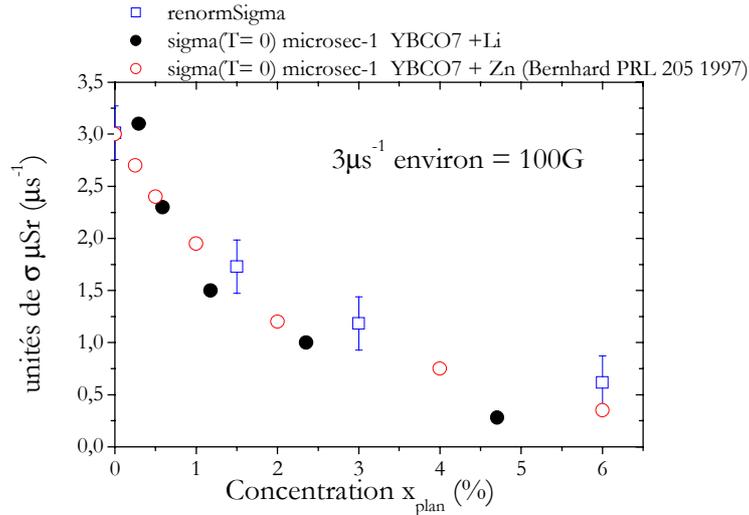


Figure 32 : Comparaison de  $\Delta B_{\text{vortex}}$  mesuré par  $\mu\text{Sr}$  en présence de Zn (cercles ouverts, d'après Bernhard 1997) et Li (cercles fermés, d'après Mendels) à notre détermination de  $\Delta B$  avec Zn (carrés)

$\Delta B_{\text{vortex}}$  diminue quand la concentration d'impuretés augmente. La dépendance de  $\Delta B_{\text{vortex}}$  en concentration de Zn et Li est similaire. Dans les mêmes unités, nous représentons sur la figure 32 la largeur de la distribution de champ que nous avons déterminée en présence de Zn dans la partie précédente. Les résultats des deux techniques sont tout-à-fait comparables : l'ordre de grandeur pour  $\Delta B_{\text{vortex}}$  est similaire ainsi que la dépendance en concentration d'impuretés. Pourtant les deux expériences ont été réalisées dans des conditions assez différentes : pour les mesures  $\mu\text{Sr}$ , les échantillons utilisés sont des poudres et les champs utilisés sont inférieurs ou égal à 1T. Nous venons de voir que les mesures effectuées sur des échantillons en poudre étaient en général comparables à celles effectuées sur des échantillons alignés pour l'orientation  $H//c$ . Avec un champ appliqué faible, on s'attend à un désordre important du réseau de vortex, quelle que soit la direction de champ appliqué. Néanmoins, si les impuretés participent à ce désordre<sup>1</sup>, on peut s'attendre à un désordre moins important dans la direction  $H \perp c$ .

Comment expliquer la dépendance de  $\Delta B_{\text{vortex}}$  avec la concentration d'impuretés ?

-Désordre du réseau de vortex dû aux impuretés ?

La figure ci-dessous présente un calcul de la distribution de champ  $n(B)$  en présence de désordre (Riseman 1995).

<sup>1</sup> Dans la partie précédente, le spectre mesuré dans le composé pur à 3T ne présentait pas d'élargissement marqué par rapport à celui mesuré à 7T. Par contre, le spectre Zn4% à 3T était très large (en dehors de la dépendance linéaire en champ) jusqu'à avoir une asymétrie nulle (la courbe n'est pas montrée). Ceci indique que les impuretés participent au désordre à bas champ.

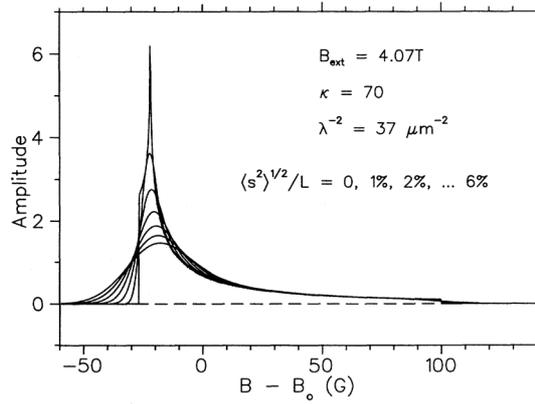


FIG. 4. Line shape as calculated by the modified London model [Eq. (3.4)] for an isotropic superconductor with  $B_0 = 4.07\text{ T}$ ,  $\lambda^{-2} = 37.0\ \mu\text{m}^{-2}$ ,  $\kappa = 70$ , and  $\langle s^2 \rangle^{1/2}/L = 0\%$ ,  $2\%$ ,  $4\%$ , and  $6\%$  (increasing broadening).

Figure 33 : Forme de raies calculées pour un réseau de vortex de plus en plus désordonné : la raie s'élargit. D'après (Riseman 1995).

Plus le désordre augmente, plus la distribution est élargie. Cette dépendance avec le désordre de  $\Delta B_{\text{vortex}}$  est opposée aux observations expérimentales. La réduction de  $\Delta B_{\text{vortex}}$  traduit donc un effet intrinsèque au réseau de vortex et non un effet de désordre dû aux impuretés. Elle correspond à une augmentation de la longueur de pénétration supraconductrice  $\lambda$ .

#### -Réduction du libre parcours moyen ?

On peut à première vue penser à un mécanisme semblable à celui qui est responsable de l'augmentation de  $\lambda$  dans les supraconducteurs conventionnels avec des défauts : les impuretés réduisent le libre parcours moyen des électrons jusqu'à être du même ordre de grandeur que la longueur de cohérence supraconductrice  $\xi_{\text{supra}}$ . Lorsque  $l_e$  devient inférieur à  $\xi_{\text{supra}}$  la longueur de pénétration s'exprime autrement, elle est alors proportionnelle au rapport  $\sqrt{(\xi_{\text{supra}}/l_e)}$  (Tinkham 1958). Plus le libre parcours moyen  $l_e$  diminue, plus  $\lambda$  est grand. Mais dans notre cas, cette hypothèse ne peut expliquer l'augmentation de  $\lambda$  observée. En effet, le libre parcours moyen vaut environ  $6.4\text{ nm}$  pour  $2\%$  de Zn et est un ordre de grandeur trop grand pour donner lieu à une réduction de  $\lambda$ . La longueur de pénétration est donc donnée par :

$$\lambda = \sqrt{(m/\mu_0 n_s e^2)} \text{ où } n_s \text{ est la densité de porteurs appariés.}$$

#### -Réduction de la densité superfluide ?

L'augmentation de  $\lambda$  peut s'expliquer par une réduction de la densité superfluide  $n_s$  en présence de substitutions. D'après l'image du « swiss-cheese », il existe autour des impuretés des zones où la supraconductivité est détruite, de taille égale à la longueur de cohérence supraconductrice (Nachumi 1996). A cause de ces volumes d'état normal, la densité superfluide  $n_s$  diminue quand la concentration d'impuretés augmente et donc  $\lambda$  augmente. Nous verrons dans l'analyse quantitative des effets magnétiques que l'environnement des impuretés est loin d'être aussi simple que des zones de supraconductivité détruites.

Par ailleurs, des calculs théoriques dans un modèle de supraconductivité BCS de paramètre d'ordre de symétrie  $d$  montrent que de la densité d'états supplémentaire est induite au niveau de Fermi dans le voisinage de l'impureté (Atkinson 2003). Ceci expliquerait l'augmentation de  $\lambda$ .

### 3) Valeur du champ associée au point selle

Dans un composé pur, cette quantité a été déterminée par des mesures  $\mu$ Sr et RMN (Riseman 1995, Barrett 1990<sup>1</sup>). La figure ci-dessous montre l'évolution de  $\delta B$  avec la température dans un composé pur. On note une légère dépendance en champ magnétique entre 2 et 6.5T de la valeur atteinte à basse température, mais qui reste inférieure à l'incertitude de la mesure, dûe notamment aux effets de champ démagnétisant. A basse température, dans le régime d'état solide de vortex, nous mesurons dans le composé pur  $\delta B = -30 \pm 5$ G, ce qui est du même ordre de grandeur.

Avec des impuretés, la RMN du Li a permis de déterminer  $\delta B$  pour 1% et 2% de Li, en déconvoluant la position de la raie de ses effets magnétiques (Bobroff 2001). Ces valeurs sont représentées sur la figure ci-dessous, en fonction de la concentration d'impuretés.

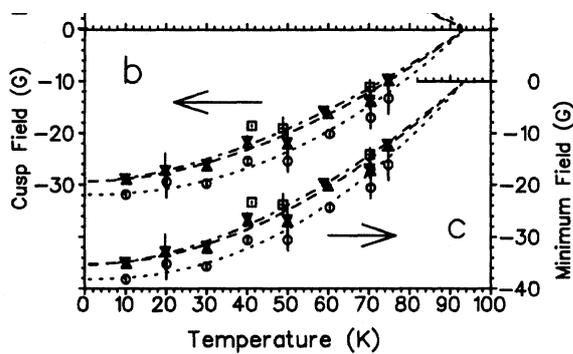


Figure 34 : Dépendance en température de  $\delta B$  (courbe « b ») mesuré dans un composé pur par  $\mu$ Sr pour différentes valeurs de champ magnétique appliqué allant de 2 à 6.5T, d'après (Riseman 1995).

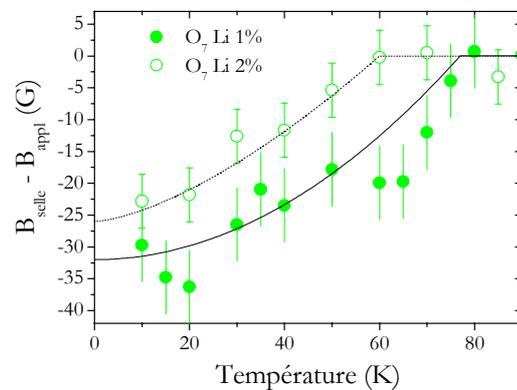


Figure 35 : Dépendance en température de  $\delta B$  mesuré par RMN des noyaux  $^7\text{Li}$  pour différentes concentrations de Li, d'après (Bobroff 2001).

L'évolution en température est similaire à celle mesurée dans le composé pur de la figure 34. Nous comparons sur la figure 36 ces valeurs de  $\delta B$  à basse température dans le régime d'état solide de vortex à nos mesures en présence de Zn.

<sup>1</sup> Dans cet article, les auteurs appellent « champ démagnétisant » l'écart  $\delta B$  négatif par rapport au champ appliqué ; il s'agit en fait de l'écart entre le champ associé au point selle et le champ appliqué.

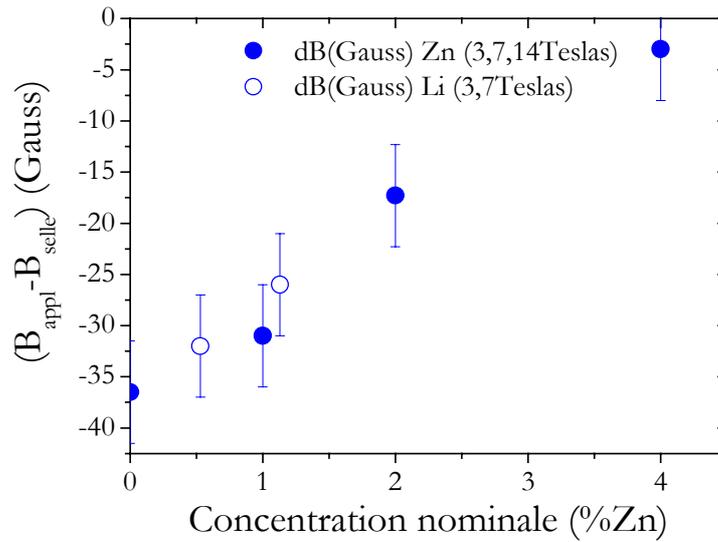


Figure 36 : Comparaison des valeurs de  $\delta B$  mesurées en présence de Li (ronds ouverts, d'après Bobroff 2001) à nos mesures en présence de Zn, en fonction de la concentration de défauts.

Les valeurs de  $\delta B$  mesurées en présence de Zn ou Li sont très proches, soulignant à nouveau l'analogie des effets du Zn et du Li sur le réseau de vortex. Ainsi, les impuretés reflètent bien une distribution de champ caractéristique d'un réseau de vortex. Ce résultat montre qu'elles sont distribuées aléatoirement dans le réseau de vortex. On n'est pas dans la situation où les impuretés se trouveraient majoritairement au cœur des vortex.

En conclusion, nous avons déterminé par RMN  $^{17}\text{O}$  les caractéristiques de la distribution de champ du réseau de vortex en présence de différentes concentrations d'impuretés Zn. Nous trouvons des effets du même ordre de grandeur que ceux mesurés par  $\mu\text{Sr}$  en présence de Li et Zn, ou encore mesuré par RMN des noyaux  $^7\text{Li}$ . Les valeurs très proches ainsi trouvées par des *techniques différentes* et en présence d'*impuretés différentes* soulignent la grande cohérence de notre analyse. La réduction de  $\Delta B_{\text{vortex}}$  et de  $B_{\text{selle}}$  sont deux manifestations de l'augmentation de la longueur de pénétration  $\lambda$ .

## Partie 3 : Analyse des mesures

L'élargissement d'origine magnétique observé sur les spectres RMN  $^{17}\text{O}$  montre que la polarisation induite au voisinage de substitutions magnétiques Ni et non magnétiques Zn survit dans l'état supraconducteur. Toutefois, le magnétisme induit par des impuretés Zn et Ni se manifeste très différemment sur les spectres  $^{17}\text{O}$ , comme on peut le voir sur la figure ci-dessous.

Alors que l'élargissement *symétrique* de la raie  $^{17}\text{O}$  observée en présence de Ni peut s'expliquer par la présence d'une polarisation alternée antiferromagnétique, comme dans l'état normal, la forme très asymétrique de la raie  $^{17}\text{O}$  mesurée en présence de Zn révèle un magnétisme induit de nature différente.

Nous proposons ici une interprétation de ces mesures. Dans le cas du Zn, la contribution d'une polarisation non alternée positive qui s'ajoute à la polarisation alternée rend bien compte des propriétés spectrales observées et de leur dépendance en concentration.

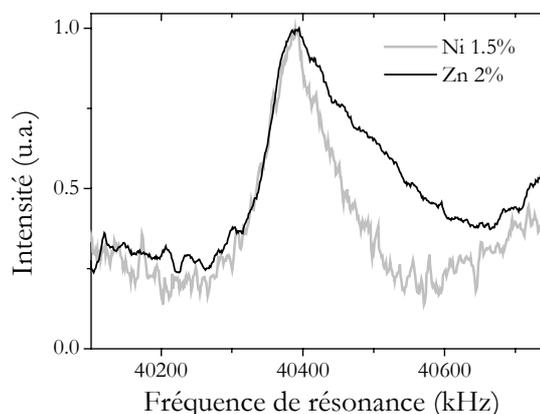


Figure 37 : Spectres  $^{17}\text{O}$  mesurés dans des composés légèrement surdopés  $\text{O}_7$  avec 2% de Zn (noir) et 1.5% de Ni (gris) à des températures proches (respectivement 5 et 10K).

L'origine de ce terme non alterné positif, localisé sur quelques mailles autour des impuretés, pourrait être de la densité d'état supplémentaire rajoutée dans le gap supraconducteur par le Zn, observée par ailleurs par des mesures de spectroscopie tunnel (Pan 2000). Nous comparons donc l'amplitude et la dépendance spatiale de ce terme non alterné aux caractéristiques du pic de densité d'état mesuré par spectroscopie tunnel au voisinage du Zn.

### 1) Spectres $^{17}\text{O}$ en présence de polarisations alternée et non alternée

Pour commencer, nous donnons une image qualitative des effets sur les spectres RMN d'une polarisation alternée d'une part et ensuite de cette même polarisation à laquelle s'ajoute un terme non alterné positif. Après avoir détaillé le modèle que nous avons choisi pour décrire ce magnétisme induit de nature différente, nous illustrerons pour différentes concentrations d'impuretés comment se manifeste cet effet sur les spectres  $^{17}\text{O}$  RMN par des simulations numériques. Nous montrerons ainsi qu'un tel magnétisme induit rend bien compte qualitativement des propriétés observées sur les spectres  $^{17}\text{O}$  en présence de Zn. La détermination quantitative de ce terme fait l'objet du paragraphe 3.

#### 1-1- Image des effets de polarisation alternée et non alternée sur le spectre RMN

Dans le cas d'une aimantation alternée antiferromagnétique, les noyaux situés à des distances différentes de l'impuretés voient des champs locaux d'amplitude et de signe différents (voir schéma du haut, figure 38). Ces champs locaux s'ajoutent à la susceptibilité des plans  $\text{CuO}_2$  purs. Ainsi, le spectre RMN correspondant présente des satellites décalés positivement et négativement par rapport à la raie centrale, qui est celle du composé pur. En réalité, comme nous

l'avons vu dans l'état normal avec les mesures  $^{17}\text{O}$  et  $^{63}\text{Cu}$ , la structure avec satellites de la figure 38 n'est pas observée expérimentalement du fait de la largeur intrinsèque importante des raies.

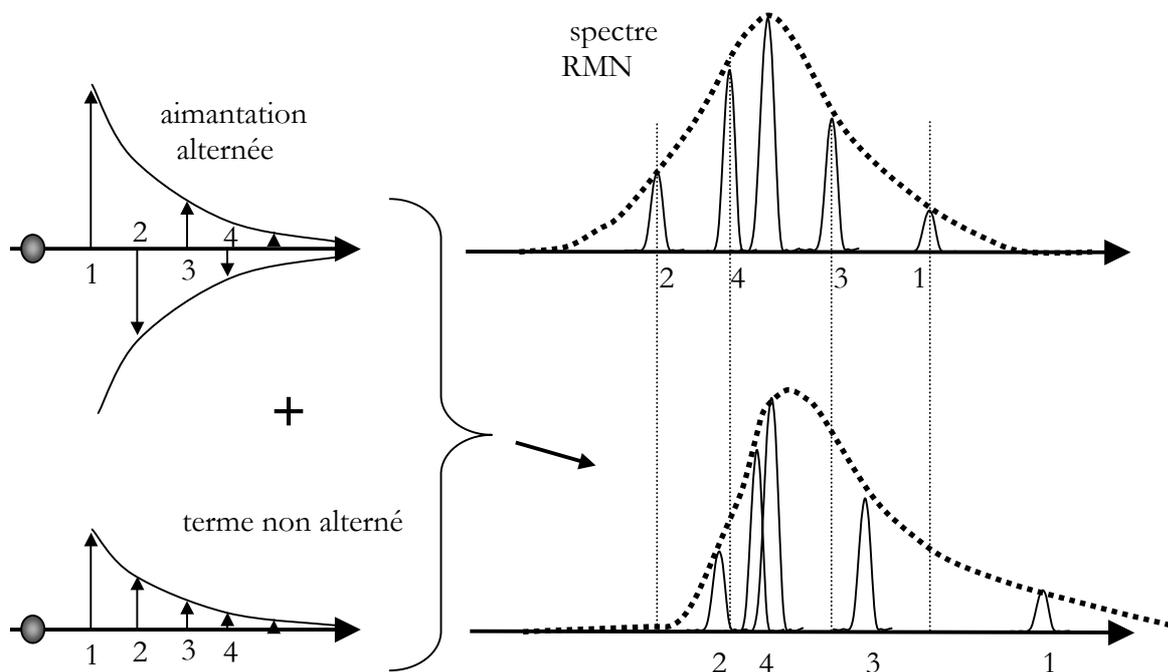


Figure 38 :

**en haut:** spectre RMN en présence d'une aimantation alternée antiferromagnétique. Les sites 1 voient un champ local positif supérieur au champ dans le composé pur, les sites 2 négatif, etc.

**en bas:** spectre RMN lorsqu'un terme non alterné positif se rajoute à l'aimantation antiferromagnétique. La fréquence de résonance des sites 1 est décalée vers des fréquences supérieures, celle des sites 2 également mais d'une quantité plus faible, etc. Le spectre RMN résultant est déformé : l'élargissement haute fréquence est plus important que l'élargissement basse fréquence. La position du maximum de la raie est également légèrement décalée vers les hautes fréquences.

Si une polarisation non alternée positive s'ajoute à l'aimantation alternée, les fréquences de résonance des différentes familles de noyaux seront décalées vers d'une quantité positive. Pour une polarisation non alternée d'amplitude constante avec la distance à l'impureté, les fréquences de résonance seront toutes décalées de la même quantité. La forme du spectre RMN sera donc inchangée mais la position du maximum se trouvera à une fréquence plus grande. En revanche, si l'amplitude de la polarisation positive *dépend de la distance à l'impureté*, comme représentée sur la figure ci-dessus, la fréquence de résonance de la famille 1 est plus décalée que celle de la famille 2, etc. Le spectre RMN est alors déformé : il devient asymétrique et la position du maximum de la raie se décale vers des fréquences plus élevées. **Ainsi, le changement de forme de la raie RMN observé en présence de Zn découle du caractère local du magnétisme positif induit.**

### 1-2- Modèle de ce magnétisme induit de nature différente

Le schéma précédent montre qu'une polarisation positive dont l'amplitude dépend de la distance à l'impureté permet d'expliquer les caractéristiques particulières des spectres  $^{17}\text{O}$  mesurés en présence de Zn. Nous nous intéressons ici à l'effet de la concentration d'impuretés Zn sur les spectres  $^{17}\text{O}$ . Pour étudier plus quantitativement l'effet de ce terme non alterné sur les spectres, nous exprimons la densité de spin sur site Cu comme la somme d'une polarisation alternée notée AF et d'un terme non alterné noté POS :

$$\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle = \langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{AF}} + \langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}} = -(-1)^{i+j} S_1^0 K_0(\mathbf{r}/\xi_{\text{imp}})/K_0(1/\xi_{\text{imp}}) + A S_1^0 \exp(-\mathbf{r}/L)$$

La polarisation alternée est définie comme dans l'état normal avec une fonction de Bessel ; cette décroissance est en fait équivalente à une décroissance exponentielle définie avec une extension  $\xi_{\text{imp}}$  différente (voir la partie Normal\_Analyse). Les paramètres A et L sont respectivement l'amplitude et l'extension du terme non alterné. Nous supposons que ce terme est isotrope<sup>1</sup>.

La figure 40 représente des spectres simulés en présence d'une simple aimantation antiferromagnétique, d'extension  $\xi_{\text{imp}}=3$  mailles (représentée sur la figure 39), pour différentes concentrations d'impuretés<sup>2</sup>. Plus la concentration en impuretés augmente, plus la raie s'élargit, toujours symétriquement et la position du maximum de la raie reste inchangée.

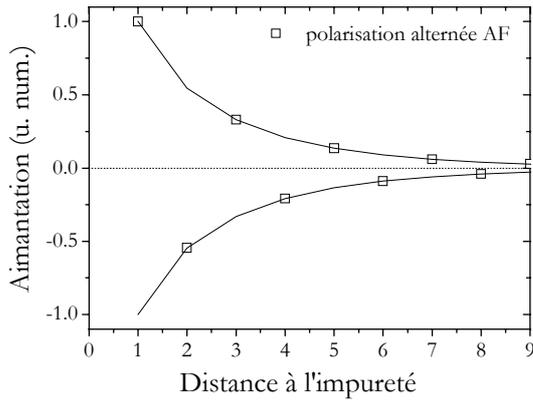


Figure 39 : Polarisation utilisée pour les simulations de la figure ci-contre, en fonction de la distance à l'impureté, dans la direction (0,1). Les courbes noires indiquent l'enveloppe de la polarisation. Cette dépendance spatiale correspond à celle mesurée dans le composé  $\text{O}_7$  à une température de 85K.

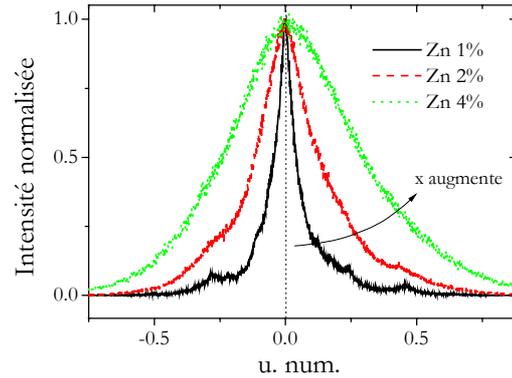


Figure 40 : Simulation numérique de spectres  $^{17}\text{O}$  en présence de la polarisation alternée de la figure 39, pour différentes concentrations d'impuretés.

Si on ajoute à cette aimantation alternée un terme non alterné  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$ , le spectre  $^{17}\text{O}$  devient asymétrique et la position du maximum est décalée (figure 42). Les deux contributions  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{AF}}$  et  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$  à la polarisation totale sont représentées sur la figure 41.

<sup>1</sup> Le choix arbitraire de cette décroissance exponentielle est guidé par la forme plutôt lorentzienne des spectres. L'analyse multinoyaux du chapitre précédent montrait qu'une forme de spectre  $^{17}\text{O}$  lorentzienne pouvait être associée à une polarisation de décroissance exponentielle.

<sup>2</sup> Les concentrations utilisées pour ces simulations correspondent aux concentrations expérimentales des composés Zn 1%, 2% et 4%.

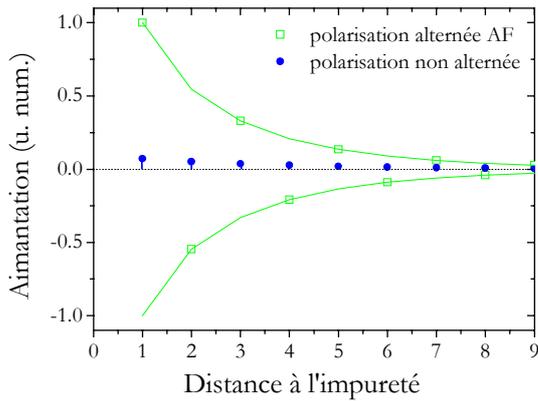


Figure 41 : Les différentes contributions à la polarisation totale : polarisation alternée antiferromagnétique d'extension  $\xi_{\text{imp}}=3$  mailles (symboles ouverts) qui s'ajoute à une polarisation non alternée d'extension  $L=3$  mailles (symboles fermés).

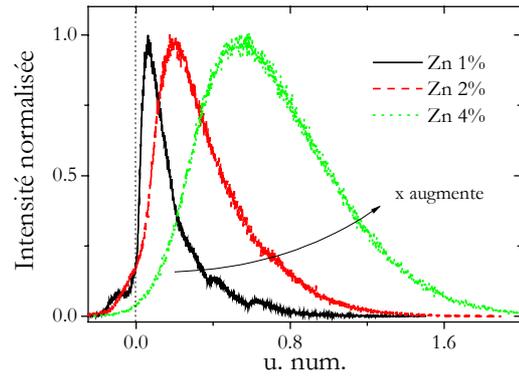


Figure 42 : Simulation numérique de spectres  $^{17}\text{O}$  en présence des deux contributions  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{AF}}$  et  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$  à la polarisation de la figure ci-contre, pour différentes concentrations d'impuretés.

Augmenter la concentration d'impuretés a deux effets visibles sur le spectre : l'élargissement est de plus en plus important ainsi que le décalage de la position du maximum. On note que l'élargissement total des raies augmente légèrement en présence du terme non alterné.

Comment varie l'asymétrie de la raie avec la concentration d'impureté ? Pour répondre à cette question, nous représentons les trois spectres de la figure 42 sur une même figure (voir ci-dessous) avec un facteur multiplicatif pour l'axe des abscisses. Leurs formes sont très similaires, mises à part quelques différences dans les ailes de la raie. L'asymétrie<sup>3</sup>  $a$  vaut ici environ 0.35 et dépend donc peu de la concentration, ce qui est compatible avec nos mesures.

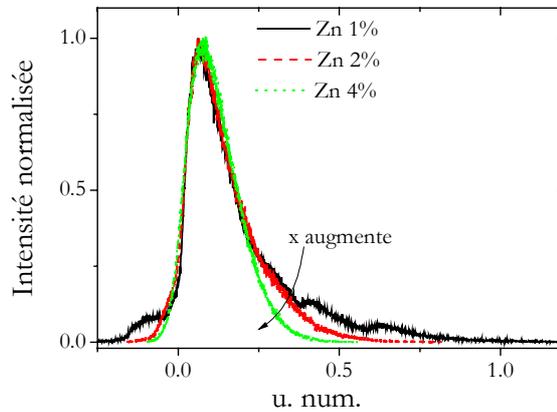


Figure 43 : Comparaison de la forme des spectres  $^{17}\text{O}$  simulés de la figure 42 : un facteur multiplicatif a été appliqué sur les axes des abscisses afin de superposer les spectres aux différentes concentrations. L'asymétrie de la raie dépend peu de la concentration en impuretés.

Ainsi, un terme non alterné de décroissance exponentielle ajouté à l'aimantation antiferromagnétique donne lieu à une asymétrie de la raie  $^{17}\text{O}$  indépendante de la concentration  $x$

<sup>3</sup> L'asymétrie  $a$  est définie comme  $(^{17}\Delta\nu^{1/2}_{\text{HF}} - ^{17}\Delta\nu^{1/2}_{\text{BF}}) / (^{17}\Delta\nu^{1/2}_{\text{HF}} + ^{17}\Delta\nu^{1/2}_{\text{BF}})$  où  $^{17}\Delta\nu^{1/2}_{\text{BF}}$  et  $^{17}\Delta\nu^{1/2}_{\text{HF}}$  sont respectivement les élargissements basse et haute fréquence de la raie  $^{17}\text{O}$ .

d'impuretés et à un décalage de la position du maximum, proportionnel à  $x$ . Cette contribution nouvelle au magnétisme induit permet de rendre compte qualitativement de tous les effets nouveaux observés sur les spectres  $^{17}\text{O}$  en présence de Zn.

On remarque qu'en présence de ce terme  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$ , la mi-largeur basse fréquence varie peu : elle est moins affectée par ce terme que la mi-largeur haute fréquence qui augmente jusqu'à 60% de sa valeur initiale. **La mi-largeur basse fréquence des spectres expérimentaux renseigne donc sur l'aimantation antiferromagnétique alors que l'asymétrie renseigne sur le terme non alterné.**

Il est surprenant qu'un terme non alterné  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$  valant seulement 10% de la polarisation alternée  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{AF}}$  en  $r=1$  donne lieu à des effets aussi marqués sur les spectres  $^{17}\text{O}$ . Cette grande sensibilité des noyaux  $^{17}\text{O}$  à ce magnétisme induit s'explique en fait par leur facteur de forme. Dans le cas d'une polarisation alternée, le déplacement de raie d'un noyau  $^{17}\text{O}$  situé entre deux cuivres notés 1 et 2 est proportionnel à la différence de polarisation  $K_0(\text{Cu}_1) - K_0(\text{Cu}_2)$ . Au contraire, pour une polarisation *non alternée*, leur déplacement de raie sera proportionnel à la somme des polarisations  $\exp(\text{Cu}_1) + \exp(\text{Cu}_2)$ , ce qui entraîne des déplacements de raie importants. Le facteur de forme des noyaux  $^{17}\text{O}$  en fait des sondes particulièrement sensibles à un tel effet. Des effets semblables sont attendus sur les spectres des noyaux Cu, pour une orientation de champ magnétique  $H \perp c$ <sup>4</sup>.

### 1-3- Effet de Ni et Zn sur la RMN du Cu

La présence de Zn se manifeste effectivement sur les spectres  $^{63}\text{Cu}$  de façon comparable à  $^{17}\text{O}$ . Les mesures RMN des noyaux  $^{63}\text{Cu}$  ( $H \perp c$ ) effectuées par Ishida *et al.* à  $O_7$  sont représentées sur la figure ci-dessous (Ishida 1993).

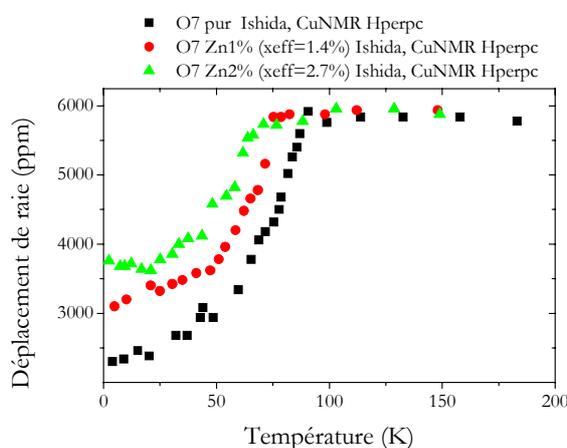


Figure 44 : Déplacement de raie « magnétique » du Cu ( $H \perp c$ ) dans des composés  $O_7$  pur, avec 1% et 2% de Zn. Il est exprimé en ppm, mais aucune correction de distribution de champ due au réseau de vortex n'est mentionnée dans le texte.

En présence de Zn, la position de la raie est décalée proportionnellement à la concentration d'impuretés. En revanche, les mêmes auteurs montrent qu'augmenter la concentration

<sup>4</sup>Pour l'orientation  $H//c$ , le déplacement de raie des noyaux Cu est proportionnel à la différence des polarisations (non alternées) des Cu voisins. L'effet du terme non alterné dans ce cas sera donc complètement négligeable devant celui de la polarisation alternée.

d'impuretés Ni n'a aucun effet sur la position de la raie Cu. Les élargissements des spectres ne sont pas reportés dans l'article.

On note que ces mesures RMN de déplacement de raie du Cu ne permettent de conclure qu'à un effet moyen des impuretés, alors que la forme de raie  $^{17}\text{O}$  traduit un effet **localisé** autour des impuretés. De plus, la contribution des vortex au déplacement contribue au décalage de la raie observé quand la concentration d'impuretés augmente.

Pour conclure en ce qui concerne le magnétisme induit par les impuretés Ni, à la fois la forme de raie  $^{17}\text{O}$  symétrique et l'absence de décalage de la raie  $^{63}\text{Cu}$  quand la concentration augmente, supportent un magnétisme induit qui serait une simple polarisation alternée antiferromagnétique. Nous la caractérisons dans le paragraphe ci-dessous.

## ***2) Polarisation induite par les impuretés magnétiques Ni***

L'élargissement de la raie  $^{17}\text{O}$  en présence de Ni est reliée à l'existence d'une polarisation alternée antiferromagnétique de même nature que dans l'état normal, que nous supposons de même forme, comme définie précédemment<sup>5</sup>. La comparaison de spectres  $^{17}\text{O}$  expérimentaux à des spectres numériques à une température donnée permet de déterminer des couples solution (extension  $\xi_{\text{imp}}$ , amplitude  $S_1^0$ ).

Par exemple à 90K; il est possible de rendre compte du spectre expérimental  $^{17}\text{O}$  pour une gamme réduite d'amplitude  $S_1^0$  à laquelle correspond une extension spatiale  $\xi_{\text{imp}}$  comprise entre deux et six mailles. Lorsque la température diminue dans l'état supraconducteur, l'hypothèse d'une amplitude  $S_1^0$  qui suit une loi de Curie mène à une augmentation de celle-ci d'un facteur neuf entre 90K et 10K. Pour rendre compte des largeurs expérimentales qui varient au plus d'un facteur trois dans la même gamme de température, il faut compenser cette augmentation par une réduction de  $\xi_{\text{imp}}$ . Mais cette polarisation d'extension réduit donne lieu à des spectres simulés de forme très différente des spectres expérimentaux (voir figure 46).

Au contraire, pour une amplitude dont le comportement est décrit par une loi en  $C/(T+\theta)$  avec  $\theta \approx 50\text{K}$ , la forme des spectres devient plus comparable aux spectre expérimentaux (voir figure 46).

---

<sup>5</sup> A cette largeur se rajoute une convolution due à la distribution de champ du réseau de vortex. D'après l'étude effectuée avec le Zn, on évalue approximativement cette largeur à environ  $29 \pm 5\text{kHz}$ . L'élargissement induit par les impuretés Ni est donc la différence entre la largeur totale et cette largeur vortex.

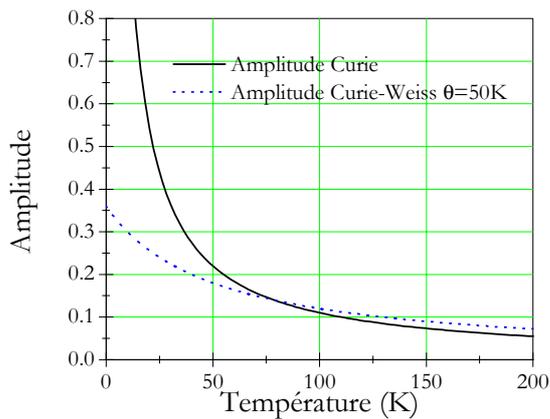


Figure 45 : Comportement en température de l'amplitude de la polarisation alternée antiferromagnétique induite par les impuretés Ni dans l'hypothèse d'un comportement Curie et Curie-Weiss. Les spectres simulés correspondants sont représentés sur la figure ci-contre.

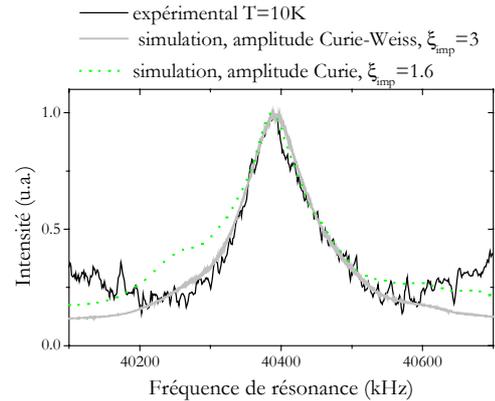


Figure 46 : Spectres  $^{17}\text{O}$  simulés dans l'hypothèse d'une amplitude suivant un comportement Curie (pointillé) et Curie-Weiss (gris). Le spectre noir est le spectre mesuré à 10K.

L'extension de la polarisation correspondante est représentée sur la figure ci-dessous.

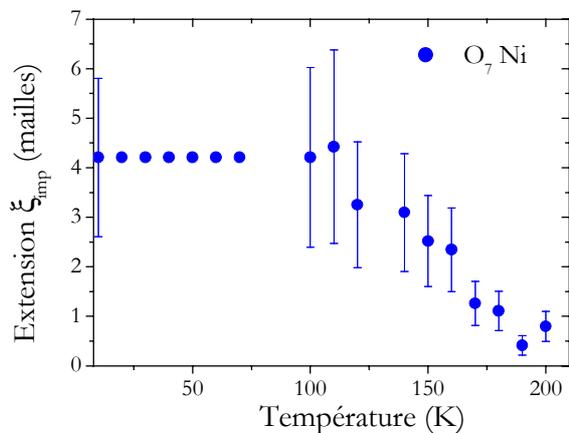


Figure 47 : Extension  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation alternée antiferromagnétique induite par des impuretés magnétiques Ni (1.5%), déterminée d'après les mesures RMN  $^{17}\text{O}$ .

En présence de Ni, les mesures RMN  $^{17}\text{O}$  sont compatibles avec une amplitude des moments magnétiques induits sur les premiers voisins qui augmente comme  $C/(T+\theta)$  avec  $\theta \approx 50\text{K}$  et une extension de trois mailles environ, constante en température dans l'état supraconducteur.

### 3) Polarisation induite par les impuretés nonmagnétiques Zn

Dans le paragraphe 1, nous avons illustré l'effet sur les spectres  $^{17}\text{O}$  d'un terme non alterné ajouté à une polarisation alternée d'extension 3 mailles. Les caractéristiques observées sur les

spectres dûs à  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$  dépendent en fait fortement de la polarisation alternée  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{AF}}$ . Par exemple, pour une extension spatiale  $\xi_{\text{imp}}$  valant cinq mailles, la présence d'un terme non alterné mène à une asymétrie comparable à celle observée expérimentalement mais ne permet pas de rendre compte du comportement en température de la largeur à haute fréquence : l'augmentation de cet élargissement quand la température diminue est deux à sept fois inférieur à l'élargissement mesuré. Avant de commencer toute caractérisation de ce nouvel effet  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$ , il est donc nécessaire de supposer une dépendance spatiale de l'aimantation alternée. Pour ça, nous utilisons l'élargissement basse fréquence  $^{17}\Delta\nu_{\text{BF}}^{1/2}$  de la raie  $^{17}\text{O}$  qui est, comme on l'a vu, moins affecté par la présence du terme non alterné que l'élargissement haute fréquence  $^{17}\Delta\nu_{\text{BF}}^{1/2}$ .

### 3-1- Polarisation alternée antiferromagnétique $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{AF}}$

La figure ci-dessous représente l'évolution en température de l'élargissement basse fréquence  $^{17}\Delta\nu_{\text{BF}}^{1/2}$  dans les composés  $\text{O}_7$  avec 2% et 4% de Zn, mesuré à 7T.

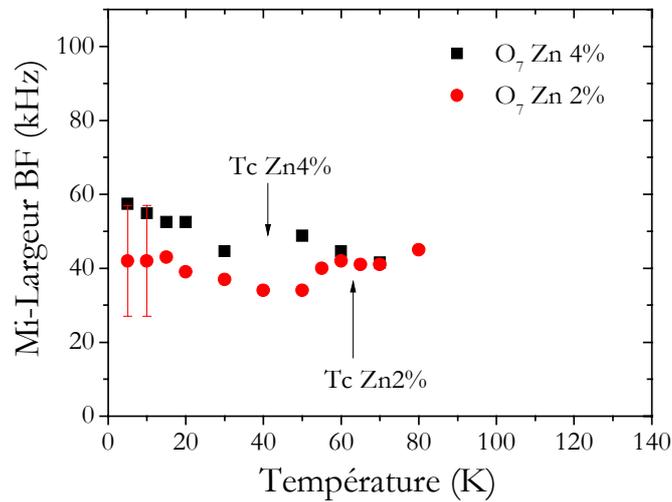


Figure 48 : Mi-largeur basse fréquence de la raie  $^{17}\text{O}$  en fonction de la température dans des composés  $\text{O}_7$  avec 2% et 4% de Zn. Cette quantité renseigne sur l'aimantation alternée antiferromagnétique.

Pour les deux échantillons (ainsi que sur les mêmes mesures réalisées à 14T),  $^{17}\Delta\nu_{\text{BF}}^{1/2}$  varie peu entre Tc et 5K. A basse température, dans le régime d'état solide de vortex, une partie de l'élargissement est dûe aux vortex, ce qui signifie que l'élargissement induit par les impuretés diminue entre 40K et 5K. Comment rendre compte d'un élargissement qui dépend faiblement de la température ? Sachant que  $^{17}\Delta\nu_{\text{BF}}^{1/2}$  varie à la fois avec l'amplitude  $S_1^0$  et l'extension  $\xi_{\text{imp}}$  de l'aimantation alternée, plusieurs possibilités sont envisageables :

- ni l'amplitude  $S_1^0$ , ni l'extension spatiale  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation alternée antiferromagnétique n'évoluent quand la température diminue. La saturation observée au-dessus de Tc dès 80-100K se prolonge dans l'état supraconducteur.

- l'extension  $\xi_{\text{imp}}$  augmente alors que l'amplitude  $S_1^0$  diminue. Mais dans ce cas, aucun terme non alterné ne peut rendre compte des propriétés des spectres expérimentaux.

- l'extension  $\xi_{\text{imp}}$  diminue alors que l'amplitude  $S_1^0$  augmente. Dans ce cas, de la même manière que pour le Ni (voir figure 46), cette polarisation donne lieu à une structure de spectre

particulière avec des épaulements marqués et des satellites qui ne sont pas observés expérimentalement. Nous reviendrons toutefois sur ce scénario dans le paragraphe 4.

Pour l'instant, nous adoptons le premier scénario qui est le plus probable étant le seul compatible avec les spectres  $^{17}\text{O}$  mesurés. Dans ce cas, le comportement de l'extension spatiale de la polarisation alternée est représentée en fonction de la température sur la figure ci-dessous.

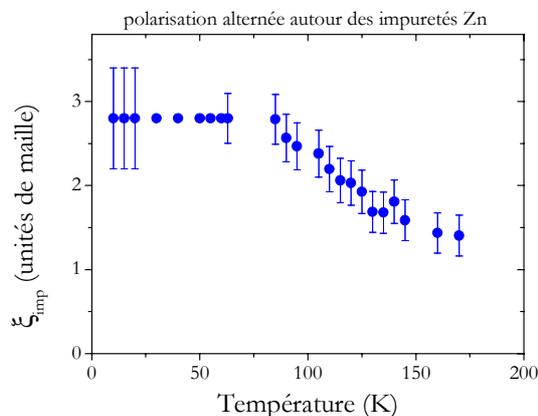


Figure 49 : Evolution en température de l'extension spatiale  $\xi_{\text{imp}}$  de l'aimantation antiferromagnétique induite par des impuretés Zn. En-dessous de 80K environ,  $\xi_{\text{imp}}$  sature à trois mailles.

Les mesures  $^{17}\text{O}$  en présence de Zn sont donc compatibles avec l'existence d'une polarisation alternée dont l'extension spatiale sature dans l'état supraconducteur. Ce comportement en température de  $\xi_{\text{imp}}$  est tout-à-fait similaire à celui révélé par les mesures Ni, ce qui suggère que le magnétisme induit par les deux types d'impuretés révèle des propriétés intrinsèques aux plans  $\text{CuO}_2$ .

Nous reviendrons sur ce point plus tard mais il faut noter que **cette saturation de l'amplitude des moments paramagnétiques implique que toute variation en température observée sur les spectres mesurés en présence de Zn est due à des moments magnétiques effectifs dont nous discuterons l'origine plus tard**. Avant cela, nous quantifions leur dépendance spatiale à 10K dans le paragraphe suivant.

### 3-2- Polarisation non alternée positive $\langle S^z(r) \rangle^{\text{POS}}$

Pour caractériser maintenant la polarisation non alternée positive, il faut contraindre son amplitude et son extension. Pour ça, nous utilisons d'une part les mesures d'élargissements basse et haute fréquence, d'autre part l'asymétrie, à **10K**, température à laquelle les effets sont le plus marqués. Nous montrons sur les figures ci-dessous qu'un seul couple de solutions (A,L) permet de rendre compte des mesures  $^{17}\text{O}$ .

Nous effectuons à nouveau des simulations numériques des spectres  $^{17}\text{O}$  pour Zn 2% en présence d'une aimantation antiferromagnétique définie précédemment à laquelle s'ajoute un terme non alterné. Les largeurs à mi-hauteur basse et haute fréquence expérimentales, ainsi que l'asymétrie, permettent de déterminer l'amplitude A du terme non alterné pour une extension L.

fixée (voir figures ci-dessous)<sup>6</sup>. Une amplitude  $A=0.4$  correspond à une polarisation  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$  valant 40% de la polarisation alternée en  $r=1$ .

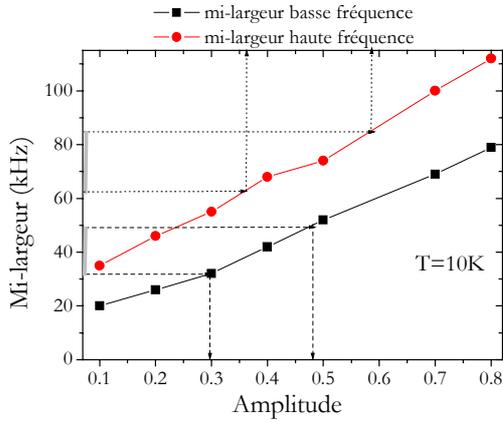


Figure 50 : Mi-largeur basse fréquence (carrés) et haute fréquence (cercles) des spectres  $^{17}\text{O}$  simulés pour 2% de Zn, en fonction de l'amplitude  $A$  de la polarisation non alternée dont l'extension est fixée à  $L=3$ . Les valeurs expérimentales représentées par des traits gris épais permettent de déterminer une gamme d'amplitude réduite. (L'aimantation alternée est fixée comme décrit dans le texte.)

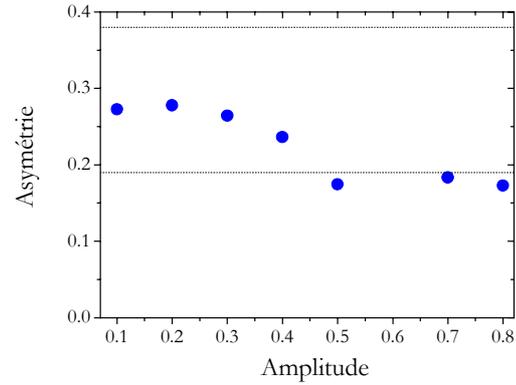


Figure 51 : Asymétrie des spectres  $^{17}\text{O}$  simulés pour 2% de Zn, en fonction de l'amplitude  $A$  de la polarisation non alternée dont l'extension est fixée à  $L=3$ . Les traits en pointillés encadrent la valeur mesurée à 10K.

Les mesures  $^{17}\text{O}$  à 10K sont bien décrites pour  $A=0.40\pm 0.06$ . Sur les figures 52 et 53 sont représentées les mêmes quantités mais maintenant lorsque l'extension  $L$  de  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$  varie, pour  $A$  fixée à 0.4.

<sup>6</sup> Les spectres numériques sont convolués par la largeur correspondant au réseau de vortex. Cette contribution est différente suivant la concentration (voir partie précédente).

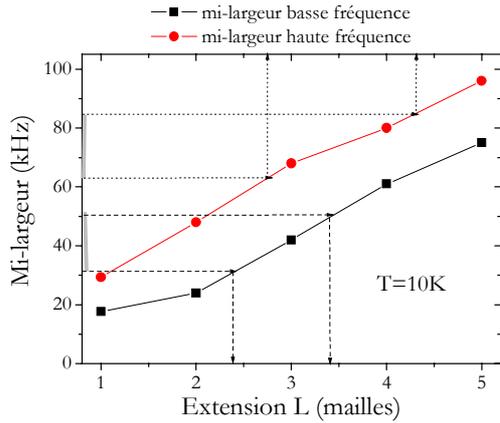


Figure 52 : Mi-largeur basse fréquence (carrés) et haute fréquence (cercles) des spectres  $^{17}\text{O}$  simulés pour 2% de Zn, en fonction de l'extension L de la polarisation non alternée dont l'amplitude est fixée à  $A=0.4$ . Les valeurs expérimentales représentées par des traits gris épais permettent de déterminer une gamme d'extension réduite. (L'aimantation alternée est fixée comme décrit dans le texte.)

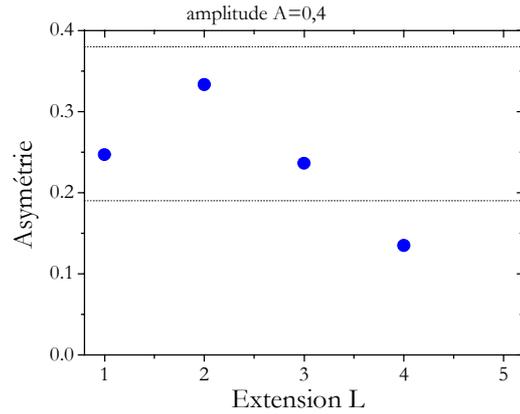


Figure 53 : Asymétrie des spectres  $^{17}\text{O}$  simulés pour 2% de Zn, en fonction de l'extension L de la polarisation non alternée dont l'amplitude est fixée à  $A=0.4$ . Les traits en pointillés encadre la valeur mesurée à 10K.

Les mesures contraignent l'extension L autour de 3 mailles. A la fois les largeurs de raies  $^{17}\text{O}$  expérimentales et l'asymétrie du spectre sont bien décrites pour un terme non alterné **d'amplitude  $A=0.40\pm 0.06$  et d'extension  $L=3.0\pm 0.5$  mailles.**

Nous avons utilisé les mesures  $^{17}\text{O}$  en présence de 2% de Zn pour caractériser la dépendance spatiale du magnétisme induit à 10K autour des impuretés. A partir de ce résultat, *sans nouveaux paramètres ajustables*, nous avons simulé les spectres  $^{17}\text{O}$  attendus pour des concentrations d'impuretés deux fois plus grande et deux fois plus faible. Nous avons comparé ces spectres aux spectres  $^{17}\text{O}$  mesurés en présence de 1% et 4% de Zn : à la fois les valeurs expérimentales d'élargissement et d'asymétrie sont bien décrites par les valeurs numériques.

Toujours sans varier de nouveaux paramètres, nous comparons maintenant le décalage de la position des raies simulées  $^{17}\text{O}$  et  $^{63}\text{Cu}$  aux mesures (figures 54 et 55)<sup>7</sup>. Au fur et à mesure que la concentration d'impuretés augmente, les déplacements de raies  $^{17}\text{O}$  et  $^{63}\text{Cu}$  expérimentaux sont de plus en plus faibles, comparés aux déplacements de raie numériques. Les déplacements de raie sont déterminés par la mesure de la position du maximum de la raie. Or celle-ci est associée à des noyaux situés loin des impuretés. La différence entre les décalages de raie expérimentaux et numériques peut donc provenir d'une forme à grande distance du magnétisme induit différente de celle que nous avons choisie.

<sup>7</sup> Les déplacements de raie  $^{63}\text{Cu}$  présentés dans (Ishida 1993) ne sont pas corrigés de la contribution du réseau de vortex. Pour obtenir le déplacement de raie *magnétique* dû aux impuretés, nous corrigeons le déplacement de raie total de la contribution des vortex suivant :

$${}^{63}\Delta K_{2\%} = {}^{63}K_{\text{total}2\%} - {}^{63}K_{\text{pur}} - {}^{63}K_{2\%\text{vortex}} = 1100\pm 100 \text{ ppm}$$

$${}^{63}\Delta K_{1\%} = {}^{63}K_{\text{total}1\%} - {}^{63}K_{\text{pur}} - {}^{63}K_{1\%\text{vortex}} = 810\pm 100 \text{ ppm}$$

La quantité  ${}^{63}K_{\text{vortex}}$  est évaluée pour les noyaux  $^{63}\text{Cu}$  d'après notre mesure du champ magnétique associé au point selle  $\delta B$  (voir partie 2). On a :  ${}^{63}K_{1\%\text{vortex}} \approx 64\text{ppm}$  et  ${}^{63}K_{2\%\text{vortex}} \approx 200\text{ppm}$  (respectivement 6 et 18G, pour des mesures effectuées à 9T).

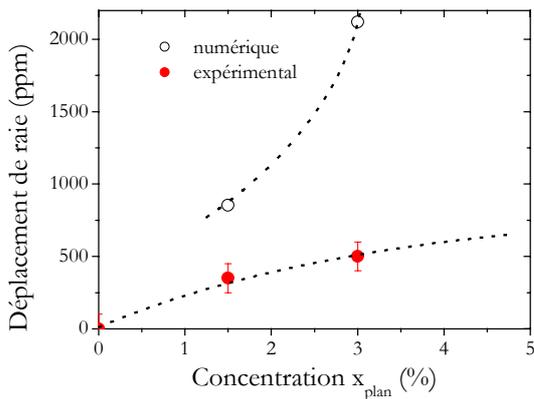


Figure 54 : Décalage magnétique du maximum de la raie  $^{17}\text{O}$ , déterminé expérimentalement (symboles fermés) en fonction de la concentration comparé au décalage des spectres numériques (symboles ouverts).

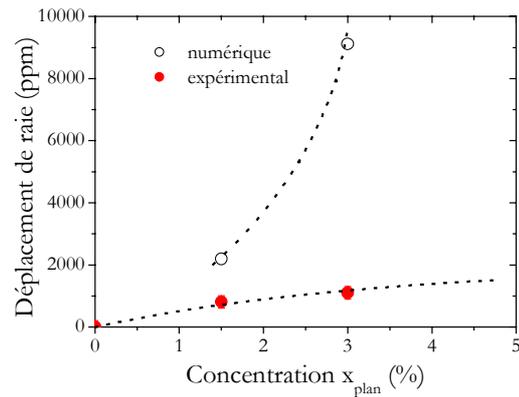


Figure 55 : Décalage magnétique du maximum de la raie  $^{63}\text{Cu}$ , déterminé expérimentalement (symboles fermés, Ishida) en fonction de la concentration comparé au décalage des spectres numériques (symboles ouverts).

\*\*\*\*\*

Pour résumer, dans le cas du Ni comme du Zn, les mesures sont compatibles avec une aimantation alternée antiferromagnétique d'extension spatiale qui sature dans l'état supraconducteur vers trois mailles. Cependant, le comportement en température de l'amplitude de cette aimantation alternée est très différent pour les deux types d'impuretés : elle sature pour le Zn et augmente à basse température comme  $C/(T+50)$  pour le Ni. De plus, la présence d'impuretés non magnétiques Zn donne lieu à un magnétisme nouveau qui s'ajoute à la polarisation alternée : une polarisation non alternée positive qui s'étend sur trois mailles à 10K. Son amplitude en  $r=1$  vaut environ 40% de la polarisation alternée.

#### 4) RMN de l'impureté Li ?

Nous avons vu dans la partie précédente que les impuretés Li et Zn ont le même effet sur le réseau de vortex. De plus, nous avons vérifié à 10K que 2% de Li (dans les plans  $x_p=1.7\%$ ) donnent lieu à un élargissement  $^{17}\text{O}$  asymétrique, comparable à 1% de Zn (dans les plans  $x_p=1.5\%$ ), dans les barres d'erreur. Ces deux types d'impuretés non magnétiques semblent induire un magnétisme semblable dans l'état supraconducteur. Nous nous intéressons ici aux mesures de déplacement de raie Li réalisées dans l'état supraconducteur (Bobroff 2001), que nous essaierons d'expliquer dans le cadre des résultats précédents, établis pour des mesures effectuées en présence de Zn.

La RMN des noyaux Li montre que le déplacement de raie augmente quand la température diminue, d'un facteur presque quatre entre  $T_c$  et 10K. Comment expliquer dans le scénario que nous venons de dresser où l'amplitude des moments magnétiques induits en  $r=1$   $S_1^0$  sature, le comportement du déplacement de raie du Li ?

Dans un premier temps, nous examinons quantitativement la situation d'un déplacement de raie induit par la présence du terme non alterné  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$ . Puis nous reviendrons sur un autre scénario pour l'évolution de l'aimantation alternée, que nous avons mis entre parenthèses, qui expliquerait le déplacement de raie Li par l'existence de moments magnétiques induits dépendant de la température. Nous soulignerons que ce scénario mène à des formes de spectres  $^{17}\text{O}$  simulés en désaccord avec les spectres mesurés.

#### 4-1- Moments magnétiques effectifs vus par le Li

Les manifestations du terme non alterné  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$  sur les spectres  $^{17}\text{O}$  en présence de Zn apparaissent progressivement quand la température diminue, de 40K jusqu'aux plus basses températures mesurées. Nous avons caractérisé la dépendance spatiale de  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$  à 10K mais l'asymétrie continue d'augmenter jusqu'à 5K (voir figure 20). Cette polarisation induite que nous avons supposée localisée sur site Cu jusqu'ici donne lieu à une densité de spin supplémentaire, vue par le Li.

*Quel déplacement de raie Li est induit par cette densité de spin si elle est localisée :*

*sur les premiers voisins Cu ?* La variation de déplacement de raie  $^7\text{K}$  entre Tc et 10K correspondant dû à  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$  en  $r=1$  vaut  $^7\Delta\text{K}=32\text{ppm}$ . Ce déplacement de raie est bien inférieur à la variation observée expérimentalement entre 85K et 10K qui vaut  $^7\Delta\text{K}_{\text{exp}}=765\text{ppm}$ . **La densité de spin dûe au terme non alterné sur les premiers voisins Cu donne lieu à un déplacement de raie Li vingt fois inférieur à la mesure.**

*sur les premiers voisins O ?* L'existence de densité de spin dûe à ce terme non alterné sur les oxygènes premiers voisins de l'impureté donnerait lieu également à un déplacement de raie Li. Le couplage hyperfin entre les spins nucléaires Li et l'orbitale  $2p$  de l'oxygène vaut environ 16.3kOe. Ce couplage est seize fois plus grand que le couplage entre les spins nucléaires Li et les premiers voisins Cu. Ainsi, l'existence sur les premiers voisins O du quart de la densité de spin dûe à  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$  sur les Cu voisins donnerait lieu au déplacement de raie  $^7\text{K}$  observé expérimentalement.

*sur le site Li lui-même ?* Le couplage hyperfin  $B_{\text{contact}}$  entre le spin nucléaire du Li et la densité de spin sur l'orbitale  $2s$  se fait par une interaction de contact et est presque deux ordres de grandeur plus important que  $^7A_{\text{hf}}$  (calcul J. Bobroff<sup>1</sup>). L'extrapolation de la densité d'état induite en  $r=0$  donne lieu à un déplacement de raie valant  $^7\Delta\text{K}=970\text{ppm}$ . Ce déplacement de raie est comparable au déplacement de raie mesuré. Mais la présence de densité d'état sur le site Li est discutable : le niveau d'énergie du Li se trouve plusieurs eV en-dessous de la bande des plan  $\text{CuO}_2$ .

Pour conclure, le déplacement de raie Li  $^7\text{K}$  reflète l'existence de densité de spin, dûe au terme non alterné, dans son voisinage, plus probablement localisée sur les orbitales  $2p$  des oxygènes. La dépendance en température de  $^7\text{K}$  donne ainsi une mesure directe de l'amplitude de  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$ . Par la suite, on peut utiliser l'asymétrie des spectres  $^{17}\text{O}$  pour caractériser complètement l'évolution en température de la dépendance spatiale de  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$ .

#### 4-2- Moments paramagnétiques induits vus par le Li

Supposons maintenant une toute autre origine au déplacement de raie Li et un tout autre scénario pour la polarisation alternée induite par les impuretés Zn dans l'état supraconducteur :  $^7\text{K}$  est dû, comme dans l'état normal, à la présence de moments paramagnétiques induits de l'aimantation alternée sur les premiers voisins Cu. Si l'amplitude de ces moments augmente

---

<sup>1</sup> Le couplage hyperfin entre le noyau Li et un moment électronique situé sur l'orbitale  $2s$  vaut  $^7A_{\text{hf}}=85.8\text{kOe}$  soit environ dix fois plus que le couplage hyperfin au Cu voisin.

comme  ${}^7\text{K}$ , alors les mesures  ${}^{17}\text{O}$  imposent une extension spatiale  $\xi_{\text{imp}}$  de la polarisation alternée qui diminue à basse température, comme représentée sur la figure ci-dessous.

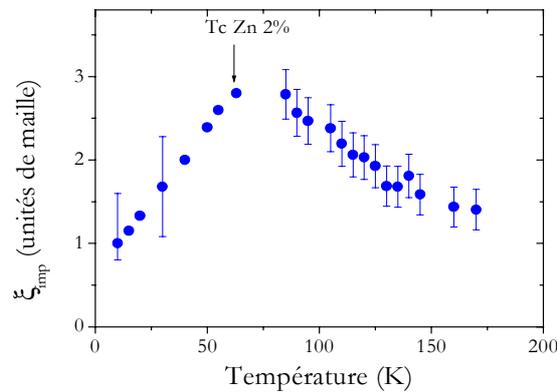


Figure 56 : Evolution en température de l'extension  $\xi_{\text{imp}}$  de l'aimantation antiferromagnétique. En-dessous de  $T_c$ ,  $\xi_{\text{imp}}$  diminue jusqu'à environ une maille.

Nous déterminons à nouveau l'amplitude  $A$  et l'extension  $L$  du terme non alterné  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$  en comparant les largeurs  ${}^{17}\text{O}$  et l'asymétrie de la raie aux mesures à 10K.

**A la fois les largeurs de raies  ${}^{17}\text{O}$  expérimentales et l'asymétrie du spectre sont bien décrites pour un terme non alterné d'amplitude  $A \approx 0.25$  et d'extension  $L \approx 2$  mailles.** En présence de ce même terme non alterné, les spectres simulés pour les concentrations Zn 1% et Zn 4% permettent également de rendre compte quantitativement des largeurs et de l'asymétrie observées. Lorsque l'extension  $\xi_{\text{imp}}$  de l'aimantation antiferromagnétique devient inférieure à une maille, l'asymétrie diminue et approche 0.1. Une variation de  $A$  ou  $L$  ne permet pas de retrouver l'asymétrie observée. Il n'est donc pas possible d'expliquer les spectres mesurés pour une extension  $\xi_{\text{imp}}$  de l'aimantation antiferromagnétique inférieure à une maille.

Ainsi, les mesures  ${}^{17}\text{O}$  seraient compatible avec ce scénario, mais comme nous l'avions mentionné, les formes des spectres numériques dans cette situation sont très différentes des spectres expérimentaux (voir figure ci-dessous), **ce qui remet fortement en cause la possibilité de cette situation.**

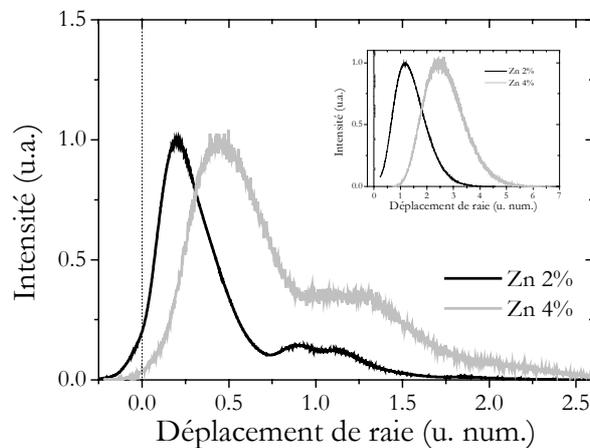


Figure 57 : Spectres  $^{17}\text{O}$  simulés pour une aimantation alternée d'extension une maille avec le terme non alterné caractérisé dans le texte, pour 2% et 4% de Zn. En insert sont représentés les spectres simulés dans la situation où l'aimantation alternée s'étend sur trois mailles.

\*\*\*\*\*

Pour conclure, il est difficile d'expliquer le déplacement de raie Li par l'existence de moments paramagnétiques induits comme dans l'état normal. **Il est plus probable que l'augmentation de  $^7\text{K}$  à basse température traduise la présence de moments magnétiques effectifs reliés à la polarisation non alternée.**

### 5) Origine du terme non alterné

Le magnétisme induit par les impuretés Zn est constitué de deux contributions de nature très différente :

- des **moments paramagnétiques** alternés antiferromagnétiquement, comme dans l'état normal, qui donnent lieu à la densité de spin  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{AF}}$
- des moments **effectifs** qui seraient dûs à l'apparition d'un **état résonant près de  $E_F$**  dans le gap supraconducteur, menant à la densité de spin  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$

Est-il légitime de *sommer* ces différentes contributions à la densité de spin ? L'existence des moments paramagnétiques met en jeu des énergies bien inférieures à  $E_F$ , tout comme une polarisation RKKY induite par des impuretés magnétiques localisées dans un métal conventionnel. Il est d'ailleurs montré théoriquement qu'une polarisation RKKY survit dans l'état supraconducteur. En revanche, la densité de spin  $\langle S^z(\mathbf{r}) \rangle^{\text{POS}}$  est due à la différence de spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$  au voisinage du niveau de Fermi. Ces échelles d'énergies très différentes mises en jeu par les deux contributions au magnétisme induit par le Zn autorise une interprétation de ces deux quantités comme indépendantes, s'ajoutant entre elles.

Le terme non alterné positif observé au voisinage d'impuretés non magnétiques traduit une augmentation locale de la susceptibilité électronique à l'énergie de Fermi  $E_F$ <sup>8</sup>. Dans un métal conventionnel, la susceptibilité électronique en  $E_F$  est proportionnelle à la densité d'états totale au niveau de Fermi  $n(E_F)$ . Ce lien est moins évident dans les cuprates mais nous servira pour donner un ordre de grandeur au terme non alterné et le comparer d'une part à la densité d'état  $n(E_F)$  dans l'état normal, d'autre part aux mesures STM.

#### 5-1- Lien entre la densité d'état et la RMN

Pour quantifier l'amplitude de  $n(E_F)$  dans nos mesures à 10K, nous l'évaluons par rapport à  $n(E_F)$  dans l'état normal. Nous supposons que la susceptibilité électronique des Cu peut s'écrire comme une susceptibilité de Pauli de métal conventionnel suivant  $\chi_{1\text{Cu}} = \mu_B^2 n(E_F)$ . Alors, le déplacement de raie  $^{17}\text{O}$  dans l'état normal s'écrit  $^{17}\text{K} = (^{17}\text{A}_{\text{hf}} / \mu_B) 2 \chi_{1\text{Cu}} = ^{17}\text{A}_{\text{hf}} 2n(E_F)$  et on a  $n(E_F) \approx 1.7 \cdot 10^{-8}$  par site Cu. Dans l'état supraconducteur, un gap s'ouvre pour des énergies inférieures à 30meV. En l'absence d'impuretés, on a donc  $n(E_F)=0$  pour tous les sites Cu. Ceci reste vrai en présence d'impuretés magnétiques Ni. Par contre, la présence d'impuretés Zn induit

<sup>8</sup> La susceptibilité électronique mesurée en RMN est intégrée sur une gamme d'énergie valant  $k_B T$  autour de l'énergie de Fermi (Slichter 1978).

de la densité d'état en  $E_F$ . D'après nos résultats,  $n(E_F)^{imp}$  vaut environ  $0.85 \cdot 10^{-8}$  sur le site Cu premier voisin, elle est donc de l'ordre de grandeur de  $n(E_F)$  dans l'état normal. La figure 58 représente  $n(E_F)^{imp}$  en fonction de la distance à l'impureté, normalisée à  $n(E_F)$  pour  $T > T_c$ .

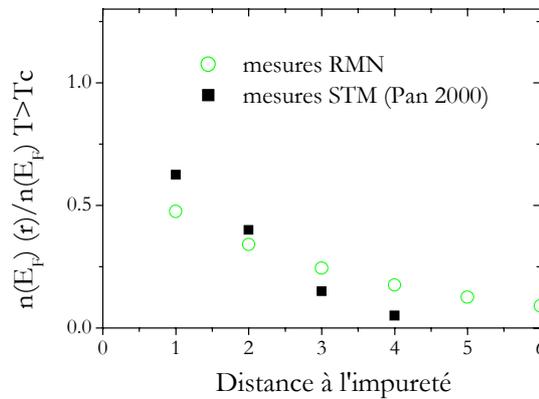


Figure 58 : Densité d'état  $n(E_F)$  induite par les impuretés Zn d'après nos mesures à 10K (cercles) en fonction de la distance à l'impureté. Cette quantité est normalisée à sa valeur pour  $T > T_c$ . Les carrés représentent l'amplitude du pic de densité d'état en  $-2\text{meV}$  mesuré par STM, d'après (Pan 2000).

## 5-2- Comparaison à la densité d'états mesurée en STM

Des mesures STM dans un cuprate de la famille BiSrCuO proche du dopage optimal ont étudié l'effet de substitutions Zn sur le spectre de densité d'états, en absence de champ magnétique (figure 59, d'après Pan2000). Loin de l'impureté, le spectre présente le gap supraconducteur caractéristique des cuprates. Au voisinage de l'impureté, le gap supraconducteur existe toujours mais les pics de cohérence sont supprimés et il apparaît un pic de densité d'état intense à une énergie proche de l'énergie de Fermi (en  $-2\text{meV}$ ). L'amplitude de ce pic de densité d'état dépend de la distance à l'impureté (figure 60). Au-delà des deux premiers sites Cu, elle décroît de façon exponentielle et est quasiment isotrope. Nous comparons sur la figure 58 l'amplitude de ce pic de densité d'état à notre mesure. **La densité d'état  $n(E_F)^{imp}$  mesurée en STM est approximativement du même ordre de grandeur que celle que nous avons déterminée et les dépendances spatiales à partir de  $r=1$  sont très similaires.**

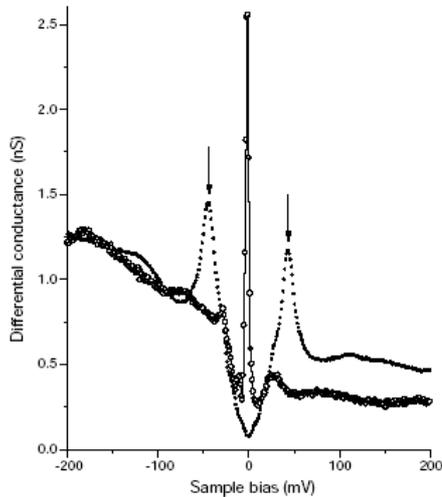


Figure 59 : Spectre tunnel mesuré à la surface d'un composé BSCCO dopé optimum loin de l'impureté Zn (symboles fermés) et près du Zn (symboles ouverts), d'après (Pan 2000).

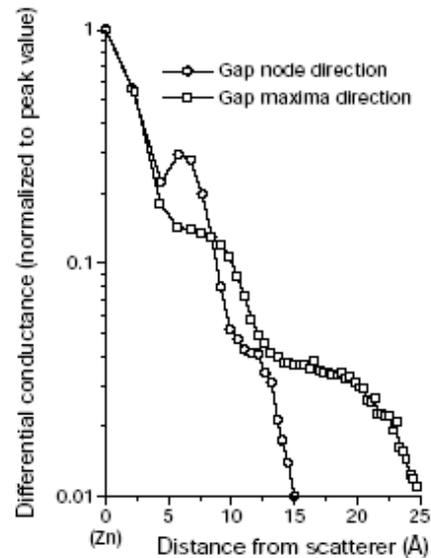


Figure 60 : Evolution de la conductance tunnel à l'énergie de résonance avec la distance à l'impureté Zn.

En présence de Ni, les mesures STM n'observent pas de pic de densité d'état en  $E_F$ , mais des pics à des énergies supérieures et inférieures (Hudson 2001). Ce résultat est tout-à-fait cohérent avec nos mesures RMN  $^{17}\text{O}$  et les mesures RMN  $^{63}\text{Cu}$  de (Ishida 1993) qui montrent l'absence d'une polarisation non alternée positive.

### 5-3- Effet attendu sur les mesures RMN à partir des mesures STM

Peut-on prévoir à partir des mesures STM les comportements observés sur les mesures RMN ? Le déplacement de Knight mesuré en RMN correspond à la susceptibilité électronique au voisinage de l'énergie de Fermi  $E_F$ , plus précisément à la susceptibilité électronique intégrée sur une gamme  $k_B T$  d'énergie autour de  $E_F$ . Si les seuls états électroniques dans cette gamme d'énergie se trouvent à une énergie  $E_{imp}$  décalée par rapport à  $E_F$ , comme l'indiquent les mesures STM, alors le déplacement de Knight correspondant doit présenter une dépendance en température particulière en-dessous de la température  $T_{imp} = E_{imp}/k_B$ , comme représenté sur la figure 61.

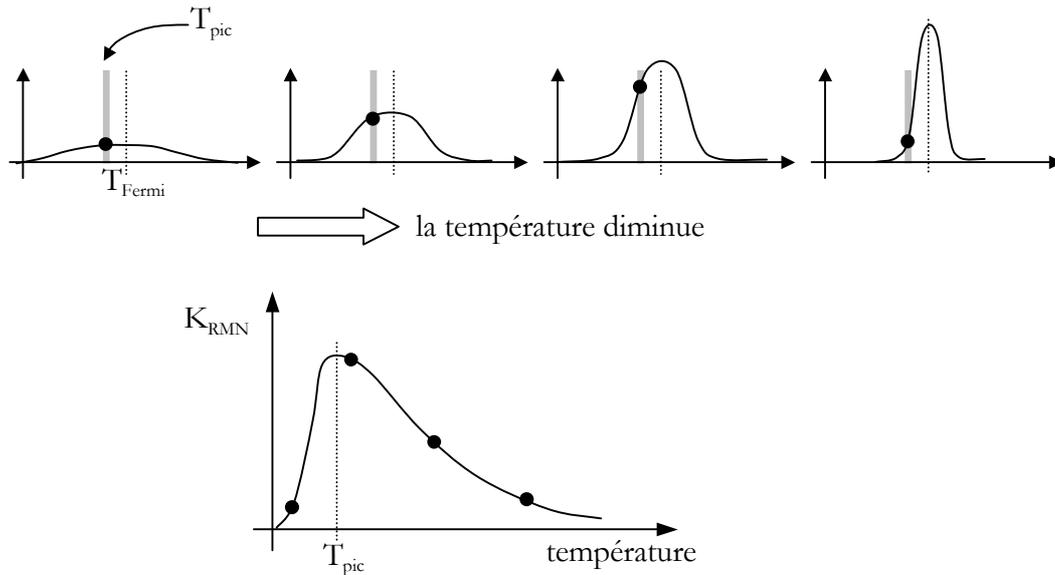


Figure 61 : Schéma de l'évolution du déplacement de Knight mesuré en RMN dû à un pic de densité d'état induit à une énergie décalée par rapport à  $E_F$ .

La réduction du déplacement de Knight en-dessous de  $T_{imp}$  signale que l'énergie du pic est décalée par rapport à  $E_F$ . Cette question a fait l'objet d'un récent papier (Chang 2004) que nous détaillons ici. Les auteurs supposent l'existence d'un pic de densité d'état à une énergie équivalente à  $T_{imp}=17K$ , mais ne précisent pas la largeur du pic considérée. Le déplacement de raie correspondant qu'ils calculent est représenté sur la figure ci-dessous.

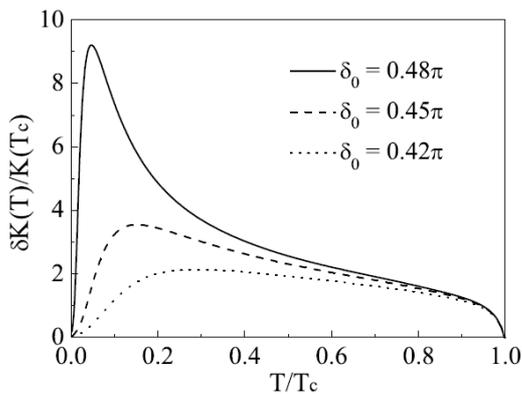


Figure 62 : Déplacement de Knight calculé sur un site premier voisin de l'impureté non magnétique dans un cuprate surdopé, pour un état résonant d'énergie équivalente à  $T=17K$ , d'après (Chang 2004).

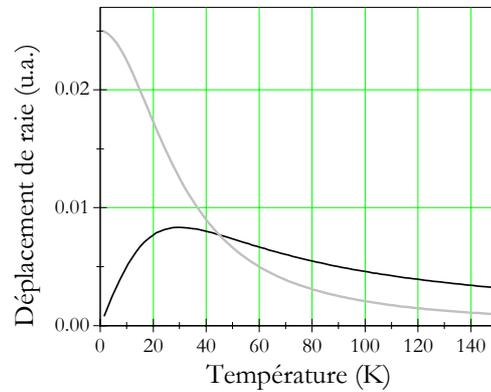


Figure 63 : Déplacement de Knight calculé sur un site premier voisin de l'impureté non magnétique pour un état résonant à  $T_{imp}=15K$  de largeur  $\Delta T=0$  (courbe noire) et de largeur  $\Delta T \approx T_{imp}$  (courbe grise).

La quantité  $\delta K$  décroît exponentiellement en-dessous de  $T_{imp}$ , comme le montrait qualitativement la figure 61. D'après les auteurs, les mesures RMN de déplacement de raie à basse température permettrait de distinguer son origine : entre un moment paramagnétique et un tel moment effectif.

Cette forte réduction du déplacement de Knight jusqu'à zéro à température nulle n'est valable que pour un pic de densité d'état de largeur  $\Delta T \ll T_{imp}$ . Or le pic mesuré en STM a une

largeur en énergie (supérieure à la résolution expérimentale) de l'ordre de  $T_{imp}$ . Quelle que soit la température, les ailes de ce pic donnent lieu à de la densité d'état en  $E_F$ . Le poids de cette densité d'états dans le déplacement de Knight, négligeable à haute température, devient très important à basse température. La figure ci-dessus montre l'évolution du déplacement de Knight d'un premier voisin de l'impureté, pour une largeur nulle  $\Delta T = 0$  de ce pic ainsi que pour  $\Delta T \approx T_{imp}$ . Ainsi, pour un pic de densité d'état de largeur comparable à son énergie, le comportement en température du déplacement de Knight ne décroît pas exponentiellement en-dessous de  $T_{imp}$ , mais *sature* à température nulle.

Par ailleurs, l'application d'un champ magnétique, inévitable pour les mesures RMN, gomme encore plus ce comportement particulier. Comme le montre la figure ci-dessous, un champ appliqué lève la dégénérescence des états  $\uparrow$  et  $\downarrow$  en  $E_{imp}$  et rapproche le pic du niveau de Fermi. Le comportement des moments effectifs observés dépend également de la valeur de champ appliquée.

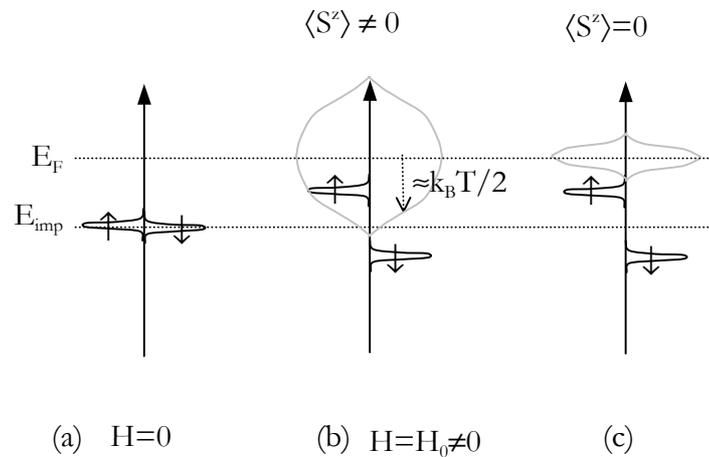


Figure 64 : Schéma de la densité d'état pour les orientations de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$  en l'absence de champ magnétique appliqué (a) et avec un champ magnétique pour (b) et (c). Si la température est supérieure à  $E_{imp} - \mu H_0$  (b), les niveaux  $\uparrow$  et  $\downarrow$  sont différemment peuplés et un moment magnétique résultant est peut-être mesuré en RMN. Lorsque la température devient inférieure à  $E_{imp} - \mu H_0$ , les niveaux  $\uparrow$  et  $\downarrow$  sont également peuplés et il n'y a pas de moment effectif résultant.

Ainsi, pour un pic de densité d'état de largeur  $\Delta T \ll E_{imp}$  et sous un champ appliqué de 14.5 Teslas (respectivement 3.5T), un moment effectif peut-être observé pour  $1K < T$  environ (respectivement  $24K < T$ ). Si la largeur du pic  $\Delta T$  est de l'ordre de  $E_{imp}$ , comme ce qui est observé expérimentalement par STM, on s'attend à observer un moment effectif jusqu'à des températures bien inférieures. Pour toutes ces raisons, le comportement très particulier du déplacement de raie décrit par (Chang 2004) vers les températures nulles se manifeste probablement par une simple saturation sur les mesures.

Qu'en est-il du déplacement de raie expérimental ? A la fin des analyses de nos mesures, nous avons conclu que le déplacement de raie Li reflétait en partie cette densité d'état induite<sup>9</sup>. En particulier, nous avons vu que son augmentation à basse température ne pouvait être dûe à la présence des moments paramagnétiques induits. La figure ci-dessous présente  $^7K$  mesuré dans un composé dopé optimum (Bobroff 2001). Il semble qu'entre 10K et les plus basses températures

<sup>9</sup> sans pour autant réussir à localiser la position de la densité de spin

mesurées  $^7\text{K}$  saturé. Ainsi, les mesures pourraient être compatibles avec les prédictions réalisées à partir des résultats STM.

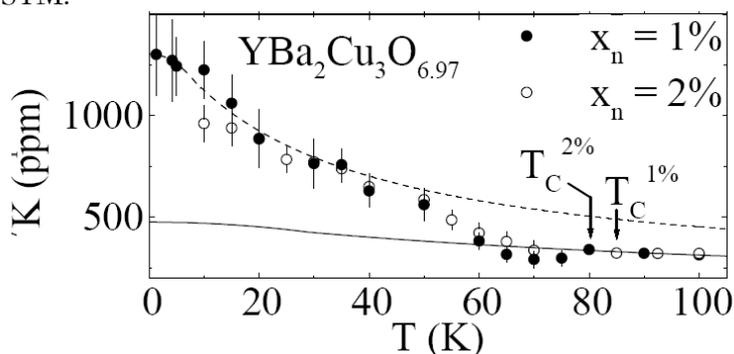


Figure 65 : Déplacement de raie  $^7\text{K}$  des noyaux Li mesuré dans un composé dopé optimum  $\text{O}_{6.97}$  avec 1% et 2% de Li (respectivement en symboles fermés et ouverts). Ce déplacement de raie est uniquement la contribution **magnétique** au déplacement de raie total, déconvolué du déplacement de raie dû au champ du réseau de vortex, d'après (Bobroff 2001).

Mais d'autres effets pourraient participer à ces observations :

- l'aimantation associée à un moment paramagnétique saturé également lorsque la température devient inférieure ou égale au champ magnétique appliqué : c'est le cas en-dessous de 10K pour un champ magnétique appliqué de 7Teslas.

- dans toute la description que nous avons faite, nous avons supposé l'amplitude du pic en  $E_F$  indépendante de la température. Pour rendre compte du comportement de  $^7\text{K}$ , introduire une dépendance en température de  $n(E_F)$  n'est pas nécessaire, mais il est difficile d'interpréter  $^7\text{K}$  sans cette information.

Par ailleurs, la comparaison de nos résultats à ceux obtenus par Pan *et al.* a des limites car les composés sont des familles de cuprates différents. De plus, les cuprates BSCCO présentent de fortes inhomogénéités de dopage. On ne peut donc exclure la possibilité d'un dopage différent du notre dans les mesures de (Pan 2000).

Ces questions soulignent la nécessité de mesures supplémentaires pour mieux comprendre cet effet, notamment par des mesures STM en fonction de la température.

\*\*\*\*\*

Pour conclure, les mesures  $^{17}\text{O}$  dans l'état supraconducteur ont permis d'établir la cartographie du magnétisme induit par des impuretés magnétiques Ni et non magnétiques Zn. La nature de ce magnétisme induit est très différente pour les deux types d'impuretés. Les impuretés Ni induisent une aimantation alternée antiferromagnétique dont l'extension sature dans l'état supraconducteur à trois mailles environ et dont l'amplitude augmente suivant une loi en  $C/(T+\theta)$  avec  $\theta \approx 50\text{K}$ . Les impuretés Zn induisent une aimantation alternée antiferromagnétique dont l'extension sature également à environ trois mailles mais dont l'amplitude est constante dans l'état supraconducteur. Dans le cas du Zn uniquement, il se rajoute à cette aimantation alternée une polarisation non alternée positive attribuée à la densité d'état induite au voisinage du niveau de Fermi. A la fois l'amplitude et la dépendance spatiale de ce terme sont comparables aux caractéristiques du pic de densité d'état au voisinage de  $E_F$  observé par STM au voisinage d'impuretés Zn dans un composé BiSrCaCuO.

L'existence d'une aimantation alternée dans l'état supraconducteur induite par les impuretés Zn et Ni montre que les corrélations antiferromagnétiques subsistent dans l'état supraconducteur.

Ces résultats soulèvent un certain nombre de questions aux descriptions théoriques. En ce qui concerne la formation de **l'aimantation alternée antiferromagnétique** :

- comment expliquer la survie des moments magnétiques induits dans l'état supraconducteur ?
- comment expliquer le comportement en température différent de l'amplitude de ces moments en présence de Zn et Ni ?

En ce qui concerne **la polarisation positive** :

- à quel phénomène physique correspond la densité d'état au niveau de Fermi induite par le Zn, délocalisée sur quelques mailles ?
- quelle la dépendance en température de l'amplitude de cette densité d'état ?
- comment expliquer l'absence de cet effet autour d'une impureté magnétique Ni ?



## Partie 4 : Discussion des résultats

La partie précédente montre que nos mesures RMN en présence d'impuretés non magnétiques peuvent s'interpréter par l'existence de deux polarisations de nature différentes : des moments paramagnétiques alternés antiferromagnétiquement qui s'ajoutent à des moments magnétiques effectifs non alternés. Le magnétisme induit par des impuretés magnétiques Ni est très différent : les mesures mettent en évidence l'existence d'une simple polarisation alternée, de même nature que dans l'état normal. Nous discutons dans cette partie les origines possibles de ces observations.

Certains modèles théoriques, basés sur la diffusion des quasiparticules supraconductrices par le potentiel d'impureté *non magnétique*, rendent compte d'un pic de densité d'état au voisinage du niveau de Fermi. Ce pic de densité d'état, observé par des mesures STM, pourrait être à l'origine des effets d'impuretés non magnétiques sur nos mesures RMN. Par ailleurs, des modèles basés sur l'existence de moments paramagnétiques induits au voisinage d'impuretés dans l'état supraconducteur, décrivent l'interaction de ces moments avec les quasiparticules associées à la supraconductivité comme un effet Kondo. Nous passons en revue rapidement ces deux classes de modèles.

### 1) Diffusion par un potentiel

Dans les supraconducteurs conventionnels dont le gap est isotrope, la présence d'une impureté magnétique a un effet local sur le paramètre d'ordre sur une échelle de longueur donnée par  $1/k_F$ , c'est-à-dire quelques mailles (Flatté 1997). La réduction de la densité superfluide au voisinage de l'impureté s'accompagne de l'apparition de nouveaux états électroniques induits dans le gap supraconducteur, qui ont été observés expérimentalement (Yazdani 1997). L'énergie de ces états dépend du type d'impureté. Au contraire, une impureté non magnétique n'a aucun effet sur la densité d'état locale. Les cuprates présentent une supraconductivité particulière avec un gap anisotrope, dont la symétrie est celle d'une orbitale  $d$  (voir chapitre Biblio\_cuprates). Dans ce cas, des calculs théoriques prédisent un effet local d'une impureté non magnétique très différent de ce qui est attendu dans un supraconducteur avec gap isotrope.

La diffusion par un potentiel des quasiparticules d'un supraconducteur de symétrie  $d$  mène à l'apparition de pics de densité d'état dans le gap supraconducteur, comme le montre la figure ci-dessous (Balatsky 1995).

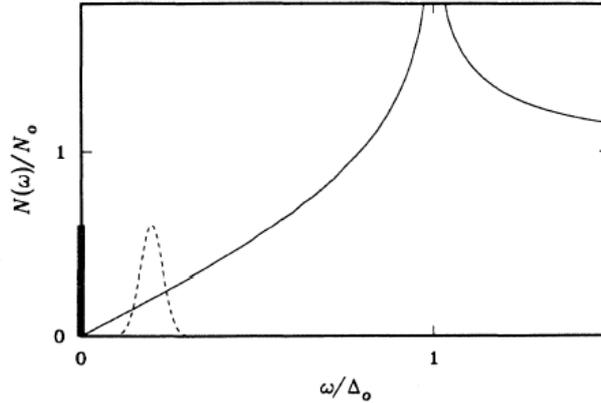


Figure 66 : Schéma de la densité d'état dans un supraconducteur  $d$  (courbe noire), avec un potentiel diffuseur (ligne en pointillés) et avec un potentiel diffuseur en limite unitaire (trait épais en  $\omega=0$ ), d'après (Balatsky 1995).

L'énergie de ces pics dépend de la valeur du potentiel de l'impureté : si la diffusion sur l'impureté est décrite en limite unitaire, comme c'est le cas pour les impuretés Zn, le pic de densité d'état se trouve à l'énergie de Fermi  $E_F$ .

### 1-1- Impureté non magnétique

En ce qui concerne la dépendance spatiale de ce pic de densité d'état, les mesures STM qui ont la résolution atomique indique un maximum de densité d'état au niveau de Fermi  $n(E_F)$  sur l'impureté elle-même, puis en  $r=\sqrt{2}$ .

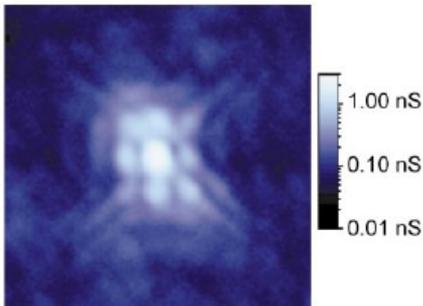


Figure 67 : Dépendance spatiale de l'amplitude du pic de densité d'état avec au centre l'impureté Zn, d'après (Pan 2000).

Toutefois, cette géométrie a fait l'objet de nombreux débats sur le plan théorique et expérimental. Elle pourrait révéler un effet de filtre à travers la couche BiO (Balatsky 2000). Certains modèles trouvent un maximum de densité d'état en  $r=1$  (Tsuchiura 2000, Atkinson 2000, Zhu 2001).

Dans un modèle  $t-t^2$ -J, Tsuchiura (2000) trouve un pic de résonance à une énergie légèrement inférieure à  $E_F$ . Dans ce cas, l'état localisé au voisinage de l'impureté a une amplitude maximale en  $r=1$  et nulle sur le site de l'impureté.

Dans une théorie perturbative du désordre (T-matrix), Atkinson *et al.* ont étudié les interactions entre impuretés, qui se traduisent par des diffusions multiples pour des concentrations finies d'impuretés (Atkinson 2000). Alors que pour une impureté isolée, le maximum de densité d'état a lieu en  $r=1$ , cette géométrie peut beaucoup changer en présence de plusieurs impuretés. Dans cette situation, la géométrie dépendrait de l'impureté observée. En limite diluée ( $x_p \leq 3\%$ ), nos expériences ne montrent cependant pas de dépendance en concentration forte dans les caractéristiques du terme non alterné. Par contre, pour la concentration maximale de 6% de Zn dans les plans, les effets sur les spectres  $^{17}\text{O}$  dûs aux impuretés saturent.

Bien que le débat de la dépendance spatiale du pic de densité d'état reste ouvert, ces modèles basés sur la diffusion par un potentiel parviennent à décrire qualitativement l'effet observé par les mesures STM. En revanche, ils ne prennent pas en compte l'existence de moments paramagnétiques induits au voisinage de l'impureté. Certains modèles le font et considèrent dans le modèle l'existence de moments magnétiques localisés sur les quatre sites Cu voisins de l'impureté. Par exemple, Zhu *et al.* traitent le cas d'une impureté non magnétique en limite unitaire avec des moments magnétiques induits en  $r=1$ <sup>1</sup> (Zhu 2001). Dans ce cas, les moments magnétiques sont rajoutés artificiellement. Wang *et al.* montre la formation d'une aimantation alternée qui s'étend sur quelques mailles ainsi que l'apparition de densité d'état dans le gap supraconducteur au voisinage de l'impureté en considérant un supraconducteur BCS de symétrie  $d$  au voisinage d'un isolant de Mott (Wang 2002). Le dopage en trous, ainsi que le gap supraconducteur (nul sur le site de l'impureté) sont très modifiés en  $r=1$ . La densité d'état calculée a la même géométrie que celle observée par les mesures STM et ne requiert pas d'effet de filtre pour les expliquer.

On note qu'alors que la plupart des modèles de diffusion par un potentiel s'appuient sur une limite unitaire, Choi *et al.* montre qu'un fort potentiel diffuseur sur le site de l'impureté n'est pas forcément nécessaire pour rendre compte d'un état lié au niveau de Fermi. En considérant des canaux de diffusion anisotropes, un état lié au niveau de Fermi peut se former avec un potentiel raisonnable (Choi 2001).

### **Ces différents modèles ne décrivent pas de dépendance en température pour $n(E_F)$ .**

Récemment, Chang et al. propose que le déplacement de raie des noyaux <sup>7</sup>Li, dépendant fortement de la température en-dessous de  $T_c$ , reflèterait la dépendance en température de  $n(E_F)$  et non celle de moments paramagnétiques (Tang 2004). Cette image rejoint l'interprétation actuelle que nous faisons de nos observations expérimentales qui suggère que l'essentiel de la dépendance en température du déplacement de raie Li est effectivement dû à la densité d'état. Dans cette description, le maximum de densité d'état induit se trouve sur l'impureté elle-même, résultat qui est très discutable. De plus, la valeur de densité d'état sur le site du Li calculée donnerait lieu à un déplacement de raie  ${}^7\Delta K_{\text{Flatté}}=4290\text{ppm}$ , presque six fois plus grand que celui qui est mesuré. En plus de prédire l'amplitude de la densité d'état, ce travail fournit aussi l'évolution en température de l'extension spatiale de la densité d'état, jusqu'à deux mailles de l'impureté. Si l'amplitude du terme non alterné varie comme  ${}^7\Delta K_{\text{exp}}$ , alors l'extension  $L$  indépendante de la température obtenue par Flatté n'est pas compatible avec les mesures <sup>17</sup>O : l'amplitude se réduit d'un facteur deux environ entre 10K et 40K et nos simulations indiquent que pour une amplitude divisée par deux, si l'extension  $L$  ne varie pas, l'asymétrie est encore significative (0.2-0.25). Or à cette température, les spectres ont retrouvé une forme nettement plus symétrique. Les résultats quantitatifs de cette étude sont donc encore éloignés de nos observations. De plus, comme nous avons vu dans le premier paragraphe, une dépendance en température de  $n(E_F)$  n'est pas nécessaire pour rendre compte de nos mesures.

## **1-2- Impureté magnétique**

La diffusion par une impureté magnétique plutôt que non magnétique se manifeste par un dédoublement du pic de densité d'état (Tsuchiura 2000, Choi 2001, Tang 2004) traduisant la levée de la dégénérescence de spin. Tsuchiura *et al.* montre que l'écart entre les deux énergies de

---

<sup>1</sup> Leur modélisation des moments magnétiques est particulière : ils considèrent tout d'abord un moment placé en (1,0) puis (0,1) etc. puis effectuent la moyenne des densité d'états trouvés.

résonance est proportionnel au moment magnétique présent sur l'impureté (Tsuchiura 2000). Les mesures STM observent effectivement des pics de densité d'état à des énergies supérieure et inférieure à  $E_F$  au voisinage d'impureté Ni. L'absence de densité d'états en  $E_F$  est tout-à-fait cohérente avec les mesures RMN Cu et O qui n'indiquent aucune manifestation de ce magnétisme.

Ces modèles de diffusion rendent bien compte de la différence entre impuretés magnétiques et non magnétiques.

## **2) Effet Kondo dans l'état supraconducteur**

Les descriptions d'un effet Kondo dans l'état supraconducteur permettent naturellement de décrire la présence de moment magnétique induit ainsi que de la résonance au niveau de Fermi à basse température.

### **2-1- Effet Kondo dans un supraconducteur de type $d$**

Dans ce type de modèle, la description de la formation du moment magnétique est séparée de l'interaction de ce moment avec les plans  $\text{CuO}_2$ . Les arguments invoqués par Vojta et al. pour expliquer la formation de moments magnétiques induits sont les mêmes que dans l'état normal (Vojta 2001). Les descriptions Kondo développées pour les cuprates diffèrent de l'effet Kondo « classique » puisqu'il a lieu dans un état supraconducteur. Plutôt que d'interagir avec des quasiparticules d'un liquide de Fermi, le moment magnétique interagit avec des quasiparticules de basse énergie associées à la supraconductivité de symétrie  $d$ . Les mesures ARPES montrent par ailleurs que ces quasiparticules sont mieux définies en énergie que les quasiparticules de l'état normal. Ce modèle mène à une transition de phase quantique à  $T=0$  suivant la valeur du couplage Kondo (Fig2, Vojta 2001). **Une augmentation du dopage correspondrait à une augmentation du couplage Kondo.** Pour des valeurs de couplage inférieures à 0.11eV, le moment magnétique induit est un moment libre avec un comportement Curie. Au-dessus de 0.11eV, ce moment est écranté, la température de Kondo  $T_K$  varie avec le couplage  $J$ . Cette description explique l'évolution dans du comportement température du moment induit dans le régime sousdopé vers le régime légèrement surdopé.

### **2-2- Evolution avec la température**

L'amplitude du moment magnétique induit évoluerait alors comme dans un effet Kondo classique avec une saturation pour  $T \ll T_K$  ( $T_K$  vaut environ 135K).

Le résultat intéressant de ce papier (Vojta 2001) est l'étude de l'évolution du pic de densité d'état avec la température. Pour des températures  $T > T_K$ , l'amplitude du pic de densité d'état en  $E_F$  dépend faiblement de la température. Par contre, dès que  $T < T_K$ , le comportement change brutalement : l'amplitude augmente d'un facteur deux entre  $T_K$  et  $T_K/2$ . Cette forte dépendance en température en dessous de  $T_K$  est compatible avec le comportement de l'asymétrie qui augmente en dessous de 50K environ.

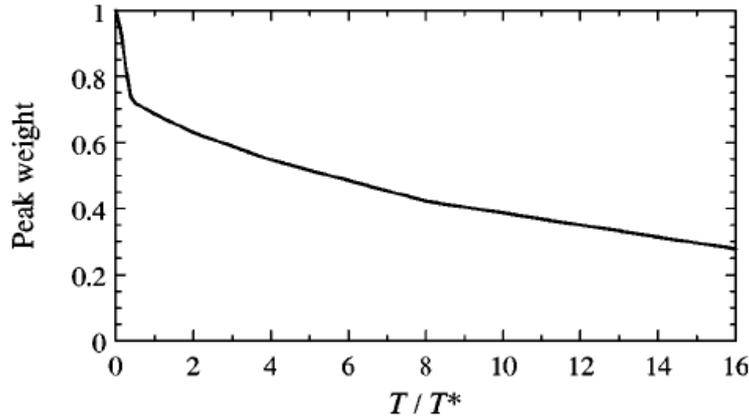


FIG. 6. Weight of the crossover peak as shown in Fig. 5, integrated from  $\omega = -10T^*$  to  $10T^*$ , and normalized to the peak weight at  $T=0$ .

Figure 68 : Evolution en température de l'amplitude du pic de densité d'état en  $E_F$  associé à la résonance Kondo, d'après (Vojta 2001).

Dans le cas d'impureté magnétique Ni, une température de Kondo réduite  $T_K \approx 0$  expliquerait l'absence d'effet de densité d'état observé sur nos mesures. Mais cette description ne permet pas de rendre compte des spectres de densité d'état mesuré par STM au voisinage d'impuretés Ni.

\*\*\*\*\*

En conclusion, à la suite de ces mesures, il nous est impossible de conclure sur l'origine du magnétisme particulier observé autour d'impuretés non magnétiques, effet Kondo ou diffusion par un potentiel ? En revanche, l'aimantation alternée qui existe autour des impuretés magnétiques et non magnétiques est une signature des **corrélations antiferromagnétiques qui subsistent dans l'état supraconducteur**. La saturation de l'extension de la polarisation induite - révélée à la fois par les impuretés magnétiques et non magnétiques - suggère que la portée des corrélations sature dans l'état supraconducteur.

Pour comprendre l'origine des effets observés à la fois par RMN et STM dans l'état supraconducteur, de nouvelles mesures sont nécessaires. En ce qui concerne les mesures STM, il serait intéressant d'avoir accès à la dépendance en température de l'amplitude du pic de densité d'état observé. L'évolution de ce pic, ainsi que des effets sur les spectres RMN, *dans le régime sousdopé*, devrait permettre d'avancer la compréhension de ce phénomène.



## Conclusion



## Conclusion

Les mesures RMN que nous avons effectuées caractérisent le magnétisme induit par des substitutions non magnétiques dans l'état normal et supraconducteur de cuprates  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ . Dans l'état normal, nous sommes parvenus à quantifier pour la première fois l'aimantation induite en fonction du dopage et de la température, ce qui renseigne sur les corrélations antiferromagnétiques. Nous avons étendu cette démarche à l'état supraconducteur pour suivre l'évolution des corrélations antiferromagnétiques. Dans le cas d'impuretés non magnétiques, de nouveaux effets magnétiques, propres à l'état supraconducteur des cuprates, sont mis en évidence.

### *Dans l'état normal*

C'est grâce à l'utilisation des mesures RMN de *différents* noyaux réalisées à chaque fois sur un même échantillon ainsi que la comparaison itérative de ces mesures à des simulations numériques que l'on peut reconstruire l'aimantation alternée induite. En effet, du fait de leurs facteurs de forme différents, l'impureté  $^7\text{Li}$  et les noyaux  $^{89}\text{Y}$  et  $^{17}\text{O}$  ne sont pas sensibles à la même région de la polarisation. Notre résultat de polarisation rend compte qualitativement des effets observés sur les spectres des différents noyaux (présence de satellites sur le spectre  $^{89}\text{Y}$  dans le régime sousdopé et élargissement de la raie  $^{17}\text{O}$ ) mais aussi quantitativement et ce dans toute la gamme de température mesurée. Par ailleurs, ce résultat est compatible avec les autres mesures RMN effectuées en présence d'impuretés et donne ainsi un cadre cohérent à ces mesures. Cette *imagerie* de l'aimantation induite par des substitutions non magnétiques est ainsi l'aboutissement de dix ans de mesures RMN de l'effet d'impuretés sur les plans  $\text{CuO}_2$ .

L'aimantation qui se développe dans les plans  $\text{CuO}_2$  est très différente de celle attendue autour d'impuretés magnétiques dans un métal : elle est alternée antiferromagnétiquement et son extension dépend de la température. Ce magnétisme induit est une signature des corrélations antiferromagnétiques présentes dans les plans  $\text{CuO}_2$  purs. Du régime sousdopé dans  $\text{YBaCuO}_{6.6}$  jusqu'à légèrement surdopé dans  $\text{YBaCuO}_7$ , l'enveloppe de cette aimantation a une forme exponentielle. Cette décroissance est équivalente<sup>1</sup> à celle décrite par une fonction de Bessel. Dans le but de comparer nos résultats aux mesures de la portée des corrélations magnétiques  $\xi_{\text{pur}}$  dans des composés purs, nous avons choisi de définir l'enveloppe de l'aimantation comme une fonction de Bessel  $K_0(\mathbf{r}/\xi_{\text{imp}})$  plutôt qu'une exponentielle. La fonction de Bessel est la transformée de Fourier à deux dimension d'une lorentzienne centrée au vecteur d'onde antiferromagnétique de largeur à mi-hauteur  $2/\xi_{\text{imp}}$ . Dans le régime sousdopé, l'extension de l'aimantation  $\xi_{\text{imp}}$  varie de une à deux mailles à 180K jusqu'à six mailles juste au-dessus de la température critique  $T_c$ . L'amplitude de l'aimantation induite est gouvernée par la susceptibilité des moments magnétiques induits sur les cuivre premiers voisins, bien décrite par une loi de Curie. Lorsque le dopage augmente jusqu'au régime légèrement surdopé, l'aimantation induite bien que réduite est encore mesurable, preuve que les corrélations antiferromagnétiques sont non négligeables. La forme de l'aimantation reste la même que dans le régime sousdopé mais à la fois l'amplitude et l'extension sont réduites : au-dessus de  $T_c$ , l'aimantation induite s'étend jusqu'à trois mailles environ et son amplitude est réduite d'un facteur presque trois. Nous n'observons pas de changement brutal du magnétisme induit au passage du pseudogap.

Quant à la dynamique de ces moments magnétiques induits, ceux portés par les cuivres premiers voisins de l'impureté fluctuent comme une impureté magnétique unique avec un temps

---

<sup>1</sup> sur la gamme de distance sondées allant de une à environ huit mailles de l'impureté.

de fluctuation  $\tau$  de l'ordre de  $80 \pm 10$ fs dans un composé légèrement surdopé, à 100K. La présence de substitutions Zn se manifeste sur les mesures de diffusion inélastique de neutrons comme un renforcement des fluctuations antiferromagnétiques de basse énergie et l'énergie associée à cet effet est équivalente à 100K à un temps de fluctuation de l'ordre de 80fs. Ainsi, les observations des neutrons en présence d'impuretés sont également compatibles avec notre résultat. Nous soulignons enfin que le magnétisme induit par des impuretés non magnétiques Zn ou Li est très similaire, autant du point de vue statique qui se manifeste sur les spectres RMN que dynamique, observé par le  $T_1$  des satellites  $^{89}\text{Y}$ . La polarisation que nous avons déterminée est ainsi caractéristique de l'effet d'une lacune de spin dans les plans  $\text{CuO}_2$ .

Nous nous sommes ensuite intéressés au lien entre l'échelle de longueur  $\xi_{\text{imp}}$  révélée par l'aimantation et la portée des corrélations magnétiques dans le système pur  $\xi_{\text{pur}}$ . Dans les chaînes de spins  $S=1$   $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ , un système de basse dimensionnalité et corrélé antiferromagnétiquement, il a été montré théoriquement et confirmé expérimentalement que l'extension de l'aimantation induite par des impuretés non magnétiques  $\xi_{\text{imp}}$  est égale à la portée des corrélations antiferromagnétique du système pur  $\xi_{\text{pur}}$ . Pour les cuprates, nous suggérons que  $\xi_{\text{imp}}$  est une bonne indication de  $\xi_{\text{pur}}$ . Nous avons donc comparé notre résultat aux déterminations expérimentales de  $\xi_{\text{pur}}$ . Cette longueur peut être tout d'abord obtenue d'après l'inverse de la largeur du pic de diffusion inélastique de neutrons au vecteur d'onde antiferromagnétique. La largeur ainsi extraite des mesures dépend de la fonction d'ajustement utilisée. La question du modèle sous-jacent à ce pic de diffusion est toujours débattue dans la communauté des neutrons : structure à double pic pour des fluctuations incommensurables ou forme avec plateau, ou évolution de ces effets avec la température ? On note que si les fluctuations antiferromagnétiques dépendent de l'énergie, comme c'est le cas pour le cuprate de la famille  $\text{LaSrCuO}$ , la comparaison directe entre diffusion inélastique de neutrons et RMN est sujette à caution. La portée des corrélations  $\xi_{\text{pur}}$  extraites des mesures neutrons doit être considérée pour ces raisons comme une borne inférieure à la réalité. La deuxième méthode qui donne accès à  $\xi_{\text{pur}}$  est l'analyse de Millis, Monien et Pines (MMP) des mesures dynamiques de  $\text{YBaCuO}$  mais cette analyse n'est pas valable dans le régime sousdopé. En effet, le couplage entre plans  $\text{CuO}_2$  contribue au temps de relaxation transverse  $T_2$  qui ne reflète plus seulement la contribution des corrélations magnétiques entre cuivres d'un même plan. Cette contribution est difficile à quantifier. Par contre, l'analyse MMP serait valable dans le régime légèrement surdopé. Notre résultat pour  $\xi_{\text{imp}}$  est compatible avec la borne inférieure de  $\xi_{\text{pur}}$  des neutrons et avec  $\xi_{\text{pur}}$  de MMP dans le régime légèrement surdopé. Cette comparaison suggère que  $\xi_{\text{imp}}$  et  $\xi_{\text{pur}}$  pourraient être deux échelles de longueurs comparables.

Bien qu'aucun lien théorique n'ait été établi jusqu'à présent entre  $\xi_{\text{imp}}$  et  $\xi_{\text{pur}}$ , nos résultats constituent une contrainte simple et forte à tout modèle théorique de l'effet d'une lacune de spin sur les plans  $\text{CuO}_2$ .

#### *Dans l'état supraconducteur*

Dans l'état supraconducteur d'un composé légèrement surdopé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , les mesures RMN  $^{17}\text{O}$  que nous avons effectuées à différents champs magnétiques permettent de distinguer d'une part l'effet des impuretés sur le réseau de vortex, d'autre part le magnétisme induit par les impuretés. Concernant le réseau de vortex, nous observons que la largeur de la distribution de champ dûe au réseau de vortex se réduit au fur et à mesure que la concentration en impuretés augmente, avec une décroissance très similaire à celle obtenue par des mesures  $\mu\text{Sr}$  (résonance de muons). Cet effet reflète une augmentation de la longueur de pénétration  $\lambda$ .

En ce qui concerne le magnétisme induit par les impuretés Zn et Ni, l'élargissement d'origine magnétique observé sur les spectres  $^{17}\text{O}$  aussi bien en présence de Zn non magnétique que de Ni magnétique montre la survie du magnétisme induit dans l'état supraconducteur. Néanmoins, la forme des spectres et son évolution en température diffèrent notablement pour les deux types d'impuretés. Pour le Zn, l'élargissement de la raie  $^{17}\text{O}$  très asymétrique traduit le fait que le magnétisme induit change de nature par rapport à l'état normal. Il ne s'agit pas d'une aimantation alternée antiferromagnétique simple comme dans l'état normal : à cet effet s'ajoute une polarisation non alternée positive. Nous interprétons cette polarisation non alternée comme de la densité d'état induite au niveau de Fermi, observée par ailleurs par des mesures de spectroscopie tunnel. En ce qui concerne les impuretés magnétiques Ni, les effets sont qualitativement différents : l'élargissement parfaitement symétrique des spectres est compatible avec l'existence d'une simple aimantation alternée. Ces différences qualitatives entre l'effet du Zn et du Ni sont cohérentes avec les mesures de RMN du Cu ainsi que de spectroscopie tunnel.

L'effet des impuretés non magnétiques dans l'état supraconducteur est ainsi doublement original : persistance des corrélations magnétiques et états électroniques induits dans le gap supraconducteurs. Cette densité d'état peut être induite par une diffusion forte des quasiparticules associées à une supraconductivité  $d$  par le potentiel des Zn, ou bien par une résonance Kondo due au couplage entre les moments magnétiques induits et les quasiparticules du supraconducteur  $d$ .

### *Perspectives*

Dans l'état normal, nous avons déterminé l'aimantation induite jusqu'à environ huit mailles de l'impureté. Si les fluctuations sont antiferromagnétiques incommensurables comme le suggèrent certaines mesures de neutrons débattues, l'enveloppe de la polarisation induite est alors modulée *à grande distance* et est particulièrement affectée vers huit-neuf mailles. Les noyaux Cu sont en principe sensibles à la polarisation induite sur toute sa gamme d'existence. Des mesures RMN Cu réalisées sur des monocristaux avec des concentrations faibles d'impuretés devraient permettre de trancher quant à l'existence d'une modulation incommensurable sur l'aimantation induite.

La suite logique de ce travail serait l'extension de ces mesures dans le régime surdopé pour chercher s'il existe des traces de corrélations magnétiques alors que l'ensemble des propriétés physiques semble métallique. Mais pour l'instant, cette perspective dans le régime surdopé se heurte à des problèmes d'échantillons.

La comparaison de ces résultats à ceux qui proviendraient d'autres familles de cuprates serait également intéressante.

En ce qui concerne l'état supraconducteur, très peu de mesures RMN avec impuretés ont été effectuées et donc de nombreuses questions sont sans réponse actuellement. Les résultats présentés dans ce travail ne sont qu'une introduction à l'exploration de l'effet des impuretés. Le lien entre la densité d'état locale observée par STM et celle que nous avons estimée d'après nos mesures RMN reste à comprendre pour éventuellement trancher entre les deux scénarii possibles pour expliquer ces nouveaux états.

L'état supraconducteur original corrélé des cuprates est une illustration riche de l'intérêt des mesures locales RMN en présence d'impuretés. Ce genre d'étude pourrait s'appliquer à d'autres systèmes corrélés ou des systèmes supraconducteurs originaux, comme les cobaltites.



## Bibliographie



# Bibliographie

## A

- Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961  
Abrikosov A.A., Soviet Physics JETP **5**, 1174 (1957)  
Achkir D., Poirier M., Bonn D.A., Liang R. et Hardy W.N., Phys. Rev. B **48**, 13184 (1993)  
Aeppli G., Mason T.E., Hayden S.M., Mook H.A. et Kulda J., Science **278**, 1432 (1997)  
Alff L., Krockenberger Y., Welter B., Schonecke M., Gross R., Manske D. et Naito M., Nature **422**, 698 (2003)  
Alloul H. et Bernier P., Ann. Phys. **8**, 169 (1973)  
Alloul H., Phys. Rev. Lett. **35**, 460 (1975)  
Alloul H., Ohno T. et Mendels P., Phys. Rev. Lett. **63**, 1700 (1989)  
Alloul H., Mendels P., Casalta H., Marucco J.F. et Arabski J., Phys. Rev. Lett. **67**, 3140 (1991)  
Alloul H., Mahajan A., Casalta H. et Klein O., Phys. Rev. Lett. **70**, 1171 (1993)  
Anderson P.W., Science **235**, 1196 (1987)  
Asayama K. et al., Journal de Physique C **8**, 2125 (1988)  
Atkinson W.A., Hirschfeld P.J., MacDonald A.H. et Ziegler K., Phys. Rev. Lett. **85**, 3926 (2000)  
Atkinson W.A., Hirschfeld P.J. et MacDonald A.H., Phys. Rev. Lett. **85**, 3922 (2000)

## B

- Bachman H.N., Mitrovic V.F., Reyes A.P., Halperin W.P., Eschrig M., Sauls J.A., Kleinhammes A., Kuhns P. et Moulton W.G., Phys. Rev. B **60**, 7591 (1999)  
Balatsky A.V., Salkola M.I. et Rosengren A., Phys. Rev. B **51**, 15547 (1995)  
Balatsky A.V. et Bourges P., Phys. Rev. Lett. **82**, 5337 (1999)  
Balatsky A.V., Nature **403**, 717 (2000)  
Balian R. et Werthamer N.R., Phys. Rev. **131**, 1553 (1963)  
Barret S.E., Durand D.J., Pennington C.H., Slichter C.P., Friedmann T.A., Rice J.P. et Ginsberg D.M., Phys. Rev. B **41**, 6283 (1990)  
Barzykin V. et Pines D., Phys. Rev. B **52**, 13585 (1995)  
Baugher J.F., Taylor P.C., Oja T. et Bray P.J., J. Chem. Phys. **50**, 4914 (1969)  
Bednorz J.G. et Müller K.A., Zeitschrift für Physik B **64**, 189 (1986)  
Bellot P.V., Trokiner A., Zhdanov Y., Yakubovskii A., Shustov L., Verkhovskii S., Zagoulaev S. et Monod P., Physica C **282-287**, 1357 et 1359 (1997)  
Bernhard C., Tallon J.L., Bucci C., De Renzi R., Guidi G., Williams G.V.M. et Niedermayer C., Phys. Rev. Lett. **77**, 2304 (1996)  
Berthier C., Julien M.H., Horvatic M. et Berthier Y., J. Phys. I France **6**, 2205 (1996)  
Blatter G., Feigel'man M.V., Geshkenbein V.B., Larkin A.I. et Vinokur V.M., Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994)  
Bobroff J., Thèse de doctorat, Université Paris-Sud (1996)  
Bobroff J., Alloul H., Yoshinari Y., Keren A., Mendels P., Blanchard N., Collin G. et Marucco J.F., Phys. Rev. Lett. **79**, 2117 (1997)  
Bobroff J., MacFarlane W.A., Alloul H., Mendels P., Blanchard N., Collin G. et Marucco J.F., Phys. Rev. Lett. **87**, 4381 (1999)  
Bobroff J., Alloul H., MacFarlane W.A., Mendels P., Blanchard N., Collin G. et Marucco J.-F., Phys. Rev. Lett. **86**, 4116 (2001)  
Bobroff J., Alloul H., Ouazi S., Mendels P., Mahajan A., Blanchard N., Collin G., Guillen V. et Marucco J.F., Phys. Rev. Lett. **89**, 157002 (2002)  
Bobroff J., Habilitation à diriger les recherches, Université Paris-Sud (2004)  
Bourges P., "The gap Symmetry and Fluctuations in High Temperature Superconductors", Plenum Press 1998, condmat/9901333 (1999)  
Bourges P., Habilitation à diriger les recherches, Université Paris-Sud, 2004  
Boyce J.B. et Slichter C.P., Phys. Rev. Lett. **32**, 61 (1974)  
Brandt E.H., J. of Low Temp. Phys. **73**, 355 (1988)  
Brandt E.H., condmat/0304237 (2003)  
Brom H.B. et Alloul H., Physica C **177**, 297 (1991)  
Brookes N.B., Ghiringhelli G., Tjernberg O., Tjeng L.H., Mizokawa T., Li T.W. et Menovsky A.A., Phys. Rev. Lett. **87**, 237003 (2001)  
Budnick J.I. et al., Europhysics Letters **5**, 651 (1988)  
Bulut N., Phys. Rev. B **61**, 9051 (2000)  
Bulut N., Physica C **363**, 260 (2001)

Butaud P., Horvatic M., Berthier Y., Segransan P., Kitaoka Y., Berthier C. et Katayama-Yoshida H., *Physica C* **166**, 301 (1990)

## C

Caretta P. et Corti M., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1236 (1992)

Caretta P., *Phys. Rev. B* **48**, 528 (1993)

Caretta P., Livanov D.V., Rigamonti A. et Varlamov A.A., *Phys. Rev. B* **54**, 9682 (1996)

Caretta P., Lascialfari A., Rigamonti A., Rosso A. et Varlamov A., *Phys. Rev. B* **61**, 12420 (2000)

Chakravarty S., Halperin B.I. et Nelson D.R., *Phys. Rev. B* **39**, 2344 (1989)

Chang J., Su Y.H., Luo H.G., Lu H.T. et Xiang T., *condmat/0405480* (2004)

Chien T.R., Wang Z.Z. et Ong N.P., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2088 (1991)

Choi C.H., *Phys. Rev. B* **63**, 64507 (2001)

Christensen N.B., McMorrow D.F., Ronnow H.M., Lake B., Hayden S.M., Aeppli G., Perring T.G., Mangkorntong M., Nohara M. et Tagaki H., *condmat/0403439*

Chubukov A.V., Pines D. et Schmalian J., à paraître dans *The Physics of Conventional and Unconventional Superconductors* edited by K.H. Bennemann and J.B. Ketterson (Springer-Verlag), *condmat/0201140* (2002)

Clark W.G., Hanson M.E., Lefloch F. et Ségransan P., *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2453 (1995)

Coffey M.W. et Clem J.R., *Phys. Rev. B* **45**, 9872 (1992); **45**, 10527 (1992)

Curro N.J., Milling C., Haase J. et Slichter C.P., *Phys. Rev. B* **62**, 3473 (2000)

## D

Dai P., Mook H.A. et Dogan F., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1738 (1998)

Damascelli A., Hussain Z. et Shen Z.X., *Rev. of Mod. Phys.* **75**, 473 (2003)

Das J., Mahajan A.V., Bobroff J., Alloul H., Alet F. et Sørensen E.S., *Phys. Rev. B* **69**, 144404 (2004)

De Boer J.H. et Verway E.J.W., *Proc. Phys. Soc. London, Sect A* **49**, 59 (1937)

Delricu J.-M., Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, France 1974

## E

Endoh Y., Yamada K., Birgeneau R.J., Gabbe D.R., Jenssen H.P., Kastner M.A., Peters C.J., Picone P.J., Thurston T.R., Tranquada J.M., Shirane G., Hidaka Y., Oda M., Enomoto Y., Suzuki M. et Murakami T., *Phys. Rev. B* **37**, 7443 (1988)

Eschrig M., Rainer D. et Sauls J.A., *Phys. Rev. B* **59**, 12095 (1999)

Estève D., Martinis J.M., Urbina C., Devoret M.H., Collin G., Monod P., Ribault M. et Revcolevschi A., *Europhys. Lett.* **3**, 1237 (1987)

## F

Finkelstein A.M., Kataev V.E., Kukovitskii E.F. et Teitelbaum G.B., *Physica C* **168**, 370 (1990)

Flatté M.E. et Byers J.M., *Phys. Rev. B* **56**, 11213 (1997)

Fujiiwara N., Yasuoka H., Fujishiro Y., Azuma M. et Takano M., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 604 (1998)

Fukushima E. et Roeder B.W., *Experimental Pulse NMR, "a nuts and bolts approach"*, Addison-Wesley Publishing Comp. (1981)

## G

Gabay M., *Physica C* **235-240**, 1337 (1994)

Gallais Y., Sacuto A., Bourges P., Sidis Y., Forget A. et Colson D., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 177401 (2002)

Gao L., Xue Y.Y., Chen F., Xiong Q., Meng R.L., Ramirez D., Chu C.W., Eggert J.H. et Mao H.K., *Phys. Rev. B* **50**, 4260 (1994)

Gippius A.A., Morozova E.N., Antipov E.V., Abakumov A.M., Rozova M.G., Lüders K., Hoffmann W., Buntkowsky G. et Klein O., *Phys. Rev. B* **61**, 14370 (2000)

Goren S.D., Frenkel Ben-Yakar L., Shames A., Pandeyopadhyay B., Korn C., Shaked H., Massiot P., Perrin C., Gallier J. et Privalov A., *Physica C* **313**, 127 (1999)

Goto A., Clark W.G., Vonlanthen P., Tanaka K.B., Shimizu T., Hashi K., Sastry P.V.P.S.S. et Schwartz J., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 127002 (2002)

Grigorenko A., Bending S., Tamegai T., Ooi S. et Henini M., *Nature* **414**, 728 (2001)

Gweon G.H., Sasagawa T., Zhou S.Y., Graf J., Takagi H., Lee D.H. et Lanzara A., *Nature* **430**, 187 (2004)

## H

Haase J., Morr D.K. et Slichter C.P., *Phys. Rev. B* **59**, 7191 (1999)

Hahn E.L., *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950)

Hammel P.C., Takigawa M., Heffner R.H., Fisk Z. et Ott K.C., Phys. Rev. Lett. **63**, 1992 (1989)  
He H., Sidis Y., Bourges P., Gu G.D., Ivanov A., Koshizuka N., Liang B., Lin C.T., Regnault L.P., Schoenherr E. et Keimer B., Phys. Rev. Lett. **86**, 1610 (2001)  
Hebel L.C. et Slichter C.P., Phys. Rev. **107**, 901 (1957)  
Hill R.W., Proust C., Taillefer L., Fournier P. et Greene R.L., Nature **414**, 711 (2001)  
Hoogenboom B.W., Kadowaki K., Revaz B., Li M., Renner C. et Fisher O., Phys. Rev. Lett. **87**, 267001 (2001)  
Hudson E.W., Lang K.M., Madhavan V., Pan S.H., Eisaki H., Uchida S. et Davis J.C., Nature **411**, 920 (2001)  
Hybertsen M.S., Schlüter M. et Christensen N.E., Phys. Rev. B **39**, 9028 (1989)

## I

Imada M., Fujimori A. et Tokura Y., Rev. of Mod. Phys. **70**, 1039 (1998)  
Imai T., Slichter C.P., Yoshimura K. et Kosuge K., Phys. Rev. Lett. **70**, 1002 (1993)  
Ishida K., Kitaoka Y., Yoshitomi T., Ogata N., Kamino T. et Asayama K., Physica C **179**, 29 (1991)  
Ishida K., Kitaoka Y., Ogata N., Kamino T., Asayama K., Cooper J.R. et Athanassopoulou N., J. Phys. Soc. J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2803 (1993)  
Ishida K., Kitaoka Y., Yamazoe K., Asayama K. et Yamada Y., Phys. Rev. Lett. **76**, 531 (1996)  
Ishida K., Mukuda H., Kitaoka Y., Mao Z.Q., Fukasawa H. et Maeno Y., Phys. Rev. B **63**, 60507 (2001)  
Itoh Y., Machi T., Watanabe N. et Koshizuka N., J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2914 (1999)  
Itoh Y., Machi T., Watanabe N. et Koshizuka N., J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 644 (2001)  
Itoh Y., Adachi S., Machi T., Ohashi Y. et Koshizuka N., Phys. Rev. B **66**, 134511 (2002)  
Itoh Y., Machi T., Kasai C., Adachi S., Watanabe N., Koshizuka N. et Murakami M., Phys. Rev. B **67**, 64516 (2003)

## J

Josephson B.D., Phys. Rev. **152**, 211 (1966)  
Julien M.-H., Fehér T., Horvatic M., Berthier C., Bakharev O.N., Ségransan P., Collin G. et Marucco J.-F., Phys. Rev. Lett. **84**, 3422 (2000)

## K

Kakurai K., Shamoto S., Kiyokura T., Sato M., Tranquada J.M. et Shirane G., Phys. Rev. B **48**, 3485 (1993)  
Kakuyanagi K., Kumagai K., Matsuda Y. et Hasegawa M., Phys. Rev. Lett. **90**, 197003 (2003)  
Kambe S., Yasuoka H., Hayashi A. et Ueda Y., Phys. Rev. B **47**, 2825 (1993)  
Kaminski A., Rosenkranz S., Fretwell H.M., Li Z., Raffy H., Randeria M., Norman M.R. et Campuzano J.C., Phys. Rev. Lett. **90**, 207003 (2003)  
Kampf A.P., Physics Reports **249**, 219 (1994)  
Kanigel A., Keren A., Eckstein Y., Kizhnik A., Lord J.S. et Amato A., Phys. Rev. Lett. **88**, 137003 (2002)  
Khaliullin G., Kilian R., Krivenko S. et Fulde P., Phys. Rev. B **56**, 11882 (1997)  
Kilian R., Krivenko S., Khaliullin G. et Fulde P., Phys. Rev. B **59**, 14432 (1999)  
Kitaoka Y., Fujiwara K., Ishida K., Asayama K., Shimakawa Y., Manako T. et Kubo Y., Physica C **179**, 107 (1991)  
Kouwenhoven L. et Glazman L., Physics World Janvier 2001, p33  
Kubo Y., Shimakawa Y., Manako T. et Igarashi H., Phys. Rev. B **43**, 7875 (1991)

## L

Laukamp M., Martins G.B., Gazza C., Malvezzi A.L., Dagotto E., Hansen P.M., Lopez A.C. et Riera J., Phys. Rev. B **57**, 10755 (1998)  
Limelette P., Georges A., Jérôme D., Wzietek P., Metcalf P. et Honig J.M., Science **302**, 89 (2003)  
Limot L., Mendels P., Collin G., Mondelli C., Ouladid B., Mutka H., Blanchard N. et Mekata M., Phys. Rev. B **65**, 144447 (2002)  
Livingstone J.D., Phys. Rev. **129**, 1943 (1963)

## M

MacDermott R., Trabesinger A.H., Mück M., Hahn E.L., Pines A. et Clarke J., Science **295**, 2247 (2002)  
MacDowell A.F., J. Magn. Res. A **113**, 242 (1995)  
MacFarlane W.A., Bobroff J., Alloul H., Mendels P., Blanchard N., Collin G. et Marucco J.-f., Phys. Rev. Lett. **85**, 1108 (2000)  
MacLaughlin D.E., Solid State Physics **31**, 1 (1976)  
Madhavan V., Chen W., Jamneala T., Crommie M.F. et Wingreen N.S., Science **280**, 567 (1998)  
Madhavan V., Chen W., Jamneala T., Crommie M.F. et Wingreen N.S., Phys. Rev. B **64**, 165412 (2001)  
Maggio-Aprile I., Renner C., Erb A., Walker E. et Fisher O., Phys. Rev. Lett. **75**, 2754 (1995)  
Mahajan A., Alloul H., Collin G. et Marucco J.F., Phys. Rev. Lett. **72**, 3100 (1994)  
Mahajan A.V., Alloul H., Collin G. et Marucco J.-F., Eur. Phys. J. B **13**, 457 (2000)

Manoharan H.C., Lutz C.P. et Eigler D.M., *Nature* **403**, 512 (2000)  
Markiewicz R.S., *condmat/0312595* (2003)  
Martins G.B., Laukamp M., Riera J. et Dagotto E., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3563 (1997)  
Matsui H., Sato T., Takahashi T., Wang S.C., Yang H.B., Ding H., Fujii T., Watanabe T. et Matsuda A., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217002 (2003)  
Mehring M., Hentsch F., Mattausch H. et Simon A., *Solid State Comm.* **75**, 753 (1990)  
Mendels P., Alloul H., Brewer J.H., Morris G.D., Duty T.L., Johnston S., Ansaldo E.J., Collin G., Marucco J.F., Niedermayer C., Noakes D.R. et Stronach C.E., *Phys. Rev. B* **49**, 10035 (1994)  
Mendels P., Bobroff J., Collin G., Alloul H., Gabay M., Marucco J.-F., Blanchard N. et Grenier B., *Europhysics Letters* **46**, 678 (1999)  
Mila F. et Rice T.M., *Physica C* **157**, 561 (1989)  
Millis A.J., Monien H. et Pines D., *Phys. Rev. B* **42**, 167 (1990)  
Millis A.J. et Monien H., *Phys. Rev. B* **54**, 16172 (1996)  
Mitrovic V.F., Bachman H.N., Halperin W.P., Eschrig M., Sauls J.A., Reyes A.P., Kuhns P. et Moulton W.G., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2784 (1999)  
Mitrovic V.F., Sigmund E.E., Eschrig M., Bachman H.N., Halperin W.P., Reyes A.P., Kuhns P. et Moulton W.G., *Nature* **431**, 501 (2001)  
Mitrovic V.F., Thèse de Doctorat à Northwestern University (2001)  
Mitrovic V.F., Bachman H.N., Halperin W.P., Reyes A.P., Kuhns P. et Moulton W.G., *Phys. Rev. B* **66**, 14511 (2002)  
Mitrovic V.F., Sigmund E.E., Halperin W.P., Reyes A.P., Kuhns P. et Moulton W.G., *Phys. Rev. B* **67**, 220503 (2003)  
Miyakawa N., Guptasarma P., Zasadzinski J.F., Hinks D.G. et Gray K.E., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 157 (1998)  
Monien H. et Rice T.M., *Physica C* **235-240**, 1705 (1994)  
Mook H.A., Dai P., Hayden S.M., Aeppli G., Perring T.G. et Dogan F., *Nature* **395**, 580 (1998)  
Moriya T., Takahashi Y. et Ueda K., *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2905 (1990)  
Morr D.K., Schmalian J., Stern R. et Slichter C.P., *Phys. Rev. B* **58**, 11193 (1998)

## N

Nachumi B., Keren A., Kojima K., Larkin M., Luke G.M., Merrin J., Tchernyshov O., Uemura Y.J., Ichikawa N., Goto M. et Uchida S., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5421 (1996)  
Nagaosa N. et Lee P.A., *Phys. Rev. B* **45**, 966 (1992)  
Nagaosa N. et Lee P.A., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3755 (1997)  
Nicolas-Francillon M., Maury F., Ollitrault-Fichet R., Nanot M. et Legeay P., *J. of Appl. Phys.* **84**, 925 (1998)  
Niedermayer C., Bernhard C., Blasius T., Golnik A., Moodenbaugh A. et Budnick J.I., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3843 (1998)  
Norman M.R., Ding H., Randeria M., Campuzano J.C., Yokoya T., Takeuchi T., Takahashi T., Mochiku T., Kadowaki K., Guptasarma P. et Hinks D.G., *Nature* **392**, 157 (1998)

## O

Odashima S., Matsumoto H. et Michikami O., *Physica C* **336**, 287 (2000)  
Ohashi Y., *Phys. Rev. B* **66**, 54522 (2002)  
Onishi Y., Ohashi Y., Shingaki Y. et Miyake K., *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 675 (1996)  
Orenstein J. et Millis A.J., *Science* **288**, 468 (2000)  
Osheroff D.D., Gully W.J., Richardson R.C. et Lee D.M., *Phys. Rev. Lett.* **29**, 920 (1972)  
Quazi S., Bobroff J., Alloul H. et MacFarlane W.A., *Phys. Rev. B* **70**, 104515 (2004)

## P

Pailhès S., Sidis Y., Bourges P., Ulrich C., Hinkov V., Regnault L.P., Ivanov A., Liang B., Lin C.T., Bernhard C. et Keimer B., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237002 (2003)  
Pan S.H., Hudson E.W., Lang K.M., Eisaki H., Ushida S. et Davis J.C., *Nature* **403**, 746 (2000)  
Pan S.H., Hudson E.W., Gupta A.K., Ng K.-W., Eisaki H., Uchida S. et Davis J.C., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1536 (2000)  
Park K., *Phys. Rev. B* **67**, 94513 (2003)  
Pennington C.H., Durand D.J., Slichter C.P., Rice J.P., Bukowski E.D. et Ginsberg D.M., *Phys. Rev. B* **39**, 274 (1989)  
Pennington C.H., Durand D.J., Slichter C.P., Rice J.P., Bukowski E.D. et Ginsberg D.M., *Phys. Rev. B* **39**, 2902 (1989a)  
Pennington C.H. et Slichter C.P., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 381 (1991)  
Pépin C. et Lee P.A., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2779 (1998)  
Poilblanc D., Scalapino D.J. et Hanke W., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 884 (1994a)  
Poilblanc D., Scalapino D.J. et Hanke W., *Phys. Rev. B* **50**, 13020 (1994b)  
Polkovnikov A., Sachdev S. et Vojta M., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 296 (2001)

Prelovsek P. et Sega I., *condmat/0406117* (2004)  
Proust C., Boaknin E., Hill R.W., Taillefer L. et Mackenzie A.P., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 147003 (2002)  
Pümpin B., Keller H., Kündig W., Odermatt W., Savic I.M., Schneider J.W., Simmler H., Zimmermann P., Kaldis E., Rusiecki S., Maeno Y. et Rossel C., *Phys. Rev. B* **42**, 8019 (1990)

## R

Rusiecki S., Maeno Y. et Rossel C., *Phys. Rev. B* **42**, 8019 (1990)  
Raffa F., Mali M., Suter A., Zavidonov A.Y., Roos J., Brinkmann D. et Conder K., *Phys. Rev. B* **60**, 3636 (1999)  
Randeria M. et Campuzano J.C., *condmat/9709107*  
Riseman T.M., Brewer J.H., Chow K.H., Hardy W.N., Kiefl R.F., Kreitzman S.R., Liang R., MacFarlane W.A., Mendels P., Morris G.D., Rammer J., Schneider J.W., Niedermayer C. et Lee S.L., *Phys. Rev. B* **52**, 10569 (1995)  
Renner C., Revaz B., Genoud J.-Y., Kadowaki K. et Fisher O., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 149 (1998)  
Revenaz S., Oates D.E., Labbé-Lavigne D., Dresselhaus G. et Dresselhaus M.S., *Phys. Rev. B* **50**, 1178 (1994)  
Reyes A.P., Tang X.P., Bachman H.N., Halperin W.P., Martindale J.A. et Hammel P.C., *Phys. Rev. B* **55**, 14737 (1997)  
Rullier-Albencque F., Vieillefond P.A., Alloul H., Tyler A.W., Lejay P. et Marucco J.F., *Europhysics Letters* **50**, 81 (2000)  
Rullier-Albencque F., Alloul H. et Tourbot R., *Phys. Rev. Lett* **87**, 157001 (2001)  
Rullier-Albencque F., Alloul H. et Tourbot R., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 47001 (2003)

## S

Sachdev S., Buragohain C. et Vojta M., *Science* **286**, 2479 (1999)  
Sachdev S., *Science* **288**, 475 (2000)  
Salkola M.I., Balatsky A.V. et Schrieffer J.R., *Phys. Rev. B* **55**, 12648 (1997)  
Sauv K., Conard J., Nicolas-Francillon M. et Bouree F., *Physica C* **273**, 49 (1996)  
Scalapino D.J., *Phys. Rep.* **250**, 329 (1995)  
Senoussi S., *J. Phys. III France* **2**, 1041 (1992)  
Shirane G., Endoh Y., Birgeneau R. J., Kastner M. A., Hidaka Y., Oda M., Suzuki M. et Murakami T., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1613 (1987)  
Slichter C.P., *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Verlag, 1978  
Shen Z.-X. et Schrieffer J.R., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1771 (1997)  
Sidis Y., Bourges P., Hennion B., Regnault L.P., Villeneuve R., Collin G. et Marucco J.F., *Phys. Rev. B* **53**, 6811 (1996)  
Sidis Y., Bourges P., Fong H.F., Keimer B., Regnault L.P., Bossy J., Ivanov A., Hennion B., Gautier-Picard P., Collin G., Millius D.L. et Aksay I.A., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5900 (2000)  
Sonier J.E., Brewer J.H., Kiefl R.F., Bonn D.A., Dunsiger S.R., Hardy W.N., Liang R., MacFarlane W.A., Miller R.I. et Riseman T.M., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2875 (1997)  
Sonier J.E., Brewer J.H., Kiefl R.F., Morris G.D., Miller R.I., Bonn D.A., Chakhalian J., Heffner R.H., Hardy W.N. et Liang R., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4156 (1999)  
Sonier J.E., Brewer J.H. et Kiefl R.F., *Rev. Mod. Phys.* **72**, 769 (2000)

## T

Takigawa M., Hammel P.C., Heffner R.H. et Fisk Z., Ott K.C. et Thompson J.D., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1865 (1989a)  
Takigawa M., Hammel P.C., Heffner R.H. et Fisk Z., *Phys. Rev. B* **39**, 7371 (1989b)  
Takigawa M., Reyes A.P., Hammel P.C., Thompson J.D., Heffner R.H., Fisk Z. et Ott K.C., *Phys. Rev. B* **43**, 247 (1991)  
Takigawa M., Hults W.L. et Smith J.L., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2650 (1993)  
Takigawa M., *Phys. Rev. B* **49**, 4158 (1994)  
Takigawa M., Motoyama M., Eisaki H. et Uchida S., *Phys. Rev. B* **55**, 14129 (1997)  
Tallon J.L., Bernhard C., Williams G.V.M. et Loram J.W., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5294 (1997)  
Tang J.M. et Flatté M.E., *condmat/0402233* (2004)  
Tedoldi F., Santachiara R. et Horvatic M., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 412 (1999)  
Thelen D. et Pines D., *Phys. Rev. B* **49**, 3528 (1994)  
Tinkham M., *Phys. Rev.* **110**, 26 (1958)  
Tranquada J.M., Gehring P.M., Shirane G., Shamoto S. et Sato M., *Phys. Rev. B* **46**, 5561 (1992)  
Tsuchiura H., Tanaka Y., Ogata M. et Kashiwaja S., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3165 (2000)  
Tsuei C.C., Kirtley J.R., Ren Z.F., Wang J.H., Raffy H. et Li Z.Z., *Nature* **387**, 481 (1997)

## U

Uemura Y.J. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2317 (1989)

## V

- Van der Beek C.J., Geshkenbein V.B. et Vinokur V.M., Phys. Rev. B **48**, 3393 (1993)  
Vandersypen L.M.K., Steffen M., Breyta G., Yannoni C.S., Sherwood M.H. et Chuang I.L., Nature **414**, 883 (2001)  
Varma C.M., Littlewood P.B., Schmitt-Rink S., Abrahams E. et Ruckenstein A.E., Phys. Rev. Lett. **63**, 1996 (1989)  
Varma C.M., Phys. Rev. Lett. **83**, 3538 (1999)  
Villeneuve R., Thèse de doctorat, Université Paris-Sud (1996)  
Vojta M., Buragoain C. et Sachdev S., Phys. Rev. B **61**, 15152 (2000)  
Vojta M. et Bulla R., Phys. Rev. B **65**, 14511 (2001)  
Vojta M., Zitzler R., Bulla R. et Ptusckhe T., Phys. Rev. B **66**, 134527 (2002)

## W

- Walstedt R.E. et Walker L.R., Phys. Rev. B **9**, 4857 (1974)  
Walstedt R.E., Bell R.F., Schneemeyer L.F., Waszczak J.V., Warren Jr W.W., Dupree R. et Gencten A., Phys. Rev. B **48**, 10646 (1993)  
Wang Z. et Lee P.A., Phys. Rev. Lett. **89**, 217002 (2002)  
Williams G.V.M. et Krämer S., Phys. Rev. B **64**, 104506 (2001)  
Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang J., Wang Y.Q. et Chu C.W., Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987)

## X

- Xiao G., Cieplak M.Z., Xiao J.Q. et Chien C.L., Phys. Rev. B **42**, 8752 (1990)

## Y

- Yazdani A., Jones B.A., Lutz C.P., Crommie M.F. et Eigler D.M., Science **275**, 1767 (1997)  
Yoshioka T. et Ohashi Y., J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1812 (2000)  
Yosida K., Phys. Rev. **110**, 769 (1958)

## Z

- Zagoulaev S., Monod P. et Jégoudez J., Phys. Rev. B **52**, 10474 (1995)  
Zha Y., Barzykin V. et Pines D., Phys. Rev. B **54**, 7561 (1996)  
Zhang F.C. et Rice T.M., Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988)  
Zheng G.Q., Clark W.G., Kitaoka Y., Asayama K., Kodama Y., Kuhns P. et Moulton W.G., Phys. Rev. B **60**, 9947 (1999)  
Zheng G.Q., Ozaki H., Clark W.G., Kitaoka Y., Kuhns P., Reyes A.P., Moulton W.G., Kondo T., Shimakawa Y. et Kubo Y., Phys. Rev. Lett. **85**, 405 (2000)  
Zhu J.-X. et Ting C.S., Phys. Rev. B **64**, 60501 (2001)  
Zhu L., Atkinson W.A. et Hirschfeld P.J., Phys. Rev. B **67**, 94508 (2003)  
Zimanyi G.T. et Bedell K.S., Phys. Rev. B **48**, 6575 (1993)