



Année 2008

Faculté des Sciences

Département de physique

MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

**ÉTUDE THÉORIQUE DES SUPRACONDUCTEURS À HAUTE
TEMPÉRATURE CRITIQUE (SHT_C) AU MOYEN DU MODÈLE
STATISTIQUE DE GINZBURG-LANDAU.
Application: MgB_2 , MgC_xNi_3 , $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.**

Option

Matériaux Supraconducteurs et Diélectriques

Par

Djamal DJELLAB

Directeur de mémoire : Kamel ZEMMOUR M.C. U.B.M. Annaba

Devant le jury

Président : Mohamed GUERIOUNE Prof. U.B.M. Annaba
Examineurs : Badis BENDJEMIL M.C. U.Guelma
Nasreddine CHAKRI M.C. U.B.M. Annaba
Bachir BENSAKER Prof. U.B.M. Annaba
Invités : Aïcha HARAT Doctorat (C.C). U.B.M. Annaba
Abdelaziz BENALDJIA C.C. U.B.M. Annaba

DEDICACE

Je dédie ce travail à la mémoire de mon père, à ma mère, à ma femme, et à

Mes enfants

(Isrra- Mohammed Islam- Ibtihal).

Sans oublier ceux qui m'ont aidé et encouragé à faire ce travail.

REMERCIEMENTS

Il m'est évidemment impossible de citer toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ces années à l'Université d'Annaba dans le cadre de mon étude. Que ces personnes, qui se reconnaîtront, m'en excusent par avance. En effet, la vie dans une université est l'assemblage de contributions humaines sous différentes formes au moins aussi importantes que le travail scientifique, lui même. Je tiens, tout d'abord, à remercier le directeur du Laboratoire de Physique des Solides depuis mon arrivée au laboratoire.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur M. Guerioune de m'avoir accueilli au Laboratoire de Physique des Solides (LEREC) et d'avoir accepté d'être président du jury de mémoire. Je le remercie vivement pour son aide précieuse.

Je remercie mon "Docteur" Kamel Zemmour d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, qui m'a guidé et soutenu avec beaucoup d'engagement et une grande compétence du début jusqu'à la fin. Que ma mémoire n'aurait pas sa valeur sans lui. J'ai énormément profité de son savoir, de son intuition et de sa capacité à toujours me poser les bonnes questions, Je remercie aussi les membres du jury, Badis Bendjemile, Nasreddine Chakri, Bachir Bensaker, Aïcha Harat, Abdelaziz Benaldjia.

Tous mes remerciements vont aussi à l'ensemble des membres du laboratoire, et Je suis reconnaissant envers les services administratifs et techniques du laboratoire.

Je profite également de ces remerciements pour saluer mes camarades pour un grand nombre de choses, mais surtout pour leur amitié et pour tous les bons moments passés en dehors du laboratoire.

Merci à toute la famille Djellab de m'avoir toujours supportée, dans tous les sens du terme !

Enfin j'aimerais finir en remerciant Mm Kheira Assam, Pr Mokhtar Ghers, ma mère, ma femme, mes enfants (Isrra- Mohammed Islam- Ibtihal), mes frères, et mes sœurs pour leur constant soutien et leur compréhension tout au long de ces années.

RESUME

Les propriétés des supraconducteurs à haute température critique avec une faible ou forte densité superfluide peuvent être décrites en termes de fluctuations de la phase et de l'amplitude. Le champ supraconducteur $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ a été simulé via l'amplitude $|\psi|$ et la phase φ en utilisant l'action de **Ginzburg-Landau (GL)** S_{GL} .

Le comportement des supraconducteurs conventionnels est bien décrit par la théorie **BCS** laquelle procède d'une approche variationnelle en champ moyen appliquée aux électrons formant les paires de Cooper et produisant un gap dans le spectre des énergies des électrons (célibataires). Les supraconducteurs à haute température critique tels que les cuprates présentent beaucoup de phénomènes ne pouvant être expliqués dans le cadre de la théorie **BCS**.

Parmi ces phénomènes on compte celui lié à l'existence d'une région, en régime normal, située au dessus de la température critique T_c et au dessous d'une température T^* où les propriétés physiques dévient du comportement du Liquide de **Fermi**. Cette région est appelée région de pseudogap parce qu'elle présente des effets similaires à ceux de la supraconductivité. Au dessous de T^* , apparaissent des effets anormaux et la supraconductivité n'est plus observée qu'au dessous de T_c .

Dans notre étude, nous avons procédé à une étude comparative,

-1) entre la théorie (méthode variationnelle) et les résultats expérimentaux obtenus sur la chaleur spécifique de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, dans le cas sousdopé.

-2) entre la théorie (méthode variationnelle) et les résultats expérimentaux obtenus sur la chaleur spécifique dans le cas sousdopé $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$.

La chaleur spécifique est donnée par $C_0(T) + C_1(T)$, où l'amplitude $C_0(T)$ de la chaleur spécifique dépend uniquement de l'amplitude $|\psi|$ du champ d'appariement ψ . $C_1(T)$ correspond à la contribution de la phase φ dans l'action de **Ginzburg-Landau (GL)**.

$C_0(T)$ et $C_1(T)$ sont calculées au moyen des simulations **Monte Carlo** de l'action de **GL**. Les ajustements sont exécutés selon une procédure de type **Monte Carlo** faisant intervenir les paramètres d'espace, c'est-à-dire en faisant varier aléatoirement ces paramètres jusqu'à obtention de l'ajustement optimal. Nos calculs sont en bon accord quantitatif avec les résultats expérimentaux obtenus sur la chaleur spécifique.

ABSTRACT

The properties of high critical temperature superconductors with low and high superfluid density can be described in terms of phase fluctuations and amplitude fluctuations. The superconducting field $\Delta(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ has been simulated via the amplitude $|\Delta|$ and the phase φ by using a **Ginzburg-Landau action S_{GL}** .

The behaviour of classical superconductors is well described by the **BCS** theory which is a mean-field variational approach with electrons forming pairs (**pairs of Cooper**) and causing a gap in the energy spectrum of single electrons. High temperature superconductors as cuprates have many features that are not understood in the framework of **BCS theory**. One of the most important problems is the presence of a region in the normal regime above the critical temperature T_c and below a temperature T^* where observable quantities deviate from the **Fermi** Liquid behaviour. This region is called pseudogap region because it contains effects similar to superconductivity. Below T^* , anomalous effects are measured in this region and superconductivity is present only below T_c .

In our study, we have to proceed to comparative study,

- in first, between theory (variational method) and experimental specific heat on underdoped **$La_{2-x}Sr_xCuO_4$** .

- in second, between theory (variational method) and experimental specific heat on underdoped **$La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$** .

The specific heat is given by $C_0(T) + C_1(T)$, where the amplitude specific heat $C_0(T)$ depends only on the amplitude $|\Delta|$ of the pairing field Δ . In other hand, $C_1(T)$ contains the phase part φ of the **Ginzburg-Landau (GL)** action.

$C_0(T)$ and $C_1(T)$ are computed by using Monte Carlo simulations of the **GL** action. This fits are obtained by using a **Monte Carlo** procedure in the parameters space, i.e. by varying parameters randomly until the best fit is obtained.

Calculations show good quantitative agreement with specific heat experiments.

Sommaire

Introduction générale	1
CHAPITRE 1 : Introduction et généralités à la supraconductivité	
1-1 Rappels historiques	5
1-2 L'origine de la supraconductivité	7
1-2-1 Les supraconducteurs conventionnels	7
1-2-2 Les supraconducteurs à haute température critique	9
1-2-3 Les Supraconducteurs exotiques	10
1-3 Les propriétés générales	10
1-4 Les deux types de supraconducteurs	10
1-4-1 Les Supraconducteurs de type (I)	11
1-4-2 Les Supraconducteurs de type (II)	11
1-5 Éléments de physique des vortex	17
1-6 Supraconducteur et conducteur parfait	22
1-7 Les grandeurs critiques (T_c , H_c , J_c , S_c)	24
1-7-1 La température critique	24
1-7-2 Les champs critiques	24
1-7-3 La densité de courant critique	27
1-7-4 Surface critique	28
1-8 Chaleur spécifique et Gap d'énergie	28
1-8-1 Chaleur spécifique	28
1-8-2 Gap d'énergie	29
1-9 Effet isotopique	30
Références	31
CHAPITRE 2 : Présentations des composés	
2-1 Composé MgB_2	33
2-1-1 Structure cristallographique	33
2-1-2 Température critique	34

CHAPITRE 2 : Présentations des composés

2-1-3	Structure électronique	35
2-1-3-1	États électroniques	35
2-1-3-2	Structure de bandes	37
2-1-3-3	Surface de Fermi	41
2-1-4	Couplage inter bandes	45
2-1-5	Anomalie de chaleur spécifique	47
2-2	La phase $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)	50
2-2-1	Les cuprates	50
2-2-1-1	Propriétés électroniques générales	50
2-2-1-1-1	Diagramme de phase (T, Dopage)	50
2-2-1-1-1-1	Region antiferromagnétique	51
A)	Effet des composés parents	51
B)	Effet du dopage en trous	54
2-2-1-1-1-2	État supraconducteur	55
A)	Théorie BCS : une description microscopique	55
B)	Symétrie (d) du gap dans les SHT _c	57
C)	Théorie de Ginzburg-Landau : une description phénoménologique	61
2-2-1-1-1-3	État normal	63
A)	Comportement non liquide de Fermi	63
B)	Phase de pseudogap	64
2-2-1-1-1-4	Approche théorique-Modèles	66
A)	$U \ll t$: Modèles de corrélations faibles	67
B)	$U \gg t$: Modèles de corrélations fortes	69
2-2-1-2	Conductivité thermique	70
2-2-1-2-1	Conductivité thermique de la phase supraconductrice	70
2-2-1-2-2	Conductivité thermique de la phase normale à $T = 0$	71
2-2-1-2-3	Conductivité thermique dans les cuprate : L'état de l'art	72
2-2-1-2-3-1	Phase supraconductrice	73
2-2-1-2-3-2	Phase normale	74
2-2-1-2-3-3	Une chute de conductivité thermique ambarrassante	75
2-2-2	Propriétés Structurales de LSCO	77
2-2-2-1	Structure cristalline de La_2CuO_4	77

CHAPITRE 2 : Présentations des composés

2-2-2-2	Effet du dopage	79
2-2-2-2-1	Effet du dopage sur T_c cas $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$	79
2-2-2-2-2	Effet du dopage du Sr dans $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ sur la structure cristallo- graphique	80
Références	82

CHAPITRE 3 : Théorie de Ginzburg-Landau et concepts de base du modèle statistique de (G-L)

3-1	Théorie de Ginzburg-Landau	92
3-1-1	La fonctionnelle et les équations de (G-L)	92
3-1-1-1	Fonctionnelle de Ginzburg-Landau	92
3-1-1-2	Expressions microscopiques des coefficients	93
3-1-1-3	Equations de Ginzburg-Landau	94
3-1-2	Les grandeurs caractéristiques	95
3-1-3	L'état mixte des supraconducteurs de type (II)	97
3-1-4	Limite de validité de la théorie	100
3-1-4-1	Fluctuations au seuil de T_c	100
3-1-4-2	Validité du développement en puissances à basse température	101
3-1-5	Anisotropies et corrections non-locale	101
3-1-5-1	Théorie de Ginzburg-Landau anisotrope	101
3-1-5-2	Corrections non-locales	102
3-2	Modèle statistique de (G-L)	104
3-2-1	La théorie des transitions de phase de Landau	104
3-2-2	Fluctuations : au delà du champ moyen	105
3-2-3	Approximation harmonique et région critique	105
3-2-4	Le groupe de renormalisation	109
3-3	Concepts de la matière condensée et la transformation de Hubbard- Stratonovitch	111
3-3-1	Concepts de la matière condensée	111
3-3-1-1	Représentation de l'interaction	111
3-3-1-2	Formalisme du temps imaginaire	111
3-3-1-3	Intégrale de chemin en supraconductivité	112

CHAPITRE 3 : Théorie de Ginzburg-Landau et concepts de base du modèle statistique de (G-L)

3-3-2	Le modèle de Hubbard	113
3-3-3	Le modèle de Hubbard dégénéré	114
3-3-4	Le modèle (d-p)	114
3-3-5	La transformation de Hubbard-Stratonovitch	116
3-4	Simulations Monte Carlo	116
3-4-1	Algorithme	116
3-4-1-1	Échantillonnage aléatoire et pondéré	117
3-4-1-2	Chaîne de Markov pour échantillonner le système à l'équilibre	118
3-4-2	Algorithme pour le modèle statistique de (G-L)	123
	Références	125

CHAPITRE 4 : Approche variationnelle du le modèle statistique de (G-L) et thermodynamique des supraconducteurs non conventionnels

4-1	Approche variationnelle	127
4-1-1	Choix de la bonne approche variationnelle	127
4-1-2	Rétrospective	128
4-1-3	L'action effective	129
4-2	Thermodynamique des SHT _c	130
4-2-1	Motivation	130
4-2-2	Modèle et action effective	131
4-2-3	Méthode variationnelle	132
4-2-4	Méthode de la valeur moyenne	133
4-3	Chaleur spécifique-Résultats des simulations (MC)	134
4-3-1	Symétrie (d)	135
4-3-1-1	Méthode variationnelle	135
4-3-1-2	Méthode de la valeur moyenne	135
4-3-2	Extraction du diagramme de phase	136
4-3-3	Discussion	137
	Références	146
	Conclusion	147

Liste des Tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau 1	Quelques matériaux supraconducteurs organiques avec leurs températures critiques.	2
Tableau 1-1	Eléments supraconducteurs et leur température critique.	9
Tableau 2-1	Vitesses de Fermi quadratiques moyennes calculées pour les deux bandes et dans les deux directions (selon l'axe c et dans le plan (ab)).	43
Tableau 2-2	Valeur des profondeurs de pénétration dans la direction de l'axe c et dans le plan (ab) en fonction de la pureté des bandes à 4.2K .	45
Tableau 2-3	Cuprates les plus étudiés avec leur diagramme de phase (T, porteurs) et certaines spécificités.	51
Tableau 4-1	les principales caractéristiques fondamentales du composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.	136
Tableau 4-2	Extraction des paramètres à partir des ajustements de la chaleur spécifique du composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.	136

Liste des figures

Chapitre 1

Figures	Titres	Pages
Figure 1	Évolution des températures critiques depuis la découverte des supraconducteurs.	3
Figure 1-1	Profondeur de pénétration λ_L du champ magnétique dans un matériau supraconducteur.	5
Figure 1-2	Longueur de cohérence ξ d'un matériau supraconducteur.	6
Figure 1-3	Niveau fortement lié émerge d'un quasi continuum de niveaux d'énergie après une perturbation de l'état fondamental.	7
Figure 1-4	Évolution des résistances pour un supraconducteur (A gauche), et un conducteur (A droite) en fonction de la température.	10
Figure 1-5	Illustration du diamagnétisme parfait d'un supraconducteur jusqu'au champ critique.	11
Figure 1-6	Caractéristique $\mathbf{B}(\mathbf{H})$ d'un supraconducteur de type (I).	11
Figure 1-7	Caractéristique $\mathbf{B}(\mathbf{H})$ d'un supraconducteur de type (II).	12
Figure 1-8	Profil d'enthalpie libre volumique totale dans l'état Meissner en présence d'un champ magnétique ($\mathbf{H} = 0.7\mathbf{H}_c$).	14
Figure 1-9	Diagramme de phases ($\mathbf{H}-\mathbf{T}$) d'un supraconducteur de type (I).	15
Figure 1-10	Diagramme de phases ($\mathbf{H}-\mathbf{T}$) d'un supraconducteur de type (II).	16
Figure 1-11	Schéma représentatif d'un vortex.	17
Figure 1-12	Diagramme de phases limité à l'état mixte d'un supraconducteur de type (II).	19
Figure 1-13	Déplacement des vortex par rapport à leur position d'équilibre du réseau parfait.	20
Figure 1-14	Dépendance avec la distance de la fonction de corrélation de déplacement relatif $\mathbf{B}(\mathbf{r})$.	21
Figure 1-15	Comparaison entre un conducteur parfait et un supraconducteur de type (I) lors d'un refroidissement sous champ.	22

Chapitre 1

Figures	Titres	Pages
Figure 1-16	Comparaison entre un conducteur parfait et un supraconducteur lors d'un refroidissement hors champ.	23
Figure 1-17	Évolution des températures critiques ($\mathbf{B} = \mathbf{0}$).	24
Figure 1-18	Constitution d'un vortex.	25
Figure 1-19	Passage du flux magnétique à travers le matériau, dans le cas d'un refroidissement sous champ.	26
Figure 1-20	Caractéristique $\mathbf{E}(\mathbf{J})$ des supraconducteurs de type (II).	27
Figure 1-21	Surface critique (\mathbf{T} , \mathbf{H} , \mathbf{j}) délimitant l'état normal de l'état supraconducteur.	28
Figure 1-22	Variation de la chaleur spécifique \mathbf{C} en fonction de la température entre l'état normale et l'état supraconducteur.	29
Figure 1-23	Variations schématiques du gap en fonction de la température dans la théorie BCS .	29

Chapitre 2

Figures	Titres	Pages
Figure 2-1	Représentation de la structure cristallographique de MgB_2 .	33
Figure 2-2	Zone de Brillouin d'un réseau hexagonal.	34
Figure 2-3	Dépendance de la température critique avec le coefficient de la contribution électronique de la chaleur spécifique (qui est directement relié à la densité de porteurs).	35
Figure 2-4	A gauche : orbitales atomiques \mathbf{p} (le long de \mathbf{z}) et \mathbf{sp}^2 . A droite : le recouvrement des orbitales \mathbf{p} et \mathbf{sp}^2 forment les orbitales σ et π .	36
Figure 2-5	Structure cristalline de MgB_2 , états électroniques au niveau de Fermi et modes vibratoires des atomes de bore.	36
Figure 2-6	Structure de bandes le long des lignes principales de symétrie hexagonale des zones de Brillouin.	38
Figure 2-7	Courbes de dispersion de tous les phonons et densité d'états correspondante.	39

Chapitre 2

Figures	Titres	Pages
Figure 2-8	Structures de bandes calculées avec potentiel de déformation du mode E_{2g} pour deux positions extrêmes du bore.	40
Figure 2-9	Surface de Fermi de MgB_2 à 4.2K représentée dans sa zone de Brillouin.	41
Figure 2-10	Gap supraconducteur dans MgB_2 .	42
Figure 2-11	Spectre de conductance normalisée en fonction de la tension à 4.2K .	43
Figure 2-12	Contribution électronique de la chaleur spécifique dans l'état supraconducteur renormalisée à la contribution dans l'état normal n en fonction de la température réduite.	44
Figure 2-13	Dépendance en température des deux gaps supraconducteurs en champ nul.	44
Figure 2-14	Dépendance de l'anisotropie de la profondeur de pénétration en fonction du taux de diffusions dans la bande π .	46
Figure 2-15	Dépendance de l'inverse du module du signal (relié à la chaleur spécifique) en fonction de la température.	47
Figure 2-16	Dépendance en température de l'anomalie de chaleur spécifique $\Delta C_p = C_p(H, T) - C_p(7T, T)$ dans un échantillon vierge de MgB_2 , pour différents champs magnétiques.	48
Figure 2-17	Conservation de l'entropie sur les courbes de chaleur spécifique.	49
Figure 2-18	Diagramme de phase générique Température-Concentration des porteurs de charge pour les cuprates.	50
Figure 2-19	Représentation schématique de la structure de bandes.	52
Figure 2-20	Représentation schématique des bandes dans le modèle ZSA .	53
Figure 2-21	Représentation schématique de la structure magnétique des plans CuO_2 dans les cuprates non dopés.	54
Figure 2-22	Représentation schématique de l'influence du dopage en trou sur l'ordre antiferromagnétique des plans.	55
Figure 2-23	Représentation schématique de l'attraction entre deux électrons.	56

Chapitre 2

Figures	Titres	Pages
Figure 2-24	Symétrie s du gap dans les supraconducteurs conventionnels et dans les SHTc .	57
Figure 2-25	(a) Principe de mesures par la méthode de photoémission résolue en angle.	58
Figure 2-25	(b) Spectres ARPES pour un supraconducteur conventionnel.	58
Figure 2-26	Surface de Fermi et valeur absolue du gap mesurée par ARPES dans le composée Bi2212.	59
Figure 2-27	(a) Courbes I-V et dI/dV idéales à T = 0 pour un supraconducteur conventionnel BCS de symétrie s .	59
Figure 2-27	(b) Courbes I-V et dI/dV idéales à T = 0 pour un supraconducteur de symétrie d .	59
Figure 2-27	(c) Mesures expérimentales de dI/dV au-dessus et au-dessous de T_c dans le composé Bi-2212.	59
Figure 2-28	Variation en fonction du dopage de l'amplitude du gap supraconducteur et du pseudogap pour le composé Bi-2212.	60
Figure 2-29	Evolution de la surface de Fermi avec la température à partir de mesures ARPES .	64
Figure 2-30	Dépendance en température de la résistivité de cristaux de Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+δ} avec différents teneurs en oxygène δ dans les plans (ab).	65
Figure 2-31	Représentation schématique de la surface de Fermi sur la première zone de Brillouin.	67
Figure 2-32	Diagramme de phase du modèle QCP .	68
Figure 2-33	A gauche : Structure de bande d'un plan CuO ₂ . A droite : Effet d'un trou supplémentaire selon Zhang et Rice.	69
Figure 2-34	Conductivité thermique dans la phase normale (PCCO, Tl-2201, LSCO).	75
Figure 2-35	(a) Structure schématique de La ₂ CuO _{4-δ} .	78
Figure 2-35	(b) Structure cristalline du La ₂ CuO ₄ .	78

Chapitre 2

Figures	Titres	Pages
Figure 2-36	Evolution de la température critique en fonction la concentration en strontium dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.	79
Figure 2-37	(a) Evolution de la température de Néel T_N et de la température de transition structurale T_{st} en fonction du dopage en strontium.	80
Figure 2-37	(b) Evolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en strontium.	81

Chapitre 3

Figures	Titres	Pages
Figure 3-1	Distribution schématiques du paramètre d'ordre ϕ , du champ magnétique \mathbf{h} et de la densité d'énergie libre ϕ au niveau de la frontière entre un domaine normale et un domaine supraconducteur.	96
Figure 3-2	Phase de vortex.	99
Figure 3-3	(a) Un gap de charge de type Mott-Hubbard.	115
Figure 3-3	(b) Un gap de charge de type transfert de charges.	115

Chapitre 4

Figures	Titres	Pages
Figure 4-1	La densité de probabilité présente une symétrie par à $\langle \mathbf{r} \rangle$ plus accentuée pour $\mathbf{p}'(\mathbf{r})$ que pour $\mathbf{p}(\mathbf{r})$.	127
Figure 4-2	Chaleur spécifique réduite de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ obtenue expérimentalement pour différents taux de dopages x de Strontium.	137
Figure 4-3	Simulation Monte Carlo de la chaleur spécifique réduite γ_{GL} de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, calculée par la méthode variationnelle, pour différents taux de dopages x d'oxygène.	137
Figure 4-4	Chaleur spécifique réduite de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ obtenue expérimentalement.	139

Chapitre 4

Figures	Titres	Pages
Figure 4-5	Simulation par la méthode Monte Carlo de la contribution γ_0 de l'amplitude à la chaleur spécifique réduite γ_{GL} de $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ donnée par la méthode variationnelle.	140
Figure 4-6	Simulation par la méthode Monte Carlo de la contribution γ_1 de la phase à la chaleur spécifique réduite γ_{GL} donnée par la méthode variationnelle de $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$.	141
Figure 4-7	Comparaison des contributions simulées γ_0 et γ_1 .	142
Figure 4-8	Superposition des deux contributions simulées γ_0 et γ_1 donnant la chaleur spécifique réduite simulée γ_{GL} de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ calculée par la méthode variationnelle.	143
Figure 4-9	Comparaison entre γ_{exp} et γ_{sim} (calculée par la méthode de la valeur moyenne) de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.	144
Figure 4-10	Evolution de la température critique en fonction la concentration en strontium dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (Simulation par la méthode Monte Carlo).	145

Introduction générale

Introduction générale

La fin du 19^{ème} siècle a connu le développement des techniques de cryogénie, en particulier les procédés « en cascade », qui ont permis à Kamerlingh-Onnes d'effectuer la première liquéfaction de l'hélium en 1908 (Leiden, Pays-Bas). Les basses températures ainsi atteintes ouvraient de nouvelles perspectives, en particulier pour l'étude de la résistivité des métaux à très basses températures. C'est ainsi que, en 1911, Kamerlingh-Onnes constata une chute subite de la résistivité du mercure à $T < 4.1\text{K}$, propriété qu'il nomma supraconductivité. Une année plus tard il observait l'effet d'un champ magnétique qui, à partir d'une certaine valeur (B_c), entraîne une restauration de la résistivité dans le matériau supraconducteur. Ces travaux lui ont valu le prix Nobel de physique en 1913.

En 1913 le plomb s'avéra également supraconducteur ($T_c = 7.2\text{K}$) puis 17 ans plus tard (1930) ce fut le tour du niobium, c'est l'élément pur présentant la température critique de transition la plus élevée : $T_c = 9.2\text{K}$.

En 1929 Meissner découvre une variété inattendue de supraconducteurs dans le composé binaire CuS. En 1933 Meissner et Ochsenfeld montrent une expérience qui met en évidence une propriété caractéristique de l'état supraconducteur : le diamagnétisme parfait. En d'autres termes il s'agit de l'expulsion d'un champ magnétique faible lorsqu'un matériau supraconducteur est refroidi en-dessous de sa température critique de transition. La supraconductivité est donc davantage que l'absence de résistivité dans un matériau, c'est un véritable état thermodynamique.

Une méthode empirique de recherche de nouveaux matériaux supraconducteurs, en parcourant le tableau périodique, a permis à J. Hulm et B. Matthias de découvrir au début des années 50 plusieurs composés supraconducteurs de structure cubique A15 dont le V_3Si et le Nb_3Sn .

En janvier 1957, c'est-à-dire onze mois avant la parution de la théorie **BCS**, un article publié dans la revue de la société américaine de chimie [1] présentait l'évolution de la chaleur spécifique de MgB_2 sur une gamme de température variant de **18 à 300K**. Cette publication, qui s'inscrit dans une " anodine " étude des propriétés calorifiques du Diborure de Magnésium, aurait pu bouleverser toute l'histoire de la supraconductivité.

En 1957, Abrikosov découvre que les supraconducteurs peuvent être classés en deux catégories : Type (I) et type (II) suivant si le champ magnétique est expulsé complètement (type (I)) ou partiellement lorsque $T < T_c$ (type (II)).

En 1957 également, Bardeen, Cooper et Schrieffer proposent leur théorie microscopique de la supraconductivité (théorie **BCS**). Selon leur modèle l'origine de ce phénomène repose sur l'interaction entre un gaz d'électrons conducteurs et les vibrations du réseau cristallin (phonons). La théorie **BCS** est aujourd'hui à la base de la compréhension de la supraconductivité dans les matériaux conventionnels, de plus elle joue un rôle de référence pour la recherche d'une description de la supraconductivité dans les oxydes de cuivre.

L'un des principaux résultats « secondaires » issus de la théorie **BCS** a été présenté en 1968 par W. L. McMillan [2], il s'agit d'une estimation de la limite supérieure pour la température de transition T_c^{\max} donnée à **30K**. Ce résultat était accompagné d'une mise en garde par rapport aux limites de cette estimation de T_c^{\max} due aux différentes généralisations et extrapolations utilisées dans le développement de l'article.

Une nouvelle classe de supraconducteurs est découverte en 1971, il s'agit de composés du type $M_xMo_6X_8$ (où M est un métal ou une terre rare et X = S, Se ou Te). Ces matériaux, appelés phases de Chevrel, possèdent un champ critique B_{c2} élevé (maximum = **60T** avec $T_c = 15K$ pour $PbMo_6S_8$) et sont par conséquent intéressants pour la fabrication de supraconducteurs techniques (fils, bobines...). Cependant la réalisation de tel conducteur à base de ce matériau s'est avérée difficile.

En 1980 une transition supraconductrice est mesurée dans un matériau organique, le $[TMTSF]_2PF_6$, à une température $T_c = 1K$. La famille des supraconducteurs organiques s'agrandit rapidement, elle comporte deux types de matériaux, l'un avec une structure quasi-unidimensionnelle ($[TMTSF]_2X$) et l'autre quasi-bidimensionnelle ($[BEDT-TTF]_2X$). Un grand nombre de ces composés présente une transition supraconductrice à basse température. Ce sont eux qui présentent le record de température critique avec le composé κ - $(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ sous **300bar** : $T_c = 12.8K$. Le tableau ci-dessous représente quelques composés avec leurs températures critiques :

Composé	T_c [K]	Pression [kbar]	Année
α - $(BEDT-TTF)_2I_3$	1.6 ou 8.1	0.001	1983
κ - $(BEDT-TTF)_2Cu(SCN)_2$	10.4	0.001	1987
κ - $(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br$	11.8	0.001	1987
κ - $(BEDT-TTF)_2I_3$	4.2	0.001	1988
κ - $(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$	12.8	0.3	1988

Tableau 1 : Quelques matériaux supraconducteurs organiques avec leurs températures critiques.

C'est très modestement que Bednorz et Müller publient en 1986 un article intitulé « Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System » [3].

Les auteurs mesurent une chute de résistivité vers **30K**, correspondant à la limite théorique T_c^{\max} proposée par McMillan. La substitution du La par le Sr donne le premier matériau supraconducteur avec un T_c supérieur à **30K** : $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$, $T_c = 38\text{K}$ [4]. Cette découverte surprenante (si l'on oublie les restrictions de McMillan sur sa limite théorique) a donné un nouvel élan à la physique des supraconducteurs. Ainsi de nombreux groupes dans le monde entier se sont lancés à la recherche de nouveaux matériaux.

Une année seulement après la découverte de Bednorz et Müller c'est au tour de K. Wu et P. Chu de mesurer la première température de transition supérieure à la température de l'azote liquide dans le composé Y-Ba-Cu-O ($T_c = 92\text{K}$) [5].

En 1991 une nouvelle forme solide du carbone s'est avérée supraconductrice une fois dopée. La molécule C_{60} a la forme caractéristique d'un ballon de football et présente des T_c jusqu'à **117K** ($\text{C}_{60}/\text{CHBr}_3$) [6].

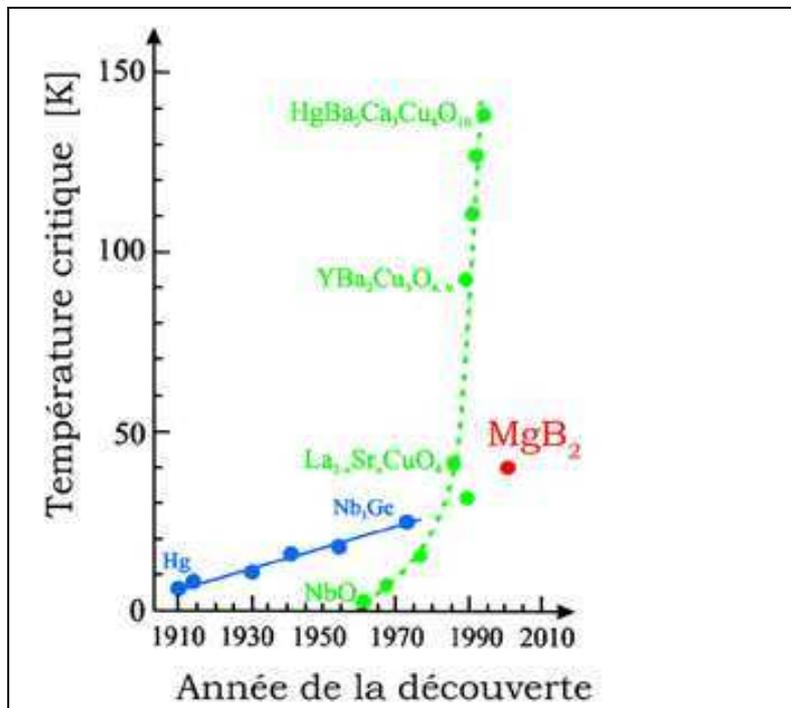


Figure 1 : Évolution des températures critiques depuis la découverte des supraconducteurs⁽¹⁾.

Alors, lorsqu'en janvier 2001, une équipe japonaise annonce que le Diborure de Magnésium est supraconducteur à **40K**, la surprise est à la taille de ces années d'oubli et MgB_2 génère un nombre considérable de travaux.

Ce mémoire porte une introduction et une conclusion, il comporte quatre chapitres. Le chapitre un, est consacré aux notions fondamentales sur les propriétés générales des supraconducteurs et à la théorie de Ginzburg-Landau.

⁽¹⁾Frédéric. Bouquet; "Les Supraconducteurs Qui Dormaient Sur Les Etagères", Université de Genève.

Le deuxième chapitre, qui va porter sur la présentation des composés qui nous intéressent (MgB_2 , $\text{La}_{x-2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$), avec leurs propriétés générales (électroniques, thermiques, cristallographiques ...). Dans le chapitre trois, nous exposons les concepts de base de la matière condensée et mettons en particuliers l'accent sur le modèle statistique de Ginzburg-Landau (**GL**) associé au modèle de Hubbard.

Nous traitons dans le 4^{ème} et dernier chapitre, l'approche variationnelle du modèle du Ginzburg-Landau sur laquelle, nous nous attarderons pour expliquer la notion d'action effective de (**GL**). Alors, ce chapitre s'intéresse à la thermodynamique des supraconducteurs à haute température critique (**SHT_c**). Le modèle basé sur l'action effective de (**GL**) y exposé et associé aux méthodes théorique variationnelle et de la valeur moyenne.

Ce chapitre rassemble tous les résultats de nos simulations Monte Carlo (**MC**) de la chaleur spécifique.

Chapitre 1

Introduction et généralités à la supraconductivité

1-1 Rappels historiques

L'histoire de la supraconductivité débute en 1911 à Leiden en Hollande. C'est là que H. K. Onnes, assisté par son étudiant G. Holst mesure la résistivité du mercure à basse température [7] et constate son annulation juste au dessus de **4.2K**. L'annulation stricte de la résistance est la première et la plus spectaculaire manifestation de la supraconductivité. Il faudra attendre 1933 pour que W. Meissner [8] mette en évidence la seconde propriété caractéristique de la supraconductivité : le diamagnétisme parfait. En présence d'un champ magnétique, des supercourants sont générés à l'intérieur d'un matériau supraconducteur. Ces courants dits d'écrantage créent dans le volume du matériau, une aimantation qui s'oppose exactement au champ extérieur. Les lignes de flux sont ainsi expulsées : c'est l'effet Meissner.

Si la chute de la résistivité demeure la propriété la plus spectaculaire de la supraconductivité, le diamagnétisme parfait en est lui la manifestation la plus profonde. Il permet en effet de distinguer un supraconducteur d'un conducteur parfait, qui n'écrante que les variations de champ magnétique. L'état supraconducteur est un véritable état thermodynamique dont la description microscopique demeure forte délicate [9].

C'est avec les frères London [10], en 1934, qu'apparaissent les premières lois de comportement des électrons dans les supraconducteurs. Ces équations donnent une description phénoménologique de l'expulsion du champ magnétique. Leur application montre qu'il existe une zone de transition au voisinage de la surface de l'échantillon dans laquelle le champ magnétique passe de sa valeur \mathbf{B}_0 à l'extérieur de l'échantillon à une valeur nulle au sein de l'échantillon (voir figure 1-1) [11].

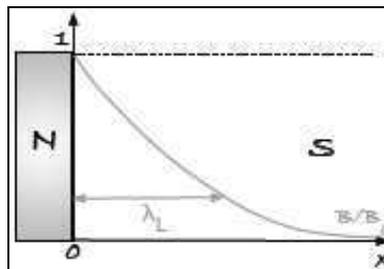


Figure 1-1 : Profondeur de pénétration λ_L du champ magnétique dans un matériau supraconducteur. La partie grisée correspond à un état normal. L'induction magnétique est écrantée sur une distance caractéristique λ_L .

Cette épaisseur dite de London, notée λ_L , constitue une des longueurs caractéristiques des problèmes de supraconductivité.

Cette théorie est toutefois incomplète puisqu'elle ne règle pas la problématique liée à l'annulation de la résistivité. L'approche intuitive de Landau [12] va mener à une description phénoménologique de la supraconductivité en 1950.

Celle-ci est fondée sur l'étude des transitions de phases du second ordre qui sont caractérisées par un paramètre d'ordre nul en phase désordonnée et non nul et croissant lorsque la température diminue en phase ordonnée.

La théorie phénoménologique⁽¹⁾ de Ginzburg-Landau [13] consiste à utiliser les techniques de description des transitions de phases du second ordre à la transition supraconductrice en affectant comme paramètre d'ordre la fonction d'onde des paires supraconductrices⁽²⁾ □.

En calculant l'énergie libre de la phase normale et celle de la phase supraconductrice, Ginzburg et Landau proposèrent deux équations très riches permettant de décrire l'état supraconducteur :

$$\alpha\Psi + \beta\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{2m}(\frac{\hbar}{i}\nabla - q\mathbf{A})^2\Psi = 0 \quad (1.1)$$

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar q}{2m}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi) - \frac{q^2\mathbf{A}}{m}\Psi|\Psi|^2 \quad (1.2)$$

où α et β sont des fonctions de la température continues et dérivables autour de la température de transition et q sont respectivement la masse et la charge de la paire de Cooper, \mathbf{A} est le potentiel vecteur associé à l'induction $\vec{\mathbf{B}}$ et $\text{rot}(\vec{\mathbf{B}}) = \mu_0 \vec{\mathbf{j}}$.

Ces équations rendent compte de l'effet Meissner et permettent d'introduire la longueur caractéristique appelée longueur de cohérence, notée ξ qui représente la distance sur laquelle s'établit l'état supraconducteur (voir figure 1-2). Dans les équations précédentes, c'est α qui contient ξ . C'est du rapport de ces longueurs, noté κ , que dépend le comportement supraconducteur de type (I) ou de type (II).

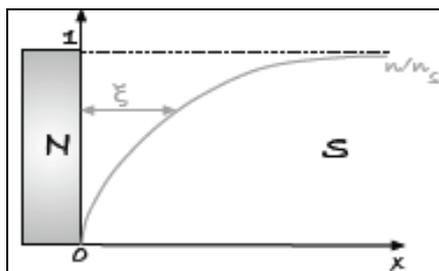


Figure 1-2 : Longueur de cohérence ξ d'un matériau supraconducteur. Le paramètre n_s correspond à la densité superfluide i.e. la densité de paires de Cooper (abordée dans le paragraphe suivant). ξ est donc la longueur caractéristique pour laquelle l'état supraconducteur est atteint [11].

⁽¹⁾En tant que telle, cette théorie est fondée sur l'intuition. Elle n'a pas de justification microscopique a priori (BCS est venu la justifier a posteriori dans le cadre de la supraconductivité). Elle rend compte des phénomènes expérimentaux. Les équations qui la composent sont non linéaires et leur résolution nécessite des simplifications à justifier. Cette théorie n'en demeure pas moins riche et puissante aussi bien dans l'étude de la transition de phases normal-supraconducteur que pour les effets électrodynamiques, thermodynamiques et quantiques de la phase supraconductrice [11].

⁽²⁾On parle ici de paires supraconductrices bien que cette notion n'ait été introduite qu'en 1957 par Cooper [11].

Nous reviendrons un peu plus tard dans ce chapitre sur la signification de ces deux paramètres ainsi que sur la classification en type (I) et (II).

Si, en 1955, la supraconductivité était riche de résultats expérimentaux et forts de deux théories phénoménologiques successives, aucune explication microscopique du phénomène n'était apparue. La maturation de la théorie permettant de répondre à cette attente se déroula en trois étapes. Il s'agit de la théorie **BCS**, fort complexe dont nous allons ici ne donner que l'idée.

1-2 L'origine de la supraconductivité

1-2-1 Les supraconducteurs conventionnels

La théorie **BCS** donne une explication microscopique du mécanisme d'origine de la supraconductivité. Elle concerne les supraconducteurs connus jusqu'alors, qu'on appelle supraconducteurs conventionnels. Avant d'être élaborée, elle a nécessité diverses étapes. Le rôle des phonons (vibrations de réseau) fut tout d'abord reconnu dans l'intervention des mécanismes de supraconductivité au travers de l'effet isotopique⁽³⁾ et de calculs d'interaction effectués par H. Fröhlich [14]. Cette mise en évidence fut essentielle pour considérer l'existence d'un potentiel attractif pour les électrons.

Puis une description du comportement électronique fut proposée par Cooper qui montra que deux électrons situés dans une bande de largeur $\hbar\omega_D$ au dessus du niveau de Fermi et en interaction attractive forment une paire.

L'énergie d'une paire est en effet inférieure à la somme des énergies des électrons non appariés. C'est ce qui est représenté (figure 1-3).

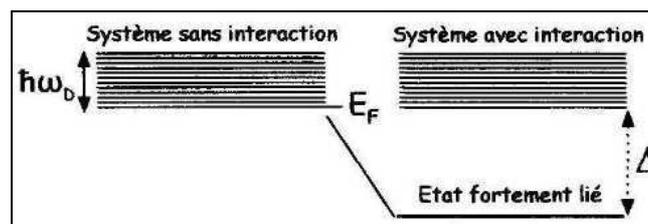


Figure 1-3 : Niveau fortement lié émerge d'un quasi continuum de niveaux d'énergie après une perturbation de l'état fondamental [11].

L'énergie de liaison d'une paire Δ dépend de l'énergie d'excitation ($\hbar\omega_D$ pour les phonons).

$$\Delta = 2\hbar\omega_D \cdot \exp \left[- \left(\frac{2}{V \cdot g(E_F)} \right) \right] \quad (1.3)$$

où V est le potentiel d'interaction attractive et $g(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi.

⁽³⁾La température de transition T_c est sensible à l'isotope et en particulier à la masse atomique ce qui change notamment la fréquence de vibration des atomes [11].

Par ailleurs, Cooper a montré que les électrons d'une même paire présentent des vecteurs d'onde opposés. C'est un appariement dans l'espace réciproque et non dans l'espace réel. Les électrons d'une même paire ne sont pas voisins mais sont séparés d'une distance égale en moyenne à la longueur de cohérence. Une telle paire s'appelle paire de Cooper.

Grâce à ces notions J. Bardeen, L. Cooper et R. Schrieffer décrivent le comportement collectif des paires de Cooper qui étant donné la distance qui sépare les constituants d'une même paire s'enchevêtrent. Ils développèrent pour cela des techniques du problème à corps [15].

Les résultats du modèle microscopique **BCS** sont multiples. Celui-ci rend en effet compte :

- du gap supraconducteur Δ ,
- de la longueur de cohérence ξ et de l'extension d'une paire,
- du champ critique \mathbf{H}_c ,
- de la relation entre \mathbf{H}_c et les longueurs caractéristiques λ et ξ ,
- de la température critique,
- de la relation entre température critique et champ critique,
- de la densité de courant de désappariement,
- de la discontinuité de chaleur spécifique à T_c .

Il peut également être relié au modèle de Ginzburg-Landau. Dans la théorie de Ginzburg-Landau, le paramètre d'ordre correspond à la fonction d'onde des paires supraconductrices Ψ , qui intervient dans l'expression du développement de l'énergie libre. $|\Psi|^2$ est la densité n_s de charges supraconductrices. A T_c , Ψ et n_s chutent à "zéro 0". Dans le modèle microscopique, la quantité qui chute à "zéro 0" est le gap Δ . On peut donc tout à fait utiliser Δ dans le développement de l'énergie libre. Gor'kov a montré que les deux développements étaient équivalents et que $|\Psi|^2 \propto \Delta$. Le cas du composé (MgB_2) que nous avons étudié apparaît ici très problématique. En effet, comme nous le verrons au chapitre suivant, les mesures de spectroscopie ont mis en évidence deux gaps distincts Δ_1 et Δ_2 couplés. Se pose alors la question du paramètre d'ordre à adopter : faut-il considérer un seul Ψ tenant compte des deux gaps ou doit-on différencier deux paramètres d'ordre Ψ_1 et Ψ_2 ?

La famille des supraconducteurs conventionnels est grande. La liste que nous donnons n'est bien sûr, pas exhaustive. Elle est composée de certains corps purs que nous présentons dans le tableau (1-1) mais également d'alliages dont les éléments constituants ne sont parfois pas supraconducteurs individuellement.

Elle comprend aussi des composés intermétalliques⁽⁴⁾ (Comme les alliages **A15**, les phases de laves ou les phases de Chevrel) et certains composés organiques (comme le (BEDT-TTF)Cu(CNS)₂⁽⁵⁾ qui devient supraconducteurs en dessous de **10.4K**).

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
	0.02																	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
			0.39	5.38							0.87	1.09	5.4					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
			0.54	9.50	0.92	7.77	0.51				0.56	3.4	3.72					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
		6.0	0.12	4.48	0.01	1.4	0.65				4.15	2.39	7.19					
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

Tableau 1-1 : *Eléments supraconducteurs et leur température critique.*

En gris foncé : éléments supraconducteurs sous pression [9].

Les fullerènes, qui sont des matériaux composés de “boules” de carbone (le plus célèbre, le C₆₀ présente une forme de ballon de football où les atomes sont répartis en surface, l’intérieur étant vide), peuvent atteindre, lorsqu’ils sont dopés en rubidium des températures critiques de l’ordre de **30K**.

1-2-2 Les supraconducteurs à haute température critique

En 1986, à Zurich, Müller et Bednorz ouvrent la voie qui mène aux supraconducteurs à haute T_c. En mettant en évidence des signes de supraconductivité dans le composé BaLaCuO à partir de **30K**, ils dépassent de **7K** le record de l’époque et lancent, du même coup, une course effrénée aux records de température critique. En quelques années, celle-ci atteindra **143K** pour les composés (Hg_{0.75}Pb_{0.15}Tl_{0.1}, Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+□}).

Contrairement à la plupart des autres composées supraconductrices évoquées, les supraconducteurs à haute température critique sont des céramiques.

Le mécanisme à l’origine de la supraconductivité de ces oxydes à haute température critique est encore méconnu. On sait cependant que ce sont des composés lamellaires qui contiennent des plans de CuO₂ dans lesquels sont confinés les porteurs supraconducteurs.

⁽⁴⁾Les composés intermétalliques se différencient des simples alliages par leur caractère chimiquement ordonné [11].

⁽⁵⁾(BEDT-TTF) = bis-éthylénédiotétrathiafulvaline [11].

1-2-3 Les Supraconducteurs exotiques

Les supraconducteurs conventionnels et les **SHT_c** constituent l'essentiel des supraconducteurs. Il existe toutefois d'autres supraconducteurs plus exotiques.

Les composés dits à fermions lourds sont généralement des alliages comprenant un élément lanthanide (Ce) ou un uranium (Nb, U) dont la surface de Fermi se trouve située au milieu de la bande très étroite du niveau (**f**) fortement hybridée avec la bande d'électrons de conduction. Il s'ensuit une très forte densité d'états au niveau de Fermi et une masse effective très élevée des porteurs de charge. Leur température critique n'excède pas **10K**. La supraconductivité y est associée à des excitations magnétiques.

1-3 Les propriétés générales

Un supraconducteur est un matériau qui voit ses caractéristiques magnéto-électriques se modifier lorsque la température devient inférieure à une certaine valeur appelée température critique (**T_c**) et que le champ magnétique extérieur est inférieur à une valeur appelée champ critique (**H_c**) :

- sa résistivité devient non mesurable en courant continu ($<10^{-25}\Omega.m$),
- son diamagnétisme tend à devenir parfait : lorsque le supraconducteur est refroidi. Il expulse alors le champ magnétique de son volume. C'est l'effet Meissner-Ochsenfeld. Nous détaillons un peu plus loin dans ce chapitre ces caractéristiques qui varient suivant le type de matériau.

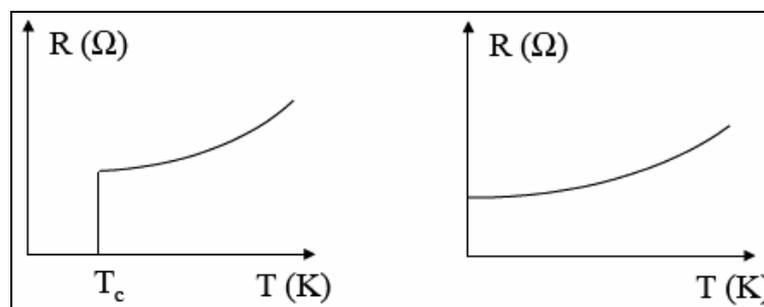


Figure 1-4 : Évolution des résistances pour un supraconducteur (A gauche), et un conducteur (A droite) en fonction de la température [25].

1-4 Les deux Types de supraconducteurs

En 1933, H. Meissner et R. Ochsenfeld découvrirent une autre propriété des supraconducteurs : le diamagnétisme parfait. En effet, un supraconducteur devient imperméable au champ magnétique en fonctionnant au dessous de sa surface critique. Cette propriété est appelée effet Meissner. Cela se traduit par une variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique semblable à celle représentée sur la figure (1-5). L'expulsion des lignes du champ se traduit par une force répulsive entre le supraconducteur et la source de champ magnétique.

Pour qu'un matériau soit supraconducteur il faut que les trois paramètres; température T , densité de courant J et champ magnétique H soient inférieurs à ses paramètres critiques T_c , J_c et H_c . Cependant tous les supraconducteurs n'ont pas le même comportement en présence d'un champ magnétique, on distingue les supraconducteurs de type (I) et les supraconducteurs de type (II).

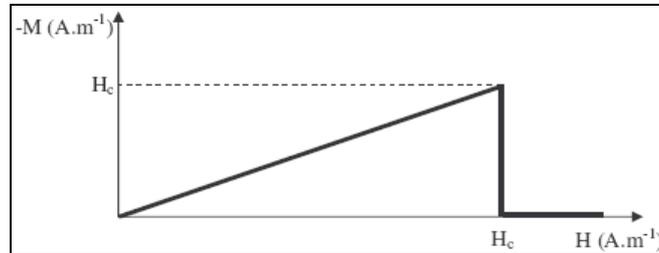


Figure 1-5 : Illustration du diamagnétisme parfait d'un supraconducteur jusqu'au champ critique [31].

1-4-1 Les supraconducteurs de type (I)

Ils ne possèdent qu'un seul champ critique H_c . Le champ magnétique pénètre sur une épaisseur appelée Longueur de pénétration de London dans laquelle se développent des supercourants.

Le comportement de ce type de supraconducteurs est simple car il n'existe que deux états. L'état normal correspond à une valeur élevée de la résistance du matériau et l'état supraconducteur correspond à un diamagnétisme presque parfait. Dans la figure (1-6), la caractéristique $B(H)$ d'un supraconducteur du type (I) est présentée.

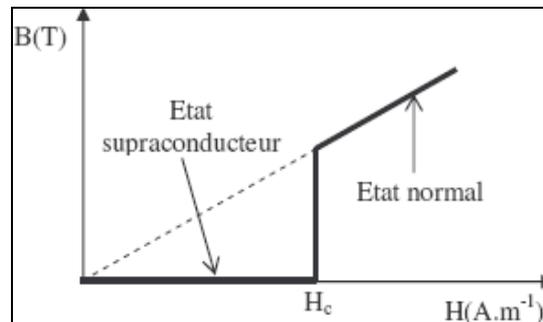


Figure 1-6 : Caractéristique $B(H)$ d'un supraconducteur de type (I) [31].

Les supraconducteurs de type (I) n'ont aucune application industrielle à l'heure actuelle.

1-4-2 Les supraconducteurs de type (II)

Ces supraconducteurs possèdent deux champs critiques, le deuxième nettement plus grand que le premier (il peut atteindre des dizaines de Teslas [16]). En outre, ceux-ci présentent des valeurs plus élevées de champ, de température et de courant critiques par rapport aux supraconducteurs du type (I), ce qui les rend très attractifs pour l'électrotechnique.

Le comportement d'un supraconducteur du type (II) en présence d'un champ magnétique est décrit sur la figure (1-7).

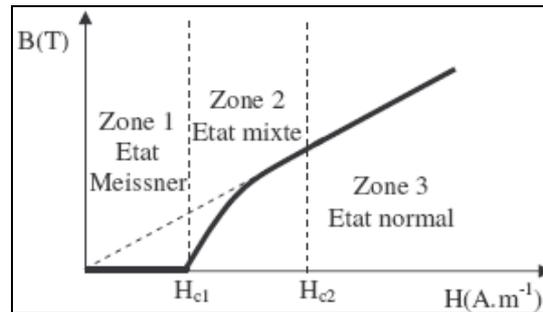


Figure 1-7 : Caractéristique $B(H)$ d'un supraconducteur de type (II) [31].

On distingue trois zones différentes :

Zone 1 : Etat supraconducteur, diamagnétisme parfait, pour des valeurs du champ inférieur à H_{c1} (en général petit).

Zone 2 : Etat mixte, diamagnétisme partiel, pour des valeurs du champ entre H_{c1} et H_{c2} ; bien que supraconducteur, le matériau est pénétré par le champ extérieur.

Zone 3 : Etat normal, avec une forte résistance électrique, pour des valeurs de champ supérieures à H_{c2} . Entre les deux champs H_{c1} et H_{c2} le champ extérieur pénètre donc le matériau supraconducteur, cette pénétration du champ s'effectue sous la forme de fins tubes microscopiques dénommés vortex. Ils sont tous caractérisés par exactement le même flux magnétique. Le quantum de flux ou fluxoïde, noté Φ_0 est de $2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ [17].

Un vortex consiste en un cœur à l'état normal qui véhicule le champ magnétique, entouré par une région supraconductrice au sein de laquelle circule un supercourant qui confine le champ dans le cœur du vortex. Le cœur d'un vortex, étant à l'état normal, il contient des électrons normaux qui interagissent avec le milieu. En présence d'un champ magnétique extérieur, ceux-ci sont soumis à la force de Lorentz. Les électrons en mouvement entraînent les vortex. Cette force dissipe de l'énergie dans le matériau, et par conséquent participe au réchauffement du matériau. Dans la pratique, les déplacements de tubes de flux sont empêchés en ancrant ceux-ci à des sites ad hoc de la microstructure [18]. Le courant critique est défini comme le seuil au delà duquel la force de Lorentz dépasse la force d'ancrage et les vortex commencent à se déplacer.

Le supraconducteur de type (II) le plus utilisé est le NbTi [18]. Ce fil a été utilisé récemment pour réaliser les aimants du LHC (Large Hadron Collider) au CERN⁽⁶⁾, dont les densités de courant peuvent dépasser 2000 A.mm^{-2} , refroidis à 1.9K , sous des inductions de 9T [18].

⁽⁶⁾Le CERN est un centre de physique des particules situé sur la frontière franco-suisse.

En plus d'être limités par la température, les supraconducteurs connaissent également une limite en champ.

La supraconductivité peut alors disparaître selon deux scénarii différents qui conduisent à un classement des matériaux en supraconducteurs de type (I) et de type (II).

L'appartenance à l'un ou l'autre des types va être déterminé par la valeur du paramètre issu de la théorie de Ginzburg-Landau $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$.

Un matériau supraconducteur est refroidi en dessous de sa température critique en champ nul. Du fait de l'appariement des électrons en paires de Cooper, la phase supraconductrice a acquis une enthalpie libre volumique inférieure à celle de la phase normale de $\mathbf{g}_c = -\frac{\mu_0 H_c^2}{2}$. Cette enthalpie est appelée enthalpie libre de condensation.

Néanmoins, le paramètre d'ordre ne varie pas brutalement à l'interface entre le milieu normal et le supraconducteur. Il atteint sa valeur dans la phase supraconductrice sur une distance ξ et \mathbf{g}_c devient $\left(-\frac{\mu_0 H_c^2}{2} \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{u}{\xi}\right)^2\right)\right]\right)$.

En présence d'un champ magnétique \mathbf{H} , des supercourants formés par les paires de Cooper circulent pour ne pas laisser les lignes de champ pénétrer dans le matériau : c'est l'état Meissner.

Mais cet écrantage n'est pas sans coût énergétique. Il génère en effet, une aimantation à l'intérieur du matériau, égale à $(-\mathbf{H})$ et dont l'enthalpie libre associée est $\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right)$. La théorie de London prédit par ailleurs que dans la zone de circulation des supercourants (d'extension λ_L , la profondeur de pénétration), l'aimantation passe de "zéro 0" à l'interface à $(-\mathbf{H})$. Dans cette zone, l'enthalpie libre d'origine magnétique ne conduit plus à un accroissement uniforme de l'enthalpie libre totale mais est égale à $\left[-\frac{\mu_0 H^2}{2} \exp\left(-\frac{u}{\lambda_L}\right)\right]$ où u est la distance par rapport au bord de l'échantillon.

L'enthalpie libre dans l'état Meissner s'écrit :

$$\mathbf{g}_s(\mathbf{H}) = \mathbf{g}_n(\mathbf{0}) - \frac{\mu_0 H_c^2}{2} \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{u}{\xi}\right)^2\right)\right] + \frac{\mu_0 H^2}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{u}{\lambda_L}\right)\right] \quad (1.4)$$

Le profil d'enthalpie libre volumique totale est présenté en figure (1-8) pour deux valeurs de κ . Sans champ magnétique, le niveau d'enthalpie est abaissé de $\left(\frac{\mu_0 H_c^2}{2} \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{u}{\xi}\right)^2\right)\right]\right)$.

L'application d'un champ magnétique relève ce niveau de $\left[-\frac{\mu_0 H^2}{2} \exp\left(-\frac{u}{\lambda_L}\right)\right]$.

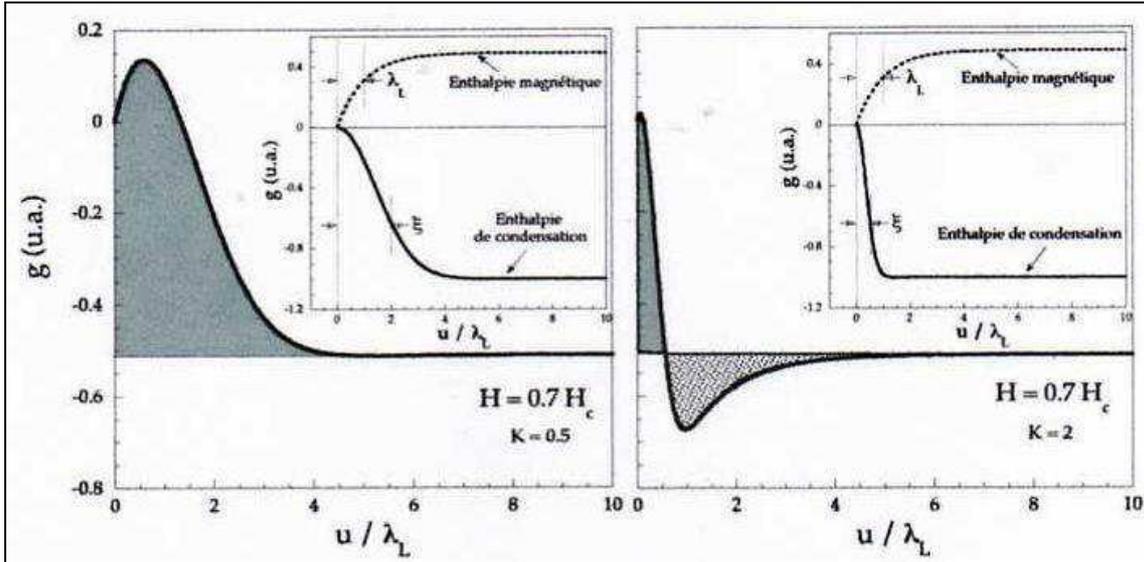


Figure 1-8 : Profil d'enthalpie libre volumique totale dans l'état Meissner en présence d'un champ magnétique ($H = 0.7H_c$). En insert, on a distingué chacune des contributions : l'enthalpie de condensation des électrons en

paires qui abaisse le niveau de $\frac{\mu_0 H_c^2}{2} \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{u}{\xi}\right)^2\right) \right]$ et l'enthalpie magnétique qui l'augmente de

$$\frac{\mu_0 H^2}{2} \left[\frac{\mu_0 H^2}{2} \exp\left(-\frac{u}{\lambda_L}\right) \right] [11].$$

Pour les petites valeurs de κ , la contribution totale de l'interface est toujours positive et le matériau n'a pas intérêt à créer d'interface. C'est le cas représenté figure (1-8) avec $\kappa = 1/2$, La surface teintée en noire représente le coût énergétique lié à la création de l'interface.

Pour les fortes valeurs de κ , il existe un champ pour lequel la contribution totale de l'interface devient négative. Ce cas correspond à la situation où $\kappa = 2$ sur la figure (1-8) lorsque l'aire tachetée de points devient supérieure à celle hachurée en rouge. Dans ce cas, le matériau a intérêt à créer de l'interface.

En présence d'un champ magnétique, selon la valeur de κ , le système a donc deux alternatives :

- pour les faibles valeurs de κ , il transite dans son intégralité vers l'état normal pour $H = H_c$. Dans ce cas le matériau est dit de type (I).

- pour les fortes valeurs de κ , il laisse pénétrer quelques lignes de champ, zones normales dans sa matrice supraconductrice afin d'augmenter les interfaces normal-supra.

Dans ce cas, il est de type (II). Les lignes de champ en question sont appelées des vortex. Nous leur consacrerons le paragraphe suivant.

L'état intermédiaire dans lequel ces vortex peuvent exister dans le supraconducteur est appelé état mixte ou phase de Shubnikov.

On peut montrer que la limite entre les faibles et les fortes valeurs de κ est $1/\sqrt{2}$.

• Si $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ le supraconducteur est de type (I) et son diagramme de phases **H-T** est de la forme de celui représenté en figure (1-9). La ligne $H_c(T)$ sépare l'état normal de l'état Meissner.

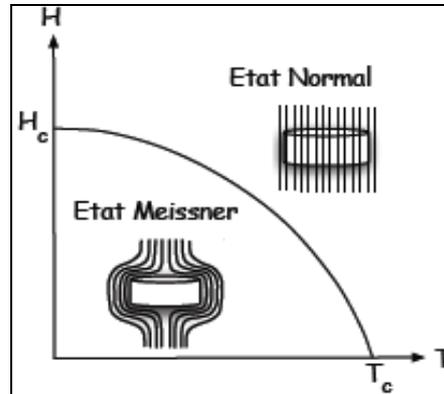


Figure 1-9 : Diagramme de phases (**H-T**) d'un supraconducteur de type (I).

La ligne $H_c(T)$ sépare l'état normal de l'état Meissner [11].

La transition en champ est thermodynamiquement du premier ordre et s'effectue avec une chaleur latente de transformation et un saut d'aimantation. On a de plus l'expression du champ critique à température nulle de destruction de la supraconductivité dans un matériau de type (I) :

$$H_c(0) = \frac{\Phi_0}{\mu_0 2\sqrt{2}\pi\lambda\xi} \tag{1.5}$$

• Si $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$, le supraconducteur est de type (II). Au delà d'un champ H_{c1} , il devient favorable de créer une région normale dans le supraconducteur, l'énergie perdue par le volume non supraconducteur étant compensée par l'énergie de paroi. Cette génération de surfaces se fait via des boucles de courants qui définissent en leur centre une région normale, convoyant un quantum de flux magnétique Φ_0 qui traverse l'échantillon de part en part. C'est cet objet qu'on appelle vortex. Son existence a été prédite par Abrikosov en 1957 [19]. En augmentant le champ magnétique, on augmente le nombre de vortex et donc la quantité d'interface normal-supra.

Au delà d'un champ H_{c2} , tout le volume est rempli et transite vers l'état normal. Le diagramme de phases correspondant est celui de la figure (1-10).

La transition qui a lieu à T_c , en champ nul est une transition thermodynamique du second ordre. Elle se caractérise par un saut de chaleur spécifique.

Deux lignes de transition apparaissent sur le diagramme : $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$. La transition définie par la ligne $H_{c1}(T)$, comme la ligne $H_c(T)$ des supraconducteurs de type (I) est thermodynamiquement du premier ordre.

Elle s'effectue avec une chaleur latente de transformation et un saut d'aimantation. Ce dernier est toutefois moins important que le saut de $\mathbf{H}_c(\mathbf{T})$ des types (I) car la proportion de volume qui transite se limite aux vortex et non plus au volume entier.

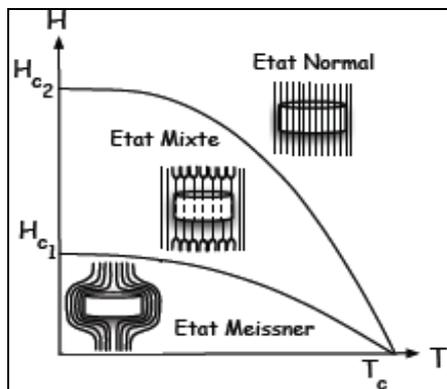


Figure 1-10 : Diagramme de phases (H - T) d'un supraconducteur de type (II). La ligne $H_{c1}(T)$ sépare l'état Meissner de l'état mixte. La ligne $H_{c2}(T)$ sépare l'état mixte de l'état normal [11].

La transition définie par la ligne $H_{c2}(T)$ est thermodynamique du second ordre. Elle s'effectue avec un saut de chaleur spécifique et un changement de pente de l'aimantation. Le calcul des champs critiques à température nulle ne s'est effectué à partir de la première équation de Ginzburg-Landau :

$$\mathbf{H}_{c1}(0) = \frac{H_c}{\sqrt{2}\kappa} \ln \kappa = \frac{\Phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2} \ln \kappa \quad (1.6)$$

et, pour le champ critique H_{c2} , le paramètre d'ordre devient proche de "zéro 0". L'équation peut se linéariser et aboutir à une équation du type Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\nabla - \frac{iqA}{\hbar} \right)^2 \Psi = \frac{\hbar^2}{2m\xi^2(T)} \Psi \quad (1.7)$$

Le champ critique H_{c2} apparaît alors comme le champ pour lequel cette équation admet une solution non nulle en utilisant les conditions de quantification du volume :

$$\mathbf{H}_{c2}(0) = H_c \sqrt{2}\kappa = \frac{\Phi_0}{\mu_0 2\pi\xi^2} \quad (1.8)$$

Si les conditions de quantification s'appliquent à la surface, il apparaît un troisième champ critique H_{c3} , relatif à une supraconductivité de surface⁽⁷⁾. Ce champ existe aussi bien pour les supraconducteurs de type (I) que de type (II). Dans les cas des supraconducteurs de type (II), Saint-James et de Gennes [20] ont montré que la nucléation d'une phase supraconductrice était plus facile en surface d'échantillon qu'en volume. En partant des champs élevés, une supraconductivité de surface d'extension ξ apparaît à un champ H_{c3} estimé à :

$$\mathbf{H}_{c3}(0) = 1.695 H_{c2}(0) \quad (1.9)$$

⁽⁷⁾ Il s'agit ici des surfaces parallèles au champ magnétique [11].

Cette supraconductivité se manifeste par une résistance nulle (si l'intensité du courant est suffisamment faible) mais elle ne permet pas d'écranter le champ extérieur sur tout le volume. Elle n'est donc pas visible dans les mesures thermodynamiques de chaleur spécifique sensibles au volume ni dans les mesures magnétiques.

1-5 Eléments de physique des vortex

Comme nous l'avons évoqué précédemment, il est favorable énergétiquement à un supraconducteur de type (II) de se laisser pénétrer par des lignes de flux : les vortex. Ce sont des zones normales où le champ magnétique peut pénétrer et est écranté par des supercourants à l'instar de l'écrantage qui se produit à l'interface avec l'extérieur. Le flux porté par le vortex est quantifié et égal à $\Phi_0 = \frac{h}{2e} \cong 2 \cdot 10^{-15} \text{ T} \cdot \text{m}^2$. La taille du cœur de vortex est de l'ordre de ξ la longueur de cohérence [21]. La figure (1-11) représente ces deux grandeurs.

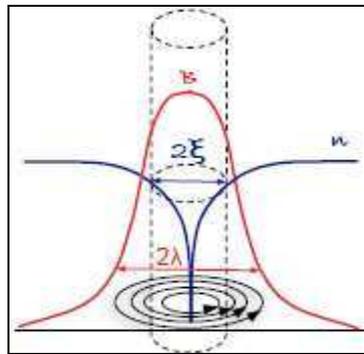


Figure 1-11 : Schéma représentatif d'un vortex. Au cœur du vortex, la densité superfluide n s'effondre mais l'induction est maximale, la longueur de cohérence ξ correspond à la taille des cœurs de vortex λ , la profondeur de pénétration de l'induction magnétique portée par le vortex [11].

La position adoptée par ces entités magnétiques que sont les vortex n'est pas fortuite. A l'équilibre thermodynamique et en absence de défauts, Abrikosov a en effet montré que l'état de plus basse énergie est obtenu lorsque ces vortex s'ordonnent en réseau.

Le pas de ce réseau triangulaire est égal à $1.07a_0$, où a_0 dépend du champ magnétique appliqué :

$$a_0 \approx \sqrt{\frac{\Phi_0}{B}} \quad (1.10)$$

Ce concept de réseau parfait est un concept purement théorique. Il nécessite, en effet, un cristal idéal i.e. sans défaut que l'on ne rencontre jamais dans la nature. Or les vortex, qui sont des systèmes élastiques, sont sensibles aux fluctuations thermiques (non négligeables dans les SHT_c ni dans MgB_2) mais aussi aux défauts (chimiques ou structuraux⁽⁸⁾).

⁽⁸⁾ Les défauts dont il est question ici sont des défauts nombreux et "peu piégeant" (de type piégeage collectif) [11].

A l'opposé, un autre type de défauts forts et peu nombreux conduira à un diagramme de phases différent (avec une phase ordonnée nommée verre de Bose). L'influence des défauts sur le réseau de vortex et plus généralement sur tout système de dimension inférieure ou égale à Λ a été montrée par Larkin-Ovchinnikov. L'influence des fluctuations (aussi bien thermiques que quantiques) et des défauts se généralise à l'ensemble des systèmes élastiques qu'ils soient classiques ou quantiques. Citons à titre d'exemple les parois de domaines magnétiques, les lignes de contact, les interfaces intervenant dans les croissances par épitaxie pour les systèmes classiques de type interface, les bulles magnétiques, les ondes de densité de charge, les réseaux de vortex pour les systèmes classiques cristallins et les cristaux de Wigner pour les systèmes quantiques. L'organisation et la structure de ces systèmes élastiques vont être déterminées par la compétition énergétique opposant :

- une énergie favorisant l'ordre, l'énergie élastique,
- et deux énergies favorisant le désordre : les fluctuations (thermiques ou quantiques) et l'énergie de piégeage.

La conséquence de cette compétition va aboutir pour les systèmes "cristallins" soit à une phase quasi-ordonnée, le verre de Bragg soit à une phase désordonnée : un liquide ou un verre. Le diagramme de phases correspondant pour les vortex (diagramme **H-T**) est présenté (figure 1-12) [11]. Ce diagramme montre que l'augmentation du taux de défauts et/ou l'agitation thermique génère des transitions de phases ordre-désordre. En effet, l'axe des ordonnées correspond au champ magnétique. Or, comme nous l'avons vu précédemment, en augmentant le champ magnétique extérieur, on augmente le nombre de vortex. Dans la théorie des systèmes élastiques désordonnés, une augmentation de la densité de vortex est équivalente à une augmentation du désordre [22]. L'axe des ordonnées correspond donc au désordre statique, présent dans le matériau. Celui des abscisses représente la température, c'est à dire l'agitation ou le désordre thermique.

Si tous les systèmes élastiques vont présenter ce même type de diagramme de phases (en remplaçant le champ par une autre variable caractéristique du désordre), le réseau de vortex demeure un excellent candidat macroscopique pour l'étude de ces différentes phases. En effet, le paramètre du réseau est facilement contrôlable en faisant varier le champ magnétique. De plus, le système est plongé dans un environnement cristallin dont le paramètre de maille, bien plus petit que celui du réseau de vortex, peut être soumis à divers perturbations (comme des irradiations créant des défauts). La transition qui sépare le verre de Bragg du verre de vortex et du liquide (en trait plein sur le diagramme) est une transition de phase du premier ordre.

La transition $H_{c2}(T)$ est, dans notre cas, du second ordre⁽⁹⁾. En revanche, le passage du verre de vortex au liquide demeure méconnu et controversé. Plus encore, c'est la phase désordonnée elle-même qui est mal caractérisée : le verre de vortex et le liquide pourraient être deux phases stables à part entière ou une seule phase dont les propriétés dynamiques dépendent de la température.

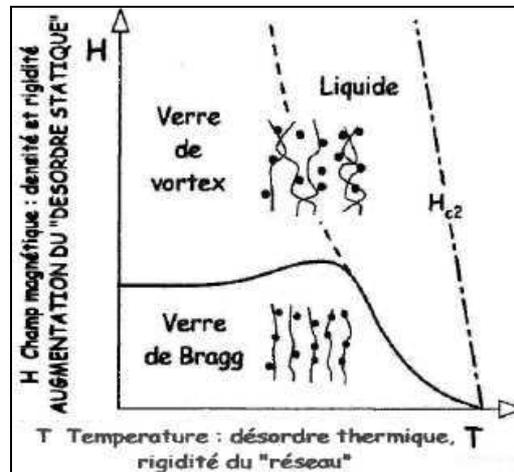


Figure 1-12 : Diagramme de phases limité à l'état mixte d'un supraconducteur de type (II). Deux états apparaissent : un état ordonné constitué par le verre de Bragg et un état désordonné, constitué par le verre de vortex et le liquide. En trait plein, sont représentées les transitions ordre désordre du premier ordre. En trait pointillé fin, la "transition" verre de vortex-liquide dont l'existence est encore en question. En trait alterné enfin, la transition supraconductrice $H_{c2}(T)$.

La phase vitreuse désordonnée est mieux piégée que la phase ordonnée. Naïvement, on peut dire que les vortex se sont distordus plus facilement pour se laisser piéger par les défauts cristallins.

Comme nous l'avons déjà mentionné, en présence d'un faible taux de désordre, Giamarchi et Le Doussal [23] ont montré que le système de vortex ne s'organisait plus en réseau parfait mais en une structure particulière : le verre de Bragg. Curieuse appellation pour une découverte à laquelle monsieur Bragg n'a pas directement contribué mais qui s'avère finalement justifiée par la présence de pics qui divergent comme les pics de Bragg sur la figure de diffraction. Le verre de Bragg possède des propriétés dynamiques vitreuses, avec un ordre topologique quasi-parfait (pas de dislocations du système élastique). Afin d'examiner les propriétés caractéristiques du verre de Bragg, considérons un réseau de vortex de pas a . Il est représenté en traits pointillés sur la figure (1-13) [11]. En présence d'un faible taux de désordre, le système élastique se déforme et les vortex s'écartent faiblement de leur position d'équilibre. La position d'un vortex par rapport à un vortex pris comme origine est notée \mathbf{r} .

⁽⁹⁾Si la transition H_{c2} est bien définie dans MgB_2 , elle reste encore controversée dans beaucoup de composés comme les SHT_c ou $(K, Ba)BiO_3$ [11].

La position le long d'une ligne de flux est, elle, notée z . A une altitude z donnée, le déplacement relatif du vortex par rapport à sa position d'équilibre est noté $\mathbf{u}(\mathbf{r})$.

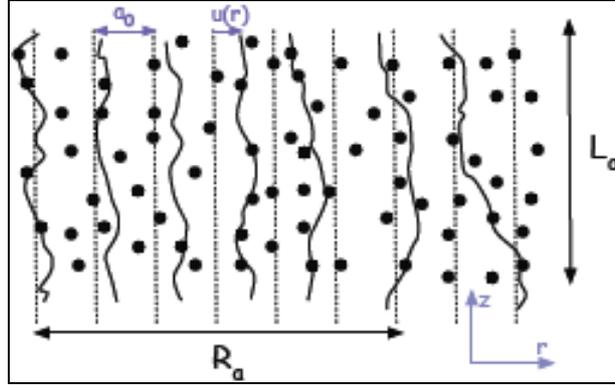


Figure 1-13 : Déplacement des vortex par rapport à leur position d'équilibre du réseau parfait. Le premier vortex est pris comme origine. L'abscisse d'un vortex est donnée par la variable r . La position le long d'une ligne est déterminée par la variable z . $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ correspond au déplacement du vortex par rapport à sa position d'équilibre à un z donné.

L'une des grandeurs physiques caractérisant le déplacement qui soit à la fois estimable par les théories et mesurable par les expérimentateurs est la fonction de corrélation des déplacements relatifs des vortex :

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \overline{([\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{0})]^2)} \quad (1.11)$$

où $\overline{([\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{0})]^2)}$ est la moyenne sur les fluctuations thermiques et $\overline{([\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{0})]^2)}$ est la moyenne sur le désordre (sur les différentes configurations possibles). Cette fonction de corrélation $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ indique comment évoluent les déplacements entre deux points du système distants de \mathbf{r} .

- Si $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$, le système est parfaitement ordonné.
- Si $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ croît rapidement, l'ordre est complètement détruit.

En présence de faible désordre, cette fonction de corrélation présente trois régimes délimités par deux longueurs caractéristiques comme le montre la figure (1-14).

- Pour $\mathbf{0} < \mathbf{r} < \mathbf{R}_c$, c'est le régime de Larkin où $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ croît très rapidement : $\mathbf{B}(\mathbf{r})/\mathbf{r}^{4-d}$, avec d la dimension du système. \mathbf{R}_c , la longueur caractéristique correspondant à l'échelle à partir de laquelle apparaît le piégeage. Elle est donnée par la condition $\mathbf{u}(\mathbf{R}_c) \approx \mathbf{r}_p \approx \xi$ (où \mathbf{r}_p est le rayon d'action du piège) qui indique la limite du déplacement pour que la particule reste dans le puits de potentiel du piège.
- Pour $\mathbf{R}_c < \mathbf{r} < \mathbf{R}_a$, le régime dit de variété aléatoire où $\mathbf{B}(\mathbf{r}) \propto \mathbf{r}^{2\eta}$ avec η dépendant du régime de piégeage. \mathbf{R}_a , la longueur caractéristique correspondant à $\mathbf{u}(\mathbf{R}_a) = \mathbf{a}_0$.
- Pour $\mathbf{R}_a < \mathbf{r}$, le déplacement croît de manière beaucoup plus lente et $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_d \log \mathbf{r}$.

Dans ce régime, les vortex n'ont pas intérêt à effectuer des déplacements supérieurs à quelques pas du réseau pour atteindre une zone de piégeage favorable. Ils laissent leurs voisins les plus proches le faire, c'est ce qui est énergétiquement plus favorable. Les déplacements n'ont donc pas besoin d'augmenter au dessus de a_0 .

Le coefficient A_d , calculé par Giamrachi et Le Doussal en utilisant la méthode variationnelle a été estimé à une valeur proche de 1.

Klein et al [24] ont mis en évidence l'existence du verre de Bragg dans le système (K, Ba)BiO₃ en effectuant des mesures de neutrons. Ces mesures fournissent la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de position $C(\mathbf{r}) \sim e^{-k^2 B(\mathbf{r})/2}$. Au delà de R_a , cette fonction de corrélation ne décroît plus de manière exponentielle mais en loi de puissance ce qui est caractéristique du verre de Bragg.

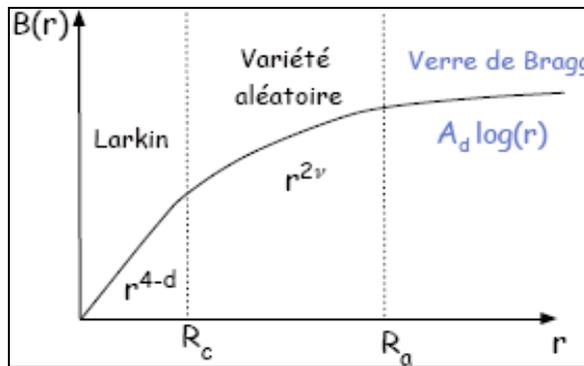


Figure 1-14 : Dépendance avec la distance de la fonction de corrélation de déplacement relatif $B(\mathbf{r})$. Les longueurs caractéristiques R_c et R_a délimitent trois régimes. En dessous de R_c , se trouve le régime de Larkin où $B(\mathbf{r})$ croît très rapidement de manière algébrique. Entre R_c et R_a , le régime de variété aléatoire voit $B(\mathbf{r})$ croître également de manière algébrique plus lente. Enfin, au dessus de R_a , $B(\mathbf{r})$ devient logarithmique [22].

Dans la plupart des composés, R_a est très grand, il dépasse la taille des échantillons et est donc impossible à observer. Les échantillons de (K, Ba)BiO₃, R_a garde une valeur observable (entre ~ 50 à $0.5T$ et $\sim 20 a_0$ à $1.5T$).

Pour terminer, abordons succinctement la transition ordre désordre du réseau de vortex. Elle peut s'effectuer sous l'effet de la température ou du champ. Le critère relevant pour la déterminer est celui de Lindemann [13] : $\langle \mathbf{u}^2 \rangle = c_L^2 a_0^2$ avec c_L , le coefficient de Lindemann variant de 0.1 à 0.2 et $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$ la moyenne quadratique des déplacements dus au désordre et/ou à la température : $\langle \mathbf{u}^2 \rangle = \langle \mathbf{u}^2 \rangle_{dis} + \langle \mathbf{u}^2 \rangle_{th}$. Ce critère est en fait une expression de la balance énergétique (entre l'énergie élastique, l'énergie de piégeage et l'énergie thermique) qui existe à la transition.

1-6 Supraconducteur et conducteur parfait

Peut-on considérer un supraconducteur comme un conducteur parfait ? Un conducteur parfait pourrait être défini comme ayant une résistance électrique nulle ($R = 0$).

Le diamagnétisme serait donc la différence fondamentale entre un supraconducteur et un conducteur parfait. Nous allons nous intéresser au comportement magnétique d'un matériau supraconducteur lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué.

Tout d'abord, voyons le cas du refroidissement sous champ :

Étape 1 : le champ magnétique est appliqué.

Étape 2 : le matériau est refroidi en dessous de sa température critique.

Étape 3 : le champ magnétique extérieur s'annule.

La figure (1-15) représente la comparaison entre un conducteur parfait et un supraconducteur lors d'un refroidissement sous champ.

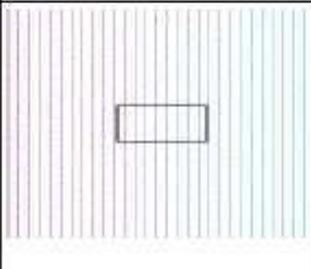
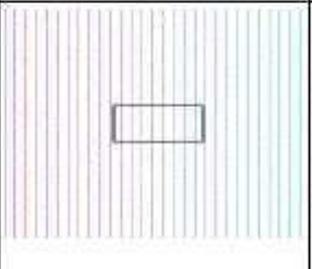
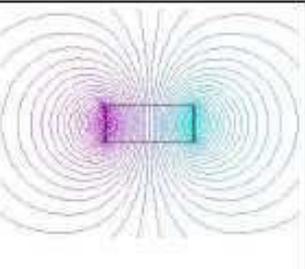
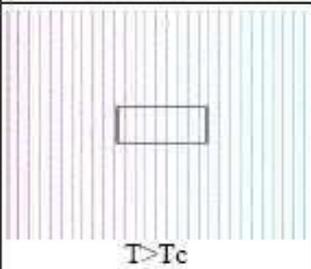
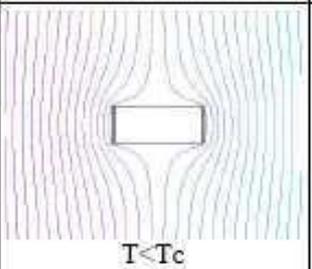
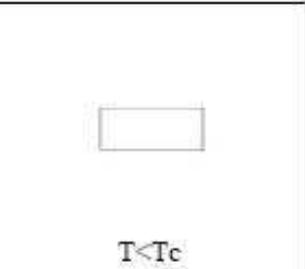
	Étape 1 Sous champ $B=B_{max}$	Étape 2 Sous champ $B=B_{max}$	Étape 3 Hors champ $B=0$
Conducteur parfait			
Supra-conducteur			

Figure 1-15 : Comparaison entre un conducteur parfait et un supraconducteur de type (I) lors d'un refroidissement sous champ [25].

Nous pouvons constater que lors de l'étape 1, les deux matériaux sont dans la même configuration. Dans l'étape 2, le supraconducteur expulse le champ magnétique de son volume, il est dans l'état Meissner. Le conducteur parfait voit le champ magnétique dans tout son volume.

Pendant l'étape 3, lors de l'annulation du champ magnétique, le supraconducteur se retrouve dans l'état de l'étape 1, alors que le conducteur parfait a piégé le flux du champ magnétique extérieur qui le pénétrait dans l'étape 2.

Voyons maintenant le comportement de ces matériaux lors d'un refroidissement en champ extérieur nul.

	Étape 1 Hors champ $B=0$	Étape 2 Sous champ $B=B_{max}$	Étape 3 Hors champ $B=0$
Conducteur parfait			
Supra-conducteur	 $T > T_c$	 $T < T_c$	 $T < T_c$

Figure 1-16 : Comparaison entre un conducteur parfait et un supraconducteur lors d'un refroidissement hors champ [25].

Étape 1 : la température est supérieure à la température critique du supraconducteur et le champ magnétique extérieur est nul.

Étape 2 : la température descend en dessous de la température critique du matériau et, une fois le matériau dans l'état supraconducteur, le champ magnétique est appliqué.

Étape 3 : le champ magnétique extérieur est annulé.

Nous voyons que le supraconducteur et le conducteur parfait ont le même comportement lors d'un refroidissement hors champ. C'est à dire que même si l'état Meissner n'existait pas, un supraconducteur refroidi hors champ expulserait le champ magnétique de son volume. Dans ce cas, le phénomène mis en jeu est la loi de Lenz : des courants se créent pour s'opposer à toute variation de flux magnétique. Ces courants n'étant pas amortis, ils circulent et maintiennent le conducteur à une valeur de flux constante.

D'après cette loi, un conducteur parfait ne peut pas voir de variation de flux magnétique.

Nous verrons que l'état Meissner est détruit lorsque le champ magnétique extérieur dépasse quelques milli teslas.

En conclusion, si nous voulons modifier la répartition spatiale du champ magnétique à l'aide de supraconducteurs, nous devons utiliser un refroidissement hors champ.

1-7 Les grandeurs critiques (T_c , H_c , J_c , S_c)

1-7-1 La température critique

La température critique est la température en dessous de laquelle la supraconductivité apparaît. Cette température est différente pour chaque matériau et dépend de la densité de courant et du champ magnétique appliqué.

Les supraconducteurs à basse température critique ont des températures critiques inférieures à **23K**, par exemple pour le NbTi ($T_c = 11K$).

Les supraconducteurs à haute température critique ont une température critique nettement supérieure, par exemple pour les matériaux suivants :

LaSrCuO (**38K**), MgB (**39K**), YBaCuO (**92K**), BiSrCaCuO (**110K**), et **143K** pour les composés HgPbTl, BaCaCuO.

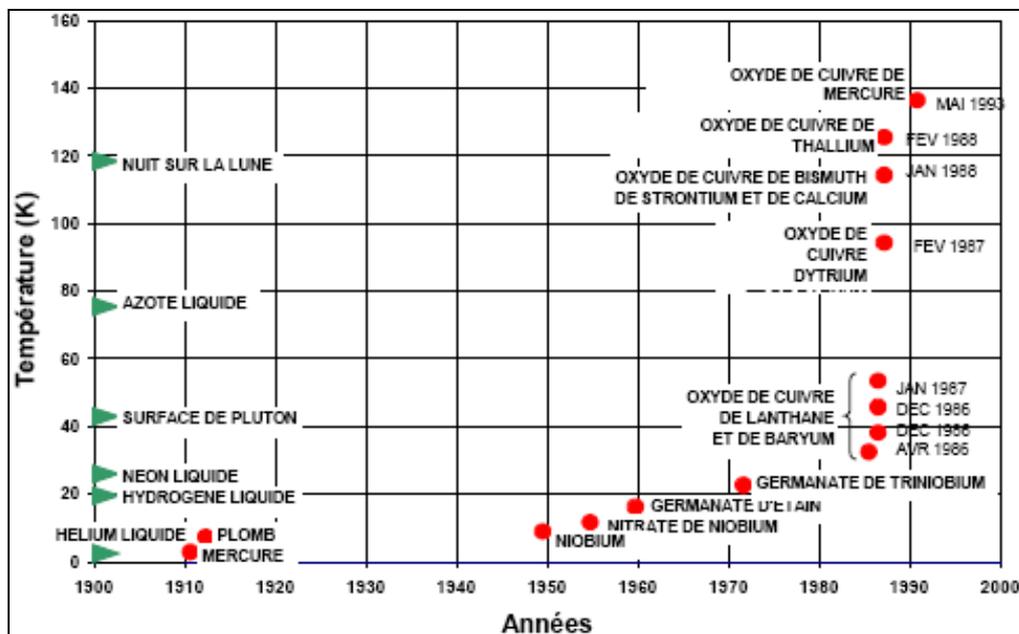


Figure 1-17 : Évolution des températures critiques ($B = 0$) [25].

1-7-2 Les champs critiques

On distingue deux familles de supraconducteurs :

- Les supraconducteurs de type (I) sont, en général, des corps simples tels que l'étain ou le plomb. Ce sont les premiers supraconducteurs à avoir été découverts.

Ce type de matériau présente un diamagnétisme parfait tant que l'état supraconducteur subsiste.

L'état supraconducteur peut être détruit par l'application d'un champ extérieur. La valeur du champ pour laquelle le matériau revient à l'état normal est appelée champ critique et notée H_c (voire la figure précédente (1-5); illustration de champ critique pour un supraconducteur de type (I)).

Lorsque le champ magnétique extérieur est inférieur à H_c , le champ magnétique dans le volume du supraconducteur est nul, sauf dans une petite zone de circulation des courants.

La largeur de cette zone est égale à la longueur de London λ_L définie sur la figure précédente (1-1).

- Il existe des supraconducteurs pour lesquels il est énergétiquement favorable de créer une cohabitation de zones normales et de zones supraconductrices lorsque le champ magnétique dépasse une certaine valeur appelée H_{c1} . Au delà de cette valeur de champ, le matériau est toujours supraconducteur, mais dans un état mixte.

L'état supraconducteur est maintenu jusqu'à une certaine valeur du champ magnétique appelée H_{c2} au delà de laquelle la supraconductivité disparaît.

Ces supraconducteurs dits de type (II) sont, en général, des alliages ou des corps composés de plusieurs éléments comme, par exemple, le NbTi ou le BiSrCaCuO.

- Lorsque le supraconducteur est dans l'état mixte, une partie du champ magnétique le traverse. Il coexiste donc des zones normales et des zones supraconductrices. Ces zones normales appelées vortex laissent passer un quantum de flux Φ_0 . Avec, si (h) est la constante de Planck et (e) la charge de l'électron, $\Phi_0 = (h/2e) = 2.10^{-15} \text{Wb}$; la figure (1-18) illustre la constitution d'un vortex [26].

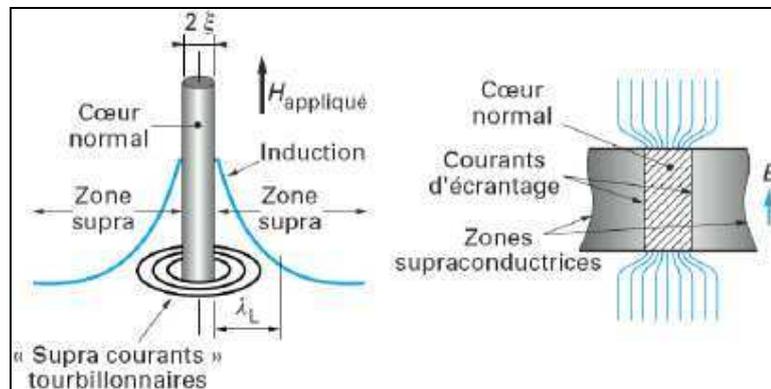


Figure 1-18 : Constitution d'un vortex.

Les supercourants circulent dans l'épaisseur de valeur λ_L autour des vortex. Un vortex possède un rayon égal à la longueur de cohérence ξ . Les vortex se repoussent et se placent donc selon une organisation régulière conduisant à un niveau d'énergie minimal, souvent selon un réseau triangulaire.

Dans le cas d'un refroidissement sous champ, les vortex se créent, laissant passer du flux magnétique à travers le matériau comme le représente la figure (1-19) [25].

Il serait intéressant de quantifier le flux magnétique qui traverse le matériau. Nous voyons que, si par l'expérience on peut déterminer la densité des vortex.

Il est aisé d'obtenir un ordre de grandeur de la valeur du flux magnétique traversant un supraconducteur en effectuant un refroidissement sous champ d'un massif supraconducteur.

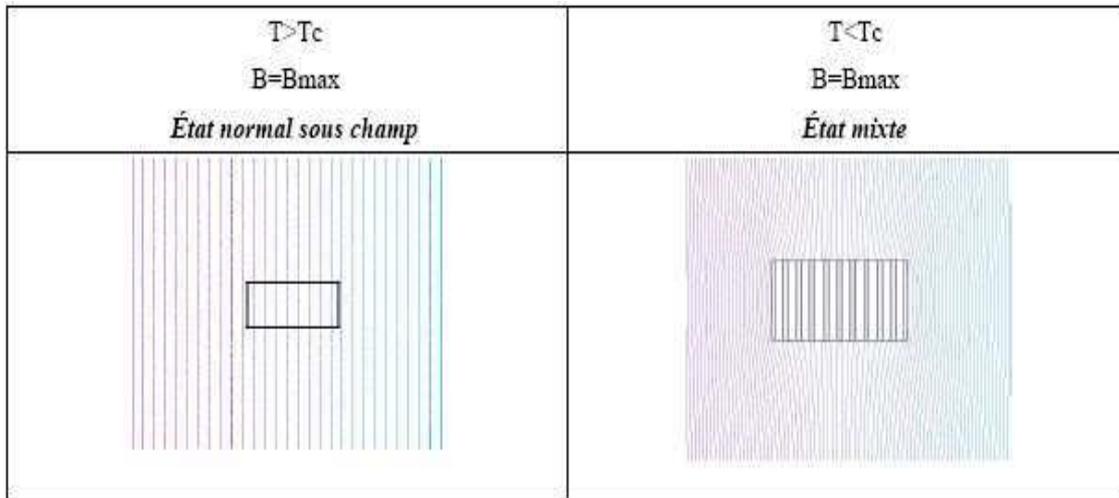


Figure 1-19 : Passage du flux magnétique à travers le matériau, dans le cas d'un refroidissement sous champ.

La distance d entre deux vortex est donnée par la relation suivante [27] :

$$d = \left[\left(\frac{4}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Phi_0}{B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

A partir de cette expression, nous pouvons retrouver le flux qui traverse le supraconducteur.

Si on considère une induction extérieure uniforme et de valeur $5T$, la distance d vaut alors environ $23nm$.

Connaissant la distance séparant les vortex, nous pouvons calculer leur densité. On peut obtenir une bonne approximation de l'occupation moyenne d'un vortex en la prenant égale à d^2 . La densité s'écrit alors $1/d^2$.

Après application numérique, la densité de vortex est de l'ordre de $2 \times 10^{15} / m^2$. Chaque vortex laissant passer un quantum de flux, le flux total à travers $1m^2$ de supraconducteur vaut :

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{d^2} = 4Wb \quad (1.13)$$

A travers la même surface et sans supraconducteur, le champ vaut $5T$, ce qui nous conduit à un flux de $5Wb$.

En résumé à surface donnée, nous pouvons dire que :

- sans le matériau supraconducteur, le flux vaut $5Wb/m^2$,
- avec le supraconducteur refroidi sous champ, le flux vaut $4Wb/m^2$.

C'est à dire que le supraconducteur dans son état mixte et lors d'un refroidissement sous champ laisse passer **80%** du champ magnétique. Le diamagnétisme est donc très partiel.

Si nous désirons empêcher le flux magnétique de traverser le matériau supraconducteur, un refroidissement sous champ n'est pas envisageable. Il faut donc effectuer un refroidissement hors champ.

Dorénavant, toute manipulation correspond à un refroidissement hors champ.

1-7-3 La densité de courant critique

Pour les supraconducteurs de type (I), il existe une valeur pour la densité de courant au delà de laquelle le supraconducteur transite dans l'état normal. Cette valeur définit la densité de courant critique.

Au dessus de H_{c1} , des vortex se développent. Si un courant se met à circuler dans le matériau, des forces de Laplace vont s'appliquer aux vortex et donc provoquer la mise en mouvement de tout le réseau.

Ce déplacement des vortex génère une dissipation d'énergie pouvant provoquer la transition du matériau. Avec ce raisonnement, un supraconducteur de type (II) ne pourrait pas transporter de courant, et donc, la densité de courant serait nulle.

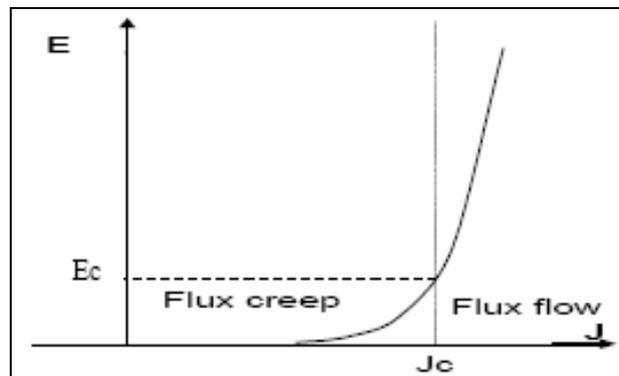


Figure 1-20 : Caractéristique $E(J)$ des supraconducteurs de type (II) [25].

Pour remédier à ce problème, des sites d'ancrage pour les vortex sont insérés volontairement dans le matériau sous la forme d'impuretés ou de dislocations. Il suffit d'ancrer quelques vortex pour tenir le réseau entier, celui-ci étant relativement rigide.

Nous pouvons alors définir la densité de courant comme étant celle qui provoque les « dés ancrage » des vortex et donc le déplacement du réseau.

Nous pouvons donc définir deux modes de fonctionnement pour le supraconducteur :

- Si $J < J_c$, le réseau de vortex est ancré, néanmoins, des vortex passent d'un site d'ancrage à un autre sous l'action de l'agitation thermique.

Ce phénomène dissipatif est appelé régime de « flux creep ».

- Si $J > J_c$, le réseau de vortex se déplace et génère des pertes faisant apparaître une résistance électrique dans le matériau supraconducteur.

Ce phénomène est appelé régime de « flux flow ».

Les deux régimes de fonctionnement peuvent être représentés sur la caractéristique (J) présentée sur la figure (1-20).

La densité de courant critique peut alors être définie comme étant la limite entre le régime de flux creep et le régime de flux flow. Cette limite étant très floue, la densité critique de courant est souvent déterminée par la valeur d'un champ électrique critique E_c .

1-7-4 Surface critique

Il existe des dépendances entre les grandeurs critiques que nous avons présentées. Nous pouvons alors définir une surface critique suivant les trois axes température, densité de courant et champ magnétique caractérisant l'état d'un matériau supraconducteur.

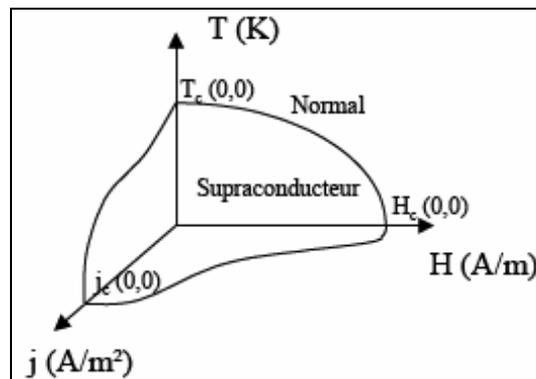


Figure 1-21 : Surface critique (T, H, j) délimitant l'état normal de l'état supraconducteur [25].

Si le point de fonctionnement du matériau est situé en dessous de la surface représentée plus haut, le matériau est alors dans un état non dissipatif.

1-8 Chaleur spécifique et Gap d'énergie

1-8-1 Chaleur spécifique

En champ appliqué nul, la transition de phase supraconductrice est de second ordre [28], ce qui implique une discontinuité de la chaleur spécifique, mais pas de la chaleur latente. La chaleur spécifique électronique dans l'état normal C_n varie linéairement. Mais dans l'état supraconducteur, la chaleur spécifique C_s dépasse d'abord C_n au voisinage de T_c , puis tombe au dessous de C_n et tend vers "zéro 0" exponentiellement quand T tend vers "zéro 0". Cette décroissance exponentielle indique l'existence d'un gap dans le spectre d'énergie, séparant les états excités de l'état fondamental d'une énergie Δ_0 .

Pour la plupart des supraconducteurs Δ_0 est inférieur à $2k_B T_c$ tel que k_B est la constante de Boltzman.

Dans tous les supraconducteurs, l'entropie décroît quand on refroidit en champ nul en dessous de T_c . Cette décroissance de l'entropie de l'état normal à l'état supraconducteur indique que l'état supraconducteur est plus ordonné que l'état normal.

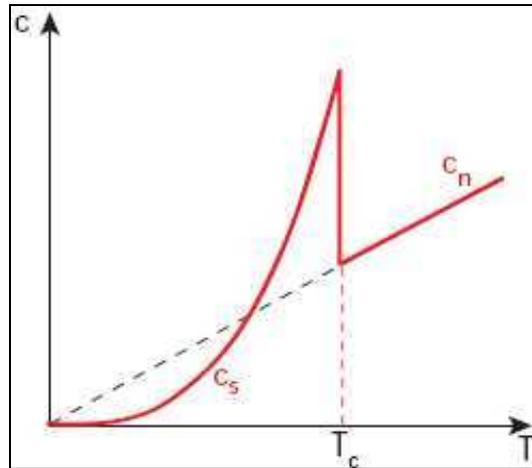


Figure 1-22 : Variation de la chaleur spécifique C en fonction de la température entre l'état normale et l'état supraconducteur [29].

La différence d'entropie est d'ordre $\sim 10^{-3}k_B$ par atome. Ce chiffre doit être comparé à la différence d'entropie $k_B \ln 2$ entre l'état désordonné et l'état ordonné pour une transition magnétique du second ordre. La faible différence d'entropie mise en jeu dans l'état supraconducteur suggère que seulement un petit nombre d'électrons est affecté par la mise en ordre [28].

1-8-2 Gap d'énergie

Le gap d'énergie dans les supraconducteurs est de nature entièrement différente du gap d'énergie des isolants, qui résulte de la position relative des bandes et de leur remplissage, et non d'un effet coopératif. L'argument de l'exponentielle dans la chaleur spécifique est en fait la moitié du gap.

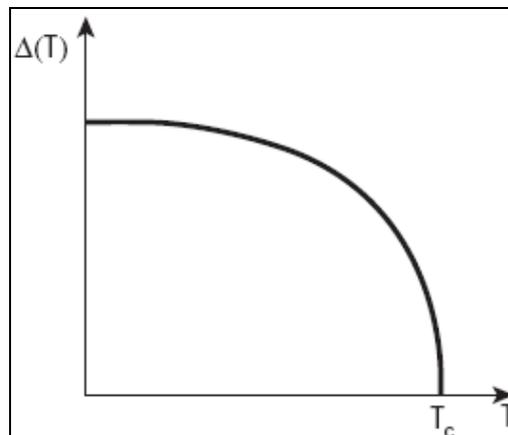


Figure 1-23 : Variations schématiques du gap en fonction de la température dans la théorie BCS [29].

Par exemple la chaleur spécifique du galium varie en $\exp[-(\frac{\Delta}{k_B T})]$ avec $\Delta \approx 1.4 k_B T_c$.

Mais le gap d'énergie est $E_g = 2\Delta \approx 2.8 k_B T$. Cette valeur du rapport $\frac{\Delta}{k_B T_c}$ peut être considérée comme typique. Le gap Δ décroît continûment vers "zéro 0" quand on augmente la température vers la température de transition T_c [28, 15].

1-9 Effet isotopique

Les mesures de températures critiques montrent que celles-ci dépendent de la masse isotopique. Dans une série donnée d'isotopes, les résultats peuvent être mis sous la forme suivante [28] :

$$M^\alpha T_c = C^{\text{st}} \quad (1.14)$$

avec $\alpha \approx 0.5$.

Ceci montre que les vibrations du réseau cristallin, et par conséquent l'interaction électron phonon, joue un rôle important dans la supraconductivité [28, 30].

Références

- [1] R. M. Swift et D. White JACS, 57, 3641 (1957).
- [2] W. L. McMillan, Phys. Rev. 167,331, (1968).
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Rev. Mod. Phys. 60, 585 (1988).
- [5] M. K. Wu et al, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- [6] V. Schöber, S. Paul, and O. Picot, Memory built-in self-repair using redundant words. “ Proc. IEEE Int. Test Conf. (ITC), Baltimore, MD, USA, pp. 995-1001, (2001).
- [7] H. K. Onnes, Commun. Phys. Lab., 12, 120 (1911).
“The resistance of pure mercury at helium temperatures”, Comm. Leiden. April 28, (1911).
“The disappearance of the resistivity of mercury”, Comm. Leiden, May 27 (1911).
- [8] W. Meissner et R. Oschenfeld, Naturwiss, 21, 787 (1933).
- [9] P. Mangin, Supraconductivité, un condensât de physique, en cours d'édition (2005).
- [10] F. London et H. London, Proc. R. Soc. London, A149, 71 (1935).
- [11] L. Lyard, thèse de Doctorat «MgB₂: Le Supraconducteur à 2 Gaps», Université de Joseph Fourier-Grenoble I, Octobre (2005).
- [12] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, Statistical Physics Part 1, vol. 5 of Course of Theoretical Physics, Pergamon, 3rd Ed. (1994).
- [13] V. L. Ginzburg et L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz, 20, 1064 (1950).
- [14] H. Fröhlich, Phys. Rev., 79, 845 (1950). H. Fröhlich, Proc. Phys. Soc. (London), 64, 129 (1951).
- [15] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer «Theory of Superconductivity»; Physical Review volume 108, number 5, December (1957).
- [16] P. Tixador «Matériaux supraconducteurs» Lavoisier (2003).
- [17] A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick «Introduction to Superconductivity», Oxford, England: Pergamon Press plc, (1978).
- [18] A. Devred «Supraconducteurs à basse température critique pour électroaimants», Rapport CEA-R-6011, CEA/Saclay, Septembre (2002).
- [19] A. A. Abrikosov, Sov. Phys. JETP, 5, 1174 (1957).
- [20] D. Saint-James et P. de Gennes, Phys. Lett. 7, 306 (1963).
- [21] V. G. Kogan et N. V. Zhelezina, Phys. Rev. B, 71, 134505 (2005).

- [22] T. Giamarchi et S. Bhattacharya, “High Magnetic Fields: Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy”, p. 314, ed. C. Berthier et al., Springer-Verlag (2002).
- [23] T. Giamarchi et P. Le Doussal, Phys. Rev. Lett., 72, 1530 (1994).
T. Giamarchi et P. Le Doussal, Phys. Rev. B, 52, 1242 (1995).
- [24] T. Klein et al, Nature, 413, 404 (2001).
- [25] P. Masson, thèse de Doctorat «Etude d'écrans supraconducteurs à haute température critique massifs. Application à la réalisation d'une machine électrique de conception originale», Université de Henri Poincaré, Nancy I, Décembre (2002).
- [26] P. Tixador et Y. Brunet, Techniques de l'ingénieur, D2 701.
- [27] Y. Brunet, Les supraconducteurs, Techniques de l'ingénieur, Traité de génie électrique, D2 700.
- [28] 3rd Symposium IBM Lab Zurich; «Course of superconductivity». Suisse (1998).
- [29] D. V. Hung, thèse de Doctorat «Etude théorique de l'état de vortex dans de nouveaux supraconducteurs: MgB_2 et $PrOs_4Sb_{12}$ », Université de Joseph Fourier-Grenoble I, janvier (2006).
- [30] Wiest-Million Nicolas Lemoine Julien Solt Edouard «Les matériaux supraconducteurs» Rapport d'Epistémologie, Juillet (2002).
- [31] El hadj. Ailam; thèse de Doctorat «Machine synchrone à plots supraconducteurs: Étude et réalisation», Université de Henri Poincaré, Nancy I, Juin (2006).

Chapitre 2

Présentations des composés

2-1 Composé MgB_2

En janvier 2001, un article, paru dans la revue Nature et signé par une équipe japonaise, annonce que la supraconductivité a été mise en évidence dans le diborure de magnésium, MgB_2 [1]. Du fait de la température critique annoncée relativement élevée, cette nouvelle suscite un vif émoi au sein de la communauté scientifique. En effet, avec ses **40K**, MgB_2 pourrait appartenir à la famille des supraconducteurs à haute température critique (SHT_c), mais sa composition chimique, dépourvue de cuivre et d'oxygène, l'apparente plus aux supraconducteurs conventionnels. Semblant, de plus, être un excellent candidat pour les applications technologiques, MgB_2 génère de nombreuses études (tant fondamentales qu'appliquées) visant à comprendre les propriétés de cet étrange matériau. Notre travail s'est donc inscrit dans ce contexte. Avant de l'exposer, nous allons présenter plus en détail celui qui s'est brusquement retrouvé en pleine lumière.

2-1-1 Structure cristallographique

MgB_2 est un métal possédant une structure cristallographique hexagonale de type AlB_2 (figure 2-1). Elle correspond à une alternance de couches successives organisées comme suit :

- une couche de bore où les atomes s'organisent suivant un réseau en nid d'abeilles,
- une couche de magnésium, à mi-chemin entre deux couches de bore où les atomes s'organisent en une matrice triangulaire (cette matrice est en fait la localisation de la projection des centres des hexagones formés par les atomes de bore).

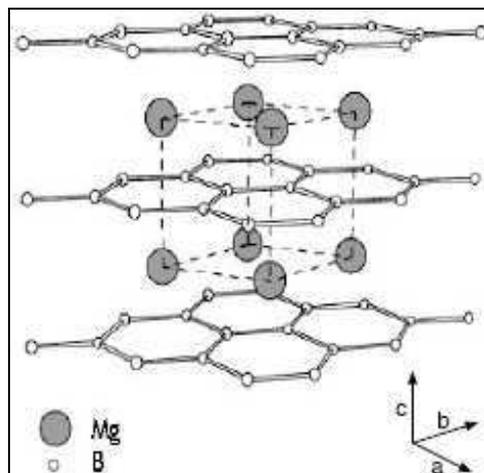


Figure 2-1 : Représentation de la structure cristallographique de MgB_2 [2]. Il s'agit d'une alternance de couches de magnésium (gros symboles) et de couches de bore (petits symboles).

Cette structure est très proche de celle du graphite (qui est supraconducteur à **5K** lorsqu'il est dopé par intercalage). En effet, le carbone du graphite a la même structure en couche que le bore de MgB_2 . Mais l'analogie entre les deux composés ne s'arrête pas là. Elle s'étend aux propriétés électroniques comme nous allons le voir par la suite.

Les paramètres de maille déterminés expérimentalement sont :

$$a = b = 3.08 \text{ \AA} \text{ et } c = 3.52 \text{ \AA}.$$

Les rayons atomiques du magnésium et du bore sont respectivement de 2.00 u.a. , et 1.65 u.a.

La zone de Brillouin relative à une structure hexagonale est détaillée (figure 2-2).

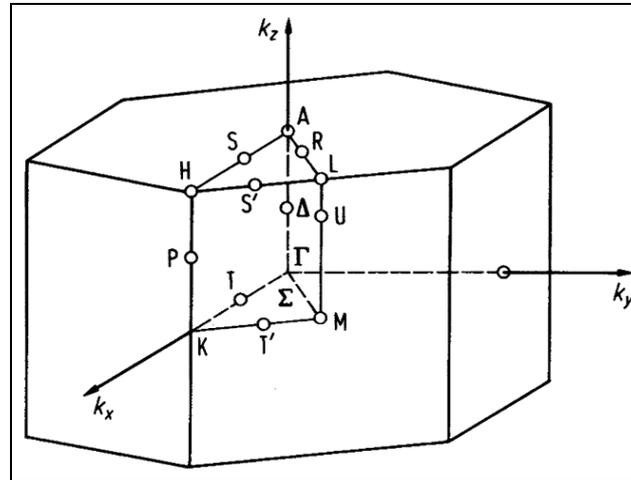


Figure 2-2 : Zone de Brillouin d'un réseau hexagonal [3].

2-1-2 Température critique

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, MgB_2 a d'abord attiré l'attention par sa température critique relativement élevée, d'environ **39K** pour un composé de cette composition chimique. La place de MgB_2 dans un digramme représentant la température critique en fonction du coefficient de la contribution électronique de la chaleur spécifique γ (qui est relié au nombre de porteurs) est bien particulière. En effet, comme le montre la figure (2-3), sa T_c le place au niveau des **SHT_c** alors que le nombre de porteurs correspond à celui de supraconducteurs conventionnels de type éléments purs.

Afin de tenter de comprendre la nature du mécanisme responsable de l'appariement, des mesures d'effets isotopiques ont été réalisées [4]. La théorie **BCS** qui s'applique aux supraconducteurs conventionnels (voir chapitre1) prévoit :

$$T_c = \frac{1}{M^\sigma} \quad (2.1)$$

où M est la masse de l'élément et σ , le coefficient isotope, doit être égale à **0.5** si on suppose le coefficient de couplage indépendant de M . Les mesures effectuées sur MgB_2 en utilisant les isotopes du bore ^{11}B et ^{10}B ont mis en évidence un décalage de la température critique de près de **1K**. Cette valeur correspond à un exposant $\sigma = 0.26 \pm 0.03$ (en considérant $M = M_B$). Cet exposant, bien que différent du **0.5** attendu théoriquement concorde avec un mécanisme de couplage électron-phonon de type **BCS**. On verra plus loin les causes de la différence. MgB_2 appartient donc bien à la famille des supraconducteurs conventionnels.

Mais la question de savoir comment ce composé peut avoir une température critique aussi élevée avec un mécanisme d'appariement "classique" reste toujours en suspens.

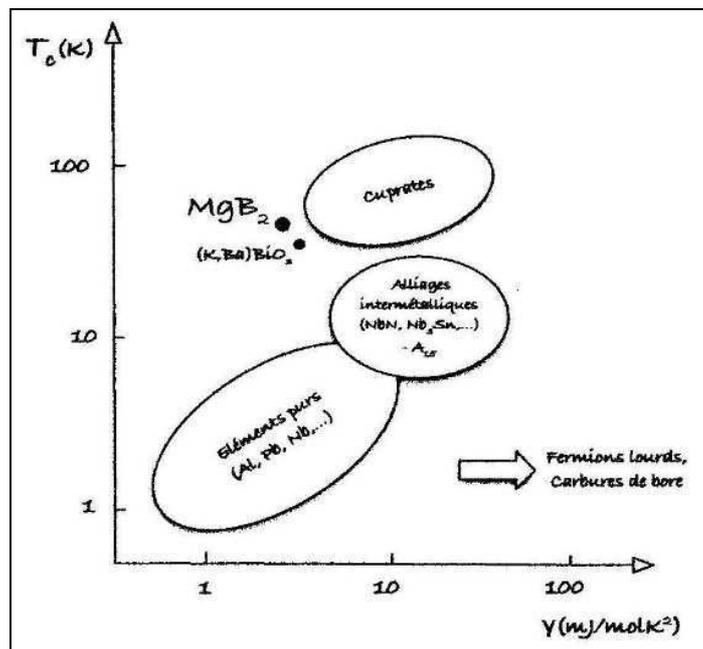


Figure 2-3 : Dépendance de la température critique avec le coefficient de la contribution électronique de la chaleur spécifique (qui est directement relié à la densité de porteurs) [5]. MgB_2 possède une T_c du même ordre que celle des SHT_c mais une structure électronique proche des supraconducteurs conventionnels.

Si les faibles masses entrant en jeu dans MgB_2 augmentent la fréquence des phonons ($\omega_{ph} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$) et permettent partiellement d'expliquer une T_c relativement élevée, il est nécessaire de prendre en compte d'autres facteurs issus de la structure électronique et des phonons pour donner une réponse satisfaisante à cette question.

2-1-3 Structure électronique

2-1-3-1 Etats électroniques

La vraie grande particularité de MgB_2 réside dans plusieurs bandes de dimensionnalité différente intervenant dans le mécanisme de la supraconductivité. La supraconductivité multi-bande avait été prédite il y a 40 ans par Suhl, Matthias et Walker [6] pour des composés tels que les métaux de transition présentant des bandes **s** et **d**. Toutefois aucun matériau possédant une telle propriété n'avait été clairement identifié. D'autres composés sont à l'étude comme notamment Nb_3Sn qui possèdent une structure de bandes composée d'une vingtaine d'entités susceptibles de jouer un rôle dans la supraconductivité mais les températures en jeu sont beaucoup moins accessibles que celles intervenant dans MgB_2 .

Les états électroniques situés au niveau de Fermi proviennent principalement de bandes nommées σ et π [7].

Ces bandes sont issues des orbitales atomiques p et sp^2 du bore qui va s'hybrider pour former les orbitales σ et π comme représenté sur la figure (2-4). Les orbitales atomiques sp^2 sont localisées dans les plans (ab) et sont séparées par des angles de 120° .

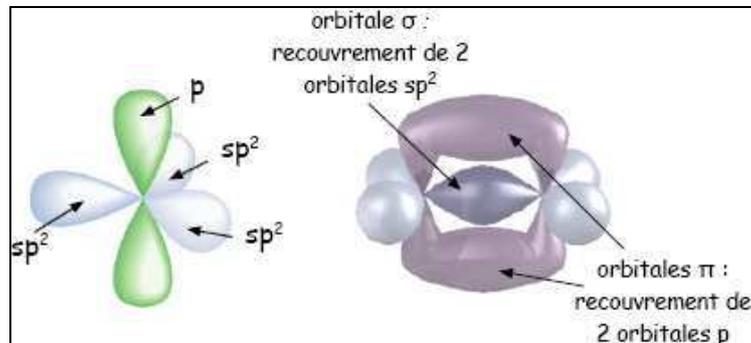


Figure 2-4 : A gauche : orbitales atomiques p (le long de z) et sp^2 . Les orbitales sp^2 sont déjà des orbitales issues d'une hybridation entre s et p . Elles sont localisées dans le plan et forment des angles de 120° .

A droite : le recouvrement des orbitales p et sp^2 forment les orbitales σ et π [8].

Le recouvrement de deux orbitales sp^2 (qui forme l'orbitale σ) reste confiné dans le plan alors que celui des orbitales p (qui forme l'orbitale π) ne l'est pas.

Ces deux bandes vont conduire à deux gaps supraconducteurs bien distincts. Les orbitales sont décrites figure (2-5). Les états électroniques de la bande σ proviennent des orbitales $p_{x,y}$ du bore.

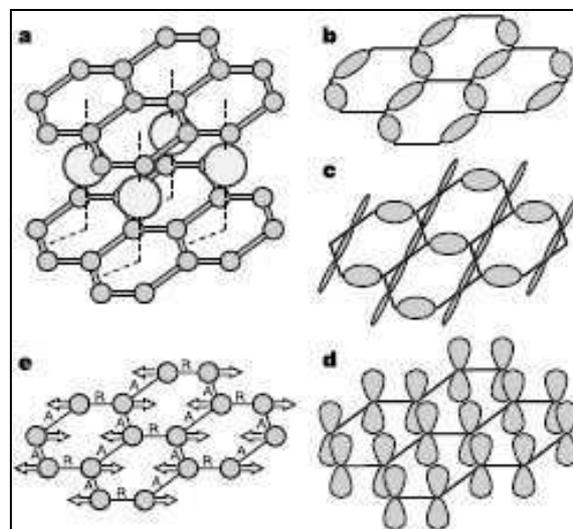


Figure 2-5 : Structure cristalline de MgB_2 , états électroniques au niveau de Fermi et modes vibratoires des atomes de bore. (a) Structure cristalline de MgB_2 (détaillée précédemment). (b) (c) liaisons de la bande σ dérivées des orbitales $p_{x,y}$ du bore. (d) liaisons de la bande π issues des orbitales p_z . (e) Mode vibratoire des atomes de bore. Les atomes de bore se déplacent dans la direction des flèches. Ils créent ainsi entre eux des liaisons raccourcies, notées A , qui deviennent attractives pour les électrons et des liaisons allongées, notées R , qui deviennent répulsives. Les états de la bande σ (b, c) se couplent fortement au mode vibratoire car ils sont principalement localisés soit sur les liaisons attractives, soit sur les liaisons répulsives du mode.

Les états π (d) ne se couplent pas à ce mode [8].

Ils sont confinés dans les plans de bore (schémas (b) et (c) de la figure (2-5)) donnant à la bande σ son caractère presque bidimensionnel.

Ceux de la bande π sont eux issus des orbitales p_z du bore et ne sont pas confinés dans les plans (schéma (d)), d'où le caractère **3D** de cette bande.

Le mode vibratoire principalement responsable de l'appariement est le mode E_{2g} . Il est représenté sur le schéma (e) de la figure (2-5). Les vibrations de ce mode sont, comme les orbitales de la bande σ , confinées dans les plans de bore. Les états de cette bande vont s'y coupler fortement.

2-1-3-2 Structure de bandes

La structure de bandes de MgB_2 est représentée sur le schéma (a) de la figure (2-6) [9]. Elle est comparée à celle d'un système fictif $\square^{2+}B_2$ (b) (où \square symbolise une absence de particule) ainsi qu'à celle du graphite (c).

Pour chacun des trois "composés", on peut identifier deux positionnements distincts de bandes : Les grands symboles représentent les relations de dispersion de σ et les petits symboles celles de π . Concentrons tout d'abord notre attention sur MgB_2 (a) et sur le graphite (c). La différence la plus frappante entre ces deux composés se situe dans la position des bandes σ . Si ces bandes sont complètement remplies et fournissent de fortes liaisons covalentes dans le graphite, elles ne sont pas pleines et ont un caractère métallique dans MgB_2 (avec une concentration en trous de **0.067** par atome de bore). Cette différence d'occupations de la bande σ entre le diborure de magnésium et le graphite peut partiellement expliquer la valeur plus importante du paramètre de maille dans le plan de MgB_2 . En effet, la perte d'électrons intervenant dans les liaisons covalentes dans les plans de bore diminue la force de cohésion qui lie les atomes dans ces plans. Les atomes vont donc "s'écarter" les uns des autres et le paramètre de maille dans les plans de bore va augmenter. Ceci n'a pas lieu dans le graphite : le paramètre de maille dans le plan n'est pas modifié. De plus, la bande π est elle aussi décalée dans MgB_2 . Afin de comprendre l'origine de ces décalages, les auteurs ont fait intervenir un composé fictif $\square^{2+}B_2$ (b) dans lequel les ions de magnésium ont été retirés tout en conservant les deux électrons associés. Dans ce composé, les bandes σ ont une position intermédiaire entre les bandes σ de MgB_2 et celles du graphite. Toutefois, tout comme dans le graphite, elle est entièrement remplie. Ce décalage est le résultat de l'absence du potentiel attractif exercé par les ions de magnésium dans MgB_2 , qui est ressenti bien plus fortement par les électrons de la bande π que ceux, confinés dans le plan de σ . Ce potentiel attracteur de Mg^{2+} entre deux couches de B_2 abaisse les bandes π .

Il en résulte un transfert de charge de σ vers π qui conduit à un dopage en trous des bandes σ . Outre la faiblesse de la masse du bore, ce dopage constitue le premier “autre” facteur contribuant à la valeur élevée de la température critique.

Un deuxième facteur est relié à la dimensionnalité des bandes. Les bandes σ (Composées de bandes de trous lourds et de trous légers) sont en effet fortement bi-dimensionnelles. En négligeant la faible dispersion le long de l’axe Γ - \mathbf{K} , la densité d’états des trous-**2D** est constante⁽¹⁾. Grâce à cette propriété, la densité d’états garde une valeur significative malgré une faible concentration en trous.

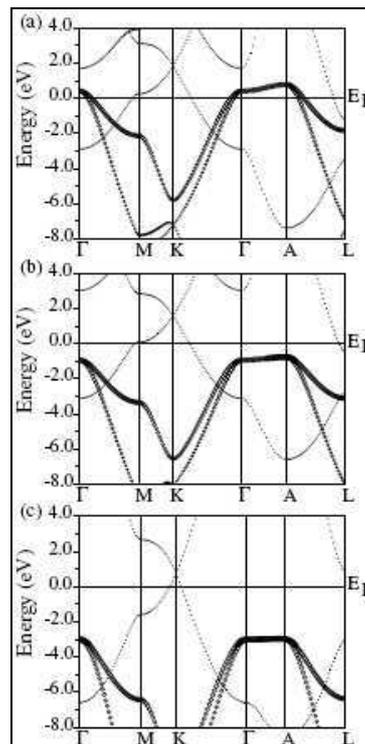


Figure 2-6 : Structure de bandes le long des lignes principales de symétrie hexagonale des zones de Brillouin (a) pour MgB_2 , (b) pour un système fictif $\square^{2+}\text{B}_2$ et (c) pour le graphite. Les états σ sont représentés par les grands symboles, ceux de la bande π , par les petits. Leurs énergies décroissent graduellement entre (a) et (c); et il n’y a que dans MgB_2 qu’ils sont partiellement inoccupés. Le point $A = (0, 0, \pi/c)$ est perpendiculaire au plan (k_x, k_y) .

Enfin, le troisième facteur intervenant dans la compréhension de la température critique concerne le couplage électron-phonon (**EPC**). Les modes vibratoires ont été étudiés par de nombreux groupes [9, 10, 11] afin de déterminer celui qui se couple avec les électrons. Les relations de dispersion des phonons sont données (figure 2-7) ainsi que la densité d’états calculée. Cette dernière est en bon accord avec les mesures de diffusion inélastique de neutrons que nous ne présenterons pas ici.

⁽¹⁾La dispersion selon k_z produit dans MgB_2 une réduction de l’ordre de **10%** de la contribution de la bande σ à la densité d’état au niveau de Fermi [8].

La détermination du mode intervenant dans le couplage **EP** s'est faite en calculant et comparant le potentiel de déformations des modes optiques \mathbf{B}_{1g} , \mathbf{E}_{2g} , \mathbf{A}_{2u} et \mathbf{E}_{1u} [12]. Ce potentiel de déformation traduit le fait qu'un phonon fortement couplé aux états de la surface de Fermi produira un grand décalage de $\square_{\mathbf{K}}$ (i.e. des bandes) pour les états près du niveau de Fermi. Les modes \mathbf{B}_{1g} et \mathbf{A}_{2u} correspondent à des vibrations selon l'axe **c**. Pour le mode \mathbf{B}_{1g} , les atomes de bore se déplacent dans des directions opposées tandis que Mg est stationnaire. Pour le mode \mathbf{A}_{2u} , Mg et B se déplacent dans des directions opposées.

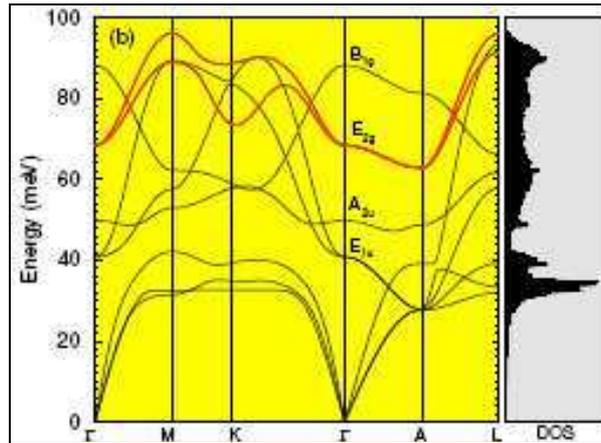


Figure 2-7 : Courbes de dispersion de tous les phonons et densité d'états correspondante (Courbe verticale).

Au centre de la zone (Γ), les symétries des modes sont indiquées. Le mode tracé en rouge est celui qui intervient dans le couplage **EP** [8].

Les modes \mathbf{E}_{2g} et \mathbf{E}_{1u} correspondent à des déplacements dans le plan (**ab**). Pour le mode \mathbf{E}_{1u} , les plans de Mg et de B vibrent dans des directions opposées le long de **a** ou de **b**. Pour le mode \mathbf{E}_{2g} , les ions de B vibrent les uns par rapport aux autres dans des directions opposées et Mg est stationnaire. Les calculs montrent ainsi que si les modes \mathbf{B}_{1g} , \mathbf{A}_{2u} et \mathbf{E}_{1u} affectent peu les bandes, le mode \mathbf{E}_{2g} , lui, produit un décalage significatif de la bande σ . La bande π subit elle aussi un décalage mais son amplitude est plus faible. La figure (2-8) présente le calcul de la structure de bandes en tenant compte du potentiel de déformation du mode \mathbf{E}_{2g} pour deux positions extrêmes du bore.

Le mode \mathbf{E}_{2g} est un mode anharmonique⁽²⁾ [11]. Cette anharmonicité induit un couplage **EP** non linéaire et apparaît dans le calcul de la constante de couplage λ [13]. Le calcul de la constante de couplage doit tenir compte de la présence de toutes les bandes⁽³⁾. C'est un calcul matriciel qui s'effectue à partir des potentiels de déformations anharmoniques du mode \mathbf{E}_{2g} couplés aux électrons [7, 14].

⁽²⁾Un mode anharmonique est un mode pour lequel le développement de l'énergie E associée au déplacement \mathbf{u} des atomes possèdent des termes d'ordre supérieur à 2 non négligeables.

Dans le cas du mode \mathbf{E}_{2g} , $E(\mathbf{u}) = A_2\mathbf{u}^2 + A_4\mathbf{u}^4$ [8].

⁽³⁾Les deux parties qui constituent chaque bande σ et π sont rassemblées [8].

La matrice obtenue est de la forme :

$$\begin{pmatrix} \lambda_{\pi\pi} & \lambda_{\pi\sigma} \\ \lambda_{\sigma\pi} & \lambda_{\sigma\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

L'évaluation du couplage peut se faire au moyen de deux méthodes expérimentales :

- les mesures de Haas van Alphen permettent de remonter à chacun des éléments de la matrice. J. R. Cooper et al [15] ont ainsi déterminé les deux valeurs associées à σ de **1.29** et **1.08** (ces deux valeurs correspondent aux deux parties constitutives de la bande) et celle associée à π de **0.4**.

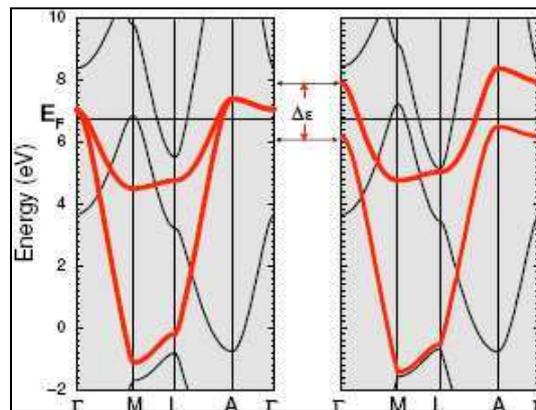


Figure 2-8 : Structures de bandes calculées avec potentiel de déformation du mode E_{2g} pour deux positions extrêmes du bore [8].

- les mesures de chaleur spécifique fournissent une valeur “isotrope” moyenne de λ qui correspond à :

$$\lambda = \frac{N_{\sigma}(\lambda_{\sigma\sigma} + \lambda_{\sigma\pi}) + N_{\pi}(\lambda_{\pi\pi} + \lambda_{\pi\sigma})}{N} \quad (2.3)$$

où N_{π} et N_{σ} sont les densités d'états des bandes π et σ respectivement. $N = N_{\pi} + N_{\sigma}$. Ces mesures de chaleur spécifique ont fourni la valeur moyenne de **0.6** [7].

On peut alors déterminer la température critique à partir de λ en utilisant la formule de Mac Millan [16]. Mais il se pose alors question du choix du λ . La réponse dépend du taux de diffusions interbandes présentes dans le matériau :

- Si celui-ci est élevé, il faut choisir la valeur moyenne.
- S'il est faible, il faut alors diagonaliser la matrice ci-dessus. La constante de couplage correspond à la plus grande des valeurs propres obtenues. En pratique, les évaluations théoriques montrent que les termes interbandes $\lambda_{\pi\sigma}$ et $\lambda_{\sigma\pi}$ [17] sont faibles et ne vont que faiblement intervenir dans les valeurs propres. Ces dernières sont en effet très proches des valeurs des coefficients $\lambda_{\pi\pi}$ et $\lambda_{\sigma\sigma}$ (qui est la valeur maximale).

Les calculs théoriques donnent dans ce cas, une constante de couplage finalement proche de **1** pour Mazin et al [17] et de **0.7** pour Choi et al [7].

Les valeurs de la constante de couplage ($\lambda \leq 1$) se situent dans la gamme de validité de la formule de Mac Millan :

$$T_c = \frac{\langle \omega_{\log} \rangle}{1.2} \exp \left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (2.4)$$

où $\langle \omega_{\log} \rangle$ est la moyenne logarithmique de la fréquence des phonons et μ^* est le pseudo-potentiel de Coulomb qui caractérise l'écrantage réalisé par les autres électrons de la mer de Fermi sur ceux qui interviennent dans le couplage EP. Utilisant cette formule, Yildirim et al; nous donne les estimations de la température critique lorsqu'on effectue une substitution isotopique : pour le ^{10}B , $\lambda = 0.907$ et $T_c = 39.4\text{K}$ et pour le ^{11}B , $\lambda = 0.922$ et $T_c = 38.6\text{K}$ ⁽⁴⁾. On peut maintenant calculer le coefficient d'effet isotopique : $\alpha = 0.21$. Il est en très bon accord avec les résultats expérimentaux que nous avons exposés au paragraphe précédent. L'écart à la valeur théorique de 0.5 attendue pour un couplage BCS s'explique donc par la variation de la force de couplage λ avec la masse de l'élément.

A partir de la structure de bandes, on peut établir la surface de Fermi du composé.

2-1-3-3 Surface de Fermi

La surface de Fermi est présentée figure (2-9). Elle est constituée de quatre nappes distinctes :

- deux feuilles σ quasi-cylindriques, provenant des orbitales $p_{x,y}$ du bore. Ces deux bandes sont divisées en huit parties autour des quatre lignes verticales Γ - Γ .
- deux nappes π , issues des orbitales p_z du bore, qui forment un réseau tubulaire autour des lignes K-M et H-L .

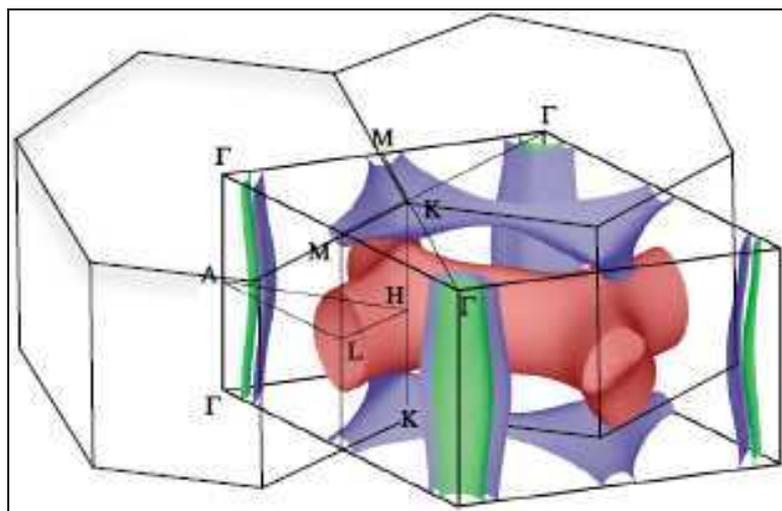


Figure 2-9 : Surface de Fermi de MgB_2 à 4.2K représentée dans sa zone de Brillouin. Elle est constituée de quatre nappes distinctes [18].

⁽⁴⁾Le coefficient d'écrantage utilisé est $\mu^* = 0.15$ [8].

La figure (2-10) présente les énergies des gaps supraconducteurs. L'énergie du gap supraconducteur associé à la bande quasi-cylindrique σ la plus étroite est de $7.2 \pm 0.1\text{MeV}$ (pic de couleur rouge). Celle de la bande σ la plus large, en orange, varie de 6.4 à 6.8MeV avec un maximum près de Γ et un minimum près de A . Sur la bande π , représentée en vert et bleu, l'énergie du gap varie de 1.2 à 3.7MeV . La densité d'états à l'énergie de Fermi est de $0.69\text{états.eV}^{-1}\text{maille}^{-1}$. 44% de celle-ci provient de la bande σ et les 56% restants de la bande π .

La distribution locale des gaps sur les plans de bore et au dessus (c) de la figure (2-10) indique que le grand gap est confiné dans les plans de bore. Le petit gap est, lui, visible en dehors de ces plans.

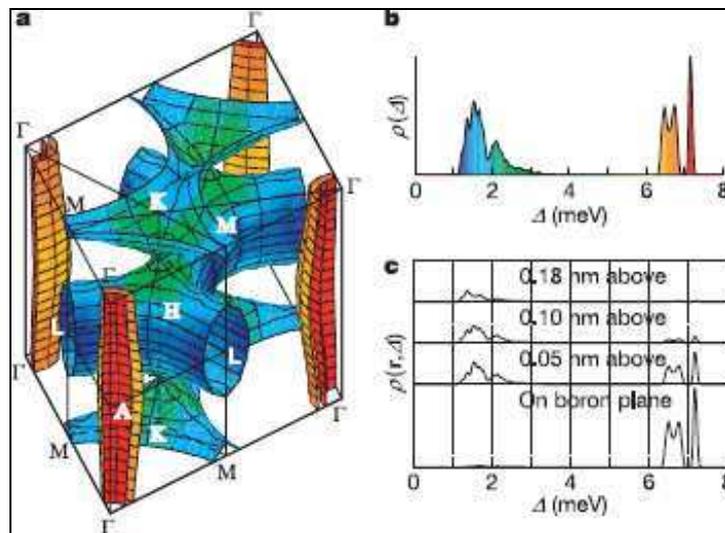


Figure 2-10 : Gap supraconducteur dans MgB_2 . (a) Surface de Fermi de MgB_2 à 4.2K . Elle est constituée de quatre bandes distinctes (voir texte). (b) Distribution des énergies associées aux différents gaps supraconducteur à 4.2K : en rouge, le gap de la bande σ la plus étroite; en orange, celui de la bande σ la plus large; en vert et bleu, celui de la bande π . (c) Distribution locale de l'énergie du gap dans un plan de bore et à 0.05 , 0.10 et 0.18nm au dessus de ce plan [2].

De plus, le petit gap (dont l'énergie est d'environ 2MeV) sera détectable suivant l'axe c , contrairement au grand gap. Plus généralement, la structure de Fermi met en évidence le fait que les deux bandes π et σ n'ont pas la même symétrie (3D pour π , 2D pour σ). Cette différence de symétrie va intervenir de manière défavorable dans le couplage des bandes. Elle va également intervenir dans le paramètre d'anisotropie du composé. En effet, la bande π qui a une forme de réseau tubulaire, est tridimensionnelle. Ses vitesses de Fermi quadratiques moyennes (qui reflètent la courbure de la surface de Fermi) calculées suivant les directions principales de cette bande ont des valeurs voisines. La bande σ en revanche est bidimensionnelle et anisotrope.

Elle possède une forme de cylindre présentant une légère dispersion qui conduit à des vitesses de Fermi quadratiques moyennes bien différentes selon les deux directions.

Bande	$\langle v_c^2 \rangle \times 10^{14} \text{ cm}^2/\text{s}^2$	$\langle v_{ab}^2 \rangle \times 10^{14} \text{ cm}^2/\text{s}^2$
□	42.2	33.2
□	0.5	23

Tableau 2-1 : Vitesses de Fermi quadratiques moyennes calculées pour les deux bandes et dans les deux directions (selon l'axe □ et dans le plan (a□)) [2].

La faible valeur de la vitesse de Fermi de la bande σ suivant l'axe c va influencer l'anisotropie du composé.

La présence des gaps supraconducteurs a été mise en évidence par des mesures de spectroscopie à contact de pointe [19].

La figure (2-11) représente les spectres de conductance à **4.2K** en champ nul.

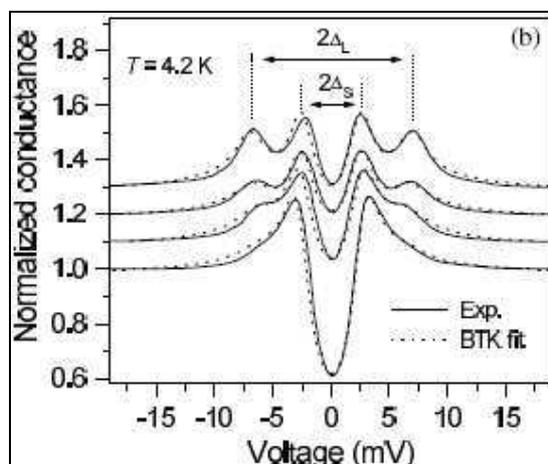


Figure 2-11 : Spectre de conductance normalisée en fonction de la tension à **4.2K** [19]. Les courbes ont été décalées par soucis de clarté. La ligne pointillée correspond à la courbe ajustable **BTK** qui permet de reproduire les spectres de conductance en fonction de la tension.

Les courbes sont décalées verticalement par soucis de clarté. Elles ont été établies sur le même polycristal mais en des points différents c'est à dire sur des cristallites d'orientation différente. Ceci peut expliquer le fait que le grand gap ne soit pas visible de manière équivalente sur les quatre courbes. En effet, à cause du caractère quasibidimensionnel de la bande σ , celle-ci n'a qu'une très faible contribution suivant l'axe c . Un ajustement de type **BTK** [4] permet d'évaluer le petit gap à $2.8 \pm 0.1 \text{ MeV}$ et le grand gap $6.8 \pm 0.3 \text{ MeV}$. La mise en évidence et l'évaluation des deux gaps ont également été réalisées par F. Bouquet et al [20]; grâce à des mesures de chaleur spécifique à basse température [7]. Nous avons également réalisé de telles mesures que nous présentons sur la figure (2-12). La contribution électronique de la chaleur spécifique dans l'état supraconducteur renormalisée à la contribution dans l'état normal est tracée en fonction de la température réduite.

Elle est comparée à la courbe **BCS** pour un gap correspondant à la température critique. La présence des deux gaps se traduit par un excès de chaleur spécifique à basse température (près de $T_c/5$). Cet excès est compensé par un manque près de T_c comme le veut la règle thermodynamique des transitions de phases du second ordre (l'aire sous la courbe C/T versus T est une entropie).

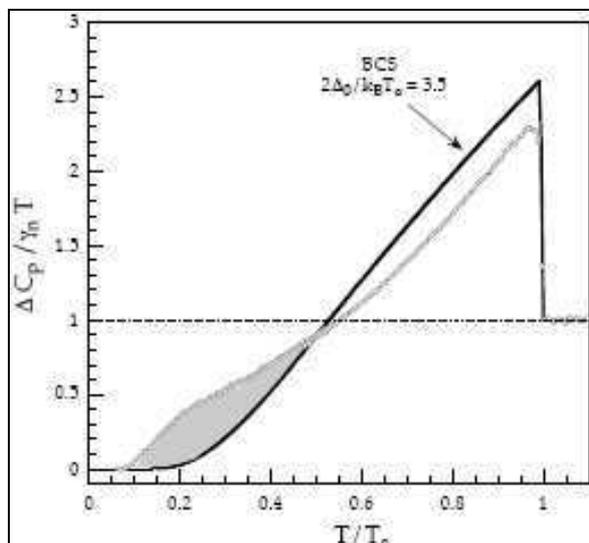


Figure 2-12 : Contribution électronique de la chaleur spécifique dans l'état supraconducteur renormalisée à la contribution dans l'état normal n en fonction de la température réduite. L'aire hachurée correspond à l'excès de chaleur spécifique à basse température par rapport au modèle **BCS** à un gap [8].

La dépendance des gaps en fonction de la température a été calculée et mesurée par spectroscopie tunnel. Les mesures, présentées figure (2-13) sont en bon accord avec les prédictions théoriques.

Cette figure permet de montrer que les deux gaps se referment à la même température. Ceci est permis par le couplage existant entre eux et que nous allons détailler.

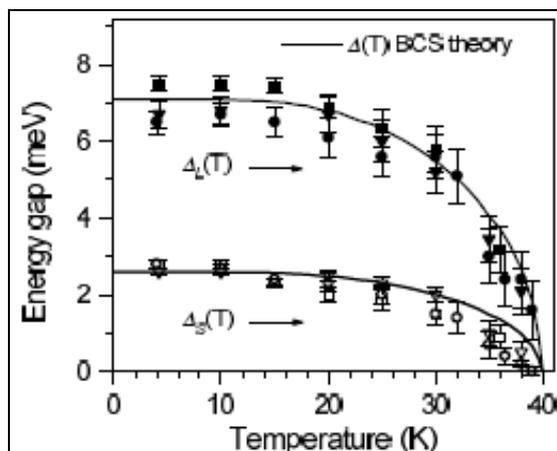


Figure 2-13 : Dépendance en température des deux gaps supraconducteurs en champ nul. Les symboles pleins correspondent au grand gap, les symboles vides au petit. Les lignes représentent les prédictions en utilisant le modèle **BCS** [8].

2-1-4 Couplage inter bandes

Les deux bandes π et σ ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. Il existe un couplage qui tire son origine dans la présence de diffuseurs dans le matériau. Ces diffuseurs sont principalement des impuretés ou des défauts cristallins. Typiquement, dans MgB_2 , on trouve des lacunes de magnésium, des impuretés en substitution sur Mg (qui se produisent facilement), des substitutions sur le bore par des atomes comme N ou C (qui ont lieu plus difficilement). En général, ils tendent à moyenniser les valeurs distinctes des gaps vers $3.6k_B T_c$. Mais dans notre cas, ces diffuseurs ne sont pas efficaces car les bandes π et σ n'ont pas la même symétrie. Ceci signifie que les diffusions interbandes (i.e. entre les deux bandes) sont plus faibles que les diffusions intrabandes (i.e. à l'intérieur de chaque bande) mais elles permettent néanmoins un couplage non négligeable entre les deux bandes [21].

S'ils étaient parfaitement découplés, les deux gaps ne se fermeraient pas à la même température ni au même champ. Une des conséquences du couplage réside donc dans l'existence de la supraconductivité dans la bande π sur toute la gamme de champs et de températures. Ce couplage permet également d'avoir valeur $\frac{\Delta_\pi}{k_B T_c} < 3.5$ MgB_2 pour la T_c donnée.

Concernant les diffusions intrabandes, les bandes π et σ ne sont pas équivalentes. En effet, les défauts responsables des diffusions vont principalement se loger dans les plans de magnésium. Or les états électroniques de la bande σ ($2D$) ne se superposent que faiblement avec les états de ces plans. La bande σ sera donc moins affectée que la bande π par les impuretés et autres défauts du cristal. En résumé, en appelant $\Gamma_{n,n'}$ le taux de diffusions de la bande n vers la bande, n' Mazin a estimé que, pour des défauts de type lacune de magnésium :

$$\Gamma_{\pi,\pi} > \Gamma_{\sigma,\sigma} > \Gamma_{\pi,\sigma} \quad (2.5)$$

Direction	λ_L propre (nm)	λ_L sale (nm)
(ab)	39.2	105.7
c	39.7	316.5

Tableau 2-2 : Valeur des profondeurs de pénétration dans la direction de l'axe c et dans le plan (ab) en fonction de la pureté des bandes à 4.2K. La limite sale commence pour une valeur de $(1/2\tau_\pi)$ de l'ordre de 1000 MeV [8].

La présence des diffusions intrabandes ne modifie pas la température critique ni les valeurs des gaps [17]. En revanche, elle influence fortement la densité superfluide n_s et donc la profondeur de pénétration λ_L (avec $\frac{n_s}{m^2} \propto \frac{1}{\lambda_L^2}$) et l'anisotropie de cette dernière.

Golubov [22] a donné une estimation de la valeur de ces paramètres en fonction du taux d'impuretés présentes dans le matériau. Si ce taux est faible, le matériau est dit en limite propre. A l'opposé, un fort taux d'impuretés place le matériau en limite sale⁽⁵⁾. Il faut noter que dans son calcul, lorsque l'auteur parle de limite sale, c'est principalement la bande π qui est en cause. La bande σ demeure toujours dans la limite propre. En limite sale, on introduit des diffuseurs dans la bande π qui font diminuer la densité superfluide n_s . λ_L augmente ainsi que son anisotropie via la masse effective.

Les dépendances avec la température de n_s et λ_L vont elles aussi dépendre de la pureté des bandes ainsi que leur anisotropie. La figure (2-14) [8] présente la dépendance de cette anisotropie de λ_L ⁽⁶⁾ en fonction du taux de pureté de la bande π .

On peut également regarder l'effet de la pureté des bandes sur la longueur de cohérence ξ . Il s'agit ici de ξ déterminée à partir de H_{c2} . Cette longueur dépend de deux paramètres : v_f et Δ_σ selon $\xi = \frac{\hbar v_f}{\pi \Delta}$. Ces deux paramètres ne sont pas affectés par les diffusions intrabandes mais en limite sale, H_{c2} n'est pas relié à ξ mais à $\xi_{\text{eff}} = \sqrt{\xi l}$. Nous verrons qu'à haut champ, l'anisotropie du composé est principalement donnée par les paramètres v_f et Δ_σ de la bande σ .

Toutefois en favorisant les diffusions interbandes, la bande π peut jouer un rôle de plus en plus important.

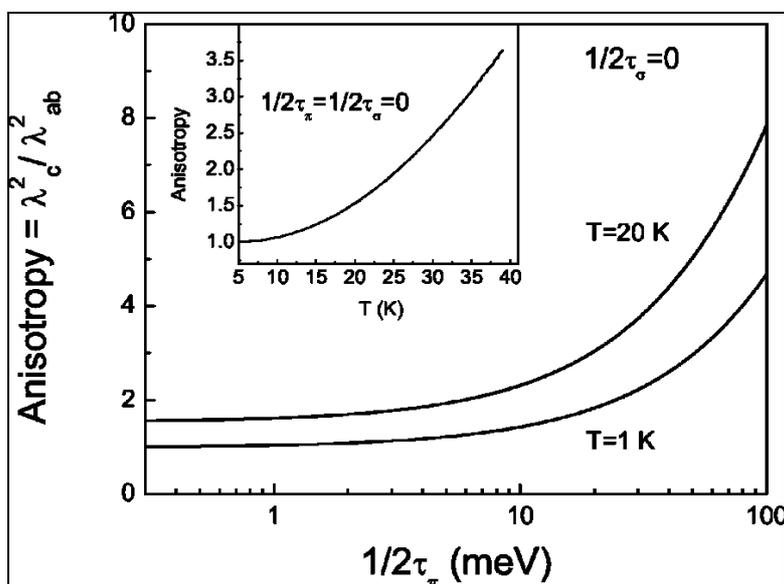


Figure 2-14 : Dépendance de l'anisotropie de la profondeur de pénétration en fonction du taux de diffusions dans la bande π . En insert, la dépendance de cette même anisotropie avec la température dans la limite propre.

⁽⁵⁾Le critère qui permet de savoir dans quelle limite on se trouve consiste à comparer l , le libre parcours moyen et ξ , la longueur de cohérence. $l > \xi$ correspond à la limite propre [8].

⁽⁶⁾On parle ici de la profondeur de pénétration en champ nul [8].

2-1-5 Anomalie de chaleur spécifique

La chaleur spécifique mesurée comporte les contributions des phonons, des électrons et d'éventuelles impuretés magnétiques. Afin d'en extraire la seule composante électronique, on soustrait à la courbe mesurée à un champ \mathbf{H} , une courbe mesurée à un champ $\mathbf{H}_n > \mathbf{H}_{c2}$ (i.e. dans l'état normal). Suivant l'axe \mathbf{c} , $\mathbf{H}_{c2} \approx 3\text{T}$ l'état normal est accessible avec nos bobines supraconductrices. Dans le plan (\mathbf{ab}) , $\mathbf{H}_{c2} \approx 16\text{T}$. Atteindre l'état normal dans cette direction nécessite donc un dispositif particulier. On peut toutefois utiliser l'état normal de l'autre direction comme ligne de base. Les deux courbes brutes sont présentées figure (2-15).

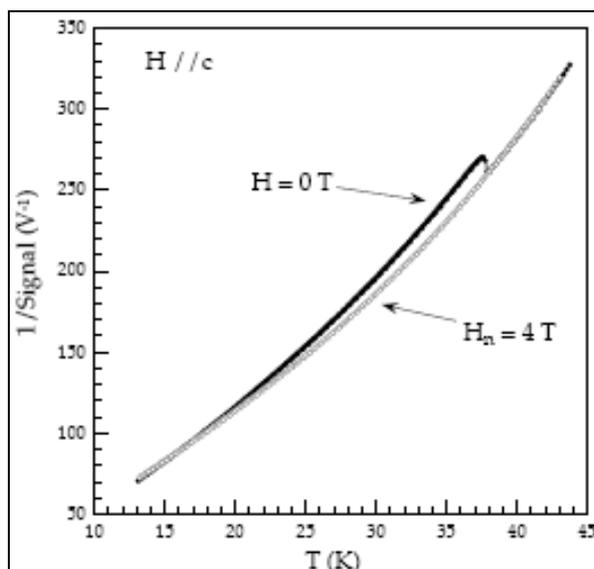


Figure 2-15 : Dépendance de l'inverse du module du signal (relié à la chaleur spécifique) en fonction de la température. Les symboles creux correspondent à un champ appliqué de 4T parallèlement à l'axe \mathbf{c} : l'échantillon est dans l'état normal et la courbe sert de ligne de base pour supprimer la contribution des phonons. Les symboles pleins représentent une courbe en champ nul [8].

En supprimant ainsi les autres contributions, on peut déterminer la dépendance en température de la chaleur spécifique pour un échantillon vierge de MgB_2 à différents champs magnétiques orientés suivant l'axe \mathbf{c} et dans le plan (\mathbf{ab}) . La figure (2-16) présente ces courbes où les champs maximum utilisés sont respectivement 2T et 7T . Les mesures ne sont pas quantitatives et sont présentées en unités arbitraires.

La très bonne qualité des cristaux permet d'obtenir des anomalies étroites dont la Largeur est de l'ordre de 1K en champ nul. La température critique est de 36.5K . L'amplitude de la transition en champ nul représente environ 3% du signal total. Cette valeur est 5 à 6 fois plus petite que celle obtenue dans les meilleurs polycristaux. Ceci peut s'expliquer par la petite taille de nos échantillons monocristallins (\sim quelques 100ng) qui génère un faible signal laissant une part importante aux addenda.

Lorsque le champ magnétique augmente, l'anomalie reste très bien définie (faible élargissement de moins de **2K**) ce qui nous permet de suivre en détail son évolution et de construire avec précision le diagramme de phases. Dans les polycristaux, un fort élargissement de l'anomalie avait été observé et attribué aux fluctuations thermiques ainsi qu'à l'anisotropie [23, 24].

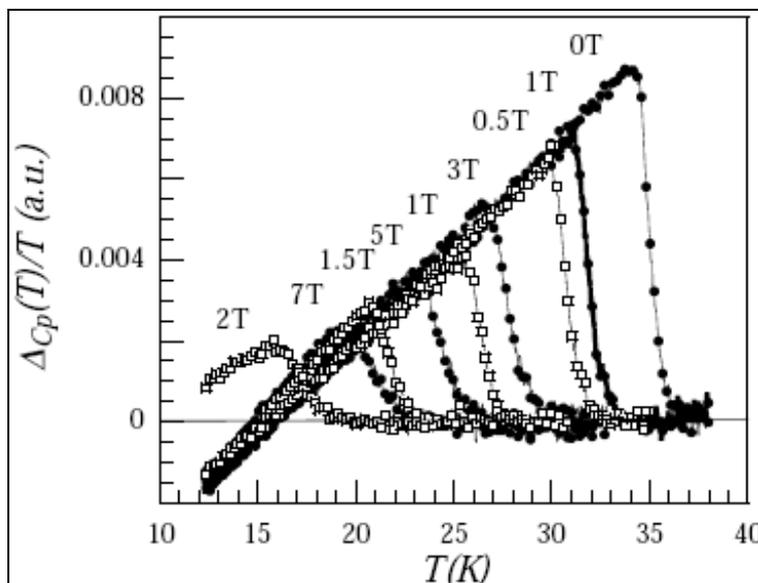


Figure 2-16 : Dépendance en température de l'anomalie de chaleur spécifique $\Delta C_p = C_p(H, T) - C_p(7T, T)$ dans un échantillon vierge de MgB_2 , pour différents champs magnétiques. Les symboles vides ont été obtenus pour ($H//\square$), les symboles pleins pour ($H//(\alpha\square)$) [8].

Nos mesures semblent donc réfuter cette dernière hypothèse et indiquent que l'arrangement aléatoire des grains anisotropes dans les polycristaux est seul responsable de l'élargissement [8].

L'amplitude de l'anomalie de chaleur spécifique décroît rapidement lorsque le champ magnétique augmente. Un tel comportement avait déjà été observé dans les supraconducteurs à haute température critique [25, 26] et est habituellement attribué à la présence de fluctuations thermiques fortement dépendantes du champ magnétique. Mais cette explication n'est pas valable pour MgB_2 dans lequel les fluctuations thermiques sont plus faibles⁽⁷⁾. En revanche, la valeur de l'amplitude du saut est liée à celle du coefficient de Sommerfeld. En effet, la loi de conservation de l'entropie donne que les aires hachurées **A** et **B** sur la figure (2-17), doivent être égales. La diminution de l'amplitude de l'anomalie suggère donc une augmentation rapide et non linéaire de la chaleur spécifique à basse température, c'est à dire une augmentation rapide du coefficient de Sommerfeld.

⁽⁷⁾Ces fluctuations sont quantifiées par le nombre de Ginzburg : $G_i = \frac{1}{2} \left(\frac{\kappa_B T_c \Gamma}{\mu_0 H_c^2(0) \xi^3(0)} \right)^2$ qui est de l'ordre de 10^{-5} dans MgB_2 [8].

La loi de conservation de l'entropie nous donne pour $\mathbf{H} \sim 0.5\mathbf{H}_{c2}$; $\gamma \sim 0.9\gamma_N$ où γ_N est directement relié à la densité d'électrons normaux.

La dépendance de γ avec le champ a été entièrement mesurée à basse température. On peut néanmoins préciser que son augmentation rapide est reliée à la présence des deux gaps.

La détermination du point de transition état normal supraconducteur peut se faire à l'aide de plusieurs critères dans les courbes de chaleur spécifique.

On peut choisir le pied de la transition (moment où l'on quitte l'état normal), le point d'inflexion (situé au milieu de la transition) et le sommet de la transition (point où \mathbf{C} est maximal sur nos courbes renormalisées).

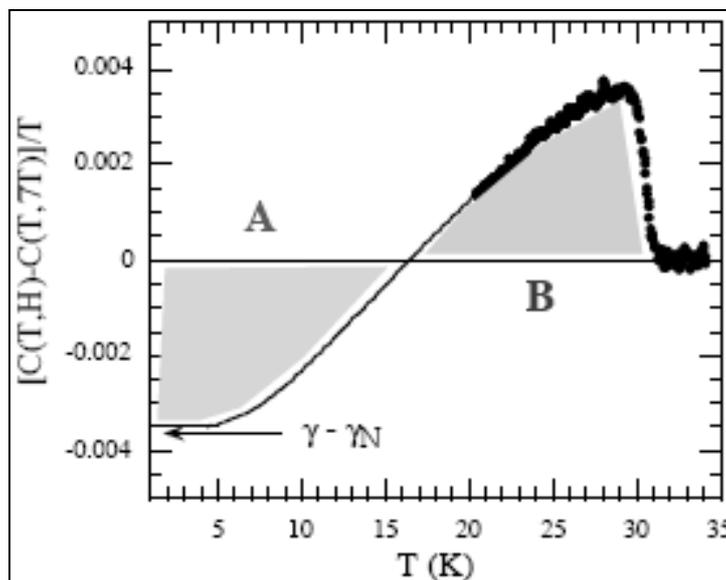


Figure 2-17 : Conservation de l'entropie sur les courbes de chaleur spécifique. Les aires hachurées **A** et **B** doivent être égales. La variation de la position de γ avec le champ magnétique est donc reliée à l'amplitude du saut à T_c [8].

Nous avons opté pour le point d'inflexion mais les transitions étant étroites, le choix du critère ne modifie pas le comportement de la ligne $\mathbf{H}_{c2}(\mathbf{T})$.

En comparant les valeurs obtenues avec celles mesurées en résistivité, nous avons pu faire correspondre \mathbf{H}_{c2} au champ caractéristique \mathbf{H}_1 que nous avons présenté au début de ce chapitre. Reste alors la question du champ \mathbf{H}_2 . Il fut identifié par Rydh et al [27] au champ caractéristique de la supraconductivité de surface \mathbf{H}_{c3} .

Les mesures de chaleur spécifique, uniquement sensibles au volume de l'échantillon n'ont pas détecté d'anomalie à ce champ contrairement aux mesures de résistivité, particulièrement sensibles aux effets de surfaces [8].

2-2 La phase $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)⁽⁸⁾

2-2-1 Les cuprates

2-2-1-1 Propriétés électroniques générales

2-2-1-1-1 Diagramme de phase (T, Dopage)

Le changement complexe des propriétés électroniques des cuprates est décrit par leur diagramme de phase (T, **Dopage**). En variant le dopage en porteurs, les propriétés électroniques varient d'une région antiferromagnétique à un liquide de Fermi en passant par la région supraconductrice. Au dopage optimum, la température de transition supraconductrice est maximale. Les régions à droite et à gauche de ce dopage optimal s'appellent respectivement la région surdopée et sousdopée du diagramme de phase. En dessous de la température de pseudogap T^* , il y a suppression des excitations électroniques de basse énergie. Entre l'état antiferromagnétique et la région supraconductrice, il y a ségrégation de spins et de trous dans la région stripes.

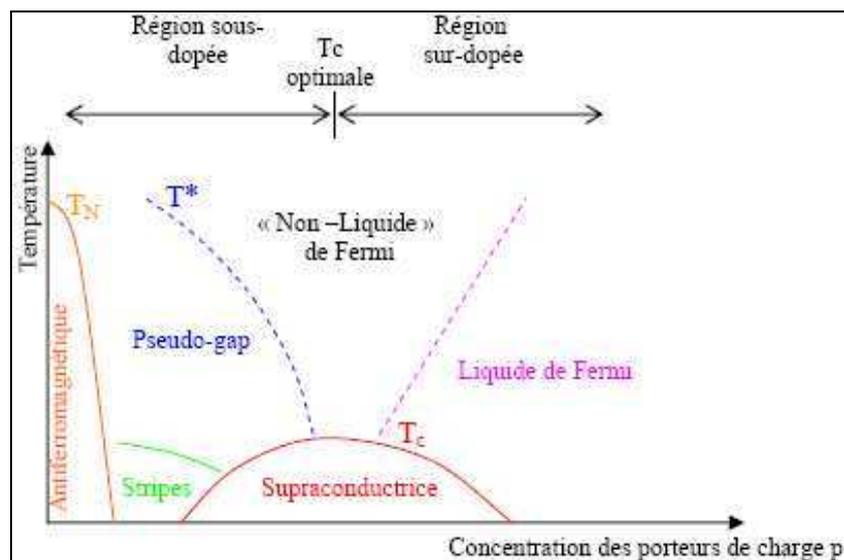


Figure 2-18 : Diagramme de phase générique Température-Concentration des porteurs de charge pour les cuprates [28].

Le diagramme de phase de la figure (2-18) ci-dessus est générique aux différentes familles de cuprates. Mais les valeurs de T_c , T_N varient non seulement d'un composé à un autre, mais également, au sein d'une famille, lorsqu'on change le nombre de plans de CuO_2 par maille. De plus, il est rarement possible de recouvrir l'ensemble du diagramme de phase pour un matériau et un type de dopage donné. Ces variations d'une famille à l'autre sont résumées, pour les familles de cuprates les plus étudiées, dans le tableau (2-3).

⁽⁸⁾Le $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: est un composé découvert quelques mois seulement après celui originel (La_2CuO_4 , Dopé au Ba) [136].

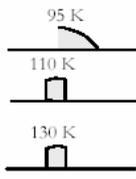
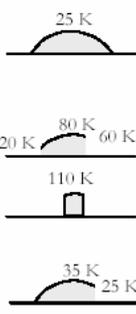
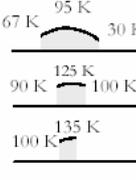
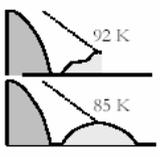
composé	nb plans /surnom	diagramme de phase	spécificités
La _{2-x} Sr _x CuO ₄ La _{2-x} Ba _x CuO ₄	1/0201		Effets structuraux liés aux tilts des octaèdres d'oxygènes, distortion à x=1/8 Dopage inhomogène.
Tl ₂ Ba ₂ CuO _{6+x} Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O _{8+x} Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+x}	1/2201 2/2212 3/2223		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface.
Bi ₂ Sr ₂ CuO _{6+x} / Bi ₂ Sr _{1+x} La _{1-x} CuO _{6+y} Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+x} Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+x} Bi ₂ Sr ₂ Ca _{1-x} Y _x Cu ₂ O _{8+y}	1/2201 2/2212 3/2223 2/2212		Superstructure incommensurable liée à une modulation des plans réservoirs BiO. Dopage peut-être inhomogène. Se clivent facilement donc idéaux pour des techniques de surface. Très anisotropes.
HgBa ₂ CuO _{4+x} HgBa ₂ CaCu ₂ O _{8+x} HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+x}	1/1201 2/2212 3/2223		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface.
YBa ₂ Cu ₃ O _{6+x} Y _{1-y} Ca _y Ba ₂ Cu ₃ O _{6+x}	2/123		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface. Réservoirs : des chaînes Cu-O-Cu qui confèrent une certaine anisotropie dans le plan. Peu anisotrope selon c. Le dopage x est différent du nombre de porteurs par plans. (NB: il existe un composé à dopage non variable, donc sans desordre : YBa ₂ Ca ₄ O ₈ sous-dopé TC=80K)

Tableau 2-3 : Cuprates les plus étudiés avec leur diagramme de phase (*T*, *Porteurs*) et certaines spécificités.

Ce tableau donne des caractéristiques générales, mais n'est précis ni sur les valeurs de températures, ni sur les intervalles de dopage donnés [29].

2-2-1-1-1-1 Region antiferromagnétique

A) Effet des composés parents

Les propriétés électriques et magnétiques des cuprates proviennent des électrons **d** des cations de cuivre des plans CuO₂ (Cu²⁺ configuration **3d⁹**) et de la manière dont les atomes de cuivre et oxygène sont ordonnés dans la structure pérovskite.

Le décompte des valences des composés parents (non dopés) montre que toutes les couches atomiques de tous les atomes sont remplies, sauf pour les neuf électrons de la couche **3d** de Cu²⁺.

La dégénérescence orbitale d'ordre 5 de la couche 3d des atomes de cuivre est levée sous l'effet du champ cristallin. Pour une symétrie quadratique ou orthorhombique du réseau cristallin, et avec l'atome de cuivre au milieu d'un octaèdre d'atomes d'oxygène, la levée de dégénérescence se traduit par l'apparition des orbitales (par ordre décroissant d'énergie) $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{yz} , d_{zx} et d_{xy} (figure 2-19).

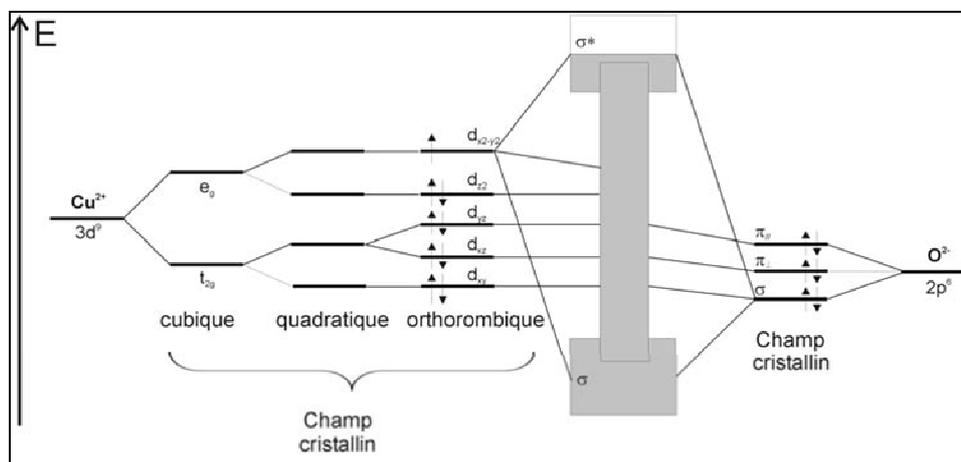


Figure 2-19 : Représentation schématique de la structure de bandes.

Les niveaux d'énergie sont séparés sous l'effet du champ cristallin [28].

$d_{x^2-y^2}$ pointent vers les orbitales des oxygènes voisins des plans CuO_2 et d_{z^2} vers celles des oxygènes des plans supérieurs et inférieurs. d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} pointent vers les autres directions. L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ se trouve donc avec un électron non apparié de spin $1/2$ (un trou par site cuivre ou demi-remplissage). Le champ cristallin sépare aussi les trois orbitales $2p$ des oxygènes du plan, donnant lieu (par ordre décroissant d'énergie) à une orbitale $\pi_{//}$ parallèle au plan CuO_2 ; une orbitale π_{\perp} et une orbitale σ pointant vers les cuivres voisins. L'énergie de l'orbitale $2p\sigma$ (ou π_{\perp}) est très proche de celle de l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre, il y a recouvrement géométrique de ces deux orbitales et donc une forte hybridation entre elles.

Ainsi, en absence de dopage, la physique des cuprates devrait être dominée par les bandes anti-liantes $\text{Cu}(3d_{x^2-y^2})\text{-O}(2p\sigma)$ qui se trouvent à moitié pleines (un électron provenant du cuivre). La théorie des bandes prédit alors un état métallique non magnétique, mais l'expérimentation montre que ces composés à dopage nul sont des isolants antiferromagnétiques avec un gap isolant de l'ordre de 1 à 2eV [30].

Cette défaillance de la théorie des bandes est expliquée par les fortes corrélations électroniques dans ces systèmes. La forte répulsion coulombienne U entre les deux électrons sur le même site cuivre les force à rester les plus éloignés possible l'un de l'autre. L'énergie Δ qui sépare les états vacants du métal des états $2p$ remplis de l'oxygène et W la largeur de bande de l'oxygène doivent être pris en compte [31].

Les différentes possibilités sont indiquées sur la figure (2-20). La répulsion coulombienne U sépare donc la bande $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre en deux niveaux (dits de Hubbard) dont le niveau le plus bas est occupé par l'électron célibataire, et le niveau haut est vide. La bande $2p\sigma$ de l'oxygène se trouve entre les deux niveaux de Hubbard (bande de conduction) par un gap Δ_{CT} de transfert de charge : il s'agit donc d'un isolant à transfert de charges [32].

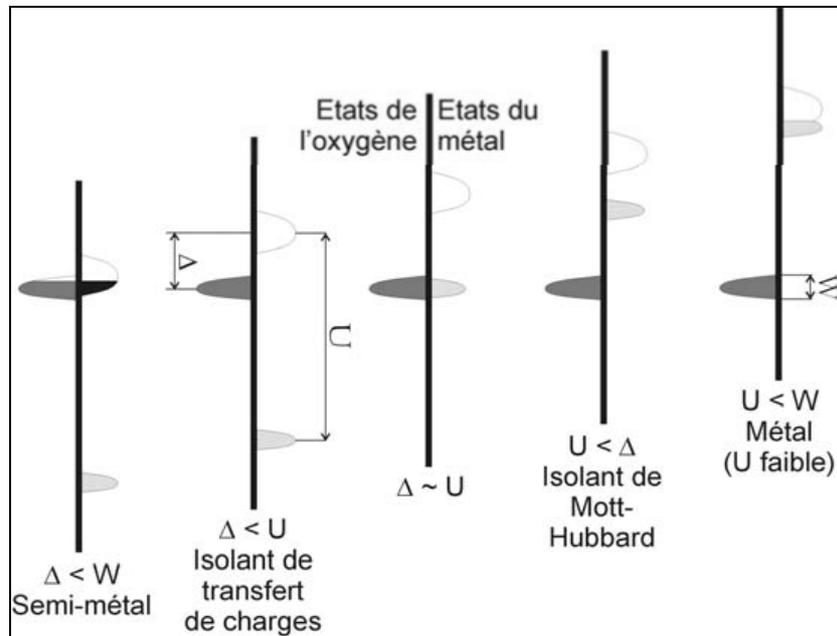


Figure 2-20 : Représentation schématique des bandes dans le modèle ZSA [31]. U est la différence d'énergie entre les orbitales d'énergie maximale et minimale du cation; Δ est la différence d'énergie entre les orbitales du métal et de l'oxygène et W est la largeur de l'orbitale de l'oxygène. Dans les cuprates supraconducteurs non dopés $W < \Delta < U$: le matériau est un isolant à transfert de charge.

• Propriétés magnétiques

Il est énergiquement plus favorable pour les spins résiduels de $\text{Cu}(S = 1/2)$ des orbitales $d_{x^2-y^2}$ de s'aligner dans un ordre antiferromagnétique, ce qui est typique des liaisons Cu-O-Cu à 180° [33]. Cet ordre est réalisé via une interaction de superéchange [34] entre les spins de Cu [35], séparés par les électrons des orbitales $2p$ des oxygènes. (Un faible ordre ferromagnétique peut être trouvé dans les liaisons Cu-O-Cu à 90° , comme celui obtenu dans le cuprate « cousin » SrCuO_2 [33]). Les expériences de rotation Muon Spin et de diffusion inélastique de neutrons confirment l'existence d'un ordre tridimensionnel antiferromagnétique des moments de Cu^{2+} dans La_2CuO_4 [36, 37, 38]. L'intégrale J d'échange entre les spins premiers voisins prévoit une température de Néel entre **1000** et **1700K** qui est réduite à **300K** à dopage nul à cause du caractère bidimensionnel des SHT_c [39]. Cet ordre tridimensionnel antiferromagnétique est détruit au dessus de la température de Néel ($T_N = 320 - 325\text{K}$ pour $\text{La}_2\text{SrCuO}_4$) [40, 41].

Les propriétés magnétiques dans les plans CuO_2 sur un réseau carré sont décrites par le hamiltonien d'Heisenberg :

$$\mathbf{H} = \mathbf{J} \cdot \sum_{\langle i,j \rangle} (\hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j) \quad (2.6)$$

où $\mathbf{S}_{i,j}$ sont les spins ($= 1/2$) sur les sites i, j et \mathbf{J} l'intégrale d'échange. Une valeur de \mathbf{J} positive entraîne une interaction entre les spins antiferromagnétique et si $\mathbf{J} < 0$, il y a interaction ferromagnétique. Pour les cuprates, le paramètre \mathbf{J} est positif, les spins s'alignent donc dans un ordre antiferromagnétique. Une présentation schématique est représentée sur la figure suivante [28] :

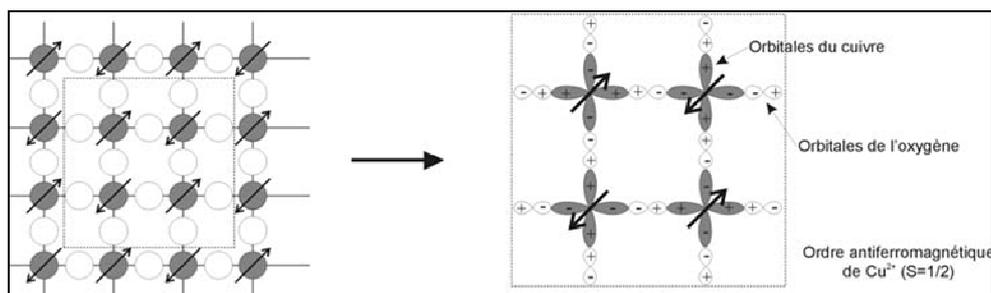


Figure 2-21 : Représentation schématique de la structure magnétique des plans CuO_2 dans les cuprates non dopés. Les cercles (orbitaux) grisés correspondent au cuivre, les cercles (orbitaux) blancs à l'oxygène.

En conclusion, les cuprates présentent non seulement une forte anisotropie cristallographique, mais également électronique et magnétique.

B) Effet du dopage en trous

Le dopage est l'opération qui modifie la concentration des porteurs de charges dans les plans CuO_2 . Il existe deux façons de doper le composé : soit en substituant un cation par un autre de valence différente (dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, on substitue des La^{3+} par des Sr^{2+}), soit en ajoutant des oxygènes supplémentaires (dans Bi-2212, sous différents recuits d'oxygène, on peut insérer des oxygènes dans les plans BiO). Dans tous les cas, le dopage correspond à un transfert de charges depuis les blocs réservoirs vers les plans CuO_2 .

Dans ce travail, nous ne nous intéresserons qu'à des dopages par un cation de valence différente. Nous étudierons deux composés dopés LSCO ($\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$) et des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ dopés à l'yttrium : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

• Influence sur les propriétés électroniques et magnétiques

Dans les composés non dopés (parents), les plans avoisinants les plans CuO_2 sont constitués de cations trivalents X^{3+} (La^{3+} pour La_2CuO_4 ou Bi^{3+} pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$). Seulement deux des trois électrons fournis par X^{3+} sont nécessaires à la liaison $\text{X}^{3+}\text{O}^{2-}$. L'électron restant est transféré aux plans $\text{Cu}^{2+}(\text{O}^{2-})_2$. L'unité de maille CuO_2 prend un électron aux deux couches avoisinantes XO assurant ainsi la neutralité électronique.

Mais lorsque un ion divalent Z^{2+} est substitué partiellement à l'ion trivalent X^{3+} , un déficit d'électron est créé dans les plans CuO_2 . Ce procédé peut également être décrit comme une introduction de trous dans les plans cuivre-oxygène. Ces trous transforment les états $3d^9$ de Cu^{2+} en $\text{Cu}^{3+}(\mathbf{S} = \mathbf{0})$, ces ions représentent en fait un état de liaison $\text{Cu}^{2+}(\mathbf{S} = 1/2)$ avec un trou résidant principalement dans les quatre orbitales voisines $2p$ des oxygènes : ce qu'on appelle un singlets de « Zhang-Rice » [42].

L'introduction de porteurs de charges de type trous modifie significativement l'ordre à longue portée antiferromagnétique du système comme le montre la figure suivante :

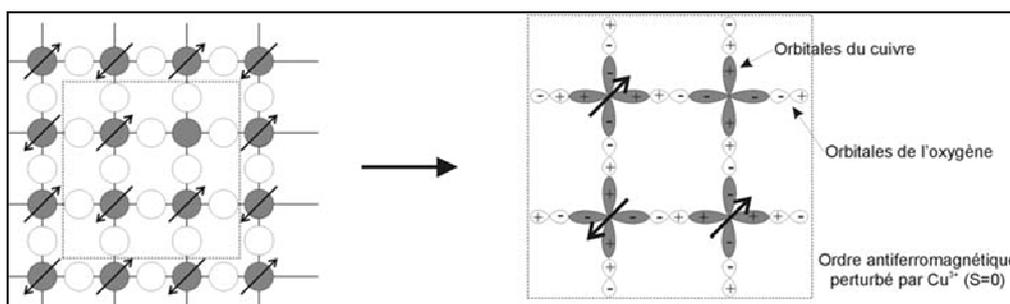


Figure 2-22 : Représentation schématique de l'influence du dopage en trou sur l'ordre antiferromagnétique des plans CuO_2 [28].

La destruction locale de l'ordre antiferromagnétique par le dopage, entraîne une diminution nette de la température de Néel T_N . A un niveau de dopage critique, le transfert d'électrons permet à un ion $\text{Cu}^{3+}(\mathbf{S} = \mathbf{0})$ d'échanger sa position avec un ion $\text{Cu}^{2+}(\mathbf{S} = 1/2)$. Par conséquent, les trous deviennent mobiles et l'isolant de Mott est détruit.

2-2-1-1-1-2 Etat supraconducteur

La découverte de supraconductivité dans les cuprates en 1986 par Bednorz et Müller [43] jeta un vif engouement chez les physiciens parce que celle-ci est obtenue à partir d'un isolant de Mott antiferromagnétique dopé. Aujourd'hui, le mécanisme de la supraconductivité à haute température critique (\mathbf{SHT}_c) n'est toujours pas élucidé, malgré d'intenses efforts de recherche. Un rôle important est joué par les plans antiferromagnétiques CuO_2 et le dopage des composés. Dans ce paragraphe, l'évolution de la supraconductivité en fonction du dopage est décrite. Pour mieux comprendre les différences fondamentales entre les supraconducteurs conventionnels et les \mathbf{SHT}_c , nous montrerons la théorie **BCS** qui décrit les supraconducteurs conventionnels.

A) Théorie BCS : une description microscopique

La supraconductivité conventionnelle est décrite, à l'échelle microscopique, par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (**BCS**) [44]. Cette théorie réside sur le modèle du liquide de Fermi où les électrons sont en interaction en présence d'un potentiel attractif.

L'interaction entre les électrons et les phonons (modes de vibrations du réseau) peut offrir un tel potentiel attractif : un premier électron polarise le milieu en attirant les ions positifs environnants; cet excès d'ions positifs attire à son tour un second électron, donnant une attraction effective entre ces deux électrons. Si cette interaction est suffisamment forte pour surpasser l'interaction répulsive coulombienne, cela conduit à une augmentation nette du potentiel attractif. Les paires de Cooper constituent des états singulets de spins, c'est à dire deux particules de charges égales avec des moments de spins égaux mais opposés : il s'agit de bosons.

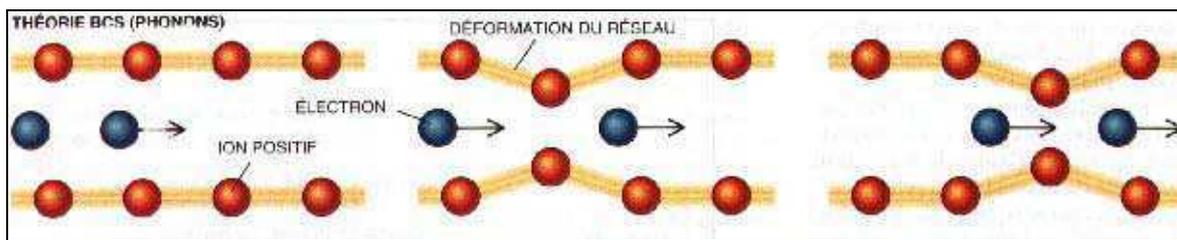


Figure 2-23 : Représentation schématique de l'attraction entre deux électrons [28].

La supraconductivité est par conséquent une condensation de Bose-Einstein de paires de Cooper dans un seul niveau d'énergie.

Dans l'état supraconducteur, les électrons libres forment une fonction d'onde macroscopique :

$$\Psi = \sqrt{n_s} \cdot e^{i\Phi} \quad (2.7)$$

Cet état supraconducteur peut passer à l'état normal soit en brisant des paires de Cooper ($n_s \rightarrow 0$), soit par la présence d'hétérogénéités spatiales qui entraînent une perte de la cohérence de phase ($\Phi \rightarrow \Phi(\mathbf{r})$). La formation des paires de Cooper fait apparaître un gap d'énergie au voisinage du niveau de Fermi à $T < T_c$. Ce gap supraconducteur est une signature que les électrons ou des trous sont appariés et que ces paires « naviguent » de façon cohérente dans le matériau.

Dans la théorie **BCS**, la température critique T_c , comme le gap supraconducteur Δ_s , dépend de façon exponentielle de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi et du potentiel attractif V . Ceci conduit à un rapport constant entre Δ_s et T_c pour des supraconducteurs conventionnels :

$$\frac{2\Delta_s(0)}{k_B T_c} \approx 3.53 \quad (2.8)$$

Le caractère spécifique du gap supraconducteur dans les cuprates supraconducteurs diffère néanmoins de la description **BCS**. L'ouverture d'un gap supraconducteur exactement à T_c , a été uniquement reporté pour des cuprates surdopés [45]. Dans les sousdopés, un gap s'ouvre déjà à une température plus élevée que la température critique.

Ce pseudogap se transforme doucement en gap supraconducteur en diminuant la température [46]. Ce pseudogap fera l'objet d'un prochain paragraphe. Le gap supraconducteur $2\Delta_s$ des cuprates est plus large que les $3.53k_B T_c$ prédits par la théorie **BCS**.

La spectroscopie de photoémission résolue en angle (**ARPES**) indique que le gap supraconducteur a une symétrie d'onde **d** au lieu de la symétrie **s** isotrope utilisée pour le calcul de la théorie **BCS** [47].

L'effet isotopique, signature d'une mise en paire via les phonons (**BCS**), n'est pas systématiquement observé dans les **SHT_c** [48]. Par exemple, dans YBaCuO, on n'a pas d'effet isotopique en remplaçant ^{16}O par ^{18}O [49].

Finalement, les expériences étudiant la densité des états par spectroscopie par effet tunnel (**STM**) révèlent une densité d'états limitée du gap supraconducteur par rapport à la théorie **BCS** [46].

Ces déviations de la théorie **BCS** peuvent être une conséquence d'un comportement différent de mécanisme d'appariement dans les cuprates supraconducteurs.

B) Symétrie (d) du gap dans les **SHT_c**

Dans les supraconducteurs conventionnels, le gap a une symétrie de type **s**. Autrement dit, le paramètre d'ordre est isotrope vis à vis du vecteur d'onde des porteurs.

Dans les cuprates supraconducteurs, la symétrie du gap est de type **d**. Par conséquent, il existe des points sur la surface de Fermi où le paramètre d'ordre s'annule.

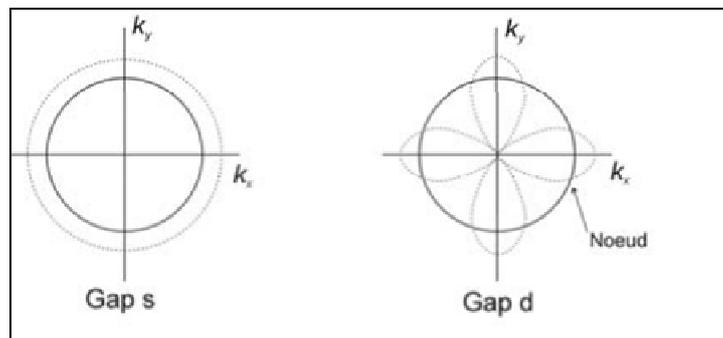


Figure 2-24 : Symétrie **s** du gap dans les supraconducteurs conventionnels et dans les **SHT_c**.

La surface de Fermi, supposée circulaire, est représentée en trait plein [28].

Ces points nodaux impliquent l'existence d'excitations à basse énergie où le gap est nul.

Historiquement, ce sont des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (**RMN**) [50] et de profondeur de pénétration $\lambda(T)$ [51] en fonction de la température qui ont révélé la présence d'excitations de basse énergie.

La symétrie **d** du gap des cuprates a par ailleurs été confirmée par effet Josephson, mesures de photoémission résolue en angle (**ARPES**) et microscopie à effet tunnel (**STM**).

• Effet Josephson

Une jonction Josephson est composée de deux supraconducteurs séparés l'un de l'autre par une mince barrière isolante. Pour des supraconducteurs de symétrie **s**, Josephson a démontré qu'à tension nulle, il circule un courant supraconducteur, c'est à dire un courant de paires de Cooper, qui dépend de la différence de phase entre les deux supraconducteurs.

Si une jonction est réalisée entre deux cristaux supraconducteurs de symétrie **d** avec des directions cristallographiques différentes, le courant qui circule à travers la jonction dépend des angles que les directions cristallographiques forment entre elles. Dans le cas d'une jonction π (angle de $\pi/2$ entre les directions cristallographiques) et pour un supraconducteur de symétrie **d** formant une boucle fermée, le flux est quantifié avec pour valeur de base $\Phi_0/2$.

Par l'expérience du « tricristal » ou trois cristaux forment une jonction π ; au point d'intersection des trois cristaux on retrouve bien le demi-quantum de flux ce qui vérifie la symétrie **d** du gap supraconducteur [52, 53].

• ARPES

Une expérience de photoémission résolue en angle consiste à illuminer la surface d'un système avec des photons monochromatiques et à mesurer le nombre d'électrons émis dans une certaine direction et avec une certaine énergie (figure 2-25). Il s'agit en fait d'une version raffinée de l'effet photoélectrique. L'appareil de mesure évalue l'énergie (la vitesse) des électrons en analysant leur trajectoire dans un champ magnétique.

On obtient ainsi une relation entre l'intensité **I** (le nombre d'électrons) dans la direction **k** en fonction de l'énergie $\hbar\omega$.

La mesure **ARPES** permet ainsi d'accéder directement à la fonction spectrale du système dans le plan parallèle à la surface. Pour des matériaux bidimensionnels comme les cuprates, toute l'information intéressante se trouve dans ce plan. Voilà pourquoi, de nombreuses publications traitent de données **ARPES** sur du Bi-2212, car ces monocristaux se clivent facilement suivant les plans **(ab)**.

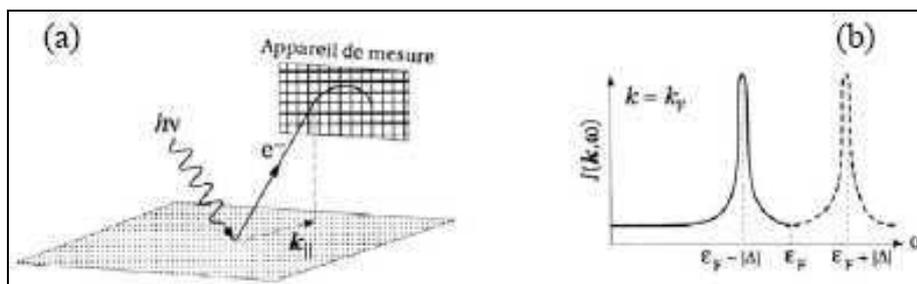


Figure 2-25 : (a) Principe de mesures par la méthode de photoémission résolue en angle.

(b) Spectres **ARPES** pour un supraconducteur conventionnel **BCS** [28].

Dans le Bi-2212 optimalement dopé, les mesures **ARPES** ont permis de confirmer directement que le gap possède une symétrie **d** telle que représentée dans la figure (2-26); lorsque le vecteur d'onde **k** parcourt la surface de Fermi, le paramètre d'ordre s'annule à **45°** [54, 55, 56].

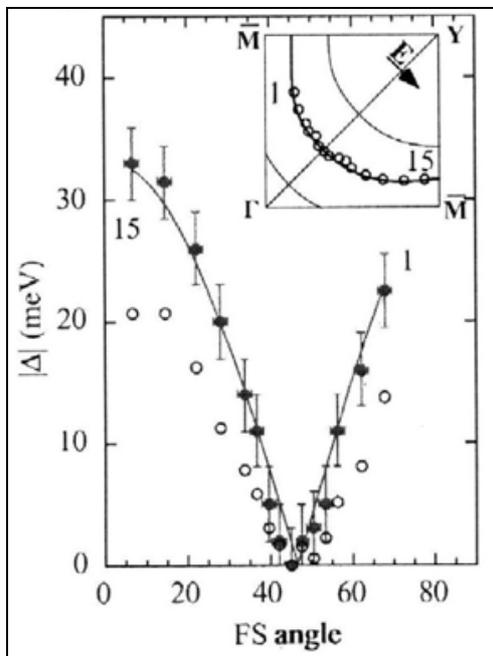


Figure 2-26 : Surface de Fermi et valeur absolue du gap mesurée par **ARPES** dans le composé Bi2212 [55].

• **Microscopie à effet tunnel (STM)**

La microscopie à effet tunnel permet de mesurer les caractéristiques **I-V** (courant-tension) localement sur la surface d'un échantillon et de déterminer la valeur **dI/dV**. Cette dernière est proportionnelle à la densité d'états.

Pour un supraconducteur conventionnel, les caractéristiques **I-V** délivrées par **STM** ont l'allure donnée dans la figure (2-27; a).

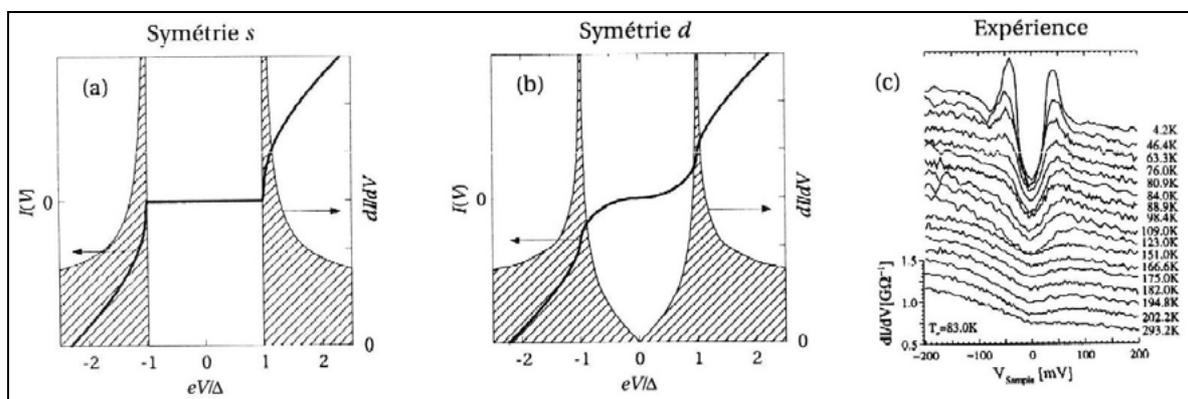


Figure 2-27 : (a) Courbes **I-V** et **dI/dV** idéales à **T = 0** pour un supraconducteur conventionnel **BCS** de symétrie **s** et (b) pour un supraconducteur de symétrie **d**. (c) Mesures expérimentales de **dI/dV** au dessus et au dessous de **T_c** dans le composé Bi-2212 [57].

A basse température, la courbe dI/dV traduit l'existence du gap : pour un supraconducteur, aucun courant tunnel ne peut circuler et dI/dV est nulle pour $|eV| < \Delta$; dans un supraconducteur d , par contre, l'existence de régions sur la surface de Fermi où le gap s'annule fait que le courant peut circuler quelle que soit la tension et la courbe dI/dV a une forme en (V) , comme cela a été mesuré sur le composé Bi-2212 (figure 2-27; c) [57].

Des mesures de conductivité thermique [58, 59] et de diffusion Raman [60] confirment également la présence de nœuds dans le gap.

Des simulations numériques semblent confirmer également la symétrie d du paramètre d'ordre [61, 62].

• Influence du dopage sur le gap

L'amplitude du gap observé dans le spectre des excitations électroniques varie en fonction du dopage comme l'ont montré différentes expériences de photoémission [63, 64], d'effet tunnel [57, 65, 66] et de chaleur spécifique [67].

Le gap supraconducteur est une fonction décroissante du dopage en trous, l'amplitude du gap étant jusqu'à **6fois** plus grande que la « température critique » $k_B T_c$ dans le régime sousdopé comme le montre la figure (2-28).

Ce comportement est fort différent du cas **BCS**, où la relation $2\Delta/k_B T_c$ est une constante indépendante du taux des porteurs.

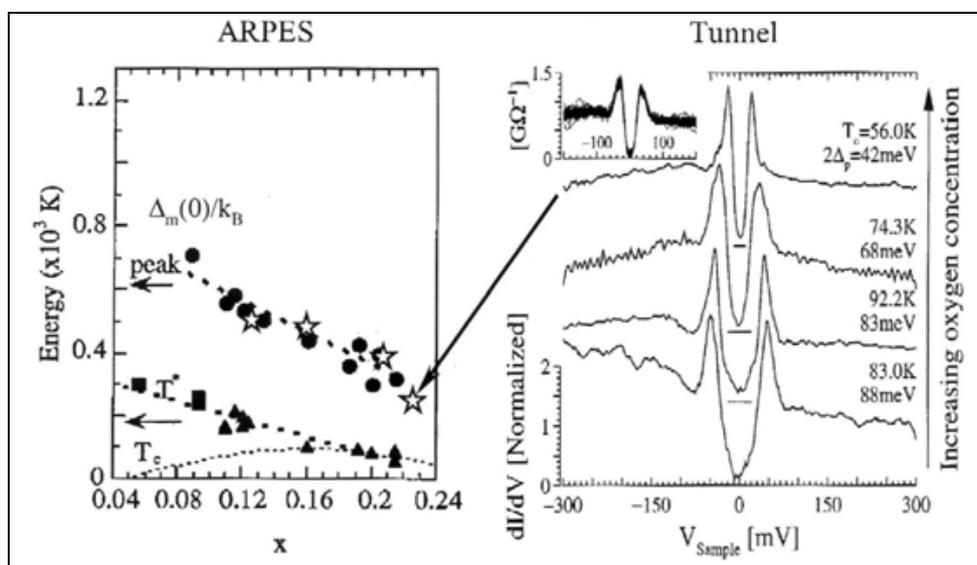


Figure 2-28 : Variation en fonction du dopage de l'amplitude du gap supraconducteur (cercles et étoiles) et du pseudogap pour le composé Bi-2212. Les cercles, triangles et carrés sont issus de données **ARPES** [63] et les étoiles de mesures de spectroscopie tunnel dont les spectres sont montrés à droite [57]. L'insert montre **200** spectres superposés pour confirmer la reproductibilité des mesures [68].

C) Théorie de Ginzburg-Landau : une description phénoménologique

La théorie de Ginzburg-Landau est phénoménologique : elle est basée sur des faits généraux observés de la supraconductivité mais n'est pas un modèle microscopique [69, 70]. Cette théorie est utilisée car la théorie microscopique est incomplète. Ginzburg et Landau ont décrit la supraconductivité à travers un paramètre d'ordre Ψ , qui peut être interprété comme la fonction d'onde des électrons supraconducteurs. Le carré de l'amplitude de cette fonction d'onde correspond à la densité locale des paires supraconductrices $n_s(\mathbf{r})$:

$$|\Psi(\mathbf{r})|^2 = n_s \quad (2.9)$$

Au dessus de T_c , l'état supraconducteur est détruit et $\Psi = 0$.

En l'absence de champ magnétique extérieur et de courant appliqué et à proximité de la transition état normal-supraconducteur (où le paramètre d'ordre est faible), l'énergie libre du système peut s'écrire :

$$F_S = F_N + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 \quad (2.10)$$

où α et β sont des coefficients dépendant de la température. F_N est l'énergie libre de l'état normal et les deux derniers termes représentent l'énergie de condensation de la phase supraconductrice. Ce système est en équilibre lorsque F_S est minimale par rapport à $|\Psi|^2$. Pour être valide, le terme β doit être positif sinon l'énergie libre serait minimale pour des valeurs très importantes de $|\Psi|^2$. Deux cas apparaissent suivant que α soit positif ou négatif.

Si $\alpha > 0$, alors l'énergie libre minimale apparaît à $|\Psi|^2 = 0$ et vaut $F_N(T > T_c)$.

Si $\alpha < 0$ ($T < T_c$) et si on considère en absence d'induction magnétique que Ψ est constant dans l'espace, le minimum apparaît avec :

$$|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \equiv |\Psi_0|^2 \quad (2.11)$$

En réinsérant dans l'équation (2.10), il résulte :

$$F_S = F_N - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\beta} \quad (2.12)$$

Le paramètre α change de signe à T_c suivant l'équation du premier ordre :

$$\alpha = \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \quad (2.13)$$

Un paramètre qui est à relier au coefficient α est la longueur de cohérence $\xi(T)$ telle que :

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|} \propto \frac{T_c}{T_c - T} \quad (2.14)$$

La longueur de cohérence rend compte de la distance sur laquelle le paramètre d'ordre Ψ varie dans l'espace. Elle croît avec la température et diverge à T_c .

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué au supraconducteur, des nouveaux termes apparaissent dans l'équation de l'énergie libre :

$$F_s = F_N + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} |(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})\Psi|^2 + \frac{\mu_0\hbar^2}{2} \quad (2.15)$$

Le quatrième terme correspond à l'équation de Schrödinger d'une particule chargée sous un champ magnétique. \mathbf{A} est le potentiel vecteur relié au champ local $\mathbf{h}(\mathbf{r})$ tel que $\mu_0\mathbf{h}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}$. On considère dans ce cas une charge $2e$ (paire d'électrons) avec une masse effective m^* . Le dernier terme de l'équation (2.15) correspond à l'énergie emmagasinée du champ magnétique dans le matériau. L'énergie libre minimale de cette équation est donnée par les deux équations de Ginzburg-Landau :

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2 + \frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})^2\Psi = 0 \quad (2.16)$$

$$\mathbf{j} = \nabla \times \mathbf{h} = \frac{e}{m^*}[\Psi^*(i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A}) + (i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})\Psi] \quad (2.17)$$

où \mathbf{j} est le courant des paires et \square^* le complexe conjugué de \square . Dans le cas où la fonction d'onde est constante dans l'espace, l'équation (2.17) permet de définir une longueur caractéristique de la variation du champ magnétique local, la profondeur de pénétration (longueur de London) dont l'expression peut s'écrire :

$$\lambda^2(\mathbf{T}) = \frac{m^*}{e^2|\Psi_0|^2} \propto \frac{T_c}{T_c - T} \quad (2.18)$$

En comparant les relations (2.14) et (2.18), on remarque que les deux longueurs caractéristiques présentent la même variation en fonction de la température. La théorie de Ginzburg-Landau introduit un paramètre κ indépendant de la température :

$$\kappa = \frac{\lambda(\mathbf{T})}{\xi(\mathbf{T})} \quad (2.19)$$

Suivant la valeur de κ , deux types de supraconducteur sont définis. Les supraconducteurs de type (I) pour lesquels $\kappa < 1/\sqrt{2}$ présentent un diamagnétisme parfait jusqu'à ce que le module du champ magnétique appliqué \mathbf{H} atteigne une valeur critique \mathbf{H}_c . Les supraconducteurs de type (II) sont tels que $\kappa > 1/\sqrt{2}$, ils présentent un état mixte où se côtoient des régions supraconductrices avec des régions normales (vortex) sous champ magnétique comprises entre \mathbf{H}_{c1} et \mathbf{H}_{c2} .

Les supraconducteurs à haute température critique sont de type (II), notamment les cuprates. De plus, soulignons que la théorie de Ginzburg-Landau présentée ici ne prend pas en compte l'anisotropie. Les propriétés supraconductrices, notamment les longueurs de cohérence et de pénétration, dépendent de la direction du champ magnétique et du courant par rapport aux axes cristallins.

2-2-1-1-1-3 Etat normal

On considère maintenant la partie du diagramme de phase au dessus de la température critique de supraconductivité ($T > T_c$). Tandis que la partie surdopée du diagramme de phase (figure 2-18) présente les propriétés électroniques les plus proches de celles d'un métal, la partie sousdopée montre l'existence d'un pseudogap en dessous de $T^*(>T_c)$. Le rôle du pseudogap vis à vis de la supraconductivité est débattu. Il y a également discussion sur l'influence du dopage sur T^* .

A) Comportement non liquide de Fermi

Dans l'état normal, les cuprates supraconducteurs très surdopés sont métalliques comme le vérifient les mesures **ARPES** [71] et de transport [72, 73]. Dans un métal conventionnel, la dépendance en température de la résistivité ρ dépend des mécanismes microscopiques de relaxation. La résistivité reflète les interactions : ρ_D , ρ_{ph} et ρ_{el} .

- ρ_D : interactions électrons-défauts (impuretés) de la structure, indépendant de la température et efficace à basse température.
- ρ_{ph} : interactions électrons-phonons, varie en fonction de la température et contribue majoritairement à la résistivité à haute température. La résistivité suit loi de Bloch-Grüneisen qui prédit un comportement linéaire à haute température ($T \gg \Theta_D$ température de Debye). A plus basse température ($T \ll \Theta_D$), la résistivité varie en T^5 .
- ρ_{el} : interactions électrons-électrons, à un rôle mineur car souvent masqué par les autres types d'interactions. A plus haute température, la résistivité sature (critère d'Ioffe-Regel) lorsque le libre parcours moyen s'approche des paramètres du réseau.

Pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, la variation linéaire de la résistivité s'étend jusqu'à **10K** [74] ce qui correspondrait à une valeur faible de Θ_D . Néanmoins, les données de chaleur spécifique déterminent une température de Debye Θ_D comprise entre **200** et **300K** [75, 76].

De plus, les **SHT_c** montrent un comportement linéaire de la résistivité sur un intervalle de température très large, au delà de **1000K** pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [77, 78]. Ceci n'étant pas permis par le couplage électron-phonon, le principal mécanisme responsable de la dépendance linéaire de la résistivité en température a une autre origine. Les porteurs de charge dans les cuprates supraconducteurs ne sont pas des particules libres sans interactions comme dans un métal normal, mais des particules fortement corrélées.

A basse température, et sous champ magnétique intense, le comportement supraconducteur est remplacé par un comportement semiconducteur [79]. Cette particularité montre de nouveau que les cuprates ne se comportent pas comme un métal ordinaire.

B) Phase de pseudogap

Une autre signature du comportement non-liquide de Fermi dans l'état normal est la réduction partielle des excitations électroniques au niveau de Fermi à des températures comprises entre T_c et une plus haute température T^* . La présence d'un tel pseudogap dans le spectre d'énergie électronique au delà de T_c , a été directement visualisée par des expériences de dynamique de charge et de mesures magnétiques.

- Les expériences de photoémission résolue en angle (ARPES) [47, 80, 81, 82] montrent une diminution progressive de la surface de Fermi en dessous de T^* jusqu'aux nœuds de symétrie d à T_c figure (2-29). Cela signifie que la surface de Fermi n'est pleinement définie qu'à haute température.

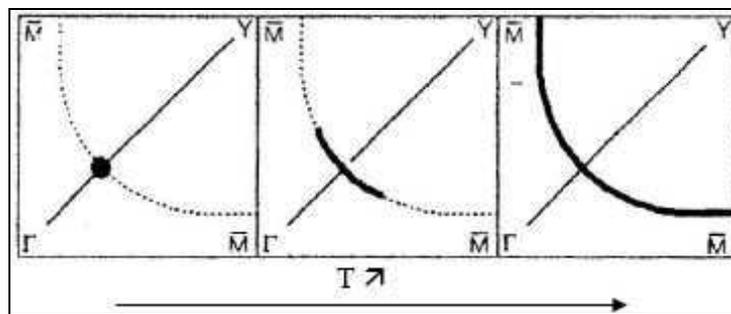


Figure 2-29 : Evolution de la surface de Fermi avec la température à partir de mesures ARPES [82].

L'évolution progressive du pseudogap avec la même symétrie « d » vers le gap supraconducteur sans aucune anomalie à T_c suggère que la phase de pseudogap correspond à un état de paires supraconductrices incohérentes et que leur cohérence s'établirait à T_c .

- Le pseudogap affecte également les propriétés de transport. Le comportement linéaire $\rho(T)$ est observé à des températures au dessus T^* . A cause de la diminution de la diffusion, qui résulte de l'ouverture du pseudogap, un épaulement apparaît dans la résistivité en dessous de T^* figure (2-30).

- Les mesures de conductivité optique dans les plans (ab) montrent également une suppression du taux de diffusion $1/\tau$ en dessous d'une température caractéristique. Au dessus de 700cm^{-1} , $1/\tau$ mesuré sur un monocristal de Bi-2212 sousdopé, présente une dépendance linéaire en fonction de la fréquence mais sans dépendance en température. En dessous de 700cm^{-1} , la variation de $1/\tau(\omega)$ s'écarte de cette loi linéaire vers le bas, avec une déviation d'autant plus importante que la température est basse [84]. La partie électronique de la conductivité optique selon l'axe c montre aussi une diminution en dessous d'une température caractéristique à faibles fréquences dans le système YBCO [85].

- Des mesures de spectroscopie tunnel (STM) [46, 86, 87] montrent également une diminution des états électroniques à des températures supérieures à T_c .

• La résonance magnétique nucléaire (**RMN**) du noyau du cuivre (qui sondent les fluctuations de spins **AF**) a montré que ce gap entraîne une diminution des temps de relaxation des réseaux de spins, une réduction du « Knight shift » au fur et à mesure que la température diminue [29, 88, 89, 90]. Le développement du pseudogap autour du niveau de Fermi est également observé par mesure de diffusion inélastique de neutrons [41, 91, 92] où l'existence d'un pic **QAF** = (π , π) dans la région supraconductrice persiste jusqu'à une température située au dessus de T_c [92].

Par ailleurs, le pseudogap entraîne une diminution du coefficient de chaleur spécifique électronique [67]. Le pseudogap se manifeste également par une perte du poids spectral dans les mesures de diffusion Raman [93].

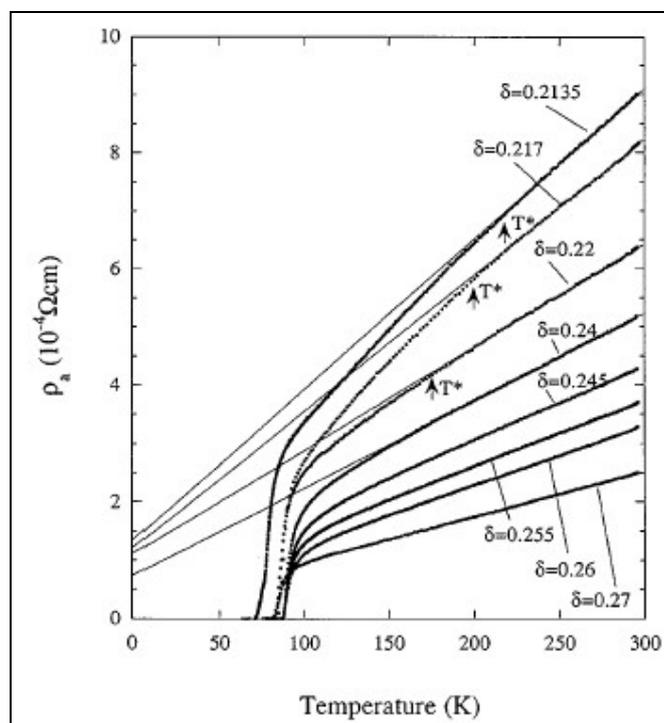


Figure 2-30 : Dépendance en température de la résistivité de cristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec différentes teneurs en oxygène δ dans les plans ($a\text{-}b$). T^* représente la température de pseudogap [83].

Bien que l'existence d'un pseudogap soit communément acceptée et confirmée par plusieurs techniques expérimentales [94], la réelle nature du gap est toujours débattue. La question est de savoir si la supraconductivité et le pseudogap ont une origine commune. La spectroscopie tunnel montre que le pseudogap correspond au gap supraconducteur à T_c [46]. Quant aux données **ARPES**, elles montrent que le pseudogap et le gap supraconducteur ont un croisement de symétrie d'ordre **d** dans l'espace réciproque **k** [47]. Ces observations montrent une intime connexion entre phase supraconductrice et phase de pseudogap.

La température T^* à partir de laquelle les effets du pseudogap apparaissent, peut être déterminée par plusieurs techniques expérimentales.

Néanmoins, différentes T^* ont été utilisées dans la littérature et le pseudogap défini est variable suivant les techniques expérimentales. On parle alors plus d'une température « crossover » que d'une température de transition. Les données **ARPES** sondant les excitations de charge (dans YBaCuO) [95] ont montré un pseudogap deux fois plus large que celui obtenu par mesure **RMN** basé sur les excitations de spins [96].

Clairement, la température de crossover T^* se situe au dessus de T_c dans les échantillons sousdopés et diminue rapidement avec le dopage. Sa fusion à T_c dans la région surdopée ou au dopage optimal est débattue. Les données expérimentales qui devraient être capables de différencier les phénomènes se déroulant à $T^* > T_c$ et $T^* = T_c$ pour des échantillons fortement sousdopés, se contredisent [97].

2-2-1-1-1-4 Approche théorique-Modèles

Jusqu'à présent aucun modèle théorique ne peut expliquer l'ensemble du diagramme de phase des cuprates. Un consensus est loin d'être atteint dans le cas du dopage optimal ce qui multiplie les scénarios possibles de l'effet de pseudogap.

Le point de départ est le hamiltonien de Hubbard qui introduit les états $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre hybridés avec les états $p\sigma$ de l'oxygène. Le modèle de Hubbard à une bande décrit la compétition entre les fortes corrélations électroniques et les effets de bande. Il s'écrit :

$$\mathbf{H} = -\mathbf{t} \cdot \sum_{(i,j),\sigma} (\mathbf{c}_{i,\sigma}^\dagger \mathbf{c}_{j,\sigma} + \mathbf{c}_{j,\sigma}^\dagger \mathbf{c}_{i,\sigma}) + \mathbf{U} \cdot \sum_i \mathbf{n}_{i,\sigma} \mathbf{n}_{i,-\sigma} \quad (2.20)$$

Avec \mathbf{t} la fréquence de saut (de l'ordre de l'eV); $\mathbf{c}_{i,\sigma}^\dagger$ et $\mathbf{c}_{i,\sigma}$, σ respectivement les opérateurs de création et d'annihilation de spin σ ; $\mathbf{n}_{i,\sigma} = \mathbf{c}_{i,\sigma}^\dagger \mathbf{c}_{i,\sigma}$ définit le nombre d'électron par site, il varie entre 0 et 2. Le premier terme de le hamiltonien correspond à l'énergie cinétique en terme de saut d'un électron d'un site au site voisin. Si on suppose que les orbitales sont de type s, tous les sauts sont équivalents d'où $\mathbf{t}_{ij} = \mathbf{t}$. Le deuxième terme rend compte de la répulsion Coulombienne \mathbf{U} entre deux électrons sur le même site. Selon Anderson, le modèle de Hubbard résume l'essentiel de la physique des cuprates à basse énergie [98]. La classification adoptée divise les différents modèles selon l'importance des corrélations \mathbf{U} par rapport à la largeur de bande \mathbf{t} . Pour décrire l'état métallique, on peut soit (i) partir de la phase isolante antiferromagnétique à dopage nul dans lequel on injecte des porteurs de charges (limite couplage fort $\mathbf{U} \gg \mathbf{t}$) ou (ii) considérer l'état métallique dans lequel on traite les corrélations magnétiques en perturbations (limite couplage faible $\mathbf{U} \ll \mathbf{t}$). Dans le cas des cuprates, les résultats expérimentaux et théoriques indiquent que \mathbf{U} est de l'ordre de \mathbf{t} , ils sont donc décrits par une situation de corrélations intermédiaires.

A) $U \ll t$: Modèles de corrélations faibles

Dans ce cas limite, on considère le concept classique d'un liquide de Fermi avec la notion de quasiparticules⁽⁹⁾. De la même manière que l'état de Néel peut être considéré comme un point de départ du côté isolant, le liquide de Fermi peut servir de point de départ du côté métallique. Soulignons cependant que « l'état métallique » des cuprates est bien différent d'un liquide de Fermi conventionnel, comme nous l'avons déjà vu. La structure électronique est calculée à partir d'un modèle de liaisons fortes dans les plans CuO_2 . La surface de Fermi déduite est présentée sur la figure (2-31) [28] :

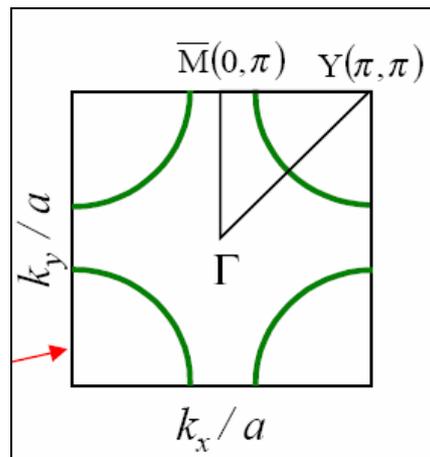


Figure 2-31 : Représentation schématique de la surface de Fermi sur la première zone de Brillouin.

• Liquide de Fermi presque antiferromagnétique

Cette approche est basée sur l'idée que le pseudogap et les mécanismes de la supraconductivité sont indépendants voire même en compétition. Pines a développé le modèle de Fermi liquide presque antiferromagnétique (**NAFL** : Nearly antiferromagnetic Fermi liquid) pour décrire la physique des supraconducteurs [99]. Deux classes de quasiparticules, occupant différentes régions de la surface de Fermi, sont distinguées dans les composés supraconducteurs : les quasiparticules froides et chaudes. On parle alors de « hot spots » (partie de la surface de Fermi avec des quasiparticules ayant de temps de vie très court) et de « cold spots » (partie de la surface de Fermi avec des quasiparticules ayant des temps de vie très longs). Les quasiparticules chaudes interagissent via des corrélations antiferromagnétiques et sont responsables du comportement non-liquide de Fermi des cuprates dans l'état normal. Une fois franchie T^* un gap s'ouvre dans le spectre des quasiparticules chaudes, définissant ainsi l'état de pseudogap. Les quasiparticules chaudes ne participent pas à la transition supraconductrice.

⁽⁹⁾La théorie du liquide de Fermi (introduite par Landau) permet de simplifier l'analyse des propriétés physiques des systèmes en interaction, en redéfinissant les porteurs de charges en terme de quasiparticules. Celles-ci sont caractérisées par un temps de vie effectif et une masse effective [28].

Les quasiparticules froides, d'un autre coté, révèlent un comportement de liquide de Fermi. Indépendamment des quasiparticules chaudes, ces particules se condensent à T_c via un mécanisme d'appariement basé sur des corrélations antiferromagnétiques. Par conséquent, l'ampleur du pseudogap (et T^*) n'est pas à relier à T_c .

Cette théorie considère l'existence d'un point critique quantique (QCP) à $T = 0$ proche du dopage optimal [100].

• Liquide de Fermi marginal

Beaucoup d'auteurs partagent l'idée de l'existence de ce QCP, mais souvent avec un point de vue différent : courants orbitaux, ondes de densité de charges commensurables ou incommensurables et ondes de densité de spins [101, 102, 103, 104, 105]. L'ensemble de ces approches est résumé dans la phase ordonnée présentée dans la figure (2-32).

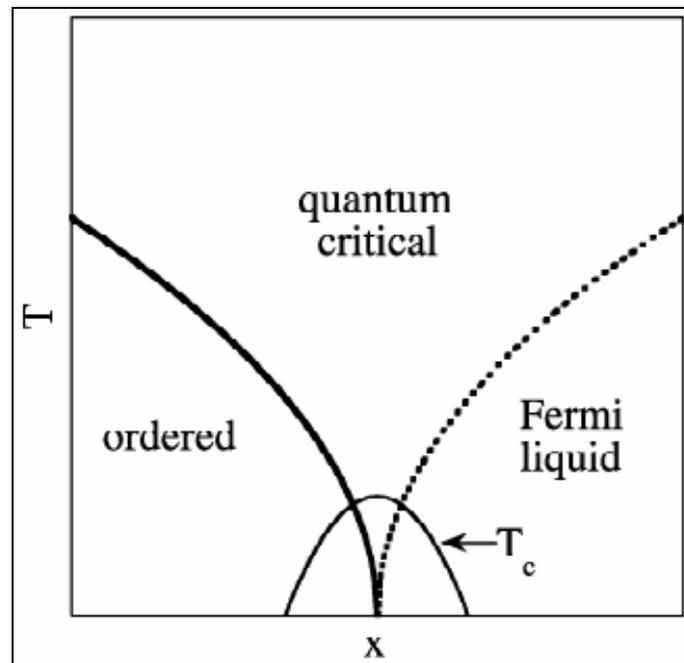


Figure 2-32 : Diagramme de phase du modèle QCP [28].

Dans ce graphe, la ligne en pointillé sépare une région avec un comportement type liquide de Fermi normal (à droite) d'une région avec un comportement métallique anormal (à gauche). Expérimentalement, le QCP peut être relié à la transition métal-isolant observé par Ando dans le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ sous un champ magnétique pulsé de **61 Teslas** [79, 106]. Effectivement ils ont observé que la supraconductivité était détruite à basse température sous le fort champ magnétique et qu'il apparaissait une transition métal-isolant proche du dopé optimum. Ce résultat suggère qu'à l'état fondamental ($T = 0\text{K}$), les cuprates sont isolants jusqu'au dopage optimal et sont métalliques au delà. Cette idée est en accord avec l'hypothèse du QCP.

B) $U \gg t$: Modèles de corrélations fortes

Le saut de trous d'une position à une autre peut s'interpréter par le modèle t - J , caractérisé par le hamiltonien suivant :

$$\mathbf{H} = J \cdot \sum_{\langle i,j \rangle} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) - t \cdot \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) \quad (2.21)$$

Considérons tout d'abord l'état fondamental au demi-remplissage : $n = 1$ (un électron par site, dopage nul). En prenant $t = 0$, le deuxième terme est nul et les excitations de basse énergie sont alors magnétiques et décrites par le hamiltonien de Heisenberg. L'interaction de super-échange $J \approx 4t^2/U$ a été déterminée à 0.12eV à partir du spectre d'ondes de spins sur plusieurs cuprates à dopage nul [91].

Dans ce modèle, l'occupation par deux électrons sur le même site cuivre est énergiquement défavorisée et il existe une bande interdite (un gap) pour les excitations de charge. Ce gap sépare la bande de Hubbard inférieure (**LHB**) de la bande de Hubbard supérieure (**UHB**). La **LHB** est complètement remplie i.e. les charges sont localisées par la répulsion Coulombienne : il s'agit d'un isolant à transfert de charges ($U \gg k_B T$).

Du fait de la proximité énergétique et du recouvrement géométrique, nous avons parlé d'une hybridation entre les bandes $2p\sigma$ et $2p\pi_\perp$ de l'oxygène et $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre. Certains auteurs ont montré qu'un modèle de Hubbard à trois bandes est plus réaliste [107]. A dopage nul (sous demi-remplissage), nous arrivons au schéma de la figure (2-33) [28].

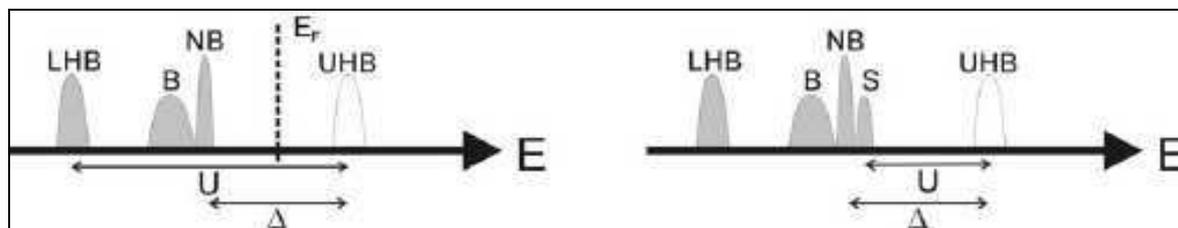


Figure 2-33 : A gauche : Structure de bande d'un plan CuO_2 . On note **LHB** et **UHB** les bandes de Hubbard basse (Lower) et haute (Upper) sur Cu. **B** et **NB** sont les bandes liantes et antiliantes de l'hybridation O-Cu, U la répulsion coulombienne sur site Cu et Δ l'énergie de transfert de charges entre Cu et O. A droite : Effet d'un trou supplémentaire selon Zhang et Rice. Il y a création d'un singulet S .

Au dessus de E_F (énergie de Fermi), nous retrouvons la bande **UHB** de type d vide. En dessous, il y a les deux bandes de l'oxygène et **LHB**, toutes les trois pleines. Dans ce cas, c'est la bande de l'oxygène qui joue le rôle de bande de valence. Lorsque la bande d'hybridation entre la **UHB** et les états liés aux trous sur les orbitales de l'oxygène est prise en compte, la bande liante p est séparée en deux bandes (le singulet et le triplet de ZHANG-RICE) suffisamment éloignées pour l'on puisse négliger celle de plus basse énergie (le triplet en l'occurrence) [42, 108].

Expérimentalement, des mesures de photoémission résolue en spin sur des composés dopés optimum $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ semblent confirmer l'existence de tels singulets [109]. Le problème est alors simplifié au modèle de Hubbard à une bande et permet de décrire l'isolant à transfert de charge comme un isolant de Mott « dopé » où le singulet de Zhang-Rice devient la bande de Hubbard inférieure.

2-2-1-2 Conductivité thermique

2-2-1-2-1 Conductivité thermique de la phase supraconductrice

Dans les cuprates, une des caractéristiques de la conductivité thermique de la phase supraconductrice est de présenter un terme linéaire fini dans la limite $\mathbf{T} \rightarrow \mathbf{0}$. Cette propriété, observée depuis une décennie [110], constitue une signature très forte de la présence de nœuds dans le gap supraconducteur.

En effet, dans un supraconducteur de type (**s-wave**), c'est à dire présentant un gap sur toute la surface de Fermi, seuls les phonons contribuent au transport d'entropie à basse température. Or, les théories classiques du transport nous enseignent que la conductivité thermique peut s'écrire [111] :

$$\mathbf{K} = \frac{1}{3} \mathbf{c} \mathbf{v} \mathbf{l} \quad (2.22)$$

où \mathbf{c} est la chaleur spécifique des porteurs impliqués dans le processus de transport, \mathbf{v} leur vitesse moyenne et \mathbf{l} leur libre parcours moyen.

A suffisamment basse température, le transport n'implique plus que des processus élastiques, le libre parcours moyen est constant, et donc la conductivité thermique possède la même dépendance en température que la chaleur spécifique. Or celle-ci est, pour des phonons, en \mathbf{T}^3 et linéaire en température pour des électrons. L'observation d'un terme linéaire dans la conductivité thermique dans la limite $\mathbf{T} \rightarrow \mathbf{0}$ constitue donc déjà un indice très fort sur la présence d'excitation de type quasiparticules.

Par ailleurs, en plus d'exister dans le cas de gap présentant des nœuds, le terme linéaire de conductivité thermique doit être universel [112, 113], c'est à dire indépendant de la concentration et de la nature des impuretés⁽¹⁰⁾. La seule "dépendance" de ce résultat avec les impuretés est son domaine de validité, qui est donné par $\mathbf{k}_B \mathbf{T} \ll \gamma \ll \mathbf{k}_B \mathbf{T}_c$, où γ est l'énergie caractéristique associée à la diffusion par les impuretés et \mathbf{T}_c la température de transition (la seconde inégalité caractérisant la limite dite propre).

⁽¹⁰⁾Notons que la présence d'impuretés, même en très faibles quantités, est nécessaire pour observer ce terme linéaire. En effet, dans le cas d'un supraconducteur parfaitement propre, la densité d'état n'est plus constante à basse température mais linéaire -et donc nulle à $\mathbf{T} \rightarrow \mathbf{0}$ - et les excitations de type quasi-particules disparaissent à température nulle [130].

En particulier, dans le cas d'un gap $\mathbf{d}_{x^2-y^2}$, comme il semble que ce soit le cas dans les cuprates d'après, par exemple, les mesures d'ARPES [56, 64], la contribution des quasi-particules à la conductivité thermique vaut, toujours à basse température [113] :

$$\mathbf{K} = \frac{\pi^2}{3} N_F v_F^2 \left(\frac{2}{\pi |d\Delta(\varphi)/d\varphi|_{\varphi_{\text{nœud}}} \right) \mathbf{T}, \text{ où } \Delta \text{ est le gap et } (|d\Delta(\varphi)/d\varphi|_{\varphi_{\text{nœud}}}) \text{ sa dépendance}$$

angulaire, c'est à dire la pente du gap, au voisinage d'un nœud. Si l'on considère que le paramètre d'ordre peut s'écrire $\Delta_{\mathbf{k}} = (\cos K_x a - \cos K_y a)$, alors l'énergie au voisinage du

nœud peut s'écrire : $E_{\mathbf{k}} = (v_F^2 k_F^2 + v_2^2 k_2^2)^{\frac{1}{2}}$ et la conductivité thermique [114], si $(\frac{v_F}{v_2})^2 \gg 1$:

$$\frac{\mathbf{K}}{\mathbf{T}} = \frac{\kappa_B^2 n}{3\hbar d} \left(\frac{v_F}{v_2} + \frac{v_2}{v_F} \right) \approx \frac{\kappa_B^2 n}{3\hbar d} \left(\frac{v_F}{v_2} \right) \quad (2.23)$$

où (n/d) est la densité linéique de plans cuivre-oxygène, v_F est la vitesse de Fermi (Perpendiculaire à la surface de Fermi $\mathbf{v}_F = \frac{d\epsilon_{\mathbf{k}}}{d\mathbf{k}_1}$) et v_2 est la vitesse donnant la pente du gap

($\mathbf{v}_2 = \frac{1}{\hbar} \left| \frac{d\Delta}{d\mathbf{k}} \right|_{\text{nœud}}$ parallèle à la surface de Fermi).

Finalement, le terme linéaire de conductivité thermique est un outil permettant de sonder la structure du gap, ainsi que son amplitude, qui est reliée à v_2 par :

$$\Delta_0 = \frac{\hbar \kappa_F v_2}{2} \propto \left(\frac{\kappa(T \rightarrow 0)}{\mathbf{T}} \right)^{-1} \quad (2.24)$$

2-2-1-2-2 Conductivité thermique de la phase normale à $\mathbf{T} = 0$

Comme dans la phase supraconductrice, la conductivité thermique de la phase normale permet de sonder les excitations élémentaires et les propriétés de transport du système. Classiquement, un certain nombre de processus interviennent dans la conductivité thermique, selon la température et le type de système que l'on considère (voir par exemple [111]). Nous allons ici, tout comme dans la phase supraconductrice, nous intéresser à la limite $\mathbf{T} \rightarrow 0$. Dans cette limite, une des propriétés essentielle du liquide de Fermi est la satisfaction de la loi de Wiedemann-Franz, qui relie la conductivité thermique et la conductivité électrique :

$$\frac{\mathbf{K}}{\sigma \mathbf{T}} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\kappa_B}{e} \right)^2 = \mathbf{L}_0 \quad (2.25)$$

où $\mathbf{L}_0 = 2.48 \times 10^{-8} \mathbf{W}\Omega\mathbf{K}^{-2}$ est appelé le nombre de Lorentz. L'essence de cette relation est de dire que si les processus de diffusion sont les mêmes pour le transport électrique que pour le transport thermique (autrement dit si les collisions sont élastiques), alors comme ce sont les mêmes agents -les quasiparticules- qui transportent la charge et l'entropie, les conductivités correspondant aux deux types de transport sont intimement liées. Il va sans dire que dans la relation (2.25), il s'agit de la conductivité thermique des quasiparticules uniquement.

A basse température, le même raisonnement qu'au paragraphe précédent donne les dépendances en température des conductivités des phonons et des électrons, ce qui permet de distinguer les deux contributions et d'extraire la conductivité thermique électronique.

La loi de Wiedemann-Franz, tout d'abord empiriquement observée par ceux dont elle porte le nom en 1853, a été ensuite démontrée dans le cadre de la théorie classique du transport [111]. Cette loi est extrêmement robuste, et doit être vérifiée tant à trois qu'à deux dimensions, quelque soit le degré de désordre, le type d'interaction, la valeur du champ magnétique ... Expérimentalement, elle est universelle dans la limite $\mathbf{T} \rightarrow \mathbf{0}$ et a été vérifiée dans des systèmes très divers, des métaux simples aux fermions lourds et aux gaz bidimensionnels, et même lorsque ces systèmes présentaient des déviations notables par rapport aux comportements attendus pour un liquide de Fermi (résistivité quadratique, chaleur spécifique linéaire...). Bien entendu, dès qu'il existe un autre biais (en oubliant les phonons) de transporter la charge sans l'entropie ou inversement, la loi de Wiedemann-Franz n'est plus censée être valide. Par exemple, dans un liquide de Luttinger le rapport de Lorentz $\mathbf{L} = \frac{\kappa}{\sigma T}$ dévie fortement de la valeur \mathbf{L}_0 [115]. Plus fondamentalement donc, la loi de Wiedemann-Franz dans la limite $\mathbf{T} \rightarrow \mathbf{0}$ teste le caractère liquide de Fermi des excitations élémentaires du système. Dès que ces excitations ne présentent plus un caractère quasi-particulaire à la Landau, alors la relation (2.25) n'est plus satisfaite. Or un certain nombre de scénarios ont pris naissance pour expliquer les comportements inexplicables dans la phase haute température des cuprates. En particulier, certains modèles font apparaître le fractionnement des électrons, qui se sépareraient en un "spinon" transportant l'entropie mais neutre et un holon, boson de charge e [116, 117]. Bien entendu, dans ce cas, la loi de Wiedemann-Franz est violée [118, 119]. Par contre, si l'état fondamental de la phase normale est un liquide de Fermi, même marginal, ou bien s'il existe un ordre autre que la supraconductivité (par exemple une onde de densité de charge), elle doit être vérifiée [120]. Vérifier la loi de Wiedemann-Franz dans la phase normale à basse température fournit donc un moyen binaire de trancher entre différents scénarios.

2-2-1-2-3 Conductivité thermique dans les cuprate : L'état de l'art

Bien entendu, la conductivité thermique de la phase normale et de la phase supraconductrice ont été très rapidement mesurées dans les cuprates, et dans beaucoup de régimes de températures. En effet, en dehors de la limite $\mathbf{T} \rightarrow \mathbf{0}$, le gap $\mathbf{d}_{x^2-y^2}$ entraîne d'autres anomalies dans la conductibilité thermique dans différents régimes, en particulier l'effet Volovik dans la phase vortex.

Le pic de conductivité thermique à la transition supraconductrice a également largement été étudié afin de mettre à jour les mécanismes d'appariement et de transition. Ce pendant, nous allons ici nous concentrer sur la limite basse température de la conductivité thermique, définie comme plus haut par $T \ll T_c$.

2-2-1-2-3-1 Phase supraconductrice

La première mesure qui témoigne du caractère universel de la conductivité thermique dans la limite $T \rightarrow 0$ date de 1997 [110], où la substitution d'ions cuivre par des ions zinc dans $YBa_2Cu_3O_6$, permettant d'augmenter d'un facteur **40** le taux de diffusion, laisse la valeur du terme électronique inchangée à $T = 0$.

Ce résultat, allié aux considérations théoriques que nous venons d'exposer, a constitué une pièce importante pour arriver au consensus sur la symétrie **d** du paramètre d'ordre. L'étude de ce terme linéaire s'est bien entendu continué, avec l'objectif d'explorer le diagramme de phase tant en dopage qu'en champ magnétique.

Un des résultats les plus surprenant a été la découverte, en 2000, de l'absence de terme linéaire dans Y-248 sousdopé [121], qui pouvait être interprété comme la manifestation soit de l'apparition d'un autre gap (ou peut être d'une composante imaginaire), soit comme l'indication d'une localisation des quasiparticules par les impuretés.

Ensuite, ce terme linéaire a également été mesuré dans Bi-2212 au dopage optimal [122], et son universalité établie par des mesures de conductivité thermique dans des échantillons optimalement dopés irradiés par des électrons [123].

C'est en 2002 qu'une première étude systématique du terme linéaire à différents dopages est réalisée, et ceci dans LSCO [124]. Takeya et al. Observent alors que le terme linéaire croît rapidement lorsque le dopage augmente, partant de "**zéro 0**" pour la zone non supraconductrice. Ces études en fonction du dopage permettent alors de tirer une valeur du gap supraconducteur selon la procédure explicitée au paragraphe précédent, et par ailleurs introduite depuis 1999 dans la littérature [125].

Le résultat le plus frappant de ces études est que, contrairement à ce qu'il se passe pour les supraconducteurs conventionnels où, pour une symétrie **d**, $\Delta_{BCS} = 2.14k_B T_c$, la variation du gap supraconducteur n'est pas la même que celle de T_c .

En effet, bien que celui-ci parte normalement de **0** pour les composés fortement surdopés et suive relativement bien la relation **BCS** dans la zone surdopée du diagramme de phase, il continue d'augmenter alors que T_c diminue lorsque l'on passe du côté sousdopé du diagramme de phase.

Ce comportement, observe dans YBCO et LSCO [73, 124], donne par ailleurs pour YBCO des valeurs du gap qui sont cohérentes avec celles fournies par les mesures d'ARPES⁽¹¹⁾.

Finalement, bien que les premières mesures de dépendances en champ magnétique du terme linéaire aient été effectuées très tôt [125], il faut attendre 2003 pour qu'une étude systématique soit réalisée [126].

Les résultats, obtenus dans des cristaux de LSCO, mettent à jour un crossover dans la dépendance en champ magnétique de k_0/T lorsque l'on passe d'un échantillon sous dopé à un échantillon sur dopé : alors que le terme linéaire de conductivité thermique diminue avec le champ magnétique dans la partie sousdopée, il augmente avec celui-ci dans la partie surdopée. La comparaison de ces résultats avec ceux de résistivité à **60T** montre que la diminution du terme linéaire est couplée dans LSCO à l'entrée dans le régime de localisation dans les échantillons sousdopés. Cette diminution a donc été naturellement attribuée à la localisation par le champ magnétique des quasiparticules nodales. Ceci a été observé de façon simultanée à Toronto [127], et un comportement similaire a été rapporté dans YBCO [128], même si les variations en champ sont beaucoup plus faibles dans ce dernier cas ($\pm 5\%$ dans YBCO contre $+ 200\%$ et $- 50\%$ dans LSCO, à **15T**).

2-2-1-2-3-2 Phase normale

Comme nous l'avons déjà dit, un des points centraux de la compréhension de la physique des cuprates est de savoir si la phase haute température est un liquide de Fermi, et la loi de Wiedemann-Franz constitue une sonde à température nulle très forte de la nature des excitations élémentaires.

Bien entendu, la variation de la conductivité thermique en champ magnétique indique sa valeur dans la phase normale, mais dans la majorité des cas ceci ne fait que montrer une tendance. En effet, la supraconductivité dans les cuprates étant très robustes, les champs magnétiques nécessaires pour la détruire et pouvoir sonder la phase normale à basse température et au dopage optimal sont particulièrement élevés et généralement inaccessibles en **DC** aujourd'hui. Ceci explique pourquoi peu d'études expérimentales de la loi de Wiedemann-Franz ont été effectuées jusqu'à présent.

Cependant, il existe quelques composés dont la T_c est suffisamment basse pour que le champ critique puisse être atteint avec les moyens technologiques actuels. Le premier à avoir été mesuré est PCCO, cuprate dopé aux électrons, pour lequel le champ critique au dopage optimal vaut environ **13T** [129].

⁽¹¹⁾Dans le cas de LSCO, les valeurs de (k_0/T) sont trop petites pour pouvoir fonctionner avec les valeurs de l'équation (2.23), qui ne peut donc pas s'appliquer [130].

Les résultats rapportés alors sont particulièrement surprenant : pour la première fois, la loi de Wiedemann-Franz est violée dans un métal, et ceci de deux façons : pour $T > 300\text{mK}$, le terme électronique à 13T présente un excès d'un facteur (≈ 1.7) par rapport à la loi de Wiedemann-Franz, puis à plus basse température survient une chute très rapide de cette contribution électronique jusqu'à une valeur à température nulle donnée par $K_0/T = 0.03 - 0.07\text{mW/K}^2\text{cm}$, valeur considérablement plus petite que la valeur attendue par la loi de Wiedemann-Franz et la résistivité ($0.91\text{mW/K}^2\text{cm}$) d'une part, et d'autre part que les valeurs des termes linéaires observées dans les autres cuprates dans la phase supraconductrice.

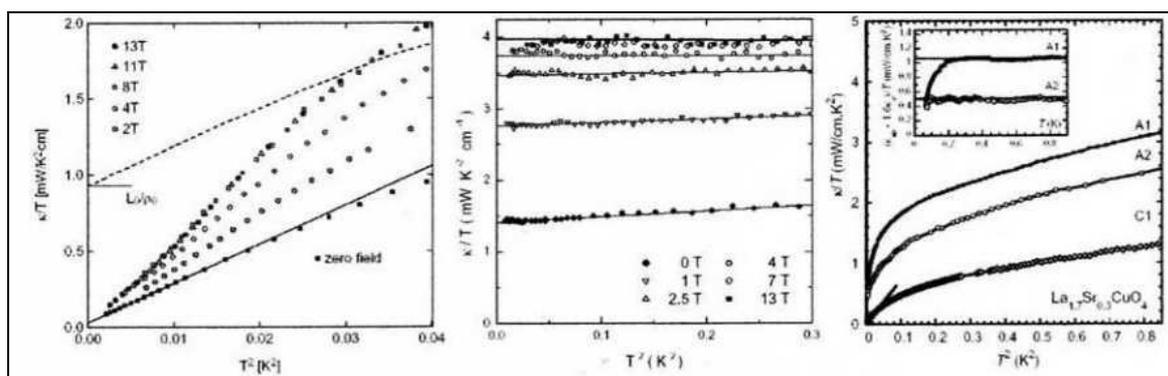


Figure 2-34 : Conductivité thermique dans la phase normale de, de gauche à droite : PCCO au dopage optimal [127], TI-2201 surdopé [72] et LSCO très surdopé [131]. On observe la chute de K à basse température.

Suivant ces résultats, la validité de la loi de Wiedemann-Franz a été testée dans deux autres composés, $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ surdopé [72], ainsi que dans LSCO extrêmement surdopé et non supraconducteur [131]. Les mesures dans TI-2201 montrent une vérification parfaite de la loi de Wiedemann-Franz, avec une précision de l'ordre de **5%**, témoignant de la nature liquide de Fermi de l'état fondamental de ce cuprate, dans la partie surdopée loin du dopage optimal. Les résultats dans LCSO sont intéressants à deux titres : si l'on ne regarde que les données au dessus de **250mK**, la loi de Wiedemann-Franz est vérifiée à **quelques %** près, étendant les résultats obtenus sur TI-2201. Cependant, de la même manière que dans PCCO, la conductivité thermique montre une chute très brutale en dessous de **200mK**, pour tomber très rapidement à **0**. Tous ces résultats sont montrés (figure 2-34).

2-2-1-2-3-3 Une chute de conductivité thermique embarrassante

Cependant, cette chute de conductivité thermique apparaissant dans les mesures de LSCO semble extrinsèque, n'apparaissant que dans un des deux échantillons présentés. De plus, une série de manipulations effectuées sur des cristaux d'YBCO ont montré que la présence de cette chute à basse température était clairement liée à la qualité des contacts : un échantillon d'YBCO ne présentant pas cette chute l'exhibait après un traitement mécanique brutal des contacts.

De plus, cette chute a également été observée dans deux des échantillons de Tl-2201 où la loi de Wiedemann-Franz était vérifiée [132].

Indiquant peut être plus encore le caractère extrinsèque de ce comportement, nous avons mesuré la conductivité thermique dans la phase normale à basse température dans NbSe₂, et observé une chute similaire de la conductivité thermique.

Ainsi, plutôt que d'être reliée à une physique exotique, cette chute de conductivité thermique semble plus être un artefact expérimental qu'une propriété fondamentale des cuprates⁽¹²⁾. En particulier, la chute du terme linéaire dans PCCO est probablement également d'origine extrinsèque [133].

Bien entendu, la cause précise de l'apparition de cet effondrement du terme électronique n'est pas encore très claire.

Cependant, on peut imaginer un scénario caricatural en ces termes : de mauvais contacts entraînent une thermalisation de l'échantillon majoritairement via les phonons, et, à basse température, le couplage entre les électrons et les phonons devient suffisamment mauvais pour que les quasiparticules ne ressentent plus l'injection de chaleur dans l'échantillon.

Le transport d'entropie se fait de plus en plus par les phonons, menant à une chute apparente de la contribution électronique à la conductivité thermique.

Cela étant dit, la raison pour laquelle ce comportement est observé dans PCCO, LSCO et pas dans Bi2201 par exemple n'est pas encore claire.

Ce problème de la chute de conductivité va par ailleurs perturber l'extraction du terme linéaire dans la conductivité thermique dans PCCO : en effet, cette chute pourrait éventuellement masquer une décroissance plus modérée de la conductivité thermique qui mènerait à une vérification de la loi de Wiedemann-Franz.

D'autres mesures sont donc nécessaires pour savoir si l'excès de conductivité thermique observé dans PCCO est robuste et mène à plus basse température à une violation réelle de la loi de Wiedemann-Franz (et si, par ailleurs, cette violation s'aggrave au fur et à mesure que l'on s'approche de l'isolant de Mott), ou bien si cette dernière est en fait vérifiée si l'on arrive à obtenir des données non perturbées par cette chute extrinsèque.

En résumé, bien qu'il semble maintenant acquis que l'état fondamental des cuprates surdopés soit un liquide de Fermi, ceci reste à vérifier pour le dopage optimal.

⁽¹²⁾Ceci par ailleurs permet de jeter un autre regard sur les résultats dans Y-248 sousdopé : la nullité du terme linéaire dans la phase supraconductrice de ce composé peut largement être due à la présence de cette chute [130].

2-2-2 Propriétés Structurales de LSCO

La structure de tous les cuprates supraconducteurs présente un ou plusieurs blocs de type pérovskite cubique : un atome de cuivre au centre d'un octaèdre CuO_6 aux sommets duquel se trouvent des atomes d'oxygène. Cet octaèdre est lui même centré dans une maille cubique. Le plan CuO_2 est le plan qui contient les atomes de cuivre du bloc pérovskite. Les octaèdres forment un réseau en général carré partageant leurs sommets et ont une symétrie quadratique. Cependant, à cause de longueurs de liaisons différentes, on observe régulièrement une distorsion orthorhombique.

Trois caractéristiques sont communes à tous les cuprates supraconducteurs :

- i) Le transport électronique s'effectue préférentiellement dans les plans CuO_2 .
- ii) Ces plans CuO_2 sont alternés avec d'autres couches qui contrôlent la concentration des porteurs de charge (trous ou électrons) de ces plans conducteurs. En modifiant la composition chimique de ces couches intermédiaires (réservoirs de charge), on modifie la concentration des porteurs de charge des plans CuO_2 .
- iii) Cette opération (dite dopage) permet de modifier le caractère plus ou moins isolant ou métallique du composé.

Les composés $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) font partie du groupe '2-1-4'. Ils sont considérés comme prototype car leur structure est simple : deux couches de CuO_2 par unité cristallographique mises en « sandwich » entre les couches LaO ; le dopage peut conduire à des T_c de **45K**.

La littérature sur le composé LSCO est abondante car la concentration des porteurs de charge peut être maîtrisée sur un intervalle suffisamment large pour obtenir le spectre complet des états électroniques.

2-2-2-1 Structure cristalline de La_2CuO_4

La maille de La_2CuO_4 est constituée de deux plans CuO_2 séparés par deux plans de LaO comme montré sur la figure (2-35; a). Il s'agit d'une succession de deux couches de type pérovskite translattées l'une par rapport à l'autre d'une demi-unité de maille.

L'ensemble correspond à une structure quadratique de type K_2NiF_4 . Les tailles des cations La^{3+} ($r_i = 1.172\text{\AA}$) et Cu^{2+} ($r_i = 0.73\text{\AA}$) [134] entraîne une disparité des longueurs de liaisons entre les plans LaO et CuO_2 et donc une déformation de la structure quadratique.

Le critère de stabilité de Goldschmidt t définit cet écart de l'idéalité de la structure cubique [135]. Son expression est :

$$t = d_{\text{La-O}} / (\sqrt{2} \cdot d_{\text{Cu-O}}) \quad (2.1)$$

Si $t = 1$, la maille est quadratique; pour $t = [0.86, 1]$ la maille est quadratique ou orthorhombique. Pour La_2CuO_4 , à température ambiante, $t = 0.87$ inférieur à 1. Les plans CuO_2 sont en compression et les plans LaO sont sous contraintes.

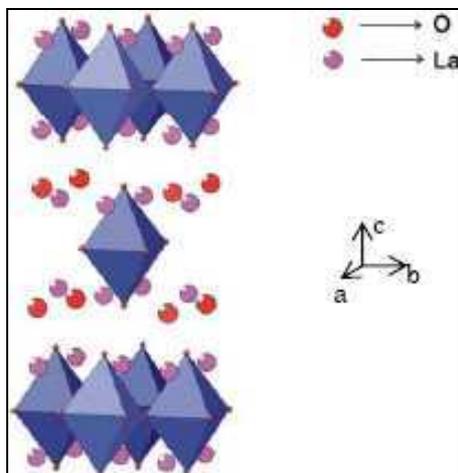


Figure 2-35 : (a) Structure schématique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ [28].

Sous ces sollicitations, la structure K_2NiF_4 passe de quadratique (groupe d'espace D_{4h}^{17} , symétrie I4/mmm) à une distorsion légèrement orthorhombique (groupe d'espace D_{4h}^{18} , symétrie Bmab) : ceci entraîne (i) un mouvement des oxygènes en dehors des plans Cu et (ii) une inégalité des quatre longueurs de liaisons LaO (dans le même plan).

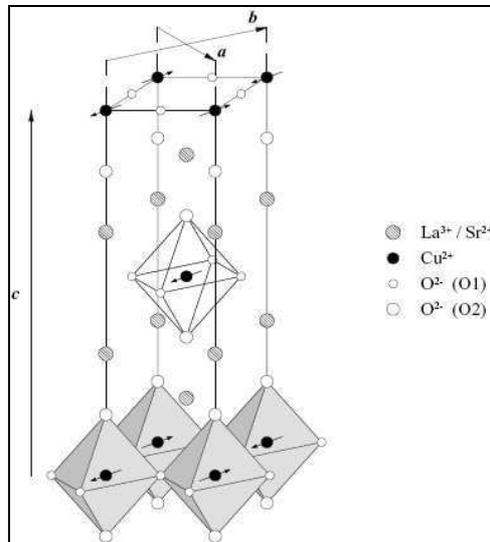


Figure 2-35 : (b) Structure cristalline du La_2CuO_4 . Les flèches donnent une indication de l'orientation des spins des atomes de cuivre dans l'état de Néel [136].

Autrement dit, il y a un léger « tilt » de l'octaèdre CuO_6 autour de l'axe a . A plus haute température, la structure se retrouve quadratique car les liaisons LaO s'allongent, ce qui diminue les contraintes entre les plans CuO_2 et les couches LaO . La transition structurale orthorhombique vers quadratique se situe vers 530K [137, 138]. A température ambiante les paramètres de maille sont $(a, b, c) = (5.360, 5.402, 13.149\text{Å})$.

2-2-2-2-2 Effet du dopage du Sr dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ sur la structure cristallographique

Les trous n'influent pas seulement sur la structure magnétique et électronique mais également sur la structure cristallographique.

La substitution partielle de Sr dans La_2CuO_4 stabilise la structure quadratique K_2NiF_4 à température ambiante en modifiant les orbitales anti-liantes [148, 149].

L'influence de la concentration de Sr sur la température de transition structurale T_{st} (orthorhombique-quadratique) est présentée sur la figure (2-37; a).

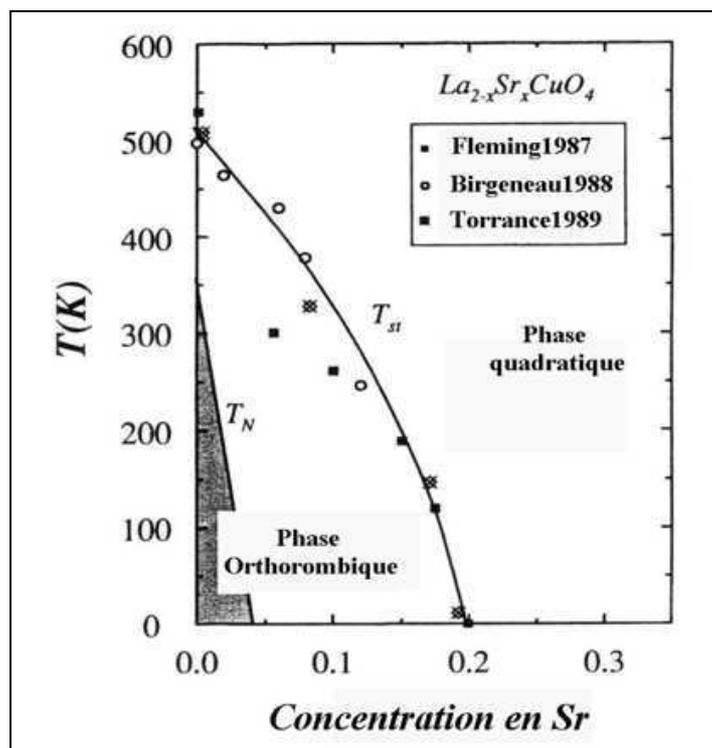


Figure 2-37 : (a) Evolution de la température de Néel T_N et de la température de transition structurale T_{st} en fonction du dopage en strontium [36, 141, 148].

L'évolution des paramètres de maille est représentée sur la figure (2-37; b).

La phase quadratique correspond au groupe d'espace \mathbf{D}_{4h}^{17} (symétrie $\mathbf{I4/mmm}$) et la phase orthorhombique au groupe d'espace \mathbf{D}_{4h}^{18} (symétrie \mathbf{Bmab}).

La conservation de charges du système $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ implique que la concentration des porteurs vaut $\mathbf{p} = \mathbf{x} - 2\delta$.

Soulignons que pour une concentration supérieure de dopage $\mathbf{x}[\text{Sr}] > 0.15$, la concentration en trous \mathbf{p} peut s'écarter de la loi de conservation pour compenser les lacunes d'oxygène induites par la substitution [141, 150, 151].

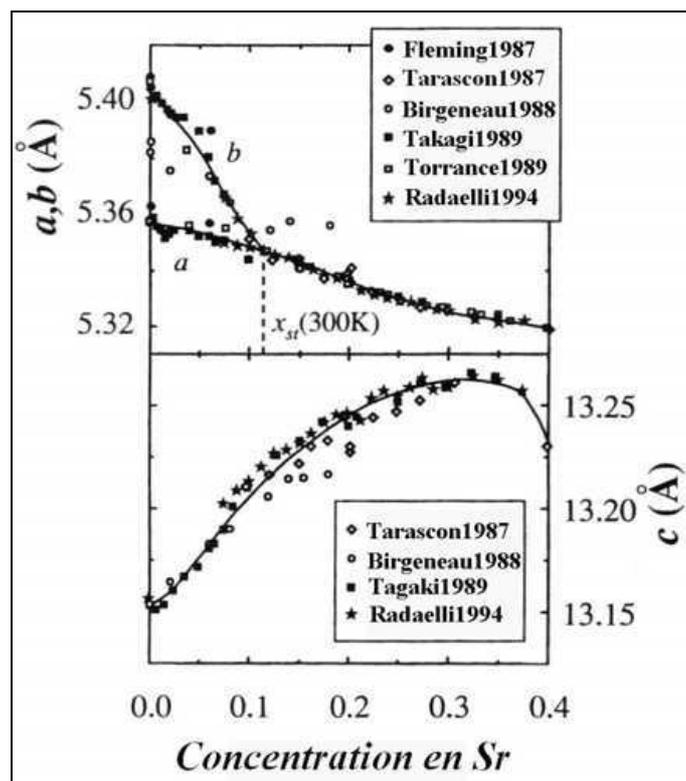


Figure 2-37 : (b) Evolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en strontium [36, 141, 148, 149, 152, 153].

Références

- [1] J. Nagamatsu et al., *Nature*, 410, 63 (2001).
- [2] Site web “Applied Superconductivity” Center de l’Université de Madison: [www. asc. wisc.edu/MgB2/MgB2.htm](http://www.asc.wisc.edu/MgB2/MgB2.htm).
- [3] C. Kittel, *Physique de l’état solide*, Dunod.
- [4] S. L. Bud’ko et al., *Phys. Rev. Lett.*, 86, 1877 (2001).
- [5] Lydia Baril, thèse de Doctorat, Université d’Orsay, Paris (1996).
- [6] H. Suhl, B. T. Matthias et L. R. Walker, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 552-554 (1959).
- [7] H. J. Choi et al., *Nature*, 418, 759 (2002).
- [8] Laurence Lyard, thèse de Doctorat "MgB2: Le Supraconducteur à 2 Gaps", Université de Joseph Fourier-Grenoble I, Octobre (2005).
- [9] J. M. An et W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 4366 (2001).
- [10] A. Y. Liu, I. I. Mazin, et J. Kortus, *Phys. Rev. Lett.*, 87, 087005 (2001).
- [11] T. Yildirim et al., *Phys. Rev. Lett.*, 87, 37001 (2001).
- [12] V. G. Kogan et S. L. Bud’ko, *Physica C*, 385, 131-142 (2003).
- [13] M. C. Payne, *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1045 (1992).
- [14] J. Kortus et al., *Phys. Rev. Lett.*, 86, 4656 (2001).
- [15] J. R. Cooper et al., *Physica C*, 385, 75-84 (2003).
- [16] W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, 167, 331 (1968).
- [17] I. I. Mazin et al., *Phys. Rev. Lett.*, 89, 107002 (2002).
- [18] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov, and L. L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.* 86, 4656 (2001)
- [19] P. Szabó et al., *Phys. Rev. Lett.*, 87, 137005 (2001).
- [20] F. Bouquet et al., *Physica C*, 385, 192-204 (2003).
- [21] G. E. Blonder, M. Tinkham et T. M. Klapwijk, *Phys. Rev. B*, 25, 4515 (1982).
- [22] A. A. Golubov et al., *Phys. Rev. B*, 66, 054524 (2002).
- [23] F. Bouquet et al., *Phys. Rev. Lett.*, 87, 047001 (2001).
- [24] Tuson Park et al., *Phys. Rev. B*, 66, 134515 (2002).
- [25] A. Junod, A. Erb et C. Renner, *Physica (Amsterdam)*, 317C-318C, 333 (1999).
- [26] C. Marcenat et al., “Coherence in High Temperature Superconductors”, World Scientific, Singapore (1996); A. Carrington et al., *Phys. Rev. B*, 55, R8674 (1997).

- [27] A. Rydh et al., Phys. Rev. B, 68, 172502 (2003).
- [28] Bruno. Pignon; thèse de Doctorat "Contribution a L'étude de L'influence du Dopage sur les Propriétés Electroniques des Cuprates Supraconducteurs"; Université de Tours, Décembre (2005).
- [29] Bobroff J., Impuretés et systèmes corréles. Habilitation à diriger des recherches- Université Paris XI Orsay (2004).
- [30] Tanner D. B. and T. Timusk, Optical properties of high-temperature superconductors. Physical Properties of High Temperature Superconductors III, 363 (1990).
- [31] Zaanen J., et al., Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. Phys. Rev. Lett. 55, 418 (1985).
- [32] Imada M., et al., Metal-insulator transitions. Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998).
- [33] Rice T. M., The rich variety of cuprates. Physica B: Condensed Matter 241-243, 5 (1997).
- [34] Anderson P. W., Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. Physical Review 109, 1492 (1958).
- [35] Goodenough J. B., Metallic oxides. Progress in Solid State Chemistry 5, 145 (1971).
- [36] Birgeneau R. J., et al., Antiferromagnetic spin correlations in insulating, metallic, and superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Phys. Rev. B 38, 6614 (1988).
- [37] Endoh Y., et al., Static and dynamic spin correlations in pure and doped La_2CuO_4 . Phys. Rev. B 37, 7443 (1988).
- [38] Thio T., et al., Antisymmetric exchange and its influence on the magnetic structure and conductivity of La_2CuO_4 . Phys. Rev. B 38, 905 (1988).
- [39] Aharony A., et al., Magnetic phase diagram and magnetic pairing in doped La_2CuO_4 . Phys. Rev. Lett. 60, 1330 (1988).
- [40] Chen C. Y., et al., Comparison of strontium-induced and oxygen-induced holes in La_2CuO_4 . Phys. Rev. B 56, R513 (1995).
- [41] Thurston T. R., et al., Neutron scattering study of the magnetic excitations in metallic and superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$. Phys. Rev. B 40, 4585 (1989).
- [42] Zhang S. C., A Unified Theory Based on SO (5) Symmetry of Superconductivity and Antiferromagnetism. Science 275, 1089 (1997).
- [43] Bednorz J. G. and K. A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- [44] Bardeen J., et al., Theory of Superconductivity. Phys. Rev. 108, 1178 (1957).

- [45] Laughlin R. B., Evidence for Quasiparticle Decay in Photoemission from Underdoped Cuprates. *Phys. Rev. Lett.* 79, 1726 (1997).
- [46] Kugler M., et al., Scanning Tunneling Spectroscopy of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$: New Evidence for the Common Origin of the Pseudogap and Superconductivity. *Phys. Rev. Lett.* 86, 4911 (2001).
- [47] Loeser A. G., et al., Excitation Gap in the Normal State of Underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Science* 273, 325 (1996).
- [48] Zhao G. M., et al., Isotope effects and possible pairing mechanism in optimally doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* 58, 2333 (2001).
- [49] Batlogg B., et al., Isotope Effect in the High-Tc Superconductors $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ and $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.* 58, 2333 (1987).
- [50] Imai T., et al., Anomalous Temperature Dependence of Cu Nuclear Spin-Lattice Relaxation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$. *J. Phys. Soc. Japan* 57, 2280 (1988).
- [51] Hardy, et al., Precision measurements of the temperature dependence of λ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$: Strong evidence for nodes in the gap function. *Phys. Rev. Lett.* 70, 3999 (1993).
- [52] Kirtley J. R., et al., Direct Imaging of Integer and Half-Integer Josephson Vortices in High-Tc Grain Boundaries. *Phys. Rev. Lett.* 76, 1336 (1996).
- [53] Tsuei C. C. and J. R. Kirtley, d-wave pairing symmetry in cuprate superconductors. *cond-mat 0004185* (2000).
- [54] McElroy K., et al., Relating atomic-scale electronic phenomena to wave-like quasiparticle states in superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$. *Nature* 422, 592 (2003).
- [55] Randeria M. and C. J. C., High Tc Superconductors: New Insights from Angle-Resolved Photoemission. *cond-mat 9709107* (1997).
- [56] Shen Z.-X., et al., Anomalously large gap anisotropy in the a-b plane of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.* 70, 1553 (1993).
- [57] Renner C., et al., Pseudogap Precursor of the Superconducting Gap in Under- and Overdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.* 80, 149 (1998).
- [58] Aubin H., et al., Angular Position of Nodes in the Superconducting Gap of YBCO. *Phys. Rev. Lett.* 78, 2624 (1997).
- [59] Yu F., et al., Tensor Magnetothermal Resistance in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ via Andreev Scattering of Quasiparticles. *Phys. Rev. Lett.* 74, 5136 (1995).

- [60] Devereaux T. P., et al., Electronic Raman scattering in high- T_c superconductors: A probe of d_{2x-y^2} pairing. *Phys. Rev. Lett.* 72, 396 (1994).
- [61] Dagotto E., Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.* 66, 763 (1994).
- [62] Zanchi D. and H. J. Schulz, Superconducting instabilities of the non-half-filled Hubbard model in two dimensions. *Phys. Rev. B* 54, 9509 (1996).
- [63] Campuzano J. C., et al., Electronic Spectra and Their Relation to the (π, π) Collective Mode in High- T_c Superconductors. *Phys. Rev. Lett.* 83, 3709 (1999).
- [64] Mesot J., et al., Superconducting Gap Anisotropy and Quasiparticle Interactions: A Doping Dependent Photoemission Study. *Phys. Rev. Lett.* 83, 840 (1999).
- [65] Miyakawa N., et al., Strong Dependence of the Superconducting Gap on Oxygen Doping from Tunneling Measurements on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$. *Phys. Rev. Lett.* 80, 157 (1998).
- [66] Zasadzinski J. F., et al., Correlation of Tunneling Spectra in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ with the Resonance Spin Excitation. *Phys. Rev. Lett.* 87, 067005 (2001).
- [67] Loram J. W., et al., Superconducting and normal state energy gaps in $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-\delta$ from the electronic specific heat. *Physica C: Super-conductivity* 282-287, 1405 (1997).
- [68] Santander-Syro A. F., *Electrodynamique dans l'état normal et supraconducteur de Bi-2212: etude par spectroscopie infrarouge.* (2003).
- [69] Ginzburg V. L. and L. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 20, 1064 (1950).
- [70] Landau L., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 7, 371 (1937).
- [71] Yusof Z. M., et al., Quasiparticle Liquid in the Highly Overdoped $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Physical Review Letters* 88, 167006 (2002).
- [72] Proust C., et al., Heat Transport in a Strongly Overdoped Cuprate: Fermi Liquid and a Pure d-Wave BCS Superconductor. *Physical Review Letters* 89, 147003 (2002).
- [73] Sutherland M., et al., Thermal conductivity across the phase diagram of cuprates: Low energy quasiparticles and doping dependence of the superconducting gap. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 67, 174520 (2003).
- [74] Martin S., et al., Normal-state transport properties of $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-y}\text{CuO}_{6+\delta}$ crystals. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 41, 846 (1990).
- [75] Yamada Y., et al., Low-temperature specific-heat studies of Bi-Sr-Cu-O. *Physica C: Superconductivity* 232, 269 (1994).

- [76] Yu M. K. and J. P. Franck, The specific heat of the 2201 BISCO high-Tc superconductor. *Physica C: Superconductivity* 223, 57 (1994).
- [77] Gurvitch M. and A. T. Fiory, Resistivity of $\text{La}_{1.825}\text{Sr}_{0.175}\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ to 1100 K: Absence of saturation and its implications. *Phys. Rev. Lett.* 59, 1337 (1987).
- [78] Takagi H., et al., Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* 69, 2975 (1992).
- [79] Boebinger G. S., et al., Insulator-to-Metal Crossover in the Normal State of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Near Optimum Doping. *Phys. Rev. Lett.* 77, 5417 (1996).
- [80] Ding H., et al., Spectroscopic evidence for a pseudogap in the normal state of underdoped high-Tc superconductors. *Nature* 382, 51 (1996).
- [81] Ino A., et al., Fermi Surface and Band Dispersion in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *J. Phys. Soc. Jpn.* 68, 1496 (1999).
- [82] Norman M. R., et al., Destruction of the Fermi surface in underdoped high-Tc superconductors. *Nature* 389, 2113 (1997).
- [83] Watanabe T., et al., Anisotropic Resistivities of Precisely Oxygen Controlled Single-Crystal $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$: Systematic Study on "Spin Gap" Effect. *Physical Review Letters* 79, 2113 (1997).
- [84] Puchkov A. V., et al., The pseudogap state in high-superconductors: an infrared study. *J. Phys: Condens. Matter* 8, 10049 (1996).
- [85] Homes C. C., et al., Optical conductivity of c axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$: Evidence for a pseudogap. *Physical Review Letters* 71, 1645 (1993).
- [86] Oda M., et al., Novel relation between T_c and low-T energy gap $2\Delta_0$ in Bi_{2212} and La_{214} : an STS study. *Physica C: Superconductivity* 34-348, 847 (2000).
- [87] Tao H. J., et al., Observation of pseudogap in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals with electron tunneling spectroscopy. *Physica C: Superconductivity* 282-287, 1507 (1997).
- [88] Alloul H., et al., 89Y NMR evidence for a fermi-liquid behavior in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Phys. Rev. Lett.* 63, 1700 (1989).
- [89] Takigawa M., et al., Cu and O NMR studies of the magnetic properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.63}$ ($T_c=62$ K). *Phys. Rev. B* 43, 247 (1991).
- [90] Warren W. W., et al., Cu spin dynamics and superconducting precursor effects in planes above T_c in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$. *Phys. Rev. Lett.* 62, 1193 (1989).

- [91] Bourges P., Dynamique de spins dans les oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique. Habilitation à diriger les recherches-Université de Paris-Sud Orsay (2003).
- [92] Rossat-Mignod J., et al., Inelastic neutron scattering study of the spin dynamics in the YBa₂Cu₃O_{6+ χ} system. *Physica B: Condensed Matter* 192, 109 (1993).
- [93] Chen X. K., et al., Electronic Raman scattering in underdoped YBa₂Cu₃O_{6.5}. *Phys. Rev. B* 51, R513 (1997).
- [94] Timusk T. and B. Statt, The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey. *Rep. Prog. Phys.* 62, 61 (1999).
- [95] Nakano T., et al., Correlation between the Doping Dependences of Superconducting Gap Magnitude $2\Delta_0$ and Pseudogap Temperature T^* in High-Tc Cuprates. *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 2622 (1998).
- [96] Mihailovic D., et al., Distinct charge and spin gaps in underdoped YBa₂Cu₃O_{7- δ} from analysis of NMR, neutron scattering, tunneling, and quasiparticle relaxation experiments. *Phys. Rev. B* 60, R6695 (1998).
- [97] Tallon J. L. and J. W. Loram, The doping dependence of T^* -what is the real high-Tc phase diagram? *Physica C: Superconductivity* 349, 53 (2001).
- [98] Anderson P. W., *Science* 235, 1196 (1987).
- [99] Pines D., Understanding high temperature superconductors: Progress and prospects. *Physica C: Superconductivity* 282-287, 273 (1997).
- [100] Sachdev S., Colloquium: Order and quantum phase transitions in the cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics* 75, 913 (2003).
- [101] Caprara S., et al., The Stripe-Phase Quantum-Critical-Point Scenario for High Tc Superconductors. *cond-mat* 9812279 (1998).
- [102] Castellani C., et al., Singular Quasiparticle Scattering in the Proximity of Charge Instabilities. *Phys. Rev. Lett.* 75, 4650 (1995).
- [103] Chakravarty S., et al., Hidden order in the cuprates. *Phys. Rev. Lett.* 63, 094503 (2001).
- [104] Varma C. M., Pseudogap Phase and the Quantum-Critical Point in Copper-Oxide Metals. *Phys. Rev. Lett.* 83, 3538 (1999).
- [105] Vojta M., et al., Quantum Phase Transitions in d-Wave Superconductors. *Phys. Rev. Lett.* 85, 4940 (2000).

- [106] Ando Y., et al., Logarithmic Divergence of both In-Plane and Out-of-Plane Normal-State Resistivities of Superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ in the Zero-Temperature Limit. *Phys. Rev. Lett.* 75, 4662 (1995).
- [107] Emery V. J., Theory of high- T_c superconductivity in oxides. *Phys. Rev. Lett.* 58, 2794 (1987).
- [108] Zhang F. C. and R. T.M., Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides. *Phys. Rev. B* 37, 3759 (1988).
- [109] Brookes N. B., et al., Detection of Zhang-Rice Singlets Using Spin-Polarized Photoemission. *Phys. Rev. Lett.* 87, 237003 (2001).
- [110] L. Taillefer et al., Universal heat conduction in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, *Phys. Rev. Lett.* 79, 483 (1997).
- [111] Ashcroft and Mermin, *Solid State Physics*, International Thomson Publishing, First edition (1976).
- [112] P. A. Lee, Localized states in a d-wave superconductor, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1887 (1993).
- [113] M. J. Graf et al., Electronic thermal conductivity and the Wiedemann-Franz law for unconventional superconductors, *Phys. Rev. B* 53, 15147 (1996).
- [114] A. C. Durst and P. A. Lee, Impurity-induced quasiparticle transport and universal-limit Wiedemann-Franz violation in d-wave superconductors, *Phys. Rev. B* 62, 1270 (2000).
- [115] C. L. Kane and M. P. A. Fisher, Thermal Transport in a Luttinger Liquid, *Phys. Rev. Lett.* 76, 3192 (1996).
- [116] P. W. Anderson, The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity, *Science* 235, 1196 (1987).
- [117] T. Senthil and M. P. A. Fisher, \mathbb{Z}_2 gauge theory of fractionalization in strongly correlated systems, *Phys. Rev. B* 62, 7850 (2000).
- [118] A. Houghton, S. Lee and J. B. Marston, Violation of the Wiedemann-Franz law in a large- N solution of the t-J model, *Phys. Rev. B* 65, 220503 (2002).
- [119] G.-Z. Liu and G. Cheng, Chiral symmetry breaking and violation of the Wiedemann-Franz law in under doped cuprates, *Phys. Rev. B* 66, 100505 (2002).
- [120] W. Kim and J. P. Carbotte, Transport properties in the d-density wave state: Wiedemann-Franz law, *Phys. Rev. B* 66, 33104 (2002).

- [121] N.E. Hussey et al., Absence of Residual Quasiparticle Conductivity in the Underdoped Cuprate YBa₂Cu₄O₈, *Phys. Rev. Lett.* 85, 4140 (2000).
- [122] M. Chiao et al., Low-energy quasiparticles in cuprate superconductors: A quantitative analysis, *Phys. Rev. B* 62, 3554 (2000).
- [123] S. Nakamae et al., Effect of controlled disorder on quasi particle thermal transport in Bi₂Sr₂CaCu₂O₈, *Phys. Rev. B* 63, 184509 (2001).
- [124] J. Takeya et al., Low-Temperature Electronic Heat Transport in La_{2-x}Sr_xCuO₄ Single Crystals: Unusual Low-Energy Physics in the Normal and Superconducting States, *Phys. Rev. Lett.* 88, 77001 (2002).
- [125] M. Chiao et al., Quasiparticle Transport in the Vortex State of YBa₂Cu₃O_{6.9}, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2943 (1999).
- [126] X. F. Sun et al., Magnetic-Field-Induced Localization of Quasiparticles in Underdoped La_{2-x}Sr_xCuO₄, *Phys. Rev. Lett.* 90, 117004 (2003).
- [127] D. G. Hawthorn et al., Field-Induced Thermal Metal-to-Insulator Transition in Underdoped La_{2-x}Sr_xCuO_{4+δ}, *Phys. Rev. Lett.* 90, 197004 (2003).
- [128] X. F. Sun, K. Segawa and Y. Ando, Metal-to-Insulator Crossover in YBa₂Cu₃O_y Probed by Low-Temperature Quasiparticle Heat Transport, *Cond. Mat.* 0403683, v1 (2004).
- [129] Hill et al., Breakdown of Fermi-liquid theory in a copper-oxide superconductor, *Nature* 414, 711 (2001).
- [130] Romain. Bel, "thèse de doctorat: Transport d'Entropie, Thermoélectricité dans les Supraconducteurs non Conventionnels". Université de Denis Diderot-Paris 7, Octobre (2004).
- [131] S. Nakamae et al., Electronic ground state of heavily over doped non superconducting La_{2-x}Sr_xCuO₄, *Phys. Rev. B* 68, 100502 (2003).
- [132] Romain. Bel, (C. Proust, private communication). "thèse de doctorat: Transport d'Entropie, Thermoélectricité dans les Supraconducteurs non Conventionnels". Université de Denis Diderot-Paris 7, Octobre (2004).
- [133] Romain. Bel, (L. Taillefer, private communication). "thèse de doctorat: Transport d'Entropie, Thermoélectricité dans les Supraconducteurs non Conventionnels". Université de Denis Diderot-Paris 7, Octobre (2004).

- [134] Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 32, 751 (1976).
- [135] Goodenough J. B. and A. Manthiram, Crystal chemistry and superconductivity of the copper oxides. *Journal of Solid State Chemistry* 88, 115 (1990).
- [136] Alain. Rüfenacht; thèse de Doctorat "Etude de la Profondeur de Pénétration Magnétique de Couches Supraconductrices Ultraminces de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ " Université de Neuchâtel, Mai (2005).
- [137] Torrance J. B., et al., Anomalous Disappearance of High-Tc Superconductivity at High Hole Concentration in Metallic $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* 61, 1127 (1988).
- [138] Yamada N. and M. Ido, Pressure effects on superconductivity and structural phase transitions in $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (M = Ba, Sr). *Physica C: Superconductivity* 203, 240 (1992).
- [139] Kao H. L., et al., In situ growth and properties of single-crystalline-like $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ epitaxial films by off-axis sputtering. *Applied Physics Letters* 59, 2748 (1991).
- [140] Locquet J.-P., et al., Doubling the critical temperature of $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ using epitaxial strain. *Nature* 394, 453 (1998).
- [141] Torrance J. B., et al., Properties that change as superconductivity disappears at high-doping concentrations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* 40, 8872 (1989).
- [142] Tanahashi N., et al., The Strontium Content Dependence of Pressure Effect in $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$. *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, 762 (1989).
- [143] Nagano T., et al., Bulk superconductivity in both tetragonal and orthorhombic solid solutions of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$. *Phys. Rev. B* 48, 9689 (1993).
- [144] Moodenbaugh A. R., et al., Superconducting properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* 38, 4596 (1988).
- [145] Koike Y., et al., Cu-site-substitution effects on the 1/8 anomaly in the high-Tc cuprates and on the anomaly at $x=0.21$ in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Physica C: Superconductivity* 357-360, 82 (2001).
- [146] Tranquada J. M., et al., Neutron-scattering study of stripe-phase order of holes and spins in $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* 54, 7489 (1996).

- [147] Tranquada J. M., et al., Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Nature* 375, 561 (1995).
- [148] Fleming R. M., et al., Temperature and composition dependence of the tetragonal-orthorhombic distortion in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. *Phys. Rev. B* 35, 7191 (1987).
- [149] Radaelli P. G., et al., Structural and superconducting properties of $\text{La}_{2x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ as a function of Sr content. *Phys. Rev. B* 49, 4163 (1994).
- [150] Nguyen N., et al., Oxydes ternaires de cuivre a valence mixte de type K_2NiF_4 déficitaires en oxygène: Evolution progressive d'un état semi-conducteur vers un état semi-métallique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x/2+\delta}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 44, 389 (1983).
- [151] Shafer M. W., et al., Correlation of T_c with hole concentration in $\text{La}_{2x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ superconductors. *Phys. Rev. B* 36, 4047 (1987).
- [152] Tarascon J. M., et al., *Science* 235, 1373 (1987).
- [153] Takagi H., et al., Superconductor-to-nonsuperconductor transition in $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ as investigated by transport and magnetic measurements. *Phys. Rev. B* 40, 2254 (1989).

Chapitre 3

*Théorie de Ginzburg-Landau et concepts de base du modèle
statistique de (G-L)*

3-1 Théorie de Ginzburg-Landau

3-1-1 La fonctionnelle et les équations de (G-L)

3-1-1-1 Fonctionnelle de Ginzburg-Landau

Dans la théorie générale des transitions de phases du deuxième ordre proposée par Landau en 1937, le système passe d'un état de haute symétrie vers un état de moindre symétrie lors de la transition. Il existe un paramètre d'ordre ψ décrivant une nouvelle propriété du système qui brise une ou plusieurs symétries. Il est nul dans la phase de haute symétrie et se développe continûment dans l'autre phase quand les paramètres extérieurs imposés au système varient, comme la température ou le champ magnétique. Un exemple bien connu est l'aimantation spontanée qui apparaît dans un matériau ferromagnétique. De plus, l'énergie libre est supposée se comporter régulièrement à la transition et être développable en puissances de ψ .

Pour la supraconductivité, le rôle du paramètre d'ordre est joué par l'amplitude complexe de probabilité des paires de Cooper $\psi(\mathbf{r})$ (ou une quantité proportionnelle), qui décrit les densités de paires et de courant supraconducteur. La cohérence de phase, liée à la fonction d'onde macroscopique ψ , fixe le potentiel vecteur \mathbf{A} et brise donc l'invariance de jauge électromagnétique. Remarquons que d'autres symétries peuvent aussi être brisées lors de la transition supraconductrice, comme par exemple des symétries du cristal, donnant lieu à la supraconductivité non conventionnelle. Les électrons ne s'apparient alors plus uniquement dans l'état singulet et la structure interne de la paire n'a pas la symétrie s . Le gap en énergie $\Delta = \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{K})$ peut alors varier aussi bien dans l'espace réel pour un système inhomogène (dépendance en la position \mathbf{r}) que sur la surface de Fermi (dépendance en l'impulsion \mathbf{K}). Enfin le paramètre d'ordre peut avoir plusieurs composantes et le diagramme de phases devient plus complexe avec des transitions de phases supplémentaires.

En présence d'un champ magnétique $\mathbf{b} = \nabla \times \mathbf{A}$, l'énergie libre s'écrit :

$$\mathcal{F} = \int d^3\mathbf{r} \left(\mathbf{F}_n + \mathbf{F}_{GL} + \frac{\mathbf{b}^2}{8\pi} \right) \quad (3.1)$$

où \mathbf{F}_n est la partie normale, et \mathbf{F}_{GL} est la fonctionnelle de Ginzburg-Landau donnant la contribution de la phase supraconductrice. Pour simplifier la discussion, nous ne considérons ici que la supraconductivité avec un appariement conventionnel de symétrie s dans métal isotrope.

Dans ce cas, la fonctionnelle s'écrit :

$$\mathbf{F}_{GL} = \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \mathbf{k} \cdot \nabla |\Psi|^2 \quad (3.2)$$

avec l'opérateur différentiel vectoriel $\mathbf{\Pi}$ défini par ses composantes :

$$\Pi_j = -i\partial_j + \frac{2\pi}{\Phi_0} A_j, \quad j = x, y, z \quad (3.3)$$

La charge $2e$ dans l'expression du quantum de flux ($\Phi_0 = -hc/2e$) est caractéristique de l'implication des paires de Cooper dans la supraconductivité. Les coefficients β et \mathbf{K} sont positifs et les contributions associées défavorisent donc les distributions inhomogènes et piquées de Δ . Ils dépendent peu de la température dans la limite GL au voisinage de T_c , au contraire de α qui est une fonction décroissante de T , s'annulant à T_c .

Enfin, rappelons que dans les expériences qui nous intéressent, le champ appliqué \mathbf{H} est généré par des bobines électro-aimants, et donc que le potentiel thermodynamique à minimiser est l'énergie libre de Gibbs

$$\mathcal{G} = \mathcal{F} - \int d^3\mathbf{r} \left(\frac{\mathbf{B}\mathbf{H}}{4\pi} \right) \quad (3.4)$$

(\mathbf{B} est la moyenne macroscopique du champ local $\mathbf{b}^{(1)}$ [1] dans l'échantillon).

3-1-1-2 Expressions microscopiques des coefficients

La fonctionnelle \mathbf{F}_{GL} peut être obtenue à partir de la théorie BCS en développant le potentiel thermodynamique en puissances du potentiel de paires

$$\Delta(\mathbf{r}) = \mathbf{g}\psi(\mathbf{r}) = \mathbf{g}\langle \hat{\Psi}_\uparrow(\mathbf{r})\hat{\Psi}_\downarrow(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.5)$$

où \mathbf{g} est l'amplitude effective de l'attraction entre les électrons. Dans un supraconducteur pur et homogène, $|\Delta(\mathbf{r})|$ est égal au gap en énergie du spectre des excitations élémentaires. Quand $\Delta(\mathbf{r})$ est choisi comme paramètre d'ordre, les coefficients apparaissant dans \mathbf{F}_{GL} sont reliés aux paramètres microscopiques, près de T_c , par

$$\alpha = N(0)\ln\left(\frac{T}{T_c}\right) \approx N(0)\left(\frac{T}{T_c} - 1\right) \quad (3.6)$$

$$\beta = \frac{7\zeta(3)N(0)}{8\pi^2(K_B T)^2} \quad (3.7)$$

avec $\zeta(3) \approx 1.202$.

Le coefficient \mathbf{K} dépend de la pureté de l'échantillon, caractérisée par le paramètre $\mathbf{k}_B T_c \tau / \hbar$ où τ est le temps de libre parcours moyen de l'électron entre deux diffusions par les impuretés.

Le supraconducteur est qualifié de propre ou pur quand ce paramètre est grand, et de sale dans la limite opposée.

$$\mathbf{K} = \frac{\pi N(0)\hbar D}{8K_B T} \mathbf{Y}\left(\frac{\tau K_B T}{\hbar}\right) \quad (3.8)$$

⁽¹⁾ $\mathbf{b} = -\mathbf{c}\nabla \times (\mathbf{A}j_z)$: Champ local magnétique (en 1935 par les frères F. et H. London).

où $\mathbf{D} = v_F^2 \tau / 3$ est le coefficient de diffusion, et

$$Y(x) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 [(2n+1)2n+1]} \quad (3.9)$$

Dans les deux cas limites, la formule se simplifie :

$$k_{\text{propre}} = \frac{7\zeta(3)N(0)}{48} \left(\frac{\hbar v_F}{\pi k_B T} \right)^2 \quad (3.10)$$

$$k_{\text{sale}} = \frac{\pi N(0) \hbar D}{8 k_B T} \quad (3.11)$$

3-1-1-2 Equations de Ginzburg-Landau

Les conditions de minimum $\frac{\delta G}{\delta \Psi^*} = 0$ et $\frac{\delta G}{\delta A} = 0$ de l'énergie libre \square donne, en mettant de côté les intégrales de surface, les deux équations de Ginzburg-Landau

$$(\alpha + K \nabla_j \nabla_j + \beta |\Psi|^2) \Psi = 0 \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{4\pi} \nabla \times \mathbf{B} + \frac{2\pi k}{\Phi_0} (\Psi^* \nabla \Psi + (\nabla \Psi)^* \Psi) = 0 \quad (3.13)$$

La deuxième relation correspond à l'équation de Maxwell

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s \quad (3.14)$$

où l'on définit le supercourant \mathbf{j}_s par

$$\mathbf{j}_s = \frac{2ek}{\hbar} (\Psi^* \nabla \Psi + (\nabla \Psi)^* \Psi) = \frac{2ek}{\hbar} \left(\mathbf{i} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) + \frac{4\pi}{\Phi_0} |\Psi|^2 \mathbf{A} \right) \quad (3.15)$$

Bien que dans ce travail, nous ne nous intéresserons qu'aux propriétés de volume, il est intéressant d'ajouter une note sur les conditions à l'interface entre l'échantillon et le milieu extérieur. Elles sont liées aux intégrales de surface que nous avons négligées.

Dans le cas où le milieu extérieur est un isolant comme l'air, la condition à la limite est

$$\mathbf{n} \cdot (\nabla \Psi) |_{\text{interface}} = 0 \quad (3.16)$$

où \mathbf{n} est le vecteur unitaire normal à la surface. Elle assure qu'il n'y a pas de courant qui passe à travers.

A partir de la théorie microscopique, De Gennes a généralisé la condition pour une interface métal-supraconducteur sans courant la traversant :

$$\mathbf{n} \cdot (\nabla \Psi) |_{\text{interface}} = \frac{i}{d_{\text{ext}}} \Psi |_{\text{interface}} \quad (3.17)$$

La constante d_{ext} est la distance à laquelle le paramètre d'ordre \square s'annulerait s'il décroissait au delà de l'interface avec la même pente qu'il avait à celle-ci. La valeur exacte de d_{ext} dépend de la nature du milieu extérieur, approchant « zéro 0 » pour un matériau magnétique et l'infini pour un isolant, avec une valeur intermédiaire pour un métal normal.

3-1-2 Les grandeurs caractéristiques

En l'absence de champ magnétique et de courant, la solution à la première équation GL (3.12) donnant le minimum de l'énergie libre est homogène. Les inhomogénéités des paramètres d'ordre sont en effet défavorables car $\mathbf{K} > \mathbf{0}$.

Lorsque $\mathbf{T} > \mathbf{T}_c$, α est positif donc la seule solution est $\Psi = \mathbf{0}$ qui correspond à l'état normal.

Quand $\mathbf{T} < \mathbf{T}_c$ et $\alpha < \mathbf{0}$, il apparaît une deuxième solution, non nulle,

$$|\Psi_\alpha|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \propto \left(1 - \frac{\mathbf{T}}{\mathbf{T}_c}\right) \quad (1.18)$$

associée à l'abaissement d'énergie engendré par le condensât supraconducteur

$$\mathbf{f}_n - \mathbf{f}_s = -\frac{\alpha^2}{2\beta} \quad (1.19)$$

Le champ magnétique thermodynamique correspondant est

$$\mathbf{H}_c = |\alpha| \sqrt{\frac{4\pi}{\beta}} \propto \left(1 - \frac{\mathbf{T}}{\mathbf{T}_c}\right) \quad (3.20)$$

Quand il y a une distribution de champ magnétique et de courant, le paramètre d'ordre varie dans l'espace.

Les équations de Ginzburg-Landau font apparaître deux échelles de longueurs. Pour voir cela, considérons deux cas limites.

D'abord près de la transition supraconducteur-normal, ξ est petit et le terme non linéaire peut être négligé dans la première équation GL (3.12) qui s'écrit alors

$$\Psi + \xi^2 \nabla^2 \Psi = \mathbf{0} \quad (3.21)$$

où la longueur de cohérence

$$\xi = \sqrt{\frac{\mathbf{K}}{|\alpha|}} \quad (3.22)$$

apparaît.

C'est la distance caractéristique d'évolution du paramètre d'ordre. Elle est reliée à ξ_0 , la longueur de cohérence⁽²⁾ BCS [2], par

$$\xi(\mathbf{T})_{\text{limite pur}} = 0.74 \left(1 - \frac{\mathbf{T}}{\mathbf{T}_c}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.23)$$

$$\xi(\mathbf{T})_{\text{limite sale}} = 0.855 \sqrt{\xi_0 \ell} \left(1 - \frac{\mathbf{T}}{\mathbf{T}_c}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.24)$$

avec $\ell = \tau v_F$ la longueur de libre parcours moyen électronique.

⁽²⁾La longueur de cohérence (BCS : $\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)}$).

D'autre part, à bas champ magnétique, les variations d'amplitude de $\Psi \approx |\Psi_\infty| e^{i\chi}$ sont faibles, de sorte que la deuxième équation GL (3.13) peut s'écrire

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s \approx -\lambda^{-2} \left(\mathbf{A} + \frac{\Phi_0}{2\pi} \nabla \chi \right) \tag{3.25}$$

avec la longueur de pénétration

$$\lambda = \frac{\Phi_0}{4\pi} \sqrt{\frac{\beta}{2\pi|\kappa|K}} \tag{3.26}$$

qui définit donc l'échelle de distance sur laquelle le champ magnétique varie. Cette distance est reliée à $\lambda_L(0)$, la longueur de pénétration de London à température nulle⁽³⁾ [2], par

$$\lambda_L(T)_{\text{Limite pur}} = \frac{\lambda_L(0)}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-\frac{1}{2}} \tag{3.27}$$

$$\lambda_L(T)_{\text{Limite sale}} = \lambda_L(0) \sqrt{\frac{\xi_0}{2.66\ell}} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-\frac{1}{2}} \tag{3.28}$$

Près de T_c , la densité de paires $\mathbf{n}_s(\mathbf{T}) \propto |\Psi_\infty|^2$ et le champ thermodynamique $\mathbf{H}_c(\mathbf{T})$ évoluent linéairement avec la température, alors que les longueurs $\xi(\mathbf{T})$ et $\lambda(\mathbf{T})$ se comportent comme $(T_c - T)^{-1/2}$. Par contre, le rapport κ de ces dernières est indépendant de la température

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} = \frac{\Phi_0}{4\pi\kappa} \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \tag{3.29}$$

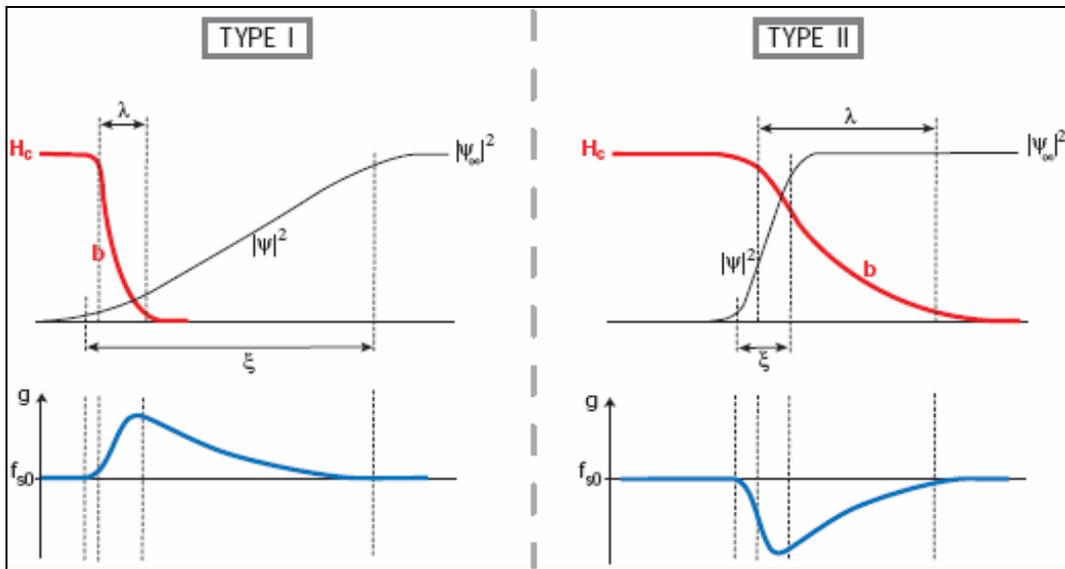


Figure 3-1 : Distribution schématisées du paramètre d'ordre Ψ , du champ magnétique \mathbf{h} et de la densité d'énergie libre g au niveau de la frontière entre un domaine normale et un domaine supraconducteur [2].

Il est appelé le paramètre de Ginzburg-Landau. La figure (3-1) illustre schématiquement les variations de Ψ et de \mathbf{h} au passage d'une région normale à une région supraconductrice, pour le type (I) avec $\kappa \ll 1$ et pour le type (II) avec $\kappa \gg 1$.

⁽³⁾La longueur de pénétration de London à température nulle ($\lambda_L = \sqrt{\frac{3c^2}{8\pi N(0) v_F^2 e^2}}$).

A la frontière entre les deux régions, une variation de l'énergie libre est engendrée par la différence entre l'énergie de condensation supraconductrice et l'énergie d'expulsion du champ magnétique. Elle est approximativement proportionnelle à $(\xi - \lambda)$ et positive dans un supraconducteur de type (I). Ce dernier a donc tendance à minimiser la surface de séparation pour un même volume de domaine supraconducteur. Au contraire, la situation est opposée dans le type (II) où l'énergie surfacique est négative. La limite exacte entre les deux types se situe à $\kappa = 1/\sqrt{2}$. Pour un supraconducteur propre conventionnel, κ est généralement petit, $\kappa \ll 1$ ou de l'ordre de l'unité. Par contre dans les fermions lourds ou les cuprates, il est très grand, ce qui en fait toujours des supraconducteurs de type (II). Remarquons enfin que $\kappa \propto \kappa^{-1}$ dépend de la pureté de l'échantillon. Ceci apparaît plus clairement si nous l'écrivons en fonction des longueurs à température nulle :

$$\kappa_{\text{Limite pur}} = 0.96 \frac{\lambda_L(0)}{\xi_0} \tag{3.30}$$

$$\kappa_{\text{Limite sale}} = 0.715 \frac{\lambda_L(0)}{\ell} \tag{3.31}$$

Dans le cas où $\ell < \lambda_L(0) < \xi_0$, un supraconducteur de type (I) dans la limite propre peut donc se transformer en type (II) dans la limite sale.

3-1-3 L'état mixte des supraconducteurs de type (II)

Dans l'état mixte d'un supraconducteur de type (II), la région à travers laquelle passe le flux magnétique, se subdivise en un grand nombre de domaines car l'énergie surfacique est négative. D'après le résultat classique d'Abrikosov, la géométrie énergétiquement optimum est obtenue quand le supraconducteur est traversé par des tubes individuels microscopiques de champ magnétique, Appelés lignes de flux, transportant chacun un quantum de flux Φ_0 . Pour $H > H_{c1}$, le champ magnétique commence à pénétrer dans le supraconducteur sous la forme de lignes de flux isolées. On les nomme aussi vortex car des courants supraconducteurs tournent autour de l'axe de chacun d'eux et font écran au champ magnétique au delà d'une distance de l'ordre de λ . b est maximal au centre du tube où il vaut approximativement $2H_{c1}$. Le paramètre d'ordre a son amplitude $|\Psi_\infty|$ sauf au voisinage du cœur (presque normal) du vortex, de rayon $\sim \xi$, où il décroît pour s'annuler le long de l'axe.

Chaque ligne de flux isolée apporte une densité linéique d'énergie qui, dans la limite de grand κ , est égale à

$$\epsilon_L = \left(\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda}\right)^2 \left(\ln \frac{\lambda}{\xi} + \epsilon\right) \tag{3.32}$$

où la contribution logarithmique principale provient des super courants d'écrantage, tandis que la petite constante numérique $\epsilon \approx 0.08$ est issue de l'énergie du cœur de vortex. Le premier champ critique est alors défini par l'expression

$$\mathbf{H}_{c1} = \frac{4\pi}{\Phi_0} \epsilon_L = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \left(\ln \frac{\lambda}{\xi} + \epsilon \right) \quad (3.33)$$

$$\mathbf{H}_{c1} = \frac{\ln \kappa + \epsilon}{\sqrt{2}\kappa} H_c \quad (3.34)$$

Puisque que les vortex transportent chacun un unique quantum de flux, leur nombre est proportionnel au flux total traversant l'échantillon supraconducteur. Augmenter le champ \mathbf{H} appliqué fait par conséquent diminuer la distance \mathbf{r}_L entre lignes de flux.

Quand $\mathbf{r}_L > \lambda$, la physique des vortex peut être décrite au moyen un potentiel d'interaction répulsif $\mathbf{U} = \Phi_0/4\pi b(\mathbf{r}_L)$ entre plus proches voisins.

Dans la région intermédiaire $\xi \ll \mathbf{r}_L \leq \lambda$, les lignes de flux s'organisent régulièrement en un dense réseau.

Lorsque $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{c2}$, la distance \mathbf{r}_L atteint une dimension de l'ordre de ξ et la supraconductivité est détruite.

Pour un supraconducteur isotrope, les vortex forment un réseau hexagonal régulier (ou triangulaire équilatéral) dans l'intervalle de champ compris entre \mathbf{H}_{c1} et \mathbf{H}_{c2} : chaque vortex est au centre d'un hexagone régulier dont les sommets sont occupés par les vortex voisins. Les défauts distribués aléatoirement dans le cristal engendrent cependant des centres d'ancrage pour les vortex et peuvent perturber plus ou moins l'arrangement régulier.

Afin de calculer la valeur du deuxième champ critique, il suffit de considérer la version linéarisée de l'équation de GL (3.12) avec le champ $\mathbf{b} = \mathbf{H}$. En effet, au seuil de la transition quand le paramètre d'ordre est sur le point de s'annuler, le champ diamagnétique généré par les courants supraconducteurs et le terme non linéaire sont négligeables. L'équation à résoudre est alors

$$\alpha \Psi = -K \left(-i\nabla + \frac{2\pi}{\Phi_0} \mathbf{A} \right)^2 \Psi \quad (3.35)$$

avec la condition $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$, qui correspond formellement à l'équation de Schrödinger pour une particule chargée dans un champ magnétique.

Les solutions forment un ensemble discret de niveaux de Landau Φ_n et de champs critiques \mathbf{H}_n associés, avec

$$\mathbf{H}_n = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \left(\frac{1}{2n+1} \right) \quad (3.36)$$

Le deuxième champ critique est obtenu avec le plus grand H_n , c'est à dire celui correspondant au plus bas niveau de Landau avec $n = 0$:

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0 |\alpha|}{2\pi\kappa} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \tag{3.37}$$

$$H_{c2} = \sqrt{2}\kappa H_c \tag{3.38}$$

Si l'on arrive à la transition en décroissant le champ magnétique, H_{c2} est, de ce point de vue, le champ de nucléation supraconductrice dans le volume.

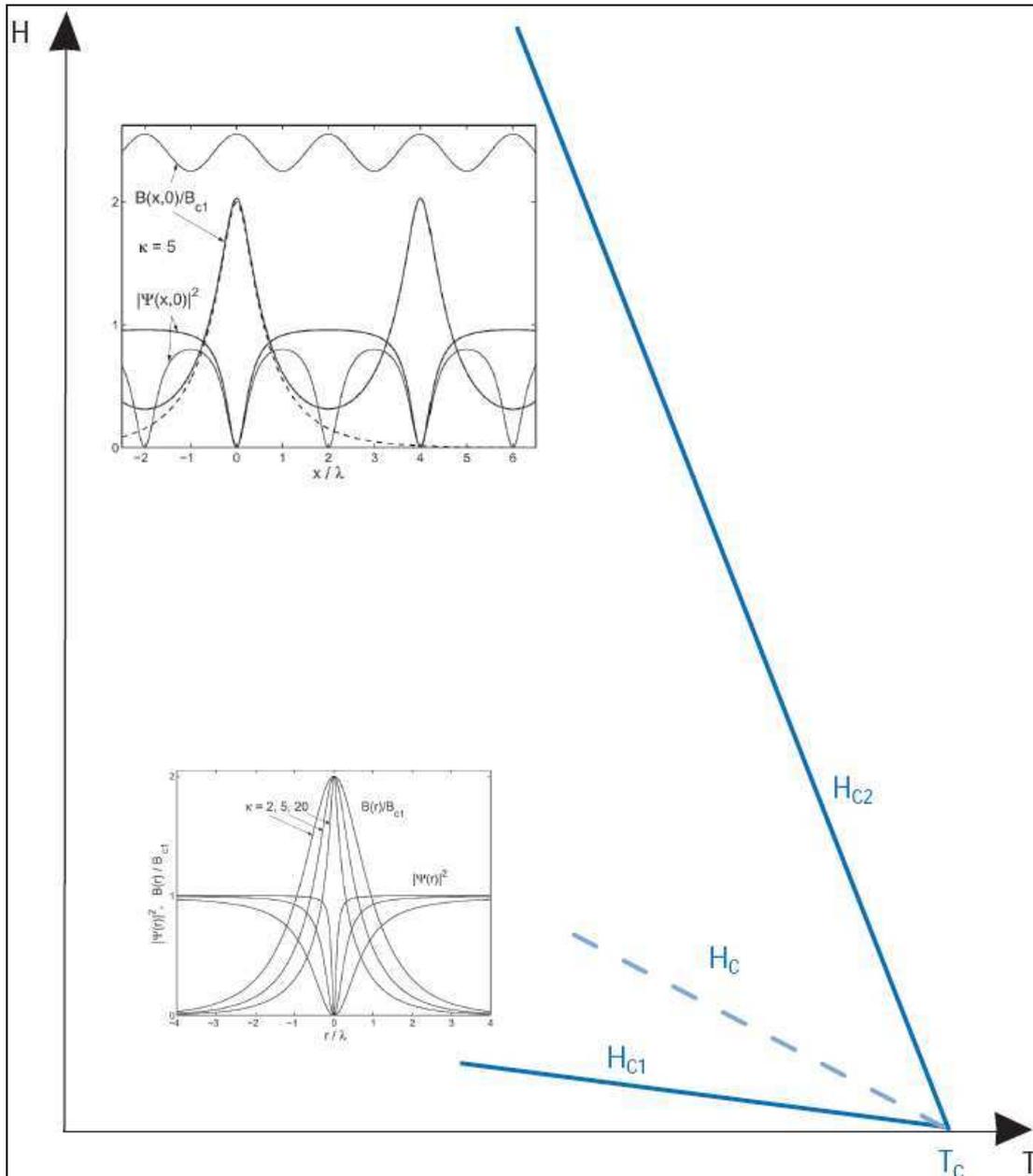


Figure 3-2 : Phase de vortex [2, 3] où le champ magnétique local est noté $B(\mathbf{r})$ à la place de $b(\mathbf{r})$. Celui du bas donne les profils de $b(\mathbf{r})$ et de $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ dans un vortex isolé, calculés avec la théorie de Ginzburg-Landau pour $\kappa = 2.5$ et 20 . Celui du haut donne les profils (dans la plus proche voisin) des mêmes quantités pour un réseau de vortex avec les espacements $r_L = 4\lambda$ (trait épais) et $r_L = 2\lambda$ (trait fin); la distribution de champ magnétique d'un vortex isolé est ajoutée en tirets.

La relation (3.38) montre que H_{c2} est toujours supérieur à H_c pour un supraconducteur de type (II). Par contre, un supraconducteur de type (I) peut être surrefroidi jusqu'à $H_{c2} < H_c$ en restant dans l'état normal. En pratique, les défauts dans l'échantillon limitent les possibilités de surrefroidissement. Enfin, ajoutons pour être complet qu'il existe un troisième champ critique $H_{c3} = 1.695H_{c2}$, le champ de nucléation en surface. Entre H_{c2} et H_{c3} , la supraconductivité n'est présente que dans une fine couche d'épaisseur $\sim \xi$ à la surface de l'échantillon.

3-1-4 Limite de validité de la théorie

3-1-4-1 Fluctuations au seuil de T_c

Jusqu'à présent, nous avons ignoré les fluctuations dans la discussion sur la théorie GL. Or dans la théorie des transitions de phases du deuxième ordre de Landau, les fluctuations deviennent importantes à T_c et il existe donc autour un intervalle de température où la théorie n'est plus valable.

Heureusement, comme nous allons le voir, cet intervalle est négligeable pour les supraconducteurs classiques. Considérons une fluctuation d'origine thermique et d'énergie $\delta\mathcal{F} \sim K_B T_c$ dans un volume δV , autour de la moyenne à l'équilibre $\mathcal{F}_{eq} = -\delta V \alpha^2 / 2\beta$:

$$\delta\mathcal{F} = \frac{1}{2} \frac{\delta^2 \mathcal{F}}{\delta \Psi^2} \Big|_{\Psi_0} (\delta\Psi)^2 = -4\alpha\delta V (\delta\Psi)^2 \quad (3.39)$$

Elle est donc associée à une fluctuation du paramètre d'ordre $(\delta\Psi)^2 \sim -K_B T_c / 4\alpha\delta V$ dont l'amplitude relative par rapport à la distribution d'équilibre $|\Psi_0|^2 = -\alpha/\beta$ est

$$\frac{(\delta\Psi)^2}{|\Psi_0|^2} \sim \frac{\beta K_B T_c}{4\alpha^2 \delta V} \sim \frac{K_B T_c}{H_c^2(T) \delta V} \quad (3.40)$$

où nous avons introduit le champ thermodynamique $H_c(T) = -\alpha\sqrt{4\pi/\beta}$.

Dans un échantillon macroscopique, la taille de la fluctuation est typiquement $\delta V \sim \xi^3 \sim \xi_0^3 [(1 - (T/T_c))]^{-3/2}$ donc l'approximation de champ moyen de la théorie de Ginzburg-Landau est valable quand

$$\left| 1 - \frac{T}{T_c} \right| \gg \left(\frac{K_B T_c}{H_c^2(0) \xi_0^3} \right)^2 \equiv Gi \quad (3.41)$$

Gi est nommé le nombre de Ginzburg. C'est le carré du rapport de la température critique sur l'énergie de condensation à température nulle dans un cube de coté ξ_0 . Il est minuscule ($\sim 10^{-10}$) dans les supraconducteurs classiques et donc pour eux, les fluctuations peuvent être négligées. Par contre, ce n'est plus le cas dans les cuprates qui ont une haute température critique et une petite longueur de cohérence.

3-1-4-2 Validité du développement en puissances à basse température

La dérivation de la fonctionnelle **GL** à partir de la théorie microscopique **BCS** met en évidence les limites d'application de la théorie **GL**. Pour obtenir l'expression (3.2), trois approximations sont nécessaires :

1) Le paramètre d'ordre Δ doit être petit devant l'échelle caractéristique d'énergie thermique pour que le potentiel thermodynamique puisse être développé en puissances de Δ . Ceci est traduit par la condition

$$\Delta(T) \ll k_B T \tag{3.42}$$

qui limite donc la validité de la théorie **GL** au voisinage d'une transition du deuxième ordre, c'est à dire près de T_c ou près de H_{c2} (à plus basse température).

2) Δ doit aussi varier sur une distance grande devant ξ_0 , la longueur de cohérence **BCS** :

$$\xi(T) \gg \xi_0 \tag{3.43}$$

Comme $\xi(T) \approx \xi_0 [1 - (T/T_c)]^{-\frac{1}{2}}$, cette condition restreint la théorie au voisinage de T_c .

3) Le champ magnétique doit pouvoir être considéré comme constant sur la distance ξ_0 donc :

$$\lambda_L(T) \gg \xi_0 \tag{3.44}$$

Pour les supraconducteurs de type (II) qui nous intéressent, cette dernière condition est moins contraignante puis qu'elle est remplie dès lors que $\xi(T) \gg \xi_0$ ou que $\lambda_L(0) \gg \xi_0$. Dans la théorie **BCS**, le courant et le potentiel vecteur sont reliés par une équation intégrale dont le noyau s'évanouie au delà d'une distance ξ_0 (comme l'avait supposé Pippard). Les deux approximations sur les longueurs caractéristiques sont par conséquent nécessaires pour obtenir la forme **GL** exactement locale (3.15). Cependant la non-localité est atténuée en présence d'impuretés, jusqu'à disparaître dans la limite sale. Qui plus est, aux vues des mesures expérimentales, les conclusions qualitatives de la théorie ont souvent un domaine de validité plus large que ne le laissent penser ces conditions restrictives. Des résultats semi quantitatifs peuvent être généralement obtenus, même quand la non-localité est importante, en utilisant les valeurs effectives de λ et ξ données par l'expérience.

3-1-5 Anisotropies et corrections non-locale

3-1-5-1 Théorie de Ginzburg-Landau anisotrope

La plupart des supraconducteurs sont anisotropes. Au plus bas ordre dans la fonctionnelle de Ginzburg-Landau, le terme de gradients isotrope $K|\nabla\Psi|^2$ est alors remplacé par

$$K_{ij} \nabla_i \Psi \nabla_j \Psi \tag{3.45}$$

avec

$$\mathbf{K}_{ij}^{\text{Limite propre}} = \frac{7(3)N(0)\hbar^2}{16(\pi K_B T)^2} \langle \mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \rangle_{FS} \quad (3.46)$$

$$\mathbf{K}_{ij}^{\text{Limite sale}} = \frac{\pi N(0)\hbar \tau}{8K_B T} \langle \mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \rangle_{FS} \quad (3.47)$$

où $\langle \mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \rangle_{FS}$ est la moyenne sur la surface de Fermi du produit des composantes de la vitesse de Fermi. Le cristal possède généralement des plans de réflexions orthogonaux aux axes cristallins, de sorte que le tenseur \mathbf{K}_{ij} est diagonal. Dans le cas fréquent où l'anisotropie est uni-axiale, les propriétés dans la direction \mathbf{c} sont différentes de celles dans le plan (\mathbf{ab}) , et $\langle \mathbf{v}_{Fa}^2 \rangle = \langle \mathbf{v}_{Fb}^2 \rangle$. Toute l'anisotropie est décrite par le seul rapport.

$$\gamma = \sqrt{\frac{K_{ab}}{K_c}} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{H_{c2}^{\parallel ab}}{H_{c2}^{\parallel c}} = \frac{H_{c1}^{\parallel c}}{H_{c1}^{\parallel ab}} \quad (3.48)$$

qui est indépendant de la température (dans le régime près de T_c). Notons que λ_i est la distance d'écrantage engendrée par des courants s'écoulant parallèlement à l'axe \mathbf{i} (et non celle d'écrantage du champ magnétique le long de l'axe \mathbf{i}). La valeur du deuxième champ critique est donnée par

$$H_{c2}(\theta) = \frac{H_{c2}^{\parallel ab}}{\sqrt{\cos^2(\theta) + \gamma^2 \sin^2(\theta)}} \quad (3.49)$$

lorsque le champ est appliqué dans une direction faisant un angle θ avec l'axe \mathbf{c} . Par ailleurs, dans les directions de saxes principaux,

$$H_{c2}^{\parallel c} = \frac{\Phi_0 |\alpha|}{2\pi K_{ab}} = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi_{ab}^2} \quad (3.50)$$

$$H_{c2}^{\parallel ab} = \frac{\Phi_0 |\alpha|}{2\pi \sqrt{K_{ab} K_c}} = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi_{ab} \xi_c} \quad (3.51)$$

Enfin, dans la situation du champ magnétique appliqué dans le plan basal, un raisonnement basé sur un changement d'échelle permet de revenir formellement à la théorie isotrope et donc d'utiliser ses résultats. Pour fixer les choses, convenons que $\hat{\mathbf{c}} \parallel \hat{\mathbf{z}}$ et $\mathbf{H} \parallel \hat{\mathbf{x}}$. Alors le changement de variables $(\tilde{\mathbf{x}}, \tilde{\mathbf{y}}, \tilde{\mathbf{z}}) = (\mathbf{x}, \mathbf{y}/\sqrt{\gamma}, \sqrt{\gamma}\mathbf{z})$ et $(\tilde{\mathbf{A}}_x, \tilde{\mathbf{A}}_y, \tilde{\mathbf{A}}_z) = (\mathbf{A}_x, \sqrt{\gamma}\mathbf{A}_y, \mathbf{A}_z/\sqrt{\gamma})$ permet par exemple de prédire que le réseau de vortex anisotrope est obtenu en étirant la solution isotrope dans la direction \mathbf{z} avec le facteur $1/\sqrt{\gamma}$ et dans la direction \mathbf{y} avec $\sqrt{\gamma}$.

3-1-5-2 Corrections non-locales

Les corrections non-locales doivent être prises en compte dans la théorie du réseau de vortex pour deux raisons. Comme évoqué précédemment, elles deviennent importantes à basse température dans un supraconducteur pur car les variations du paramètre d'ordre et du champ magnétique ne sont plus négligeables sur une distance de l'ordre de ξ_0 .

De ce fait, la réponse électromagnétique du supraconducteur n'est plus locale et on s'attend donc à ce que les prédictions obtenues près de T_c doivent être modifiées. Il en est ainsi du deuxième champ critique qui perd sa dépendance linéaire à basse température. Helfand et Werthamer [4, 5] furent les premiers à inclure la non-localité dans le calcul de H_{c2} en 1964, avec les effets des impuretés.

Werthamer et Hohenberg [6] y ajoutèrent l'influence de la géométrie de la surface de Fermi en 1967 (pour une faible anisotropie). L'essentiel de ces études a été tournée vers les cristaux cubiques qui ont un tenseur K_{ij} isotrope ne pouvant expliquer les modulations cubiques de H_{c2} observée dans les échantillons purs [7].

Par la suite le formalisme fut raffiné en incluant d'autres effets comme le couplage fort, l'anisotropie du potentiel d'appariement ou le paramagnétisme de Pauli. Butler a notamment réussi en 1980 à calculer précisément le deuxième champ critique mesuré dans le niobium pur à basse température [8] (une expérience postérieure a cependant trouvé une valeur légèrement différente de la moyenne angulaire de H_{c2} dans les échantillons de Nb très purs).

Un historique plus détaillé est présent dans le récent article de Kita et Arai [9] qui propose une nouvelle procédure numérique pour calculer $H_{c2}(T)$ à partir des résultats ab initio, en incluant plusieurs de ces effets.

La deuxième raison pour considérer les extensions non-locales vient de la constatation que pour un supraconducteur idéalement isotrope, l'orientation du réseau de vortex hexagonal est dégénérée. La théorie locale prédit le même résultat dans la symétrie cubique car le tenseur K_{ij} y est isotrope. Or la réalité est tout autre. Dans les cristaux cubiques, les mesures expérimentales [10, 11] ont montré qu'il existe une orientation bien définie par rapport aux axes du cristal, et qu'en plus, le réseau est carré à basse température. Pour expliquer ces résultats, Takanaka [12] a pris en compte les premières corrections non locales traduisant l'anisotropie, due au cristal, de l'interaction entre les vortex [13, 14, 15]. Il les a introduites au moyen des termes en gradients d'ordres supérieurs dans la partie quadratique de la fonctionnelle GL qui devient

$$\mathbf{F}_2 = \Psi^\dagger (\boldsymbol{\alpha} + \hat{\mathbf{f}}_{\Pi}) \Psi \quad (3.52)$$

L'anisotropie cristalline s'exprime via

$$\hat{\mathbf{f}}_{\Pi} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i_1 \dots i_{2n}} \mathbf{K}_{i_1 \dots i_{2n}} \Pi_{i_1} \dots \Pi_{i_{2n}} \quad (3.53)$$

(les indices de coordonnées \mathbf{i} prennent pour valeurs $\{\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}\}$). Dans la limite propre,

$$\mathbf{K}_{i_1 \dots i_{2n}} = (-1)^{n+1} \left(2 - \frac{1}{2^{2n}}\right) \zeta(2n+1) N(\mathbf{0}) \left(\frac{\hbar}{2\pi k_B T}\right)^{2n} \langle \mathbf{v}_{i_1} \dots \mathbf{v}_{i_{2n}} \rangle_{FS} \quad (3.54)$$

où \square est la fonction de Riemann et la notation $\langle v_{i_1} \dots v_{i_{2n}} \rangle_{FS}$ représente la moyenne sur la surface de Fermi du produit des composantes de la vitesse de Fermi. L'énergie libre acquiert alors une dépendance angulaire, fonction de l'orientation du réseau de vortex, et de plus, suivant la température, le minimum de l'énergie est obtenu pour une géométrie autre que celle du réseau hexagonal régulier.

Les effets des corrections non-locales ont été ensuite étudiés dans d'autres symétries cristallines soit avec la théorie **GL**, soit dans l'approximation de London. Ils sont responsables par exemple de la transition entre le réseau hexagonal et le réseau carré, observée dans les borocarbures supraconducteurs qui ont une structure tétragonale [16, 17, 18, 19, 20, 21]. Ces effets sont déterminés par la géométrie de la surface de Fermi mais l'anisotropie de la fonction d'onde des paires de Cooper donne aussi naissance à des distorsions du réseau. Les lignes nodales du gap supraconducteur $d_{x^2-y^2}$ dans les cuprates à haute T_c favorisent par exemple le réseau carré [22, 23]. L'étude de la géométrie du réseau de vortex donne donc des informations combinées sur la surface de Fermi et sur l'anisotropie du paramètre d'ordre, comme illustrée par la discrimination entre les différentes symétries d'appariement possibles dans UPt_3 [24].

3-2 Modèle statistique de (G-L)

3-2-1 La théorie des transitions de phase de Landau

La très usuelle théorie des transitions de phases de Landau suppose l'existence d'une fonctionnelle énergie libre dépendant d'un champ local qui se confond avec le paramètre d'ordre de la transition de phase. En général, pour un champ \square ayant n composantes, la fonctionnelle énergie libre peut être développée en puissances de \square et $\vec{\nabla} \Psi$ au voisinage du point critique de la transition où $\square \approx \mathbf{0}$. Pour des raisons incombant essentiellement à la symétrie, la puissance (l'exposant) doit être paire puisque l'opération $\Psi \rightarrow -\Psi$ n'affecte pas l'énergie libre. L'énergie libre F s'écrit alors :

$$F = \int dV \left(a |\Psi|^2 + \frac{b}{2} |\Psi|^4 + \frac{c}{2} |(\vec{\nabla} - iq\vec{A})\Psi|^2 \right) \quad (3.55)$$

où a , b et c sont des coefficients dépendant des conditions du problème physique posé.

Pour une température à laquelle se produit une transition des phases, le coefficient a doit être de la forme $a = a_0 [(T/T_0) - 1]$ et b et c sont constants. Considérons maintenant un paramètre d'ordre complexe \square associé à un supraconducteur donné. En dérivant la fonctionnelle F par rapport au champ \square *, on obtient :

$$\mathbf{0} = a\Psi + b|\Psi|^2\Psi + 2c(\vec{\nabla} - iq\vec{A})^2\Psi \quad (3.56)$$

En dérivant la fonctionnelle F par rapport au potentiel vecteur \vec{A} on arrive à :

$$\mathbf{j}_s = 2c(\vec{\nabla} - iq\vec{A})^2 \Psi \quad (3.57)$$

où \mathbf{j}_s est le courant supraconducteur.

La solution de l'équation (3.56) correspondant au cas où le paramètre d'ordre Ψ est constant s'obtient en résolvant l'équation :

$$(\mathbf{a} + \mathbf{b}|\Psi|^2 = 0) \quad (3.58)$$

Cette équation admet deux solutions : $|\Psi|^2 = -\frac{a}{b}$ en dessous de T_0 et $\Psi = 0$ au dessus de T_0 . La solution pour laquelle l'énergie libre est minimale est la solution correcte.

3-2-2 Fluctuations : au delà du champ moyen

Les équations de GL (3.57) et (3.58) représentent les solutions en champ moyen du modèle statistique de GL où l'action ou le Hamiltonien dépend du champ à l'image de l'énergie libre F en champ moyen. L'action GL est :

$$S_{GL} = \int dV \left(a|\Psi|^2 + \frac{b}{2} |\Psi|^4 + \frac{c}{2} |(\vec{\nabla} - iq\vec{A})\Psi|^2 \right) \quad (3.59)$$

L'énergie libre est déterminée par intégration sur toutes les configurations possibles du champ Ψ et ce conformément à l'ensemble canonique. Par conséquent, il est possible de construire la fonction de partition

$$Z_{GL} = \int D\Psi e^{-\beta S_{GL}} \quad (3.60)$$

C'est une intégrale de dimension infinie renfermant des termes en gradient ce qui rend ce problème très difficile à résoudre. Dans les paragraphes qui suivent, on passera en revue les principales approches possibles permettant de résoudre ce problème par la construction ou la conception de la fonction de partition Z_{GL} :

- 1) L'approximation harmonique qui est très simple de mise en œuvre mais fort peu réaliste.
- 2) L'approche dite du groupe de renormalisation qui est très généraliste mais permet toutefois d'identifier la phase de transition.
- 3) les simulations numériques lesquelles peuvent être comme la réalisation expérimentale.

Ces différentes approches, permettent lorsqu'elles sont correctement utilisées une excellente approximation de la solution exacte.

3-2-3 Approximation harmonique et région critique

Il est impossible de calculer de façon rigoureusement exacte la fonction de partition Z_{GL} . Cependant, il est possible de la connaître au travers de son approximation harmonique ou gaussienne, c'est à dire moyennant la suppression du terme de puissance 4.

L'approximation gaussienne de l'action \mathbf{GL} est alors,

$$\mathbf{S}_h = \int d\mathbf{V} \left(\bar{\mathbf{a}} |\Psi|^2 + \frac{c}{2} |(\vec{\nabla} - i\mathbf{q}\vec{\mathbf{A}})\Psi|^2 \right) \quad (3.61)$$

où $\bar{\mathbf{a}} = \mathbf{a}$ dans le cas d'une approximation simple on a $\bar{\mathbf{a}} = \mathbf{a} + \frac{b}{2} (|\Psi|^2)$ dans l'approximation de Hartree-Fock.

La fonction de partition peut être explicitée de façon exacte en procédant au développement du champ Ψ en termes d'ondes planes Φ_n de l'équation de l'équation de Schrödinger en présence d'un champ magnétique avec un potentiel vecteur constant $\bar{\mathbf{a}}$

$$\left(\bar{\mathbf{a}} + \frac{c}{2} (\vec{\nabla} - i\mathbf{q}\vec{\mathbf{A}})^2 \right) \Phi_n = E_n \Phi_n \quad (3.62)$$

Les valeurs propres E_n de cette équation sont identiques aux solutions de l'oscillateur harmonique à 2 dimensions (2D) dans le cas d'une jauge symétrique

$$E_n = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n_x + n_y \right) + \frac{\hbar^2 K_z^2}{2m} \bar{a} \quad (3.63)$$

où $\omega = \mathbf{qB}$; avec

$$\Psi = \sum_n c_n \Phi_n \quad (3.64)$$

où la sommation est supposée faite sur \mathbf{k}_z , l'action (3.61) devient alors

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_h &= \int d\mathbf{V} \Psi^* \left(\bar{\mathbf{a}} |\Psi|^2 + \frac{c}{2} (\vec{\nabla} - i\mathbf{q}\vec{\mathbf{A}})^2 \right) \Psi = \int d\mathbf{V} \sum_m c_m^* \Phi_m^* \sum_n c_n E_n \Phi_n \\ &= \sum_n E_n |c_n|^2 \end{aligned} \quad (3.65)$$

La fonction de partition peut être séparée en simples intégrales gaussiennes :

$$\mathbf{Z}_h = \int \mathbf{D}\Psi e^{-\beta \mathbf{S}_h} = \int \prod_n d c_n e^{-\beta \sum_n E_n |c_n|^2} = \prod_n \int d c_n e^{-\beta E_n |c_n|^2} = \prod_n \frac{\pi}{\beta E_n} \quad (3.66)$$

L'énergie libre $\mathbf{F}_h = \beta^{-1} \log(\mathbf{Z}_h)$ de l'approximation harmonique prend alors la forme simple

$$\mathbf{F}_h = \beta^{-1} \sum_n \log(\beta E_n) \quad (3.67)$$

où le terme constant a été omis. Pour un champ nul, l'énergie libre est donnée par la somme sur les vecteurs \mathbf{k} dans toutes les directions

$$\mathbf{F}_h(\mathbf{B} = \mathbf{0}) = \beta^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \log \left[\beta \left(\bar{\mathbf{a}} + \frac{\hbar^2 K_z^2}{2m} \right) \right] \quad (3.68)$$

Dans l'approximation en champ fort, seul le niveau $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ est retenu puisque les autres contributions sont trop importantes

$$\mathbf{F}_h(\hbar\omega \gg K_B T) \approx \beta^{-1} \sum_{K_z} \log \left[\beta \left(\frac{1}{2} \hbar\omega + \bar{\mathbf{a}} + \frac{\hbar^2 K_z^2}{2m} \right) \right] \quad (3.69)$$

De là un fort champ magnétique réduit la dimensionnalité à **1** puisque tous les indicateurs physiques sont confinés dans le plus bas niveau de Landau (**LLL** \equiv Lowest Level Landau) avec $\mathbf{n} = \mathbf{0}$.

Il est possible de calculer les exposants critiques en ayant recours à l'approximation harmonique elle-même mais les résultats seraient trop éloignés de la solution exacte.

Nous allons à présent chercher à connaître l'étendue de la région entourant T_c où les corrélations sont si fortes que de simples calculs en champ moyen ne pourront plus donner des résultats fiables.

Ce pour quoi il est important de comprendre que nous sommes à la recherche d'un régime caractérisé par de très fortes corrélations et non de fortes fluctuations. En effet, les fluctuations d'une variable sont définies par ses déviations ou écarts standard alors que ses corrélations sont seulement mesurées par rapport à une autre variable pour un site différent par exemple.

Nous définissons à présent la déviation **D** entre l'approximation harmonique et l'approche du champ moyen par construction des corrélations harmoniques dans l'approximation harmonique :

$$\mathbf{D} = \frac{\sum_i (\langle \Psi_i^* \Psi_i \rangle - \langle \Psi_i^* \rangle \langle \Psi_i \rangle)}{\sum_i \langle \Psi_i^* \rangle^2} \quad (3.70)$$

Dans le cas où il n'y a pas de corrélations, la fonction de corrélation est identiquement nulle, $\mathbf{D} = \mathbf{0}$ et l'approximation du champ moyen est déclarée valable.

Par contre, si **D** est de l'ordre **1**, c'est à dire si les corrélations sont comparables (même taille) du paramètre d'ordre, la théorie du champ moyen n'est plus valable.

Le recours à l'approximation gaussienne pour évaluer ce coefficient est justifié par le fait que les simples moyennes $\langle \Psi_i^* \rangle$ sont égales aux paramètres d'ordre en champ moyen

$$\langle \Psi_i^* \rangle = \Psi_0 \quad (3.71)$$

La dérivation est alors

$$\mathbf{D} = \frac{\sum_i (\langle \Psi_i^* \Psi_i \rangle - \Psi_0^2)}{V \Psi_0^2} \quad (3.72)$$

Nous construisons à présent la corrélation en notation du continuum

$$V^{-2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \langle \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}') \rangle = V^{-1} \int d\mathbf{r} \langle \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{0}) \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^* \Psi_{\mathbf{k}} \rangle V \delta_{\mathbf{k},\mathbf{0}} = \frac{K_B T}{a} \quad (3.73)$$

où nous avons utilisé le résultat

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}}^* \Psi_{\mathbf{k}'} \rangle = \langle \Psi_{\mathbf{k}}^* \Psi_{\mathbf{k}} \rangle \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{K_B T}{a + \frac{1}{2} k^2} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \quad (3.74)$$

Le dénominateur de (3.74) est

$$\mathbf{V}\Psi_0^2 = \mathbf{V} \frac{a}{b} \quad (3.75)$$

Et la déviation est estimée à

$$\mathbf{D} = \mathbf{K}_B T \frac{b}{a^2 \mathbf{V}} \quad (3.76)$$

Nous constatons que \mathbf{D} est inversement proportionnel au volume d'intégration. Le problème qui nous est posé ici est de considérer les corrélations sur le volume \mathbf{V} en entier et non la restriction au seul volume de corrélation. La fonction de corrélation $\langle \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{0}) \rangle$ n'est différente de « zéro 0 » que lorsque $|\mathbf{r}|$ est petit devant la taille du volume de corrélation ξ . Nous remplacerons donc \mathbf{V} par ξ^d où d est la dimension :

$$\mathbf{D} = \mathbf{K}_B T \frac{b}{a^2 \xi^d} \quad (3.77)$$

La longueur de corrélation peut être déterminée par des calculs en champ moyen. Il s'agit seulement d'une échelle de longueur dont la valeur est $\xi = |\mathbf{a}|/c$ pour \mathbf{a} négatif. Il vient alors

$$\mathbf{D} = \mathbf{K}_B T \frac{b}{c^{d/2}} |\mathbf{a}|^{\frac{d-4}{2}} \quad (3.78)$$

Cette dimension revêt apparemment un caractère tout à fait particulier. En effet, quand $d > 4$ l'exposant de \mathbf{a} change de signe. La dimension 4 est une dimension critique pour laquelle les propriétés (critiques) changent. Au voisinage du point critique où $\mathbf{a} \rightarrow 0$, $\mathbf{D} \rightarrow \infty$ si la dimension d est inférieure à 4. Ceci signifie que la théorie de champ moyen devient inadaptée lorsque les corrélations sont très fortes. Si la dimension d est supérieure à 4, $\mathbf{D} \rightarrow 0$ et la théorie de champ moyen est valable. Cependant, la valeur des coefficients \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} peut avoir une influence sur certains paramètres. La taille de la région critique est définie comme celle correspondant au régime où $\mathbf{D} > 1$. En termes de température $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 \mathbf{t} = \mathbf{a}_0 [(T/T_c) - 1]$, la limite est alors donnée par $\mathbf{D} = 1$;

$$\mathbf{t}_c = [(T_c/T_c) - 1] \quad (3.79)$$

$$1 = \mathbf{K}_B T \frac{b}{c^{d/2}} |\mathbf{a}|^{\frac{d-4}{2}} \quad (3.80)$$

En utilisant $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 \mathbf{t}$, nous obtenons

$$\mathbf{t}_c = \frac{1}{\mathbf{a}_0} \left(\mathbf{K}_B T \frac{b}{c^{d/2}} \right)^{\frac{2}{4-d}} \quad (3.81)$$

L'utilisation des coefficients normalisés réduit le nombre de paramètres à deux :

$$\sigma := \xi^2 / \xi_0^2 \quad (3.82)$$

$$\mathbf{V}_0 := \frac{1}{\mathbf{K}_B b} \gamma \xi^{d-2} \quad (3.83)$$

où \square est la constante du réseau et σ est la longueur permettant de contrôler l'amplitude des fluctuations.

La région critique est alors définie par :

$$t_c = \left(\frac{T_c}{V_0}\right)^{\frac{2}{4-d}} (\sigma)^{\frac{2}{4-d}} \tag{3.84}$$

où la température T correspond à la véritable température T_c et non à la température initiale T_0 introduite en champ moyen. Le paramètre σ est considéré comme une constante spécifique au matériau étudié. σ peut varier de **1** à **10**.

Pour un supraconducteur conventionnel à basse température, V_0 est déterminé par la densité des porteurs de charge, de l'ordre de 10^4 et T_c est de l'ordre de **10**. L'évaluation de t_c conduit dans ce cas à :

$$t_c \sim \left(\frac{T_c}{V_0}\right)^2 \approx 10^{-8} \tag{3.85}$$

La région critique pour des supraconducteurs à basse température est donc très étroite. C'est pourquoi une théorie en champ moyen comme **BCS** est très satisfaisante quant à l'interprétation des propriétés des supraconducteurs conventionnels. S'agissant maintenant des supraconducteurs à haute température, en régime sousdopé présentant un comportement quasibidimensionnel (**2D**) nous avons,

$$t_c \sim \frac{T_c}{V_0} \approx 1 \tag{3.86}$$

puisque $T_c \approx V_0$. Ceci signifie que pour $T_c \approx 38K$, nous avons une région critique nette de ($\approx 38K$) autour de T_c , exposé qualitatif, s'il en est, mais révélateur de l'insuffisance de la théorie **BCS** en champ moyen à décrire le comportement des supraconducteurs à haute température.

3-2-4 Le groupe de renormalisation

La théorie du groupe de renormalisation a montré que, près d'un point critique, les propriétés thermodynamiques d'un système de taille L à une température réduite t et un champ réduit h, \dots , sont les mêmes que celles d'un système de taille L/l à une température réduite t^{yt} et un champ réduit h^{yh}, \dots , ce qui donne

$$f_s(t, h, \dots, L^{-1}) = l^{-d} f_s(t^{yt}, h^{yh}, \dots, (l/L)^{-1}) \tag{3.87}$$

où (yt) et (yh) sont les exposants de champ associé.

Une transition de phase n'apparaît que lorsque tous les arguments de f_s tendent vers **0**. En champ nul, on a

$$f_s(t, \dots, L^{-1}) = |t|^{2-\alpha} F_s^{\pm}(|t|^{-\gamma}/L) \tag{3.88}$$

Si la longueur de corrélation ξ est inférieure à L , le système se comporte comme un système infini.

Mais comme dans une simulation, la limite $t \rightarrow 0$ peut être prise sans que $L \rightarrow \infty$, la longueur de corrélation ne peut excéder la taille de la boîte de simulation; en d'autres termes, ceci correspond au fait que l'argument de la fonction F_f de l'équation (3.88) tend alors vers l'infini et cela signifie que l'on s'écarte alors du régime critique.

De part et d'autre du point critique le système est infini dans un voisinage qui diminue avec l'accroissement de la taille des boîtes de simulation, le comportement du système correspond à celui du système infini tandis qu'à l'intérieur de la région où la longueur de corrélation sature, on observe un changement de comportement du système par rapport au système infini. En notant F_c la fonction d'échelle de la chaleur spécifique qui dépend de la variable $(|t|^\gamma)/L$, on a

$$C_v(t, \dots, L^{-1}) = |t|^{-\alpha} F_c^\pm(|t|^{-\gamma}/L) \quad (3.90)$$

Comme $|t|^\alpha \rightarrow \infty$ quand $t \rightarrow 0$, il est nécessaire que $F_c^\pm(x) \rightarrow 0$ quand $x \rightarrow 0$. On réécrit ces fonctions comme

$$F_c^\pm(|t|^{-\gamma}/L) = (|t|^{-\gamma}/L)^{-k} D^\pm(Lt^\gamma) \quad (3.91)$$

avec $D^\pm(0)$ fini. Pour que la chaleur spécifique ne diverge pas quand $t \rightarrow 0$, il est nécessaire que

$$k = \alpha/\gamma \quad (3.92)$$

ce qui donne pour la chaleur spécifique.

$$C_v(t, L^{-1}) = L^{\alpha/\gamma} D(L|t|^\gamma) \quad (3.93)$$

La fonction $D \rightarrow 0$ quand son argument est grand et elle est toujours positive et finie. Dans la mesure où cette fonction est continue, elle présente donc un maximum pour une valeur finie de son argument noté x_0 , ce qui donne les résultats suivants pour un système de taille finie :

- le maximum de la chaleur spécifique apparaît à une température $T_c(L)$ qui est déplacée par rapport à celle du système infini de

$$T_c(L) - T_c \sim L^{-1/\gamma} \quad (3.94)$$

- le maximum de la chaleur spécifique d'un système de taille L est donné par la loi d'échelle

$$C_v(T_c(L), L^{-1}) \sim L^{\alpha/\gamma} \quad (3.95)$$

3-3 Concepts de la matière condensée et la transformation de Hubbard-Stratonovitch

3-3-1 Concepts de la matière condensée

3-3-1-1 Représentation de l'interaction

Dans le formalisme classique de Schrödinger les opérateurs ne dépendent pas du temps. C'est la fonction d'onde, évoluant dans le système, qui dépend du temps. Il est cependant possible d'introduire une autre approche celle où les opérateurs évolueraient avec le temps. Avec un tel formalisme, l'équation de Schrödinger ne décrit plus un champ fonction du temps mais devient une équation rendant compte de l'évolution des opérateurs avec le temps. Nous définissons à présent la transformation d'un opérateur c dans la représentation de l'interaction par un Hamiltonien $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$

$$\mathbf{C}(\tau) = e^{-\tau\mathbf{H}_0} \mathbf{C} e^{\tau\mathbf{H}_0} \tag{3.96}$$

où $\tau = it$ quand le temps de l'évolution considérée est réel.

3-3-1-2 Formalisme du temps imaginaire

Le formalisme du temps imaginaire va être défini pour une température finie. Le temps est une coordonnée qui reflète le caractère quantique des observables physiques, les opérateurs ne commutent pas en général. Supposons que le Hamiltonien quantique est de la forme

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V} \tag{3.97}$$

où \mathbf{H}_0 est le Hamiltonien sans interaction et \mathbf{V} celui de l'interaction. Le problème auquel nous sommes confrontés est d'évaluer la fonction de partition

$$\mathbf{Z} = \text{Tr } e^{-\beta\mathbf{H}} \tag{3.98}$$

où le symbole Tr correspond à la trace, c'est à dire la somme sur tous les états propres de \mathbf{H} . Habituellement, les états propres de \mathbf{H}_0 sont connus mais pas ceux de \mathbf{H} . Il est donc préférable de séparer \mathbf{H}_0 et \mathbf{V} . Par conséquent, le commutateur $[\mathbf{H}_0, \mathbf{V}]$ est différent de « zéro $\mathbf{0}$ » puisqu'il s'agit d'opérateurs quantiques.

L'introduction de la représentation de l'interaction

$$\mathbf{V}(\beta) = e^{-\beta\mathbf{H}_0} \mathbf{V} e^{\beta\mathbf{H}_0} \tag{3.99}$$

et de l'opérateur

$$\mathbf{U}(\beta) = e^{\beta\mathbf{H}_0} e^{-\beta\mathbf{H}} \tag{3.100}$$

nous conduit à la résolution de l'équation

$$\frac{\partial \mathbf{U}(\beta)}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} e^{\beta\mathbf{H}_0} e^{-\beta\mathbf{H}} = -\mathbf{V}(\beta) \mathbf{U}(\beta) \tag{3.101}$$

L'intégration de cette équation par rapport à β entraîne

$$\mathbf{U}(\beta) = \mathbf{1} - \int_0^\beta \Delta \tau_1 \mathbf{V}(\tau_1) \mathbf{U}(\tau_1) \quad (3.102)$$

puisque $(\mathbf{U}(0) = \mathbf{1})$. τ est appelé temps imaginaire puisque le remplacement de τ par it conduit à un état quantique dépendant du temps à la température $\mathbf{T} = \mathbf{0}$. Si on réitère cette équation, on obtient :

$$\mathbf{U}(\beta) = \mathbf{1} - \int_0^\beta \Delta \tau_1 \mathbf{V}(\tau_1) + (-1)^2 \int_0^\beta \Delta \tau_1 \int_0^{\tau_1} \Delta \tau_2 \mathbf{V}(\tau_2) \mathbf{U}(\tau_2) \quad (3.103)$$

Pour un nombre infini d'itérations, nous obtenons

$$\mathbf{U}(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^\beta \Delta \tau_1 \int_0^{\tau_1} \Delta \tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} \Delta \tau_n \mathbf{V}(\tau_1) \mathbf{V}(\tau_2) \dots \mathbf{V}(\tau_n) \quad (3.104)$$

Introduisons maintenant l'opérateur d'ordre du temps \mathbf{T} tel que :

$$\mathbf{T}[\mathbf{V}(\tau_1) \mathbf{V}(\tau_2) \mathbf{V}(\tau_3)] = \mathbf{V}(\tau_1) \mathbf{V}(\tau_2) \mathbf{V}(\tau_3) \quad (3.105)$$

si $\tau_3 < \tau_2 < \tau_1$. Pour une intégrale multidimensionnelle, les variables $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ peuvent prendre tous les ordres. En fait, il y a $n!$ combinaisons. Ceci amène l'identité

$$\begin{aligned} & \int_0^\beta \Delta \tau_1 \int_0^{\tau_1} \Delta \tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} \Delta \tau_n \mathbf{V}(\tau_1) \mathbf{V}(\tau_2) \dots \mathbf{V}(\tau_n) = \\ & = \frac{1}{n!} \int_0^\beta \Delta \tau_1 \int_0^{\tau_1} \Delta \tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} \Delta \tau_n \mathbf{T}[\mathbf{V}(\tau_1) \mathbf{V}(\tau_2) \mathbf{V}(\tau_n)] \end{aligned} \quad (3.106)$$

Finalement, nous pouvons mettre $\mathbf{U}(\beta)$ sous la forme d'une exponentielle de \mathbf{V} :

$$\mathbf{U}(\beta) = \mathbf{T} \mathbf{e}^{-\int_0^\beta \Delta \tau \mathbf{V}(\tau)} \quad (3.107)$$

On revient à présent à notre problème de départ où nous avons à construire la fonction de partition. L'usage de l'identité précédente nous conduit à :

$$\mathbf{Z} = \text{Tre}^{\beta \mathbf{H}} = \text{Tre}^{\beta \mathbf{H}_0} \mathbf{U}(\beta) = \text{Tre}^{\beta \mathbf{H}_0} \mathbf{T} \mathbf{e}^{-\int_0^\beta \Delta \tau \mathbf{V}(\tau)} = \mathbf{Z}_0 \langle \mathbf{T} \mathbf{e}^{-\int_0^\beta \Delta \tau \mathbf{V}(\tau)} \rangle_0 \quad (3.108)$$

où $\mathbf{Z}_0 = \text{Texp}(-\beta \mathbf{H}_0)$. Nous avons donc pu séparer $\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$ et réduit le problème à la détermination de la moyenne de $\mathbf{V}(\tau)$ sur le Hamiltonien \mathbf{H}_0 .

3-3-1-3 Intégrale de chemin en supraconductivité

On ne développera pas dans ce paragraphe la théorie des intégrales de chemin mais on en résumera les principaux résultats. Les intégrales de chemin permettent de transformer la théorie microscopique en théorie de champ. Les champs correspondent à des champs complexes quand l'opérateur de seconde quantification est bosonique, mais correspondent par contre aux nombres de Grassmann lorsque les opérateurs sont fermioniques. Les nombres de Grassmann sont des nombres complexes caractérisés par une relation de commutation spéciale. Considérant deux nombres de Grassmann ω_i et ω_j , nous avons :

$$\omega_i \omega_j + \omega_j \omega_i = \mathbf{0} \quad (3.109)$$

Ceci implique que $\omega^2_i = \mathbf{0}$. Toute fonction $\mathbf{f}(\omega)$ peut être développée comme

$$\mathbf{f}(\omega) = \mathbf{f}(\mathbf{0}) + \mathbf{f}'(\mathbf{0})\omega \quad (3.110)$$

puisque le thème d'ordre supérieure selon \mathbf{z} disparaît du fait que $\mathbf{z}^2 = \mathbf{0}$. Ainsi chaque fonction $\mathbf{f}(\omega_1, \dots, \omega_n)$ en termes de variable de Grassmann peut se mettre sous la forme.

$$\mathbf{f}(\omega_1, \dots, \omega_n) = \sum_{\mathbf{n}=0}^N \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_n} C_n(i_1, \dots, i_n) \omega_{i_1} \dots \omega_{i_n} \quad (3.111)$$

où C_n est une fonction complexe du multi-indexe \mathbf{i}_j .

L'intégrale de Grassmann sur la fonction $\mathbf{f}(\mathbf{z})$ est définie par :

$$\int \mathbf{g} d\omega \mathbf{f}(\omega) = \mathbf{f}'(\mathbf{0}) \quad (3.112)$$

L'intégration sur \mathbf{z} , considéré comme un nombre normal pour lequel $(\mathbf{z}^2/2) = \mathbf{0}$, et sachant que

$$\int d\omega \mathbf{f}(\omega + \eta) = \int d\omega \mathbf{f}(\omega) \quad (3.113)$$

L'intégrale de Grassmann se confond alors avec la dérivée de la fonction. En particulier, nous avons le résultat

$$\int \mathbf{g} d\omega \omega = \mathbf{1} \quad (3.114)$$

Le résultat le plus important à retenir est que la trace d'un opérateur peut être remplacée par son intégrale sur les nombres de Grassmann.

$$\text{Tr} = \sum_{\mathbf{n}} \langle \mathbf{n} | \mathbf{A} | \mathbf{n} \rangle = \int \mathbf{g} d\omega^* d\omega e^{-\omega^* \omega} \langle \omega | \mathbf{A} | \omega \rangle \quad (3.115)$$

La fonction de partition dans l'ensemble canonique est alors

$$\mathbf{Z} = \text{Tr} e^{-\beta \mathbf{H}} = \text{Tr} \left(e^{-\beta \mathbf{H} \Delta \tau} \right)^M = \int \mathbf{g} d\omega^* d\omega e^{-\omega^* \omega} \langle \omega | \left(e^{-\beta \mathbf{H} \Delta \tau} \right)^M | \omega \rangle \quad (3.116)$$

3-3-2 Le modèle de Hubbard

À cause de la bande de conduction étroite du niveau \mathbf{e}_\square , forçant les électrons à la localisation, l'approximation de tight-Binding est de mise. Dans cette approximation, un site atomique du réseau cristallin peut être associé à une fonction d'onde propre de l'électron. Le modèle de Hubbard appliqué à l'étude de ces matériaux, suppose que les électrons se déplacent d'un métal de transition à un autre (l'oxygène ne faisant pas partie du processus). Ce modèle fait l'hypothèse de départ qu'une seule bande constitue le véhicule de transport. Le Hamiltonien de ce système s'écrit alors

$$\mathbf{H}_H = -\sum_{(i,j)\sigma} \mathbf{t}_{ij} \mathbf{c}_{i\sigma}^\dagger \mathbf{c}_{j\sigma} + \mathbf{U} \sum_i \mathbf{n}_{i,\uparrow} \mathbf{n}_{i,\downarrow} \quad (3.117)$$

\mathbf{U} représente l'énergie de répulsion entre deux électrons situés sur un même site et \mathbf{t} le terme de saut qui dépend du recouvrement des orbitales \mathbf{d} des ions de cuivre ou de nickel de sites différents. Dans un tel modèle, si tous les spins initiaux sont alignés dans la même direction, on en déduit que le système est isolant, les charges sont localisées.

Le système est à demi rempli. À cause du remplissage, le système possède un ordre de charges par défaut.

D'aucune autre façon (sauf peut être vide ou pleins) il pourrait présenter un ordre de charges.

Les charges peuvent être localisées dans un remplissage quelconque si U est beaucoup plus élevée que le terme de saut. On définit ce type de système comme étant un isolant de Mott. De plus, la physique décrite par ce modèle est davantage représentative dans le cas où le métal de transition se retrouve dans un champ cristallin de type orthogonal ou tétragonal où la dégénérescence du niveau e_g , est levée. Dans le cas d'une structure pérovskite, ce niveau est dégénéré à moins que le remplissage permettent une distorsion de type Jahn-Teller pour minimiser son énergie comme dans le cas du composé La_2CuO_4 . Autrement, le degré de liberté d'orbitale est un aspect important à considérer.

3-3-3 Le modèle de Hubbard dégénéré

Pour tenir compte du degré de liberté d'orbitale sur un même site, le modèle de Hubbard dégénéré a été développé [25]. Ce modèle contient aussi un couplage de Hund dans le terme H_{DUJ} et une interaction de Coulomb à longue portée V . Le Hamiltonien du modèle de Hubbard dégénéré s'écrit

$$H_{DH} = H_{Dt} + H_{DU} + H_{DV} + H_{DUJ} \quad (3.118)$$

La particularité de ce modèle est la possibilité d'un électron de changer d'orbitale sur un même site pouvant ainsi apporter une anisotropie de transport importante dans le cas de la bande e_g . Le nuage électronique de l'état $d_{x^2-y^2}$ et celui de l'état $d_{z^2-x^2}$ ne pointe pas dans la même direction.

Dans le cas d'un matériau dopé, il est possible d'envisager une distribution non homogène des charges. La faiblesse de ce modèle est qu'il ne tient aucunement compte du lien des métaux de transition avec les oxygènes, le modèle $d-p$ tient compte de cette réalité.

3-3-4 Le modèle (d-p)

Dans une configuration de type Jahn-Teller ou pour un métal de transition ayant un rayon atomique plus élevé, l'hybridation des orbitales d du métal et p de l'oxygène est renforcée. En général, c'est le cas des cuprates comparativement aux nickelates. Dans un tel cas, il est possible que le niveau p de l'oxygène se rapproche de l'énergie de Fermi [25]. L'utilisation du modèle $d-p$ décrit ce mécanisme

$$H_{dp} = H_{dpt} + H_{dpU} + H_{dpV} \quad (3.119)$$

où chacun des termes est donné pare

$$\mathbf{H}_{dpt} = -\sum_{(i,j)\sigma} \mathbf{t}_{pd} (\mathbf{d}_{i\sigma}^\dagger \mathbf{p}_{j\sigma} + \text{c. c.}) + \epsilon_d \sum_i \mathbf{n}_{di} + \epsilon_p \sum_j \mathbf{n}_{pj} \quad (3.120)$$

$$\mathbf{H}_{dpU} = \mathbf{U}_{dd} \sum_i \mathbf{n}_{di,\uparrow} \mathbf{n}_{di,\downarrow} + \mathbf{U}_{pp} \sum_j \mathbf{n}_{pj,\uparrow} \mathbf{n}_{pj,\downarrow} \quad (3.121)$$

$$\mathbf{H}_{dpV} = \mathbf{U}_{pd} \sum_{(i,j)} \mathbf{n}_{pi} \mathbf{n}_{dj} \quad (3.122)$$

Le terme \mathbf{H}_{dpU} tient compte de l'énergie de répulsion de l'interaction de Coulomb de deux électrons sur un site \mathbf{p} (\mathbf{U}_{dd}) ainsi que deux électrons sur le site \mathbf{p} (\mathbf{U}_{pp}). Le processus de deuxième ordre dans le terme \mathbf{p} (\mathbf{U}_{dpt}) coûte une énergie $|\epsilon_d - \epsilon_p|$. Selon la grandeur de cette énergie, le matériau dans son état isolant sera soit de type isolant de Mott-Hubbard ($\mathbf{U}_{dd} < |\epsilon_d - \epsilon_p|$) ou bien de type isolant de transfert de charges $\mathbf{U}_{pp} < |\epsilon_d - \epsilon_p|$ (figure 3-3). Ce qui est intéressant de ce modèle, c'est que selon l'énergie des interactions en jeu dans un matériau dopé aux trous, un matériau peut mener à la localisation des charges sur un site d'un métal de transition (Mott-Hubbard) ou d'oxygène (Transfert de charges).

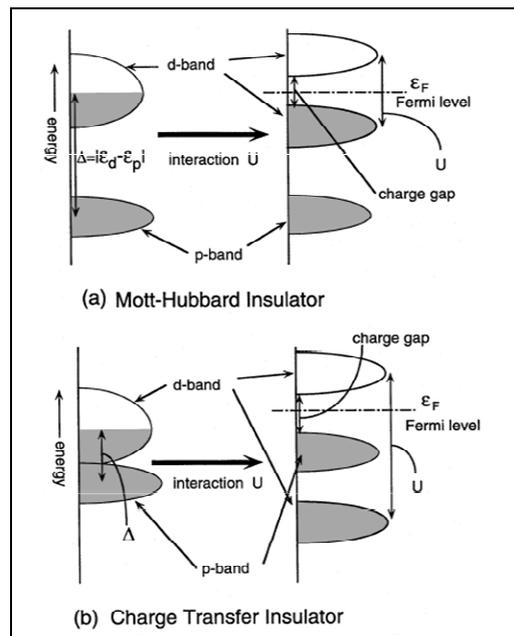


Figure 3-3 : Niveaux d'énergie pour un matériau ayant (a) un gap de charge de type Mott-Hubbard ou (b) un gap de charge de type transfert de charges [25].

Nous verrons lors de la présentation des observations expérimentales que cette possibilité est actuellement au centre de plusieurs questionnements. La nouveauté apportée par les modèles présentés dans cette section comparativement à ceux dans les manganites est la possibilité d'un processus de deuxième ordre entre un oxygène et un métal de transition. L'interaction à longue portée entre électrons d'un site d'oxygène et d'un site de métal de transition pourrait constituer une autre façon permettant de former des ordres de charges.

Autrement, la même physique est décrite sauf l'interaction antiferromagnétique et le couplage électron-phonon qui sont absents.

3-3-5 La transformation de Hubbard-Stratonovitch

Cette transformation permet de transformer le Hamiltonien microscopique en un champ effectif par introduction du champ complexe d'appariement ϕ . Nous commencerons par le modèle attractif de Hubbard dont le Hamiltonien est

$$H = -\sum_{(ij)\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{i\uparrow} \quad (3.123)$$

avec un saut t_{ij} entre les plus proches sites voisins i et j dans un réseau carré. La transformation de Hubbard-Stratonovitch est basée sur l'identité pour un opérateur (O).

$$e^{-aO^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\pi x^2 - 2i\sqrt{a\pi}xO} \quad (3.124)$$

ou pour deux opérateurs A et B :

$$e^{-aAB} = \int dz dz^* e^{-\pi|z|^2 - \sqrt{a\pi}(zA + z^*B)} \quad (3.125)$$

La fonction de partition du Hamiltonien (3.123) est donnée par :

$$Z = \text{Tre}^{-\beta(H_0+V)} \quad (3.126)$$

où H_0 représente la partie de non-interaction de H . Introduisons maintenant la fonction de partition de cette contribution de non-interaction :

$$Z_0 = \text{Tre}^{-\beta(H_0)} \quad (3.127)$$

Il en résulte que la fonction de partition totale s'écrit

$$Z = \text{Tre}^{-\beta H_0} \text{Te}^{-\int_0^\beta \Delta\tau V(\tau)} \quad (3.128)$$

3-4 Simulations Monte Carlo

3-4-1 Algorithme

La procédure de mise en œuvre de cet algorithme explore une certaine configuration spatiale en utilisant des nombres pris au hasard. A titre d'exemple, il est possible de calculer des intégrales en choisissant aléatoirement des nombres. Le nombre $\pi = 3.141\dots$ est obtenu en sélectionnant des nombres dans une surface-unité carrée contenant un disque. Alors le nombre de points N_{disq} qui se trouve à l'intérieur du disque sur le nombre total $N_{\text{carré}}$ permet de calculer π : $\pi := \frac{\text{surface du disque}}{\text{surface du carré}} \approx \frac{N_{\text{disq}}}{N_{\text{carré}}}$. L'algorithme que nous présentons est un algorithme MONTE CARLO spécial permettant de calculer des intégrales ou des sommes multidimensionnelles. Une fois que la modélisation relative à un système physique donne a été choisie, la deuxième étape du travail consiste à déterminer les propriétés statistiques du modèle en effectuant une simulation.

Si l'on s'intéresse aux propriétés statiques du modèle, le calcul de la fonction de partition du système se ramène au calcul d'une intégrale ou d'une somme discrète (de configuration) de la forme :

$$Z = \sum_i e^{-\beta \cdot U(i)} \quad (3.129)$$

$$S[\Psi] = \int d^d r \left[a t |\Psi|^2 + \frac{b}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{2} |\nabla \Psi|^2 \right] \quad (3.130)$$

où i est un indice parcourant l'ensemble des configurations accessibles au système. Si l'on prend le simple exemple d'un modèle de gaz sur réseau tridimensionnel dont la dimension linéaire est 10 , le nombre de configurations est égal à $2^{1000} \approx 10^{301}$, ce qui rend impossible le calcul complet de la somme dans l'équation (3.55). Pour un système continu, il est de toute façon nécessaire de discrétiser l'intégrale.

En prenant 10 points pour chaque coordonnée d'espace et avec 100 particules évoluant dans un espace à 3 dimensions, le nombre de points est alors égal à 10^{300} , ce qui est du même ordre de grandeur que pour un système sur le réseau précédent qui avait un nombre de particules beaucoup plus grand.

Il est donc nécessaire de disposer de méthodes spécifiques pour évaluer les intégrales multidimensionnelles. La technique utilisée est la méthode dite de Monte Carlo avec un algorithme d' "échantillonnage d'importance".

3-4-1-1 Échantillonnage aléatoire et pondéré

Pour comprendre l'utilité d'un échantillonnage pondéré, nous allons tout d'abord considérer l'exemple le plus simple, celui d'une intégrale unidimensionnelle :

$$I = \int_a^b dx f(x) \quad (3.131)$$

$$Z = \int D^2 \Psi e^{-\beta S[\Psi]} \quad (3.132)$$

cette intégrale peut être réécrite sous la forme :

$$I = (a - b) \langle f(x) \rangle \quad (3.133)$$

$$S = K_B V_0 \left[U_R + \sum_{(ij)} |\Psi_i + \Psi_j|^2 \right] \quad (3.134)$$

où $\langle f(x) \rangle$ représente la moyenne de la fonction sur l'intervalle $[a, b]$. En choisissant aléatoirement et uniformément N_r points le long de l'intervalle $[a, b]$ et en calculant la valeur de la fonction pour chacun de ces points, on obtient une estimation d'intégrale par l'expression :

$$I \cong \frac{(b-a)}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} f(x_i) \quad (3.135)$$

La convergence de cette méthode peut être estimée, en calculant la variance σ^2 de la somme I^2 . Or, on a

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_f^2} \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{j=1}^{N_f} \left(\langle f(\mathbf{x}_i) \rangle - \langle f(\mathbf{x}_j) \rangle \right) \left(\langle f(\mathbf{x}_i) \rangle - \langle f(\mathbf{x}_j) \rangle \right) \quad (3.136)$$

Les points étant choisis indépendamment, les termes croisés s'annulent, et on obtient

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_f^2} \sum_{i=1}^{N_f} \left(\langle (f(\mathbf{x}_i))^2 \rangle - \langle f(\mathbf{x}_i) \rangle^2 \right) \quad (3.137)$$

La dépendance en $1/N_f$ donne une convergence a priori assez lente, mais il n'y a pas de modifications simples pour obtenir une convergence plus rapide. On peut à l'inverse modifier de façon importante l'écart-type. Pour cela, il paraît clair que si la fonction f ne prend des valeurs significatives que sur des petites régions de l'intervalle $[a, b]$, il est inutile de calculer la fonction en des points où sa valeur est très faible. En utilisant une distribution aléatoire non uniforme avec un poids $\omega(\mathbf{x})$, l'intégrale se réécrit

$$I = \int_a^b d\mathbf{x} \frac{f(\mathbf{x})}{\omega(\mathbf{x})} \omega(\mathbf{x}) \quad (3.138)$$

Si $\omega(\mathbf{x})$ est toujours positif, on peut définir $d\mathbf{u} = \omega(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ avec $\mathbf{u}(a) = a$ et $\mathbf{u}(b) = b$, et

$$I = \int_a^b d\mathbf{u} \frac{f(\mathbf{x}(\mathbf{u}))}{\omega(\mathbf{x}(\mathbf{u}))} \quad (3.139)$$

on a alors une estimation de l'intégrale qui est donnée par

$$I \cong \frac{(b-a)}{N_f} \sum_{i=1}^{N_f} \frac{f(\mathbf{x}(u_i))}{\omega(\mathbf{x}(u_i))} \quad (3.140)$$

avec la distribution de poids $\omega(\mathbf{x})$. De manière similaire, la variance de l'estimation devient alors

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^{N_f} \left(\left\langle \left(\frac{f(\mathbf{x}(u_i))}{\omega(\mathbf{x}(u_i))} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{f(\mathbf{x}(u_i))}{\omega(\mathbf{x}(u_i))} \right\rangle^2 \right) \quad (3.141)$$

En choisissant la fonction de poids ω proportionnelle à f , la variance s'annule. Cette merveilleuse astuce n'est possible qu'à une dimension. En dimension supérieure, le changement de variables dans une intégrale multiple fait intervenir la valeur absolue d'un jacobien et on ne peut donc pas trouver de manière intuitive le changement de variable à effectuer pour obtenir une fonction de poids satisfaisante.

3-4-1-2 Chaîne de Markov pour échantillonner le système à l'équilibre

Reprenons notre problème de mécanique statistique : nous sommes intéressés le plus souvent par le calcul de la moyenne thermique d'une grandeur et non directement par la fonction de partition :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta U_i)}{Z} \quad (3.142)$$

on peut noter que

$$P_i = \frac{\exp(-\beta U_i)}{Z} \quad (3.143)$$

définit la probabilité d'avoir la configuration \mathbf{i} à l'équilibre (P_i est toujours positif et $\sum_i P_i = 1$). Si l'on était capable de générer des configurations avec ce poids, la moyenne thermique de \mathbf{A} serait estimée par

$$\langle \mathbf{A} \rangle \cong \frac{1}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} \mathbf{A}_i \quad (3.144)$$

où N_r est le nombre de points calculés; on serait alors ramené au calcul du paragraphe précédent. Avant d'explicitier ce point, nous allons introduire quelques définitions. Considérant l'ensemble des configurations, \mathbf{i} on introduit un temps \mathbf{t} prenant les valeurs discrètes associées au comptage des itérations dans la simulation. Ce temps n'a pas de relation directe avec le temps réel du système. On appelle $\mathbf{p}(\mathbf{i}, \mathbf{t})$ la probabilité du système d'être dans la configuration \mathbf{i} au temps \mathbf{t} . Reprenons maintenant les termes de la dynamique choisie : dynamique stochastique signifie que le passage d'une configuration à une autre est le choix d'une procédure aléatoire et Markovien signifie que la probabilité d'aller vers une configuration \mathbf{j} à l'instant $\mathbf{t} + 1$, sachant que le système était dans la configuration \mathbf{i} à l'instant \mathbf{t} , ne dépend pas des configurations du système pour des instants antérieurs (mémoire limitée à l'instant \mathbf{t}); cette probabilité conditionnelle est notée $\mathbf{W}(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j})$. L'équation d'évolution du système est alors donnée par l'équation maîtresse suivante :

$$P(\mathbf{i}, \mathbf{t} + 1) = P(\mathbf{i}, \mathbf{t}) + \sum_j W(\mathbf{j} \rightarrow \mathbf{i}) P(\mathbf{j}, \mathbf{t}) - W(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j}) P(\mathbf{i}, \mathbf{t}) \quad (3.145)$$

Cette équation traduit le bilan suivant : à l'instant $\mathbf{t} + 1$, la probabilité du système d'être dans l'état \mathbf{i} est égale à celle de l'instant précédent, augmentée par la possibilité que le système qui se trouve dans n'importe quelle autre configuration puisse aller dans l'état \mathbf{i} et diminuée par la possibilité que le système qui se trouvait dans l'état \mathbf{i} puisse aller vers n'importe quelle autre configuration.

À l'instant $\mathbf{t} = 0$, le système est placé dans une configuration initiale \mathbf{i}_0 qui s'exprime comme $\mathbf{p}(\mathbf{i}) = \delta_{\mathbf{i}, \mathbf{i}_0}$, ce qui signifie que, quel que soit le choix de cette configuration, le système ne satisfait pas $\mathbf{p}(\mathbf{i}) = N_i$ qui est la condition recherchée. An que le système converge vers l'équilibre, avec l'équation d'évolution (3.145), on obtient l'ensemble des conditions suivantes

$$\sum_j W(\mathbf{j} \rightarrow \mathbf{i}) N_j = N_i \sum_j W(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j}) \quad (3.146)$$

Une solution simple de ce système d'équations est donnée par

$$W(\mathbf{j} \rightarrow \mathbf{i}) N_j = W(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j}) N_i \quad (3.147)$$

Cette relation, (3.70), est connue sous le nom de micro-réversibilité ou de bilan détaillé. Elle exprime le fait que, dans l'état stationnaire, (ou état d'équilibre si le processus n'a pas engendré une brisure d'ergodicité), la probabilité que le système puisse aller d'un état d'équilibre \mathbf{i} vers un état \mathbf{j} est la même que celle d'aller d'un état d'équilibre \mathbf{j} vers un état \mathbf{i} . Ajoutons que cette condition n'est qu'une condition suffisante, car nous n'avons pas prouvé simultanément que la solution du système d'équations (3.69) est unique et que l'équation (3.70) est la meilleure solution. Pour des raisons pratiques, la quasi-totalité des algorithmes Monte Carlo repose sur cette solution. L'équation (3.70) peut être aisément réécrite sous la forme :

$$\frac{W(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j})}{W(\mathbf{j} \rightarrow \mathbf{i})} = \frac{N_j}{N_i} = \exp(-\beta(U(\mathbf{j}) - U(\mathbf{i}))) \quad (3.148)$$

Cela implique que les inconnues $W(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j})$ que l'on cherche à déterminer ne dépendent pas de la fonction Z , mais uniquement du facteur de Boltzmann.

Le processus élémentaire dans un algorithme Monte Carlo est la succession de deux étapes :

1) à partir d'une configuration \mathbf{i} , on tire au hasard une configuration \mathbf{j} , avec une probabilité $\alpha(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j})$.

2) cette nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité $\Pi(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j})$. Ainsi, on a

$$W(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j}) = \alpha(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j})\Pi(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j}) \quad (3.149)$$

on considèrera que $\alpha(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j}) = \alpha(\mathbf{j} \rightarrow \mathbf{i})$. Dans ce cas, nous avons

$$\frac{\Pi(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j})}{\Pi(\mathbf{j} \rightarrow \mathbf{i})} = \exp[-\beta(U(\mathbf{j}) - U(\mathbf{i}))] \quad (3.150)$$

La solution choisie est

$$\Pi(\mathbf{i} \rightarrow \mathbf{j}) = \begin{cases} \exp[-\beta(U(\mathbf{j}) - U(\mathbf{i}))]; & \text{si } U(\mathbf{j}) > U(\mathbf{i}) \\ 1 & ; \text{si } U(\mathbf{j}) \leq U(\mathbf{i}) \end{cases} \quad (3.151)$$

Cette solution est, dans la plupart des cas, très efficace et simple à mettre en œuvre. Quelques commentaires concernant la mise en place ou l'utilisation d'un algorithme Monte Carlo : Le calcul d'une moyenne thermique ne peut commencer que lorsque le système a atteint l'équilibre, c'est à dire quand $\mathbf{P} \cong \mathbf{P}_{eq}$. Ainsi dans une simulation Monte Carlo, il y a généralement deux périodes :

- la première, où partant d'une configuration initiale, on réalise une dynamique afin d'amener le système près de l'équilibre;
- la seconde période, où le système évolue au voisinage de l'équilibre, et où le calcul des moyennes est réalisé.

En l'absence de critère précis, la durée de la première période n'est pas facilement prévisible. Une première technique a consisté pendant longtemps à suivre l'énergie instantanée du système et à considérer que l'équilibre est atteint lorsque l'énergie se stabilise autour d'une valeur quasi-stationnaire. Une méthode plus précise consiste à estimer le temps de relaxation de la fonction de corrélation et de choisir un temps assez nettement supérieur à ce temps pour commencer la seconde période. Pour des systèmes sans désordre gelé, et pour des températures suffisamment supérieures à celle où se produit une transition de phase, ce critère reste raisonnable, en première approximation.

A titre d'exemple, supposons que nous ayons à évaluer directement et précisément la densité d'états $N(E)$ du système, difficilement dans les simulations Monte Carlo usuelles. Une fois cette dernière connue, on pourra remonter à toute l'information statistique du système à T fixée

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int A(E) N(E) e^{-\beta E} dE \quad (3.152)$$

avec la fonction de partition

$$Z = \int N(E) e^{-\beta E} dE \quad (3.153)$$

La densité d'états étant a priori inconnue, on l'initialise à $N(E) = 1$. On réalise alors une marche aléatoire dans l'espace des phases, dans un intervalle d'énergie $[E_-, E_+]$, avec des probabilités $P_c = 1/N(E_c)$. L'échantillonnage d'importance correspondant donne les probabilités de réaliser ces mouvements :

$$W_{cc'} = \min \left[1, \frac{N(E_{c'})}{N(E_c)} \right] \quad (3.154)$$

Au cours de la marche aléatoire, on construit un histogramme des énergies visitées $N(E)$. On modifie de plus la densité d'états à chaque visite (mouvement accepté ou refusé) par la règle $N(E) \rightarrow \gamma_1 \times N(E)$ où γ_1 est le facteur de modification initial, choisi strictement supérieur à 1. Une fois l'histogramme approximativement plat on réinitialise ce dernier et on affine le facteur de modification au moyen d'une fonction le faisant converger vers 1, comme $\gamma_{n+1} = \sqrt{\gamma_n}$. Le critère $0 < \frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} < \epsilon$; $\forall E \in [E_-, E_+]$, où $\sigma_N = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ est la variance de l'histogramme, est utilisé pour déterminer avec quelle précision l'histogramme peut être considéré comme plat.

On reprend alors les mêmes étapes, marche aléatoire en modifiant $N(E)$ puis affinement de γ_n jusqu'à ce que ce dernier ne puisse plus apporter de précision significative à notre connaissance de la densité d'états ($\gamma = 1 + 10^{-8}$ par exemple).

Savoir pourquoi cet algorithme, en générant un histogramme des énergies visitées plat permet à $N(E)$ de converger vers la densité d'états exacte du système (à un facteur près) n'est pas trivial et reste même à démontrer.

Tout au plus pouvons-nous remarquer que chaque visite d'une énergie a pour conséquence de la défavoriser en diminuant sa probabilité P_c associée, incitant le système à plus de mobilité dans l'intervalle $[E_-, E_+]$ rendant ainsi l'histogramme globalement plat. En pratique, on considère plutôt l'entropie définie par $S(E) = K_B \ln N(E)$, soit :

- une distribution d'équilibre $P_c = \exp[S(E)/K_B]$;
- soit un échantillonnage d'importance $W_{c'} = \min[1, \exp(-\Delta S/K_B)]$, où l'on a posé $\Delta S = S(E_{c'}) - S(E_c)$;
- une modification à chaque visite de type $S(E) \rightarrow S(E) + \Gamma$, avec Γ relié à γ par $\Gamma = K_B \ln \gamma > 0$;
- une loi d'affinement $\Gamma_{n+1} = \Gamma_n/2$ faisant converger Γ vers 0. Au même titre que $N(E)$, $S(E)$ contient toute l'information statistique du système en utilisant (3.77) on peut calculer la chaleur spécifique à volume constant par le théorème de fluctuation

- dissipation

$$C_V = \frac{\sigma_E^2}{K_B T^2} \tag{3.155}$$

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \tag{3.156}$$

Toutefois, comme $S(E)$ est un grand nombre à la fin de la simulation, pour réaliser les moyennes on procède à la régularisation des facteurs

$$N(E)e^{-\beta E} = e^{-\beta[E - TS(E)]} \rightarrow \exp\left\{-\beta E + \left[\frac{S(E)}{K_B} - \Delta(\beta)\right]\right\}, \quad \bar{S} = \frac{S(E)}{K_B} - \Delta(\beta) \text{ où } \Delta(\beta) \text{ est un}$$

nombre permettant de ramener $(\bar{S} = \frac{S(E)}{K_B} - \Delta(\beta))$ à une valeur pour laquelle l'intégration numérique est alors possible, (i.e. $\bar{S} \sim O(1)$). Pour finir, revenons sur l'importance du facteur de modification γ dans la simulation.

Tout d'abord, plus γ_1 (valeur initiale) est grand, plus $N(E)$ converge rapidement vers sa valeur exacte, mais notre estimation est alors entachée d'une erreur importante.

A l'inverse, un petit $\gamma_1 (= 1 + \epsilon)$, $\epsilon > 0$ permet d'estimer plus précisément $N(E)$, ce qui se paie par une vitesse de convergence plus faible.

La valeur $\gamma_1 = \exp(1)$, soit $\Gamma_1 = 1$ (en unités K_B) semble réaliser un assez bon compromis.

Enfin, comme $N(E)$ et donc les probabilités P_c sont modifiées dynamiquement, la condition de bilan détaillé n'est en fait pas vérifiée au cours de la simulation.

Toutefois, γ tendant assez vite vers 1, $N(E)$ approche la densité d'états exacte et le bilan détaillé est approximativement vérifiée (d'autant mieux que la simulation se poursuit). Comme $S(E)$ est connue à la fin de la simulation à $\Gamma = K_B \ln \gamma$ près, on dit qu'il est vérifié à $\ln \gamma$ près.

Signalons pour finir que cet algorithme peut être mené en parallèle sur plusieurs intervalles d'énergie $[E_i^-, E_i^+]$ afin d'en augmenter l'efficacité.

Il est alors nécessaire que ces intervalles se recouvrent ($E_i^- > E_{i-1}^+$) afin de reconstruire $N(E)$ à la fin de la simulation.

3-4-2 Algorithme pour le modèle statistique de (G-L)

Le modèle de GL est la version statistique de la théorie de champ moyen de LANDAU et vice-versa.

L'action S du modèle de GL a la même forme que l'énergie libre (3.130) dans la théorie de champ moyen de LANDAU :

$$S[\Psi] = \int d^d r [a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2}|\nabla\Psi|^2] \tag{3.157}$$

La fonction de partition Z dans l'ensemble canonique est la somme sur toutes les configurations possibles du champ complexe Ψ

$$Z = \int D^2 \Psi e^{-\beta S[\Psi]} \tag{3.158}$$

Les trois particularités de ce modèle sont :

- 1) le champ Ψ est continu dans l'espace.
- 2) la taille ou l'amplitude du champ n'est pas fixée mais déterminée par le potentiel $a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4$ (3.159)

- 3) Ψ est complexe et appartient à la classe universelle XY. Sur le réseau, avec un réseau spatial \square , on normalise le Hamiltonien en introduisant $R^2 = |\Psi|^2/a$ et b , où b est la longueur de corrélation en champ moyen à la température $T = 0$.

L'action normalisée s'écrit alors,

$$S = K_B V_0 \left[U_R + \sum_{\langle ij \rangle} |\Psi_i - \Psi_j|^2 \right] \tag{3.160}$$

$$\text{où } U_r := \sum_{i=1}^N [\sigma (tR_i^2 + R_i^4/2)] \tag{3.161}$$

Nous disposons maintenant de trois paramètres indépendants : V_0 , σ , T_0 ; $\sqrt{\sigma} = \epsilon/\xi_0$ est le nombre de degrés de liberté et sa valeur est comprise entre 3 et 10.

Celui-ci nécessite que la constante du réseau doive varier de 3 à $10\xi_0$ afin que l'on puisse définir le voisinage de \square représentatif du modèle microscopique.

La procédure adoptée dans l'algorithme Monte Carlo est la suivante :

1) Commencer par une configuration prise au hasard $\square_1^{(0)}, \dots, \square_n^{(0)}$;

où \square est complexe $|\square| < 1$.

2) Prendre la première variable et la faire varier comme suit :

$\Psi_1^{(0)} \rightarrow \Psi_1' = \Psi_1^{(0)} + \Psi\Psi$, où $\Psi\Psi$ est un nombre complexe quelconque dont le module est inférieur à la limite L_\square .

3) Evaluer f'/f_0 .

4) Si $f'/f_0 > 1$, alors $S_1^{(0)} = S_1'$, si $f'/f_0 < 1$, on accepte alors la variation si un nombre quelconque r compris entre 0 et 1 satisfait $r < f'/f_0$.

Références

- [1] F. & H. London, Proc. Roy. Soc. (London) A149, 71 (1935).
- [2] D. V. Hung, thèse de Doctorat «Etude théorique de l'état de vortex dans de nouveaux supraconducteurs: MgB_2 et $PrOs_4Sb_{12}$ » Université de Joseph Fourier-Grenoble I, janvier (2006).
- [3] E. H. Brandt, J. Low Temp. Phys. 139, 21 (2005).
- [4] E. Helfand & N. R. Werthamer, Phys. Rev. Lett. 13, 686 (1964).
- [5] E. Helfand & N. R. Werthamer, Phys. Rev. 147, 288 (1966).
- [6] N. R. Hohenberg & N. R. Werthamer, Phys. Rev. 153, 493 (1967).
- [7] D. R. Tilley, G. J. van Gorp, & C. W. Berghout, Phys. Lett. 12, 305 (1964).
- [8] W. H. Butler, Phys. Rev. Lett. 44, 1516 (1980).
- [9] T. Kita & M. Arai, Phys. Rev. B 70, 224522 (2004).
- [10] J. Schelten, M. Ullmaier, & W. Schmatz, Phys. Stat. Sol. (b) 48, 619 (1971).
- [11] M. Trauble & U. Essmann, Phys. Stat. Sol. 18, 813 (1966).
- [12] K. Takanaka & T. Nagashima, Prog. Theor. Phys. 43, 18 (1970).
- [13] K. Takanaka, Prog. Theor. Phys. 46, 1301 (1971).
- [14] K. Takanaka, Prog. Theor. Phys. 49, 64 (1973).
- [15] K. Takanaka, dans Anisotropy Effects in Superconductors, édité par H. Weber; Plenum, New York (1977).
- [16] U. Yaron, P. L. Gammel, A. P. Ramirez, D. A. Huse, D. J. Bishop, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, K. Mortensen, and M. R. Eskildsen, Nature (London) 382, 236 (1996).
- [17] Y. De Wilde, M. Iavarone, U. Welp, V. Metlushko, A. E. Koshelev, I. Aranson, and G. W. Crabtree, Phys. Rev. Lett. 78, 4273 (1997).
- [18] M. R. Eskildsen, A. B. Abrahamsen, V. G. Kogan, P. L. Gammel, K. Mortensen, N. H. Andersen, and P. C. Canfield, Phys. Rev. Lett 86, 5148 (2001).
- [19] V. G. Kogan, A. Gurevich, J. H. Cho, D. C. Johnston, M. Xu, J. R. Thompson, and A. Martynovich, Phys. Rev. B 54, 12386 (1996).
- [20] K. Park and D. A. Huse, Phys. Rev. B 58, 9527 (1998).
- [21] A. D. Klironomos and A. T. Dorsey, Phys. Rev. Lett. 91, 097002 (2003).
- [22] H. Won and K. Maki, Europhys. Lett. 30, 421 (1995).

- [23] I. Affleck, M. Franz, and M. Amin, Phys. Rev. B 55, R705 (1997).
- [24] T. Champel and V. P. Mineev, Phys. Rev. Lett. 86, 4903 (2001).
- [25] Imada, Masatoshi, Atsushi Fujimori et Yoshinori Tokura. Metal-insulator transitions. Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998).

Chapitre 4

Approche variationnelle du le modèle statistique de (G-L) et thermodynamique des supraconducteurs non conventionnels

4-1 Approche variationnelle

4-1-1 Choix de la bonne approche variationnelle

Nous allons montrer que le choix de la variable doit être choisi de manière judicieuse. A titre d'exemple, nous pouvons calculer le minimum d'une fonction $f(\mathbf{x})$ soit par rapport à \mathbf{x} ou par rapport à $\mathbf{a} = \mathbf{x}^2$ avec $f'(\mathbf{a}) = f'(\sqrt{\mathbf{a}})$. Sur cet exemple, les deux méthodes conduisent au même résultat. Cependant, dans le cas d'un calcul d'intégrales, les résultats peuvent être différents comme nous allons le montrer à travers l'exemple simple suivant. Considérons la distribution de probabilité

$$P(\mathbf{r}) = e^{-\mathbf{r}^2} \quad (4.1)$$

où $\mathbf{r} > 0$. Nous voudrions calculer la valeur moyenne de \mathbf{r} en calculant l'intégrale

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \frac{\int_0^{\infty} d\mathbf{r} \mathbf{r} e^{-\mathbf{r}^2}}{\int_0^{\infty} d\mathbf{r} e^{-\mathbf{r}^2}} \quad (4.2)$$

L'évaluation directe des intégrales donne le résultat exact suivant :

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{\sqrt{\pi}}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \approx 0.56$$

Nous allons maintenant chercher une solution approximative de ces intégrales en cherchant où se trouve la contribution maximum de la fonction $P(\mathbf{r}) = e^{-\mathbf{r}^2}$; $p(\mathbf{r})$ est maximale pour, $\mathbf{r}_m^{(0)}$ et notre estimation de la valeur moyenne pourrait être $\langle \mathbf{r} \rangle = \mathbf{r}_m = 0$ laquelle est évidemment complètement fautive. Pourquoi $\langle \mathbf{r} \rangle$ et \mathbf{r}_m sont-elles différentes ?

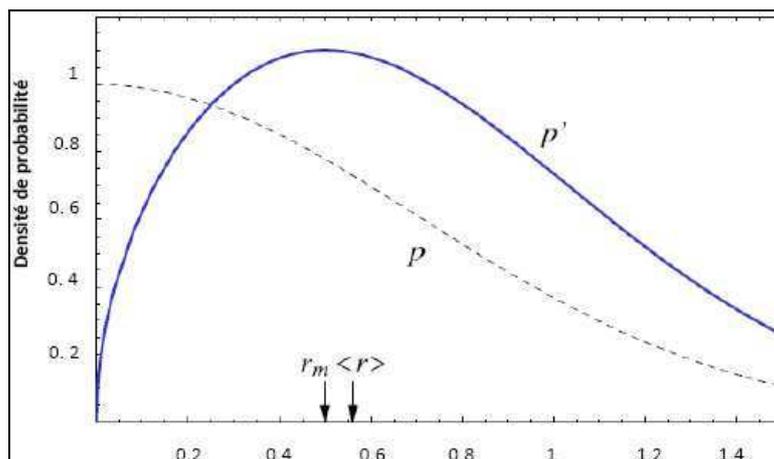


Figure 4-1 : La densité de probabilité présente une symétrie par à $\langle \mathbf{r} \rangle$ plus accentuée pour $p'(\mathbf{r})$ que pour $p(\mathbf{r})$. Ceci est dû au fait que par rapport à \mathbf{r}_m la distribution de probabilité n'est pas symétrique. En effet, aucune distribution symétrique par rapport à son maximum ne donnera $\langle \mathbf{r} \rangle = \mathbf{r}_m$ comme la distribution de Gauss $\exp(-\mathbf{x}^2)$ où $\mathbf{x} \in]-\infty, +\infty[$.

La difficulté est alors de trouver la variable appropriée pour que la symétrie de la distribution par rapport à son maximum soit réalisée. Alors l'estimation des valeurs moyennes est donnée par une procédure variationnelle. Dans notre exemple, il est possible d'exprimer la distribution de probabilité en termes de la nouvelle variable $\mathbf{u} = \sqrt{\mathbf{r}}$. Le facteur de normalisation est

$$\int_0^\infty \mathbf{d}\mathbf{r} e^{-\mathbf{r}^2} = \int_0^\infty \mathbf{d}\mathbf{2}\mathbf{u} e^{-\mathbf{u}^4} \quad (4.3)$$

La nouvelle distribution de probabilité est $\mathbf{P}'(\mathbf{u}) = 2\mathbf{u}e^{-\mathbf{u}^4}$ et peut être exprimée en fonction de la variable \mathbf{r} :

$$\mathbf{P}'(\mathbf{u}) = 2\sqrt{\mathbf{r}}e^{-\mathbf{r}^2} \quad (4.4)$$

$\mathbf{p}'(\mathbf{r})$ présente évidemment une symétrie, par rapport à $\langle \mathbf{r} \rangle$, plus accentuée que celle de $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ comme le montre la figure (4-1). En effet le maximum de $\mathbf{p}'(\mathbf{r})$ est obtenu pour $\mathbf{r}_m = 0.5$, et donne l'estimation pour $\langle \mathbf{r} \rangle$ la suivante :

$$\langle \mathbf{r} \rangle \approx \mathbf{r}_m = 0.5 \quad (4.5)$$

Laquelle n'est pas très éloignée du résultat exact c'est à dire **0.56**. Cette estimation est bien meilleure que celle triviale donnée par la première approche soit $\langle \mathbf{r} \rangle = 0$.

La transformation $\mathbf{u} = \mathbf{r}^2$ est celle qui a été choisie mais il en existe d'autres conduisant à de meilleurs résultats.

Nous avons montré l'importance que pourrait avoir le choix d'une représentation correcte dans le cas d'une intégrale à une dimension. Ceci vaut également pour des intégrales multi-dimensionnelles. S'agissant de l'approche variationnelle par rapport à l'amplitude du champ complexe $|\Psi|$ du champ complexe \square , il est important de travailler dans la situation où la probabilité de distribution est symétrique. Ceci peut être réalisé par l'introduction du Jacobien de la transformation du potentiel depuis les coordonnées cartésiennes vers les coordonnées polaires.

4-1-2 Rétrospective

La fonctionnelle de l'énergie libre de Ginzburg-Landau appliquée à un espace à \mathbf{n} dimensions et dans le cas d'un champ dépendant du temps, a été largement utilisée pour décrire les différents types de transitions de phase dans un contexte semi-phénoménologique. Le cas ($\mathbf{n} = 2$), correspondant au champ complexe \square , s'applique en particulier à la supraconductivité, la suprafluidité, aux transitions métal-isolant ou aux systèmes magnétiques. Pour chaque application particulière les coefficients déterminant la fonctionnelle sont extraits des modèles microscopiques appropriés.

Pour les supraconducteurs, c'est Gor'kov [1] qui le premier obtient ces coefficients qui seront affinés, par nombre d'auteurs [2, 3]. Dans sa formulation la plus simple, la fonctionnelle de **GL** s'applique au cas où le champ est indépendant du temps et décrit ainsi, d'un point de vue classique, les phénomènes thermodynamiques et statiques des supraconducteurs.

Pour la description des phénomènes, les effets de charges [4] ou les fluctuations du mécanisme d'appariement pour les supraconducteurs à fort couplage [2].

Le but de ce chapitre est de mettre en évidence la mutuelle influence entre la phase et l'amplitude procédant par séparation de la fonctionnelle de **GL** en deux parties : la contribution de l'amplitude et la contribution de la phase.

4-1-3 L'action effective

Conformément à la théorie de Ginzburg-Landau, nous définissons la fonctionnelle du Hamiltonien effectif

$$\mathbf{H}[\Psi] = \int d^d \mathbf{r} [\mathbf{a}t|\Psi|^2 + \frac{\mathbf{b}}{2}|\Psi|^4 + \frac{\gamma}{2}|\nabla\Psi|^2] \quad (4.6)$$

où **a**, **b** et **γ** sont des coefficients indépendants de la température dérivant du modèle microscopique.

$\mathbf{t} = (\mathbf{T}/\mathbf{T}_0) - \mathbf{1}$ est la température réduite et \mathbf{T}_0 est la température critique en champ moyen. Introduisons maintenant l'amplitude $|\Psi|$ et la phase ϕ du champ $\Psi = |\Psi|\exp(i\phi)$; sur le réseau, avec le paramètre d'espace \mathbf{a} , on normalise le Hamiltonien en posant $\mathbf{R}^2 = |\Psi|^2 / (\mathbf{a}/\mathbf{b})$, $\vec{\mathbf{u}} = \vec{\mathbf{r}}/\xi_0$, où $\xi_0^2 = \gamma/\mathbf{a}$ est la longueur de corrélation en champ moyen à $\mathbf{T} = 0$.

Le Hamiltonien normalisé est alors

$$\mathbf{H}[\mathbf{R}, \phi] = \mathbf{K}_B \mathbf{V}_0 (\mathbf{H}_R + \sum_{i=1}^N \mathbf{R}_i^2 \mathbf{f}_i) \quad (4.7)$$

$$\text{où } \mathbf{f}_i := \sum_{j=1}^d [\mathbf{1} - \cos(\phi_i - \phi_j)] \quad (4.8)$$

$$\text{et } \mathbf{H}_R := \sum_{i=1}^N \sigma [(\mathbf{t}\mathbf{R}_i^2 + \mathbf{R}_i^4/2) + (\nabla\mathbf{R}_i)^2/2] \quad (4.9)$$

$$\text{où } \mathbf{R}_i := \sum_j \vec{\mathbf{e}}_j (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j).$$

L'indice **j** dénote les points des plus proches voisins de **i** et \mathbf{e}_j est le vecteur unitaire de la direction **j**.

Nous avons posé $\mathbf{R}_i\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_i((\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) + \mathbf{R}_i) \approx \mathbf{R}_i^2$ dans la partie **XY** du Hamiltonien. En effet, le terme $\mathbf{R}_i(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)$ ne présente pas d'intérêt dans la présente analyse parce que l'approche développée n'est valable que lorsque les fluctuations de l'amplitude sont faibles comparés à celles de la phase.

Il ne reste en définitive que deux paramètres en compétition : $\sigma := \xi^2/\xi_0^2$; $V_0 := \frac{1}{K_B} \frac{a}{b} \gamma \xi^{d-2}$.

σ Contrôle les fluctuations de l'amplitude.

V_0 correspond à la phase à $T = 0$.

V_0 est proportionnel à la densité superfluide a/b et contrôle le comportement critique global.

Quand V_0/T_0 est grand, la région critique est très étroite et le comportement du matériau peut être décrit par une théorie en champ moyen (comme la théorie BCS).

Quand V_0/T_0 est de l'ordre de 1, les fluctuations de la phase deviennent très importantes et entraînent une extension par la frontière supérieure de la température critique [5].

Les propriétés thermodynamiques du système sont caractérisées par la température T au travers du facteur de Boltzmann mais aussi par la température $t = (T/T_0) - 1$ apparaissant dans le Hamiltonien $H[\square]$. Ecrivons maintenant la fonction de partition en coordonnées polaire

$Z = \int_0^{2\pi} D\phi \int_0^\infty DR e^{-\beta H_{\text{eff}}}$; où le Hamiltonien effectif H_{eff} est

$$H_{\text{eff}} = K_B V_0 \left[H_R + \sum_i \left(R_i^2 f_i - \frac{T}{V_0} \log R_i \right) \right] \quad (4.10)$$

Nous avons conservé le facteur R ($R D \square D R$) et l'avons porté dans l'exponentielle donnant ainsi une contribution $\log R$ au potentiel.

4-2 Thermodynamique des SHT_c

4-2-1 Motivation

Notre approche est basée sur le modèle phénoménologique attractif de Hubbard. Dans l'approche du modèle attractif de Hubbard on ne cherche pas à connaître l'origine de l'interaction attractive entre fermions mais plutôt à décrire les propriétés des supraconducteurs et à émettre quelques prédictions en ce sens.

Fondamentalement, l'étude des supraconducteurs à haute température critique aspire à percer l'énigme que constitue la nature même de l'attraction entre fermions.

Il est impossible à l'heure actuelle de privilégier tel ou tel mécanisme d'appariement des fermions.

Il semble notamment que l'attraction ne soit pas due essentiellement aux phonons mais à un autre type d'interaction.

Pour ce qui nous concerne, l'approche phénoménologique permet d'estimer la valeur de l'attraction et pourrait être très bénéfique pour ceux qui s'attachent à la quantifier.

4-2-2 Modèle et action effective

Nos calculs sont basés sur le modèle attractif de Hubbard représenté par le Hamiltonien, d'un système bidimensionnel d'électrons évoluant sur un réseau carré de $N_x \times N_y = N$ sites.

$$\mathbf{H} = \sum_{(i,j)\sigma} \mathbf{t}_{ij} \mathbf{c}_{i\sigma}^\dagger \mathbf{c}_{j\sigma} - \sum_i \mathbf{Q}_d^\dagger(\mathbf{i}) \mathbf{Q}_d(\mathbf{i}) \quad (4.11)$$

avec le saut \mathbf{t} entre les proches voisins occupant les sites \mathbf{i} et \mathbf{j} dans le réseau carré. Ce modèle est un exemple particulièrement simple d'électrons fortement corrélés qui est l'objet d'un renouveau d'attention dans le contexte des supraconducteurs à haute température de transition. L'interaction favorise la formation de paires puisque

$$\mathbf{Q}_d^\dagger(\mathbf{i}) = \sum_j \mathbf{D}_{ij} \mathbf{Q}_{ij}^\dagger \quad (4.12)$$

où $\mathbf{D}_{ij} = \mathbf{1}, (-\mathbf{1})$ pour \mathbf{i} , le plus proche site voisin de \mathbf{j} selon la direction horizontale (verticale)

$$\mathbf{Q}_{ij}^\dagger = (\mathbf{c}_{i\uparrow}^\dagger \mathbf{c}_{j\downarrow} - \mathbf{c}_{i\downarrow}^\dagger \mathbf{c}_{j\uparrow}) / \sqrt{2} \quad (4.13)$$

est l'opérateur de création d'une paire sur les sites voisins.

Découplant l'interaction en ayant recours à la transformation de Stratonovich-Hubbard, la fonction de partition $\mathbf{Z} = \text{Tre}^{-\beta \mathbf{H}}$ est alors

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_n \int \mathbf{D}^2 \Psi \langle \Gamma e^{-\int_0^\beta d\tau \sum_i [\frac{1}{U} |\Psi|^2 + \Psi \mathbf{Q}_d^\dagger + \text{hc}]} \rangle_{\mathbf{H}_n} \quad (4.14)$$

où $\Psi = \Psi(\mathbf{i}, \tau) = |\Psi(\mathbf{i}, \tau)| e^{i\Phi(\mathbf{i}, \tau)}$ et $\mathbf{H}_n = \sum_{(i,j)\sigma} \mathbf{t} \mathbf{c}_{i\sigma}^\dagger \mathbf{c}_{j\sigma}$ représente la contribution de non interaction. La trace sur les opérateurs fermioniques a pu être calculée et donne

$$\mathbf{Z} = \int \mathbf{D}^2 \Psi e^{-\int_0^\beta d\tau [\sum_i \frac{1}{U} |\Psi|^2 + \text{Tr} \ln \mathbf{G}]} \quad (4.15)$$

En développant (4.15) en puissance de $\bar{\nabla} \Psi$, \mathbf{Z} peut être écrite sous la forme d'une intégrale fonctionnelle représentative d'une action $\mathbf{S}[\Psi]$ pour un champ \square qui varie lentement dans l'espace et qui peut être considéré comme indépendant du temps :

$$\mathbf{S}[\Psi] = \mathbf{S}_0(|\Psi|) + \mathbf{S}_1(\bar{\nabla} \Psi) \quad (4.16)$$

où \mathbf{S}_0 est la fonctionnelle locale de \square :

$$\mathbf{S}_0 = \langle (|\Psi|) \rangle = (V \langle |\Psi|^2 \rangle / U) - \frac{2}{\beta} \sum_q \log[2 \cosh \beta E_q / 2] \quad (4.17)$$

et $\mathbf{S}_1 = \mathbf{c} \int d^3 \mathbf{r} |\bar{\nabla} \Psi|^2 / 2$ peut être considérée comme une déformation ou une énergie cinétique où \mathbf{c} est une constante.

Nous voudrions à présent calculer des observables thermodynamiques telles que $\mathbf{U} = \langle \mathbf{S} \rangle_{\mathbf{z}}$ et la chaleur spécifique.

4-2-3 Méthode variationnelle

L'intégration de la fonction de partition peut être exprimée en coordonnées polaires en utilisant la transformation :

$$\mathbf{D}\Psi = \prod_i \int_{-\infty}^{+\infty} d\Psi_i d\Psi_i^* = \prod_i \int_0^{+\infty} d|\Psi_i| |\Psi_i|^2 \int_0^{2\pi} d\phi_i \quad (4.18)$$

La réécriture de l'énergie libre \mathbf{F} en termes d'une amplitude constante $|\Psi|$ conduit à $\mathbf{F} = -\frac{1}{\beta} \log \int \mathbf{D}\phi \mathbf{e}^{-\beta[S_0(|\Psi|) - \log(|\Psi|V/\beta + S_1)]}$, où le Jacobien $|\Psi_i|$ de la transformation polaire est incorporé dans l'exponentielle et \mathbf{V} est le volume.

En prenant la dérivée de \mathbf{F} par rapport à $|\Psi|$ et en considérant $\partial\mathbf{F}/\partial\Psi = \mathbf{0}$, on obtient l'équation de self-consistance

$$\frac{\partial S_0(|\Psi|)}{\partial\Psi} - \frac{V}{\beta|\Psi|} + c|\Psi| \langle |\vec{\nabla} \mathbf{e}^{i\Phi}|^2 \rangle_{S_1} = 0 \quad (4.19)$$

En explicitant l'équation (4.9) et en la multipliant par $|\Psi|/2$, on obtient

$$|\Psi|^2 \left[\frac{1}{U} - \frac{1}{W} \int_{-\mu}^{w-\mu} d\xi \frac{\tanh(\sqrt{\xi^2 + |\Psi_K|^2}/2T)}{\sqrt{\xi^2 + |\Psi_K|^2}} \right] - \frac{1}{2\beta} + |\Psi|^2 \langle |\vec{\nabla} \mathbf{e}^{i\Phi}|^2 \rangle_{S_1} = 0 \quad (4.20)$$

Le 1^{er} terme exprime la contribution de l'amplitude, le deuxième terme provient du Jacobien et implique que l'amplitude ne s'annule jamais. Le 3^{ème} terme est la valeur de l'énergie \mathbf{U}_{xy} prévue dans le modèle \mathbf{XY} avec la constante sans dimensions \mathbf{K}

$$\mathbf{K} = \frac{V_0}{T} \frac{|\Psi|^2}{|\Psi_0|^2} \quad (4.21)$$

où \mathbf{V}_0 est la phase à $\mathbf{T} = \mathbf{0}$ et $|\Psi_0|$ est l'amplitude à $\mathbf{T} = \mathbf{0}$.

Cette contribution caractérise l'influence de la phase des fluctuations. $\mathbf{U}_{xy}(\mathbf{K})$ est une fonction monotone décroissante présentant un point d'inflexion en \mathbf{T}_c . L'équation (4.20) n'a de solutions que pour $\mathbf{T} \ll \mathbf{T}_c$.

Cependant, on peut considérer comme exactes les solutions pour \mathbf{T} proche de \mathbf{T}_c si l'amplitude moyenne est grande et ne varie pas beaucoup avec la température.

L'approche variationnelle est semblable à celle développée dans ce Chapitre. On obtient donc une transition du 1^{er} ordre en régime surdopé, c'est à dire quand \mathbf{T}_0 est de l'ordre de la température critique \mathbf{T}_c .

Dans le régime surdopé la transition n'est du premier ordre, que si \mathbf{T}_0 est de l'ordre de la température critique.

La transition paraissant trop importante, nos résultats sont comparés au cas où le régime sousdopé n'existerait pas.

4-2-4 Méthode de la valeur moyenne

Puisque les simulations montrent que l'amplitude des corrélations est faible, nous pouvons développer l'énergie relativement à l'amplitude moyenne où celle-ci n'est pas couplée à la phase. L'énergie est alors,

$$\mathbf{U} = \langle \mathbf{S} \rangle_s \approx \mathbf{S}_0(\langle |\Psi| \rangle) + \langle \mathbf{S}_1 \rangle \quad (4.22)$$

Ici, $\mathbf{S}_0(\langle |\Psi| \rangle)$ est le premier terme du développement de la moyenne $\langle \mathbf{S}_0(|\Psi|) \rangle$ en fonction $\langle |\Psi| \rangle$.

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S} \rangle_s &= \langle \mathbf{S}_0(\langle |\Psi| \rangle) + c_1 [|\Psi| - \langle |\Psi| \rangle] + c_2 \frac{(|\Psi| - \langle |\Psi| \rangle)^2}{2} + \dots \rangle \\ &= \mathbf{S}_0(\langle |\Psi| \rangle) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{n!} \langle (|\Psi| - \langle |\Psi| \rangle)^{2n} \rangle \\ &= \mathbf{S}_0(\langle |\Psi| \rangle) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)!}{n!} (\langle |\Psi|^2 \rangle - \langle |\Psi| \rangle^2)^n \end{aligned} \quad (4.23)$$

Puisque l'amplitude des fluctuations par rapport à la valeur peut être considérée comme une gaussienne. Les plus grands termes correctifs sont proportionnelles à la puissance du carré de la déviation standard $\langle |\Psi|^2 \rangle - \langle |\Psi| \rangle^2$.

La déviation standard représente la moitié de l'amplitude moyenne bien que l'amplitude des fluctuations soit grande, les puissances de $\langle |\Psi|^2 \rangle - \langle |\Psi| \rangle^2$ sont très faibles comparées à l'amplitude moyenne elle-même. C'est pourquoi nous prenons seulement le premier terme du développement lequel renferme d'intéressantes informations, les autres termes s'ajouteraient aux fluctuations. Pour simplifier le problème les moyennes sont calculées en utilisant l'action de Ginzburg-Landau normalisée \mathbf{S}_{GL} (équation (3.55)) où la partie relative au potentiel \mathbf{U}_{GL} est égale au premier terme des deux termes du développement de \mathbf{S}_0 en fonction de $\beta|\Psi|$:

$$\mathbf{S}_{GL}[\Psi] = K_B V_0 \int d^3(\mathbf{U}_{GL} + \mathbf{S}_1) \quad (4.24)$$

$$\text{où } \mathbf{U}_{GL} = \eta^2 \left(t |\bar{\Psi}|^2 + \frac{1}{2} |\bar{\Psi}|^4 \right) \quad (4.25)$$

et $t \approx (T/T_0) - 1$ est la température réduite, $\bar{\Psi} = \Psi/|\Psi(T=0)|$ est le champ réduit, T_0 est la température en champ moyen d'appariement BCS. \mathbf{S}_{GL} est normalisée avec un paramètre de réseau \square , $\eta := \varepsilon/\xi_0$ où ξ_0 est la longueur de corrélation à $T=0$, en champ moyen et V_0 est la température de la phase brute.

Contrairement à la méthode variationnelle, ici, l'amplitude et la phase sont encore couplées à travers \mathbf{S}_1 .

L'énergie devient

$$\mathbf{U} \approx \mathbf{S}_0(\langle |\Psi| \rangle_{GL}) + \langle \mathbf{S}_1 \rangle_{GL} \quad (4.26)$$

où $\mathbf{S}_0(\langle |\Psi| \rangle) = \mathbf{V}$ correspond à l'énergie libre BCS pour laquelle la valeur du gap est déterminée par la moyenne de GL.

L'énergie de la quasiparticule est $\mathbf{E}_q = [(\epsilon_q - \mu)^2 + \langle |\Psi| \rangle^2 \cos^2(2\theta)]^{\frac{1}{2}}$ où μ est le potentiel chimique.

La symétrie des ondes \mathbf{d} se manifeste par la dépendance de l'amplitude de l'angle $|\Psi| \cos 2\theta$ où θ est l'angle dans l'espace \mathbf{k} par rapport à la direction \mathbf{k}_z .

La valeur de η dépend du degré de liberté et est déterminé pour chaque échantillon. Les variations de η n'influent pas tellement sur les observables.

Les deux approches que nous venons de développer sont valables aussi bien que $\mathbf{T} < \mathbf{T}_c$ que pour $\mathbf{T} > \mathbf{T}_c$ laquelle température \mathbf{T}_c est la température pour laquelle la phase brute s'annule. Toutefois, la méthode de la valeur moyenne donne d'excellents résultats pour toutes les valeurs de \mathbf{T}_0 et \mathbf{V}_0 tandis que la méthode variationnelle est mieux adaptée au régime sous-dopé c'est à dire pour $\mathbf{V}_0 < \mathbf{T}_0$. Il est important de signaler que l'amplitude fluctue malgré le fait qu'elle est fixée à sa valeur moyenne pour l'observable considérée. On montre dans la figure (4-8), la déviation standard.

On relève que cette dernière représente approximativement la moitié de l'amplitude moyenne.

Puisque la distribution de l'amplitude autour de la moyenne est presque une gaussienne, la densité de probabilité $\mathbf{P}(|\Psi|)$ prend la forme suivante

$$\mathbf{P}(|\Psi|) \approx e^{-\frac{(|\Psi| - \langle |\Psi| \rangle)^2}{\langle |\Psi| \rangle}} \quad (4.27)$$

Ceci signifie que l'amplitude a des valeurs variant de $\mathbf{0}$ à $2\langle |\Psi| \rangle$ ceci étant dû à la valeur élevée de $\langle |\Psi| \rangle$.

4-3 Chaleur spécifique-Résultats des simulations (MC)

Dans les deux approches, la chaleur spécifique \mathbf{C} : est la somme de l'amplitude \mathbf{C}_0 et le gradient \mathbf{C}_1 de la contribution de la phase.

Introduisons maintenant la chaleur spécifique réduite $\gamma = \mathbf{C}/\gamma_n \mathbf{T}$, nous avons

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_1 \quad (4.28)$$

où γ_1 est divisé par \mathbf{T}_c au lieu de \mathbf{T} puisque \mathbf{S}_1 est une grandeur classique qui ne satisfait pas au 3^{ème} principe de la thermodynamique.

La contribution de l'amplitude est

$$\gamma_0 = \frac{C_0}{\gamma_n T} = -2U \sum_k \frac{\partial f_k}{\partial T} \partial \Psi \quad (4.29)$$

où \square est remplacé par $|\Psi|$ dans l'approche variationnelle et par $\langle |\Psi| \rangle$ dans la méthode de la valeur moyenne.

L'amplitude de la chaleur spécifique peut être calculée en utilisant l'entropie. C_0 est le produit de la dérivée de l'entropie par la température

$$C_0 = -T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (4.30)$$

où l'entropie S pour un système fermionique en présence d'un gap $|\Psi|$ est une fonction universelle du rapport $|\Psi|/T$:

$$S(|\Psi|/T) = \sum_k f_k \log(f_k) \quad (4.31)$$

où la distribution de Fermi est $f_k = \frac{1}{e^{-\beta(E_k - \mu)} + 1}$, et l'énergie E_k est $E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\Psi|^2}$.

L'utilisation de l'entropie n'est pas nécessaire pour calculer la somme sur k chaque fois que l'on veut évaluer la chaleur spécifique. Il suffit alors de prendre la dérivée de l'entropie.

4-3-1 Symétrie (d)

4-3-1-1 Méthode variationnelle

La chaleur spécifique réduite γ est maintenant

$$\gamma = \gamma_0(|\Psi|) + \gamma_1 \quad (4.33)$$

où l'amplitude $|\Psi|$ est alors solution de l'équation en termes d'amplitude (4.20).

Dans la figure (4-2) la chaleur spécifique expérimentale de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [6] est ajustée en utilisant la méthode variationnelle reproduisant un pic de structure aigue pour $T = T_c$ dû aux fluctuations de la phase et un large palier arrondi par les fluctuations de l'amplitude.

4-3-1-2 Méthode de la valeur moyenne

Selon l'équation (4.26), la chaleur spécifique réduite est donnée par $\gamma = \gamma_0(\langle |\Psi| \rangle_{GL}) + \gamma_1$ où γ_1 est divisé par T_c au lieu T puisque S_{GL} est une action classique qui ne satisfait donc pas au théorème de Nernst. La méthode de la valeur moyenne est comparée à la chaleur spécifique obtenue pour différents taux de dopage de la figure (4-3). Pour des systèmes sousdopés ($x < 0.14$), nous utilisons des simulations à deux dimensions ($d = 2$).

Pour des dopages plus importants ($x > 0.14$), les simulations sont menées en trois dimensions ($d = 3$).

Le paramètre \square est fixé à 3. Les paramètres V_0 et T_0 extraits des ajustements sont montrés à la figure (4-10) et dans le tableau (4-2). Les valeurs de la constante \square de la phase de la chaleur spécifique sont comprises entre 10 et 20.

Le modèle d'ajustement est donnée de façon complète et automatique par un pas aléatoire du paramètre d'espace (V_0 , T_0 , \square), jusqu'à ce que l'erreur entre les données expérimentales et l'ajustement soit ait atteint sa valeur minimale.

4-3-2 Extraction du diagramme de phase

Les valeurs de T_0 , V_0 , et T_c pour la chaleur spécifique sont reportées dans la figure (4-10). On remarque d'au dessus de T_c la phase des corrélations croît rapidement en régime sousdopé suivant la courbe T_0 , et décroît à l'approche du régime surdopé.

Dans le tableau (4-1) sont reportées les principales caractéristiques fondamentales du composé $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

Caractéristiques	$La_{2-x}Sr_xCuO_4$
T_c [K]	38
γ [mJ/K ² gat]	11
λ_{ep}	2.5
$\Delta C/\gamma T_c$	1.41
$2\Delta(0)/k_B T_c$	4 - 9
$\mu_0 H_{c2}(0)$ [T]	23 - 45
ξ_{ab}	3.7
ξ_c	0.7

Tableau 4-1 : Les principales caractéristiques fondamentales du composé

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

Taux de Dopage x de Sr (%)	T_c [K]	V_0 [K]	T_0 [K]
0.20	3	330	20
0.16	38	210	65
0.14	34	80	200
0.10	3	65	315
0.07	1	50	410

Tableau 4-2 : Extraction des paramètres à partir des ajustements de la chaleur spécifique du composé

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

4-3-3 Discussion

La figure 4-2 : représente les courbes expérimentales de la chaleur spécifique correspondant aux mêmes taux de dopages x ($x = 0.07$, $x = 0.10$, $x = 0.14$ et $x = 0.16$) de Strontium que ceux envisagés ci-après pour les courbes simulées MC.

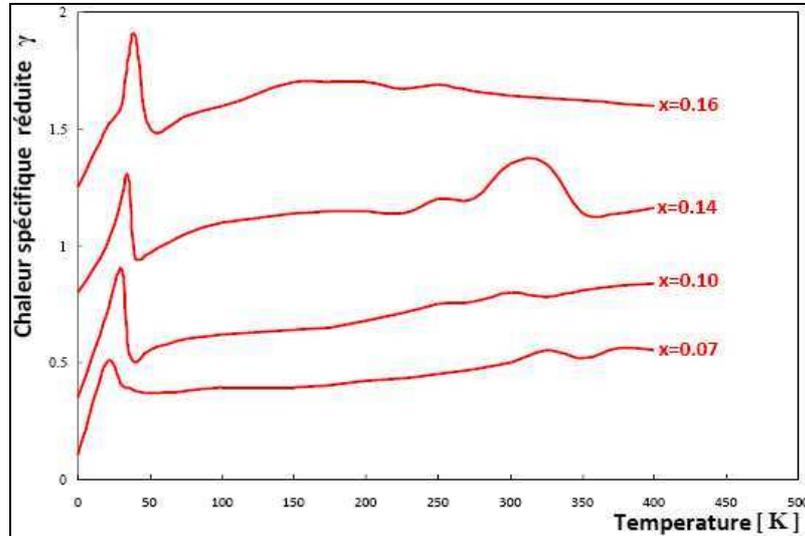


Figure 4-2 : Chaleur spécifique réduite de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ obtenue expérimentalement pour différents taux de dopages x de Strontium [6].

La figure 4-3 : montre les profils représentatifs de la chaleur spécifique (réduite) du composé $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, correspondant à différents taux de dopage x de Strontium, obtenus par simulation Monte Carlo.

La méthode de simulation Monte Carlo γ est appliquée à l'approche dite de la valeur moyenne du modèle statistique de Ginzburg-Landau.

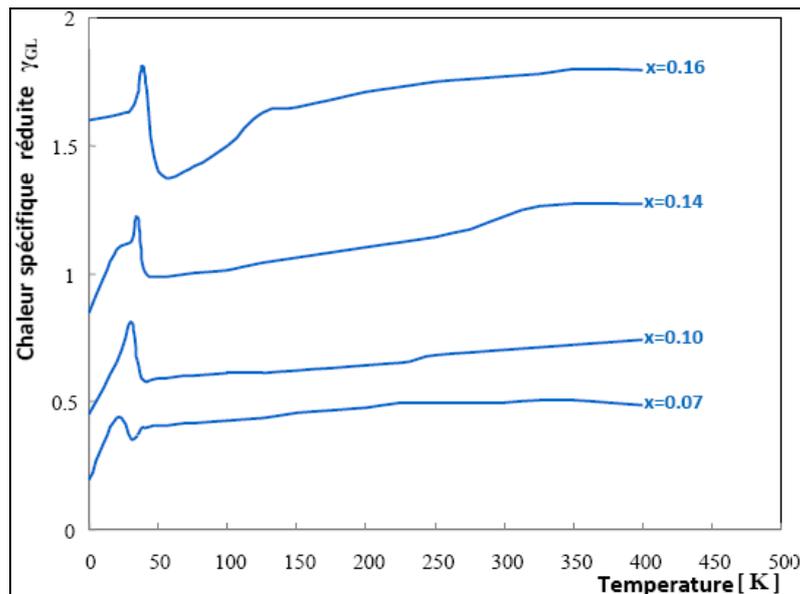


Figure 4-3 : Simulation Monte Carlo de la chaleur spécifique réduite γ_{GL} de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, calculée par la méthode variationnelle, pour différents taux de dopages x de Strontium.

Nous avons calculé quatre courbes correspondant respectivement aux taux de dopage de Strontium, $x = 0.07$, $x = 0.10$, $x = 0.14$ et $x = 0.16$.

Les deux premiers profils ($x = 0.07$, $x = 0.10$) obtenus ont en commun de commencer d'abord par croître, ascension qui se terminera par un pic (plus aigu et plus haut pour le second) suivi d'une rapide décroissance puis de nouveau relance de la croissance mais de manière plus lente, prenant l'allure d'un palier, qui va s'étaler sur un domaine de température très étendu avant de se stabiliser définitivement finissant en palier d'un cran plus élevé que le premier. Le premier dopage de Sr ($x = 0.07$) est associé à une température critique d'environ $T_c = 25K$. Le second, $x = 0.10$, correspond à $T_c = 30 K$. Le troisième profil ($x = 0.14$) suit d'abord comme les deux précédents une phase ascendante brusquement interrompue par petit palier qui servira de base à une relance quasi-verticale qui atteindra un pic très pointu immédiatement ponctué par une chute plus sévère que celle observée pour les deux autres. Ainsi, on note la présence d'un pic correspondant à une température critique $T_c = 34K$. Ceci apporte donc la preuve que les fluctuations de la chaleur spécifique révélées par les deux premiers profils, apparaissent très nettes sur le deuxième profil ($x = 0.10$).

Ces fluctuations de $C(\gamma)$ sont comme précédemment annoncé, principalement imputées à la prépondérance des fluctuations de l'amplitude ($C_{|\square|}$) (de la chaleur spécifique) sur la contribution de la phase (C_{\square}).

Enfin les profils 3 et 4 présentent exactement la même évolution avec toutefois cette différence que la hauteur à laquelle culmine le pic du troisième apparaît bien moins élevée comparée à celle du quatrième.

Pour ce dernier, en revanche, la chute y est plus sévère. Les températures critiques sont respectivement $T_c = 34K$ et $T_c = 38K$.

Les taux de dopage de Strontium pour ces deux profils sont très voisins (0.14 , 0.16). Ceci montre que l'amplitude de la chaleur spécifique est très sensible à l'accroissement du taux de dopage de Strontium plus encore que ne l'est la température critique ($\Delta x = 0.02$ et $\Delta T = 4K$). Ce que les profils 3 et 4 ont en commun c'est leur rapide décroissance dès que la température devient supérieure à T_c .

On assiste alors à une décroissance très nette de la chaleur spécifique, c'est à dire de la contribution de l'amplitude $C_{|\square|}$, ce que nous traduisons par la quasi-absence de fluctuations de l'amplitude (et de la phase).

Pour le profil 4, la chaleur spécifique réduite γ_{GL} décroît de la valeur 1.85 ($T = 38K$ (T_c)) à la valeur 1.35 ($T = 48K$) ce qui correspond à une variation de $\Delta\gamma_{GL} = 0.50$.

Pour le profil 3, la chaleur spécifique réduite γ_{GL} décroît de la valeur **1.20** ($T = 34K$ (T_c)) à la valeur **0.98** ($T = 44K$) ce qui correspond à une variation de $\Delta\gamma_{GL} = 0.22$. Il apparaît clair qu'au travers de cette comparaison le dopage de Strontium le plus intéressant, c'est à dire optimal est incontestablement $x = 0.14$. La conséquence directe de cette première interprétation est que les taux de dopage extrêmes ($x = 0.07$ et $x = 0.16$) ne permettent pas d'obtenir des valeurs élevées de la chaleur spécifique ce qui a pour effet de limiter la valeur de la température critique compromettant substantiellement la formation de la phase « pseudogap ». Ce constat est corroboré par le fait qu'à des taux plus modérés ($x = 0.10$ et $x = 0.14$), l'amplitude de la chaleur spécifique au lieu de s'atténuer et décroître, était relancé dans une phase de croissance sur un domaine de température d'une taille **2 à 3fois** plus grande que T_c . Mais le taux de dopage pour lequel la phase « pseudogap » ainsi que la région propice à la manifestation du comportement de Non Liquide de Fermi sont visualisées, est $x = 0.14$. C'est le taux de dopage optimal. Nous savons à présent que le taux de dopage optimal peut être trouvé en balayant la gamme de dopage : **[0.10, 0.14]**.

En conclusion, la probabilité de visualiser la phase « pseudogap » et/ou le comportement de Non Liquide de Fermi dans le cuprate $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ est d'autant plus forte que celui-ci sera surdopé en Strontium.

Les retombées sur le diagramme de phase deviennent dès lors tangibles puisqu'il est d'ores et déjà acquis que la température T^* sera d'autant plus élevée que x est grand.

La figure 4-4 : représente la courbe expérimentale de la chaleur spécifique correspondant au taux de dopage de Strontium $x = 0.14$.

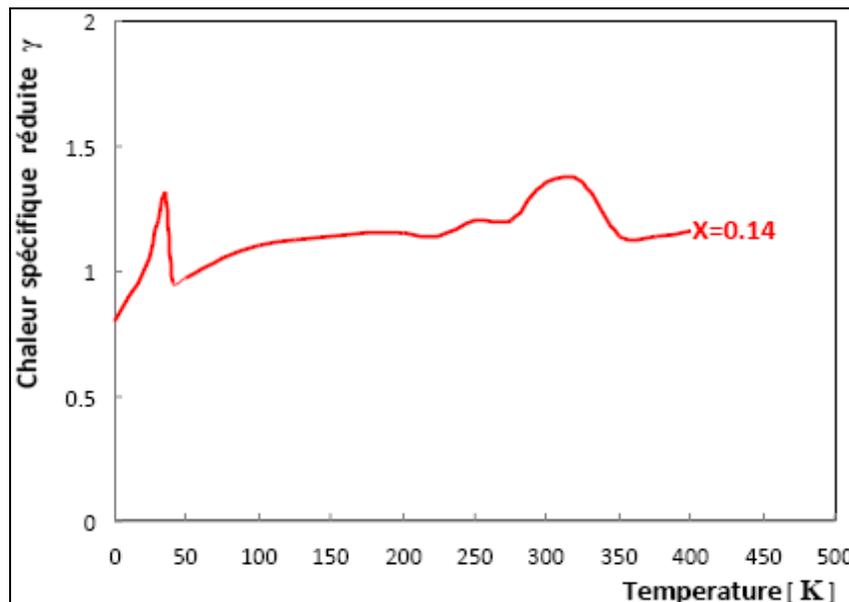


Figure 4-4 : Chaleur spécifique réduite de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ obtenue expérimentalement [6].

La figure 4-5 : montre la contribution de l'amplitude γ_0 à la chaleur spécifique réduite simulée γ_{GL} , du cuprate $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$ par la méthode de Monte Carlo (MC) choisie et ceci dans le cadre de l'approche variationnelle du modèle statistique de Ginzburg-Landau (GL). Un examen approfondi de cette courbe nous permet de déceler un épaulement caractéristique, révélateur d'une transition de phase. La valeur de la température critique ($T_c \approx 20K$) correspondant à cette épaulement est très basse comparativement à la température critique expérimentale effective de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($T_c = 38K$).

Ce qui surprend de prime abord dans cette évolution de l'amplitude C_{\square} est qu'elle continuera inexorablement de croître bien au delà de T_c , lorsque dans ce domaine de températures il est prévu une décroissance, qui plus est l'état normal s'est théoriquement instauré, la température T_c étant supérieurement franchie.

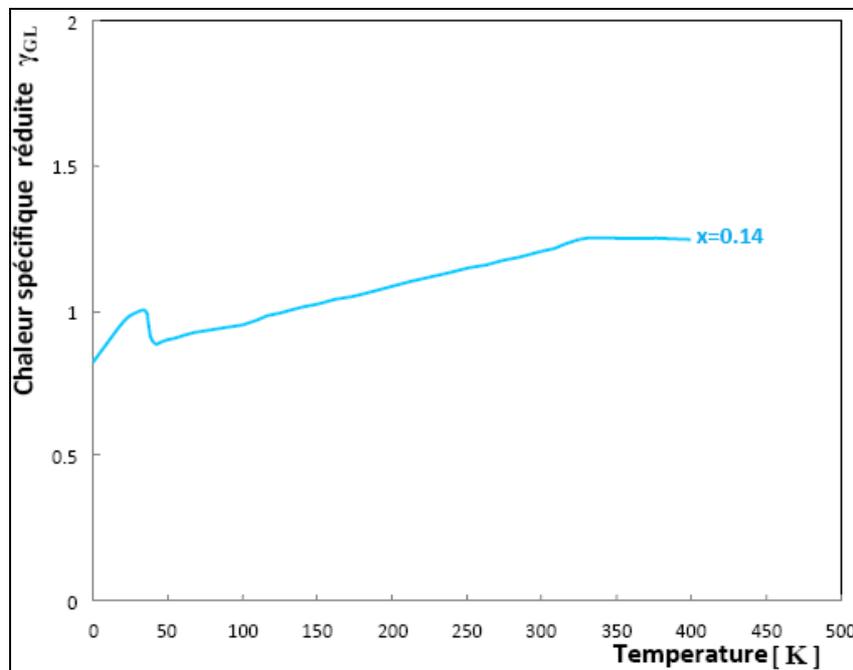


Figure 4-5 : Simulation par la méthode Monte Carlo de la contribution γ_0 de l'amplitude à la chaleur spécifique réduite γ_{GL} de $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$ donnée par la méthode variationnelle.

L'interprétation la plus immédiate que nous pourrions émettre est que si l'amplitude continue d'augmenter s'expliquerait par le fait que les paires de Cooper n'ont pas encore été rompues bien que dans ce domaine de températures, la résistivité mesurée n'est plus nulle (état normal).

Autrement dit, ce scénario accreditte fortement la thèse selon laquelle les paires de Cooper se seraient formées bien avant la transition supraconductrice (paires préformées) mais sont restées figées dans un état désordonné et incohérent dans l'attente d'être mises en mouvement constituant ainsi un flux de charges électriques générateur d'un courant supraconducteur.

La figure 4-6 : montre l'évolution simulée, selon toujours la méthode Monte Carlo précédemment adoptée dans le cadre de l'application de l'approche variationnelle du modèle statistique de GL.

D'emblée, on note que cette courbe exhibe un pic bien mis en évidence, lequel pic correspond sans équivoque à la formation d'une nouvelle phase, ou plus précisément d'une transition de phase de l'état supraconducteur vers l'état normal et vice versa, selon qu'on se trouve dans la situation actuelle de températures croissantes ou dans le cas inverse.

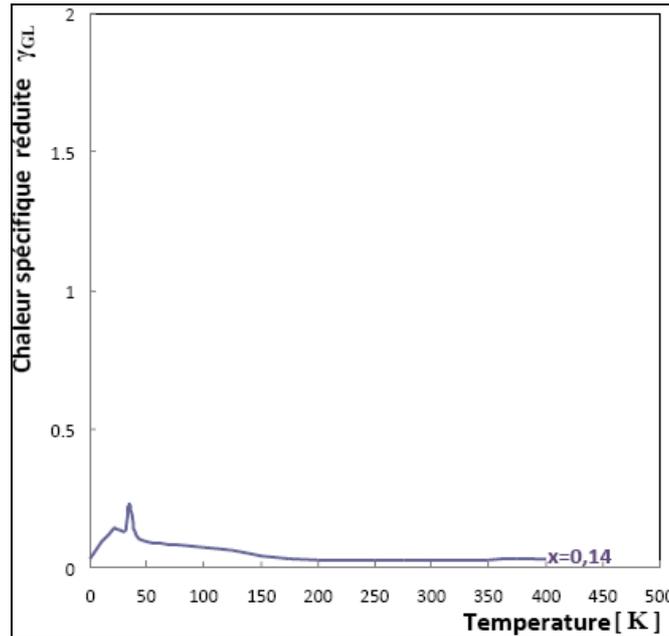


Figure 4-6 : Simulation par la méthode Monte Carlo de la contribution γ de la phase à la chaleur spécifique réduite γ_{GL} donnée par la méthode variationnelle de $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$.

Mais à l'opposé de ce que nous venons d'observer s'agissant de l'amplitude qui paradoxalement continuait de croître alors même que le domaine de températures que nous explorions était très supérieur à T_c . Dans le cas de la phase, la transition supraconductrice, se produit normalement dans les deux sens ($S \rightarrow N$ et $N \rightarrow S$).

Généralement, l'augmentation de la température s'accompagne d'une décroissance de la phase qui tend vers « zéro 0 » consacrant ainsi la stabilité de l'état normal. Tel n'est pas le cas pour le taux de dopage ($X_{Sr} = 0.14$) en question ou l'on assiste à une remontée aussi imprévisible que spectaculaire du profil de la phase.

Effectivement, dans l'intervalle de températures [200, 320K] il s'est produit une brusque ascension de la chaleur spécifique révélatrice sans conteste d'un nouvel état normal ou plus précisément un comportement (anormal) tout à fait nouveau de l'état normal ou il a été montré que les propriétés physiques de tels matériaux déviaient complètement de celles caractéristiques du liquide de Fermi : il s'agit du comportement de non liquide de Fermi.

L'évolution simulée de la phase telle que traduite par la figure (4-5) confirme, primo, les résultats expérimentaux les plus récents et mais contredit secundo la thèse selon laquelle l'amplitude bien que poursuivant son ascension traduit une accumulation de paires qui seront réduites à l'immobilité. C'était donc sans compter que la relance du flux de paires pouvait provenir de la phase, l'origine exacte de ce nouvel ordre restant toutefois énigmatique. **La figure 4-7** : rend compte de la confrontation des deux courbes précédentes, celles l'amplitude et de la phase.

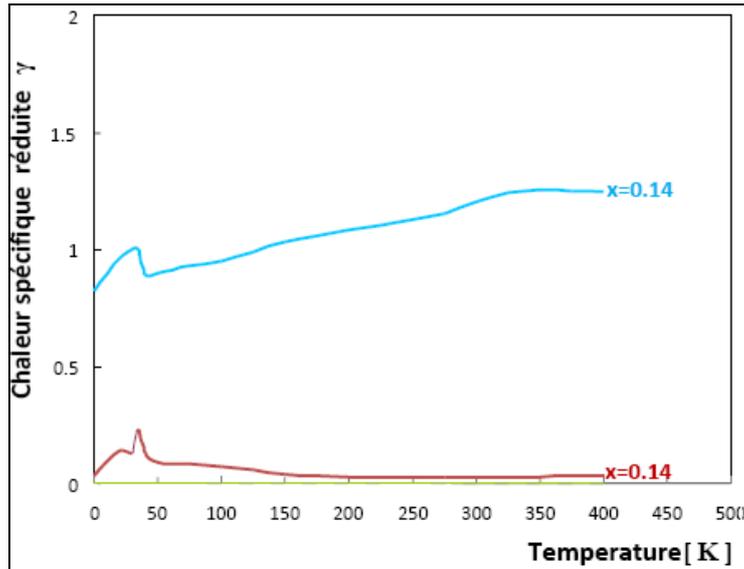


Figure 4-7 : Comparaison des contributions simulées γ_0 et γ_1 .

Les phénomènes que traduisent ces courbes sont aussi complémentaires que compatibles pour tous les arguments invoqués plus haut.

La figure 4-8 : est cumulative des effets de $|\Psi|$ et \square . Elle représente donc la superposition des deux contributions de la chaleur spécifique, celle due à l'amplitude $C_{|\square|}$ et celle due à la phase C_{\square} .

La courbe unique obtenue correspond à celle calculée par simulation Monte Carlo et représentative de l'évolution de la chaleur spécifique (réduite) du cuprate $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ moyennant application de l'approche du modèle statistique de **GL** par la méthode variationnelle.

Cette courbe suit d'abord une montée de tendance quasi-linéaire qui se terminera par un pic marquant la fin de l'état supraconducteur.

On observe ensuite une légère dépression sur un intervalle de températures très petit. Lui succède alors une franche remontée de la courbe qui continuera à croître sur une très vaste plage de températures, domaine dans lequel la contribution de l'amplitude $C_{|\square|}$ est prééminente puisque C_{\square} devient quasiment imperceptible.

Les fluctuations de l'amplitude dominant donc largement celles de la phase.

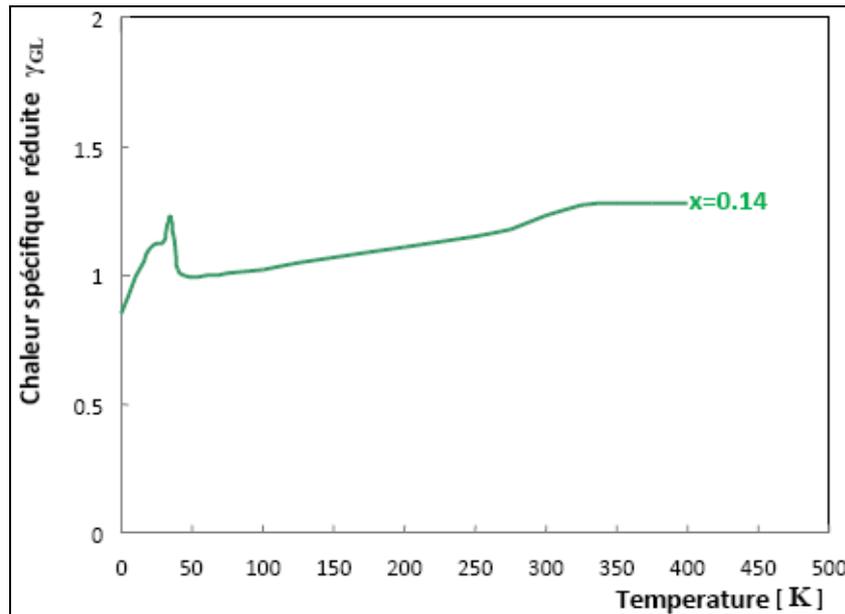


Figure 4-8 : Superposition des deux contributions simulées γ_0 et γ_1 donnant la chaleur spécifique réduite simulée γ_{GL} de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ calculée par la méthode variationnelle.

L'émergence du pseudogap s'explique donc essentiellement par des considérations liées à l'amplitude.

La figure 4-9 : réunit les deux évolutions de la chaleur spécifique (réduite) du cuprate $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, celle obtenue expérimentalement par d'autres auteurs [6] et celle obtenue par nos soins, moyennant une méthode de simulation Monte Carlo appliquée au modèle statistique de **GL** appréhendée par la méthode variationnelle, la courbe obtenue par simulation **MC** est en accord raisonnable avec celle expérimentale.

L'évolution simulée de la chaleur spécifique (réduite) reproduit presque dans leur intégralité bien que de manière moins prononcée, les différentes phases d'évolution de la courbe expérimentale : un pic termine la phase linéairement ascendante, ponctué ensuite par une légère dépression qui ne tardera pas à amorcer une montée d'abord accélérée pour ensuite se stabiliser dans un profil toujours ascendant mais de façon moins accentuée, profil qui conservera longtemps une allure de pseudo-palier.

Mais le phénomène le plus surprenant exhibé par la courbe expérimentale reste sans conteste cette succession de deux voutes, la seconde plus affirmée que la première, apparues brusquement dans le profil descriptif de la chaleur spécifique entre les températures de **200** et **320K**. Ce phénomène a pu être reproduit par nos simulations dans des proportions plus « soft » mais néanmoins significatives de l'intrigante tendance observée dans la courbe expérimentale.

L'avantage que présente la courbe simulée de γ par rapport à γ_{exp} réside dans le fait qu'elle résulte de la conjonction de deux contributions ou effets initialement bien discriminés et découplés par le modèle statistique de **GL**.

La courbe expérimentale traduit donc l'évolution de la chaleur spécifique γ sans qu'il ne soit possible d'identifier l'ensemble des paramètres qui la gouvernent.

En effet, dans leur tentative d'expliquer pour le dopage $x = 0.14$ de Sr la présence inattendue de deux bosses sur la fin du profil de la chaleur spécifique, les auteurs de ces travaux conclurent hâtivement à un artéfact inhérent à un mauvais contrôle des conditions expérimentales.

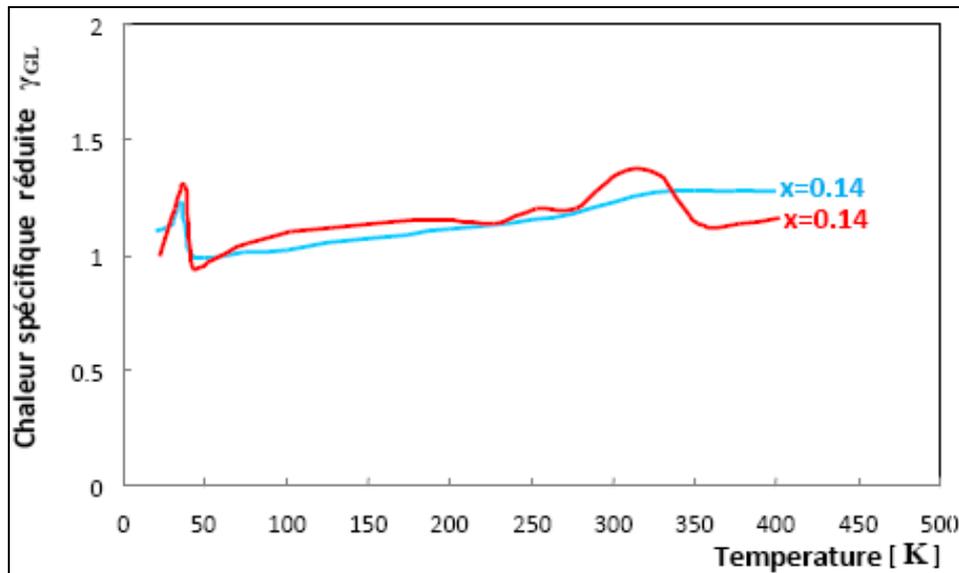


Figure 4-9 : Comparaison entre γ_{exp} [6] et γ_{sim} (calculée par la méthode de la valeur moyenne) de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

Nos simulations, par le fait même qu'elles reproduisent le phénomène mis en évidence expérimentalement, évacuent toute suspicion quant à la nature de la nouvelle entité physique décelée que précipitamment l'expérimentateur attribua à des conditions prétendument inadéquates, lorsqu'un examen plus affiné de ses mêmes résultats l'eût indubitablement persuadé qu'un nouvel état d'ordre s'instaurait, un état succédant à la phase Pseudogap : le Comportement de Non Liquide de Fermi.

Nous savons à présent, grâce à la simulation **MC** et au modèle statistique de **GL**, que les fluctuations pouvant affecter la chaleur spécifique (réduite γ) des **SHT_c** sont essentiellement dues aux fluctuations de l'amplitude de **C** (ou γ).

C'est un résultat d'importance puisqu'il permet d'entrevoir de nouveaux horizons en termes d'optimisation des conditions expérimentales de sorte des valeurs de chaleur spécifique en cohérence avec les attentes des chercheurs travaillant dans ce domaine, c'est à dire de

capitaliser au mieux cette phase de PSEUDOGAP et le désormais bien réel que le comportement de Non Liquide de Fermi, et partant, leur escompté retentissement sur l'amélioration des propriétés supraconductrices.

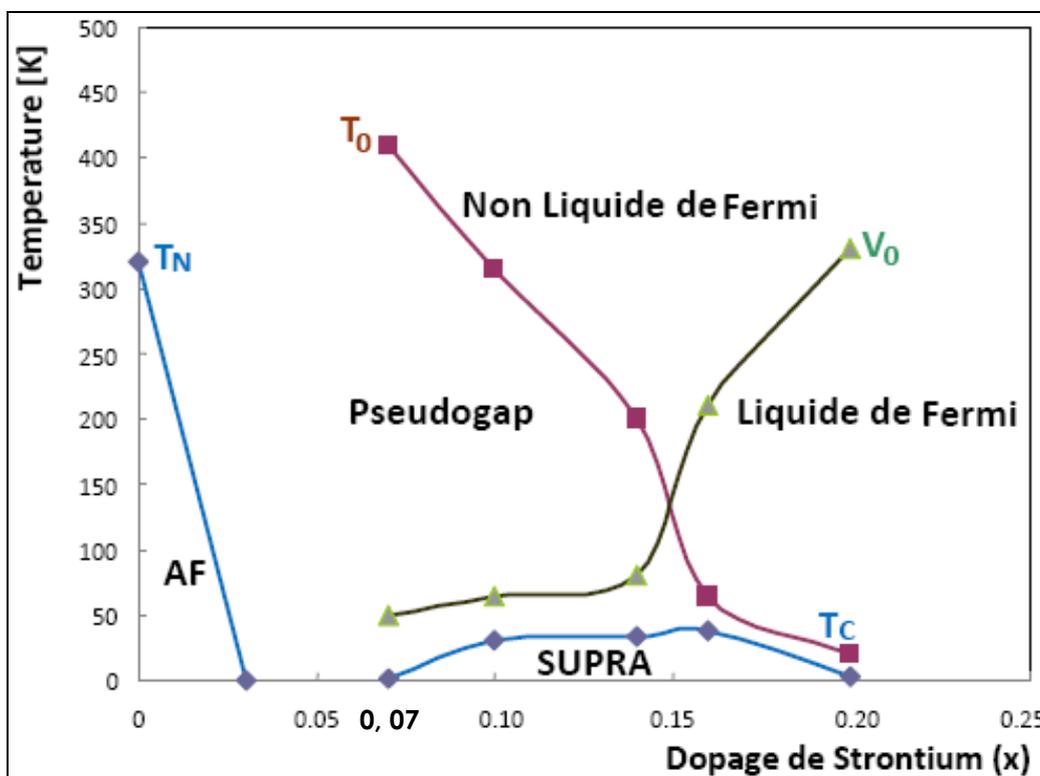


Figure 4-10 : Evolution de la température critique en fonction la concentration en strontium dans $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (Simulation par la méthode Monte Carlo).

Références

- [1] L. P. Gor'kov, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. 36, 1918 (1959)
[Sov. Phys-JETP 9, 1364 (1959)]
- [2] H. J. Buschow, Phys. Rev. B62, 502014, (2004).
- [3] A. E. Koshlev and A. A. Golubov, Phys. Rev. 80, 177200, (2003).
- [4] T. Park et al. Phys. Rev. B47, 512041, (2003).
- [5] I. K. Yanson and Yu. G. Naidyuk, Phys. Rev. B21, 124501, (2005).
- [6] T. M. Mishonov, S. I. Klenov and E. S. Penev, phy, Rev. B71, 02452, (2005).

Conclusion

Conclusion

Le modèle statistique de **Ginzburg-Landau (GL)** s'est révélé être un outil très puissant pour l'étude des fluctuations de l'amplitude et de la phase dont nous savons qu'elles sont importantes à haute températures. Le modèle de **GL** décrit l'influence mutuelle entre l'amplitude $|\psi|$ et la phase ϕ du champ complexe ψ . La fonctionnelle de **GL** contient deux parties ou contributions :

- la contribution de l'amplitude $|\psi|$.
- la contribution de la phase ϕ .

Le calcul de l'intégrale fonctionnelle de **GL** nécessitait donc la séparation des variables $|\psi|$ et ϕ .

Appliquant ce modèle à la chaleur spécifique (réduite $\gamma = C/\gamma_n T$), nous avons montré que les fluctuations de l'amplitude $|\psi|$ et de la phase ϕ de celle-ci pouvaient expliquer l'émergence, dans les supraconducteurs à haute température critique T_c (**La_{2-x}Sr_xCuO₄**), d'une région dite de **pseudogap** dans le domaine surdopé en Strontium.

L'évolution de la chaleur spécifique de **La_{1.86}Sr_{0.14}CuO₄** a été ajustée en utilisant la méthode variationnelle (en simulation **Monte Carlo**) mettant en valeur un double pic de structure :

- un pic aigu en dessous de T_ϕ résultant des fluctuations de la phase et,
- une large bosse en dessous de T^* arrondie par les fluctuations de l'amplitude.

Les courbes calculées par simulation **Monte Carlo** dans le cadre de l'approche **variationnelle** de l'action de **GL** est comparée à l'évolution de la chaleur spécifique obtenue expérimentalement pour différents dopages ($x = 0.07$, $x = 0.10$, $x = 0.14$, $x = 0.16$).

La principale différence entre les régimes surdopé et sousdopé réside dans la composition des effets induits par les fluctuations de l'amplitude et de la phase :

- en régime surdopé, les contributions respectives de l'amplitude et de la phase T_c se superposent produisant un pic dans le profil de la chaleur spécifique. Mais il est à noter que pour le dopage de Strontium $x = 0.14$, un phénomène inattendu survient entre **200** et **320K**. En effet, la chaleur spécifique obtenue expérimentalement était subitement relancée ce que nos simulations confirment quoique de manière moins prononcée.
- en régime sousdopé, des corrélations de phase subsistent près de T_c et produisent encore un petit pic tandis que les fluctuations de l'amplitude continueront de s'étendre et ce jusqu'aux grandes températures produisant une bosse très étalée entre T_c et T^* .

Ces résultats sont visualisés au travers du diagramme de phase de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ où l'on observe clairement la présence d'un vaste domaine de températures supérieures à la température critique, domaine caractérisé, par des propriétés anormales c'est-à-dire un comportement déviant du Liquide de Fermi. La région de Pseudogap est relayée par un autre domaine tout aussi étendu celui où les propriétés sont gouvernées par un comportement de Non Liquide de Fermi, bien mis en évidence dans nos simulations de la chaleur spécifique dans l'intervalle de températures [200, 320K]. Les résultats expérimentaux exhibaient le même phénomène mais la question relative à l'identification de cette anomalie était restée pendante. Notre contribution aura donc permis dans le cas de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ de visualiser le comportement dit de Non Liquide de Fermi.

