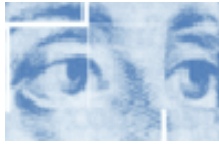


UNIVERSITÉ
Denis Diderot



PARIS VII



**Matériaux et Phénomènes
Quantiques UMR 7162**



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Laboratoire de Physique des Solides
Ecole Supérieure de Physique
et Chimie Industrielles

William Guyard
Master 2 mention physique fondamentale et appliquée
Spécialité nanosciences et nanotechnologies
Parcours Champs, Particules, Matières : Matériaux et Phénomènes Quantiques

EXPLORATION DU DIAGRAMME DE PHASE DES CUPRATES PAR SONDE RAMAN ELECTRONIQUE

Rapport de préthèse

Thèse à venir sous la direction d'Alain Sacuto

Avril 2005

Table

MOTIVATIONS PERSONNELLES	- 2 -
POURQUOI FAIRE UNE THESE ?	- 2 -
POURQUOI FAIRE CETTE THESE ?	- 2 -
CONTEXTE PHYSIQUE	- 3 -
LA SUPRACONDUCTIVITE	- 3 -
<i>Un peu d'histoire</i>	- 3 -
<i>Les cuprates</i>	- 3 -
<i>Techniques d'étude</i>	- 4 -
LA DIFFUSION RAMAN ELECTRONIQUE	- 5 -
<i>Raman vibrationnel et Raman électronique</i>	- 5 -
<i>Processus physique</i>	- 5 -
<i>Spectromètre</i>	- 6 -
CONDITIONS D'ACCUEIL	- 7 -
LE LABORATOIRE	- 7 -
<i>Matériaux et Phénomènes Quantiques</i>	- 7 -
<i>Laboratoire de Physique des solides de l'ESPCI</i>	- 7 -
<i>Paris Rive Gauche</i>	- 8 -
L'EQUIPE	- 8 -
<i>Encadrants</i>	- 8 -
<i>Autres membres</i>	- 9 -
FINANCEMENT	- 9 -
SUJET	- 9 -
OBJECTIF	- 9 -
COLLABORATIONS	- 10 -
<i>Synthèse des matériaux</i>	- 10 -
<i>Autre méthodes expérimentales</i>	- 10 -
ACQUIS ENGENDRES	- 11 -
PERSPECTIVES PROFESSIONNELLES	- 11 -
BIBLIOGRAPHIE	- 12 -

Motivations personnelles

Pourquoi faire une thèse ?

Tout d'abord, je ne parviens pas aujourd'hui à imaginer une autre alternative et j'ai de plus la forte impression que mon choix était et devait déjà être fait lors de mon orientation l'année dernière.

Outre cette logique du cursus, je pense être réellement enthousiasmé par cette formation par la recherche. En effet, j'ai un grand plaisir à apprendre et c'est même seulement depuis le début de cette année scolaire que je commence à appréhender ma sortie du système éducatif. Pour ce qui est de la recherche, je n'ai aucun doute quant à ma motivation puisque cela fait plusieurs années que c'est la raison pour laquelle je poursuis ces études. J'ai en effet eu l'occasion lors de ma licence, et plus particulièrement lors de mon stage, de constater que ce qui m'attirait n'était pas réellement la physique (et finalement surtout pas son aspect théorique) mais la recherche dans ce qu'elle a de stimulant et ludique.

J'envisage enfin cette thèse sous son aspect professionnel. Je la vois d'une part comme une transition assez douce entre la formation et la vie active et d'autre part comme une formidable plus-value professionnelle.

Pourquoi faire cette thèse ?

Cela fait déjà environ un an que mon attention s'est portée sur la supraconductivité. La raison en est qu'il s'agit certainement aujourd'hui de l'un des rares phénomènes à présenter à la fois un grand défi pour la recherche fondamentale et un grand potentiel pour la recherche appliquée et même pour la recherche développement.

Bien qu'en étant restant ouvert à d'autres domaines (et en particulier à la structure du noyau), j'ai donc orienté mes recherches dans cette direction. C'est à l'occasion du cours d'électronique moléculaire du second semestre que j'ai rencontré Alain Sacuto. Ceci nous a permis de discuter à plusieurs reprises du sujet qu'il proposait et j'ai fini par être totalement convaincu, outre le sujet lui-même, par les conditions d'accueil qu'il proposait et par les multiples possibilités de collaboration très variées.

Contexte physique

La supraconductivité

Un peu d'histoire...

En 1901, Kamerlingh Onnes fut le premier à liquéfier de l'hélium. Ceci lui permis de découvrir que le mercure perdait toute résistance électrique en dessous de 4,15 K. Par la suite, de nombreux autres matériaux se révélèrent supraconducteurs à très basse température (moins de 20 K). A cette époque, la connaissance du phénomène se limitait principalement à deux constatations expérimentales : l'absence totale de résistivité électrique d'une part et l'expulsion des lignes de champ magnétique par le matériau d'autre part

Ce n'est qu'en 1957 que J. Bardeen, L. Cooper et J. R. Schieffer présentèrent la première théorie dite « BCS » qui permit de déterminer le mécanisme de la supraconductivité. C'est au travers des vibrations du réseau cristallin (les phonons), que les électrons qui naturellement se repoussent se retrouvent couplés sous la forme de paires dites de « Cooper ». Ces paires sont donc des objets de spin entier, soit des bosons, et les électrons peuvent donc avoir un comportement collectif. Cette théorie présumait une température critique ne pouvant excéder les 35 K environ.

En 1986 Bednorz et Müller découvrirent les supraconducteurs à haute température critique, à plus de 40 K. Ces supraconducteurs sont des oxydes de cuivre nommés « cuprates ». La recherche dans le domaine connu alors un bouleversement conceptuel et une activité sans pareille. Le travail copnjoint des chimistes et des physiciens permit de découvrir des matériaux aux températures critiques de plus en plus élevées (jusqu'à 165 K sous pression), bien au dessus de la température de l'azote liquide.

Aujourd'hui, bien que les cuprates soient étudiés depuis une vingtaine d'années, le mécanisme de formation des paires de Cooper n'a toujours pas été élucidé. Il y a cependant eu d'énormes progrès dans la synthèse des matériaux et dans la réalisation des détecteurs. Aussi, on peut espérer voir le voile sur le mystère des cuprates se lever petit à petit dans les années à venir.

Les cuprates

Les supraconducteurs à haute température critique appartiennent tous à la famille des cuprates. Il s'agit de cristaux dont la maille élémentaire contient une alternance de plans cuivre oxygène où s'effectue la conduction et de plan dit « réservoir » permettant de doper en électron ou en trous le matériau (voir figure 1).

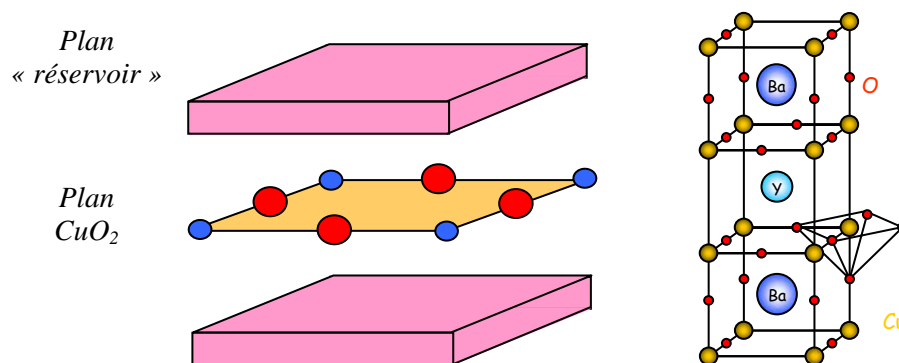


Fig 1 : Structure cristalline des cuprates (exemple de YBaCuO)

Le diagramme de phase de ces matériaux (figure 2) présente plusieurs phases. La phase supraconductrice, qui forme un dôme centré sur la valeur du dopage optimal. Une phase antiferromagnétique pour de faibles dopages, assez surprenante puisque auparavant, supraconducteur et antiferromagnétiques étaient considérés comme antagoniste. Enfin il faut noter la présence d'un pseudo gap dont l'origine est inconnue.

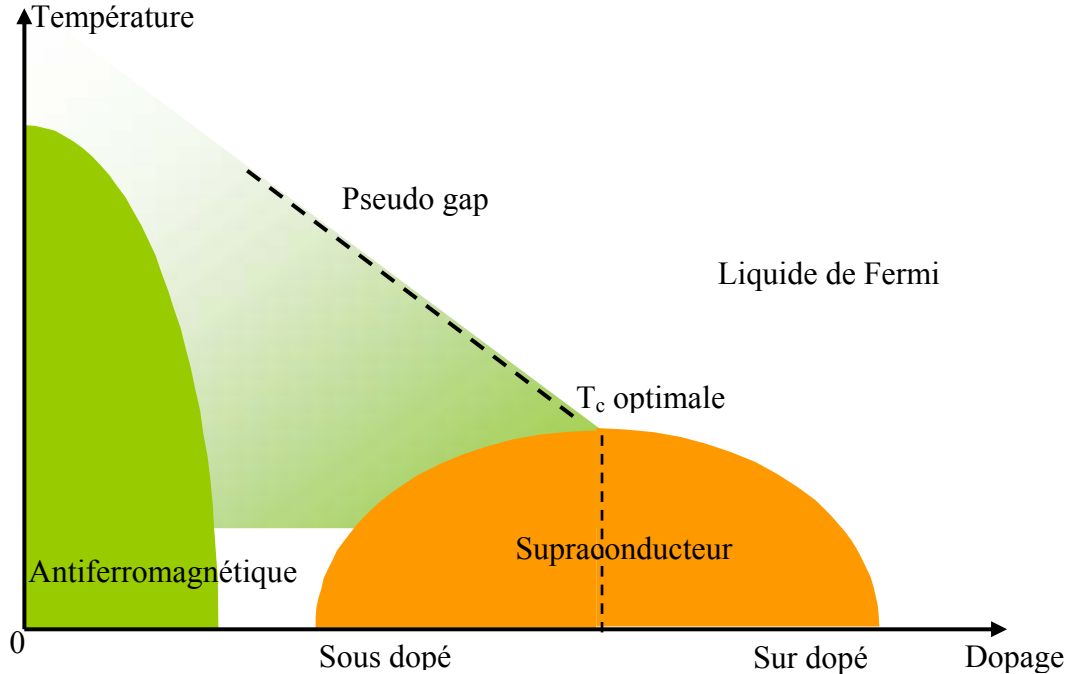


Fig 2 : Diagramme de phase des cuprates

En fait, ce pseudo gap est peut-être la clef, du moins l'une des clefs, de la compréhension du diagramme de phase. Il correspond à la perte de degrés de liberté des électrons du à de très fortes interactions dont l'origine est inconnue. Deux visions théoriques s'affrontent.

Selon P. Anderson, le pseudo gap correspond à l'énergie de formation des paires de Cooper. Pour lui, le diagramme comporte deux lignes se croisant au point de T_c optimale : une ligne de formation des paires révélée par le pseudo gap et une ligne de cohésion en dessous de laquelle les paires forment un ensemble cohérent. C'est lorsque l'on est sous ces deux lignes que se forme l'état supraconducteur.

L'autre vision est celle de Laughlin. Il pense qu'il existe une phase d'origine magnétique (onde de spin) entrant en compétition avec la supra. Pour lui, cette phase diminue en suivant le pseudo gap pour s'annuler au niveau de la T_c optimale.

Techniques d'étude

Il existe de nombreuses techniques permettant d'étudier les cuprates. Elles apportent toutes des informations différentes et sont complémentaires. C'est maintenant en recoupant les différents résultats que se font les avancées.

- La Résonance Magnétique Nucléaire accède aux états magnétiques, et donc au spin des électrons via celui des atomes du réseau, dans des échantillons dont elle traite l'ensemble du volume.
- La diffusion inélastique de neutrons accède directement aux états magnétiques des électrons d'un échantillon dans tout son volume.

- La photo émission permet de sonder les états d'énergie électronique du matériau, mais ce seulement en surface du matériau.
- La microscopie à effet tunnel image la répartition spatiale des charges à la surface.
- Enfin, la spectrométrie Raman permet d'accéder directement aux états électroniques et offre la possibilité de cibler précisément sur la surface de Fermi la zone d'étude. Elle est de plus la seule technique à permettre d'accéder au moment des phonons ou des électrons. L'énergie de formation et de préformation des paires a pu être ainsi déterminée par Raman.

La diffusion Raman électronique

Raman vibrationnel et Raman électronique

La diffusion Raman est la diffusion inélastique de la lumière par excitations de la matière. Il peut s'agir des modes de vibration du réseau (phonons), c'est le Raman vibrationnel couramment pratiqué par les physiciens des matériaux et les chimistes pour étudier la dynamique des réseaux et les propriétés cristallographiques. Ici nous utilisons le Raman pour sonder les états électroniques de charge ou de spin : c'est le Raman électronique. Ce second emploi est beaucoup plus rare et en France seule l'équipe de Bernard Jusserand pour les semis conducteurs et celle d'Alain Sacuto pour les supraconducteurs s'y consacrent.

Processus physique

Le Raman vibrationnel est décrit sur la figure 3.

Un photon excite un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. L'électron se désexcite alors dans la bande de conduction en émettant un phonon. Enfin, l'électron redescend sur la bande de valence en émettant un photon. La différence d'énergie entre le photon incident et le photon émis correspond alors à l'énergie transmise au phonon.

Il s'agit ici d'un processus dit de Stokes, par opposition à anti-stokes pour lequel le phonon est absorbé par l'électron. Il faut aussi noter que le trou formé lors de la première étape peu lui aussi interagir avec les phonons.

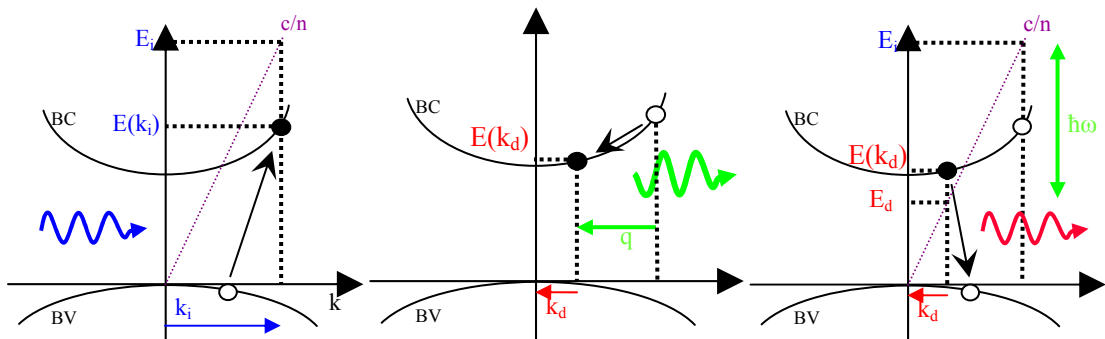


Fig 3 : Processus Raman vibrationnel

L'analyse de la variation de la lumière lors de sa diffusion sur l'échantillon va alors permettre de remonter aux phonons.

Pour le Raman électronique (figure 4), on s'intéresse à un électron qui, excité par un photon monte vers un niveau d'énergie supérieure. Il se désexcite alors vers un niveau d'énergie différente du niveau initial par l'émission d'un photon d'énergie supérieure ou inférieure.

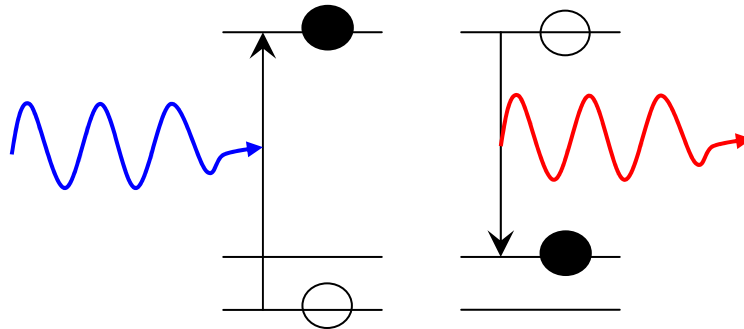


Fig 4 : Processus Raman électronique

Spectromètre

Dans notre spectromètre, schématisé et en photo sur la figure 5, la source de lumière est un laser dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon qui est refroidi dans un cryostat à circulation d'hélium permettant des mesures de 4 à 300 K.. La lumière traverse ensuite une série de miroirs et de réseaux qui permettent de sélectionner une plage de fréquence (et en particulier de s'affranchir de la diffusion élastique ou Rayleigh, beaucoup plus importante). La lumière diffusée, qui est alors dispersée en énergie, est collectée par une caméra CCD refroidi par azote et dotée d'un rendement de 0,9. On analyse donc la lumière, un pixel de la caméra correspondant à une énergie donnée. La difficulté est de trouver le bon compromis entre une bonne résolution et un fort rapport signal sur bruit.

Tout ceci fait du Raman un outil très riche pour étudier de nombreux systèmes et en particulier les cuprates. En effet, outre le fait de pouvoir observer les vibrations du réseau en plus des états électroniques, cette technique a aussi l'avantage sur les autres de permettre de sonder différentes parties de la surface de Fermi en polarisant la lumière.

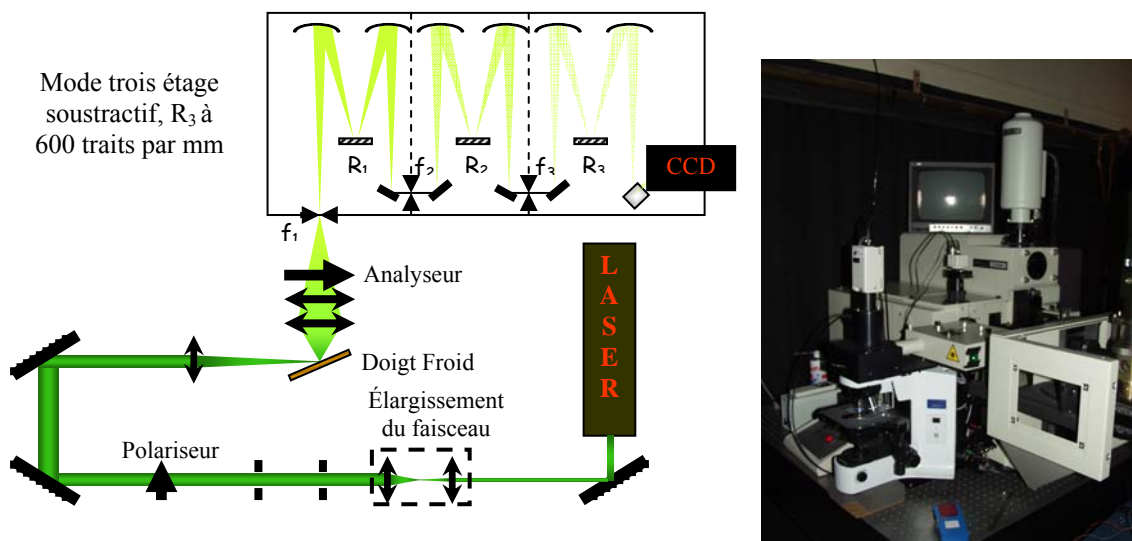


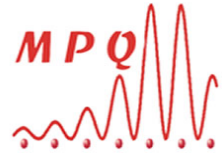
Fig 5 : Spectromètre Raman

Conditions d'accueil

Le laboratoire

Matériaux et Phénomènes Quantiques

Le laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques est une unité mixte du CNRS et de l'université Paris 7. Il est issu, de la même façon que les laboratoires MSC et APC, de la réorganisation de l'université due à son déménagement du campus de Jussieu vers celui de Paris Rive Gauche. Ses membres sont ainsi issus de divers horizons : Paris 7, Thalès, ESPCI, universités de province, ...



Le laboratoire est organisé en trois grands thèmes, eux-mêmes divisés en équipes :

- Nanomatériaux et auto-organisation :
 - Nanostructure auto-organisées (étude par STM de propriétés structurales et de magnétique)
 - Matériaux nanostructurés (fabrication et étude par microscopie électronique de matériaux nanostructurés)
 - Etude théorique de nanomatériaux
- Electronique à l'échelle moléculaire
 - Transport électronique à l'échelle moléculaire (transistor à effet de champs avec molécules organiques)
 - Electronique des conducteurs de basse dimensionnalité (étude par Raman des conducteurs organiques et des cuprates, notre équipe !!)
- Photonique quantique
 - Phénomènes paramétriques dans les semi-conducteurs (dispositifs optiques non linéaires)
 - Ions Piégés et Information Quantique (piégeage et refroidissement par laser d'un ion dans le but d'en faire une source de photons)
 - Phénomènes quantiques et dispositifs (liens entre semi-conducteurs et photonique)

Lors des enseignements de ce semestre, j'ai déjà eu l'occasion de faire connaissance avec un grand nombre de membres du laboratoire. J'ai ainsi déjà rencontré des membres de quatre des équipes et j'ai plus particulièrement été en contact avec deux équipes (matériaux nanostructurés et électronique des conducteurs de basse dimensionnalité). Je connais donc déjà un peu le personnel et les sujets de recherche du laboratoire.

<http://ufrphy.lbhp.jussieu.fr/mpq/index.html>

Laboratoire de Physique des solides de l'ESPCI

Le nouveau campus n'étant pas encore construit, notre équipe est actuellement hébergée par le Laboratoire de Physique des Solides de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles.

L'ESPCI est une grande école d'ingénieur et elle abrite en son sein une vingtaine de laboratoires de recherches dans divers domaines. En particulier, le LPS est constitué d'une vingtaine de chercheurs et enseignants-chercheurs étudiant par divers types de microscopies et spectroscopies différents problèmes de physique du soleil. Hormis la notre, l'équipe matériaux nanostructurés de MPQ est elle aussi hébergée.

<http://www.espci.fr/recherche/labs/lps/>

Paris Rive Gauche

Le nouveau campus de l'université Paris 7 se construit donc actuellement en bord de Seine dans le 13^e arrondissement. Sa livraison est prévue pour le début de l'année 2006 et les délais semblent être tenus. Je pense donc que l'emménagement se fera à la fin de ma première année de thèse.

Le campus est construit sur un modèle un anglo-saxon : un bâtiment par discipline. Ainsi, le bâtiment de physique (figure 6) comprendra trois laboratoires (MPQ, mais aussi Matériaux et Systèmes Complexes et AstroParticules et Cosmologie) ainsi que l'UFR de physique.



Fig 6 : Bâtiment de physique du campus Paris Rive Gauche

Le site aussi bien que la réalisation laissent à penser qu'il s'agira d'un lieu agréable à vivre et propice au bon déroulement d'une thèse.

<http://www.univ-paris7.fr/PRG/index.htm>

L'équipe

Encadrants



Alain Sacuto sera mon directeur de thèse. Ce sera la troisième thèse qu'il dirigera, après Yann Gallais et Mathieu le Tacon (voir plus bas).

Après un doctorat en 1992 sur l'étude des cuprates en Raman, il fut successivement ATER à Paris 6 puis maître de conférence à l'ENS. Il est aujourd'hui professeur à Paris 7 et responsable du magistère de physique de Paris 7. Il dirige notre équipe.

Mathieu le Tacon en est à la deuxième année de sa thèse. C'est avec lui que je débiterai mes travaux de recherche et il m'initiera à la spectroscopie Raman électronique.

Il a suivi le magistère de physique fondamentale de Paris 11 puis le DEA de Physique du Solide.



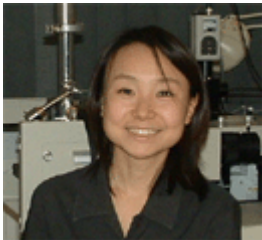
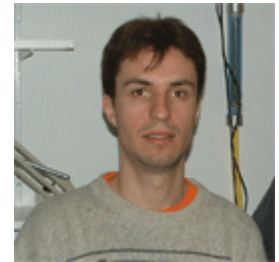


Maximilien Cazayous est maître de conférence. Il travaille sur les conducteurs organiques en micro-Raman confocale (spectrométrie Raman au travers d'un microscope). Il connaît très bien le Raman électronique et fera partie des personnes sur lesquelles je pourrai compter pour approfondir les concepts du Raman électronique.

Il a suivi le DEA de Physique de la Matière à Toulouse puis a réalisé sa thèse sur les interférences Raman et nanostructures. Après un post doctorat en Suède en 2003, il est entré à MPQ et coordonne avec Alain Sacuto l'équipe Raman..

Autres membres

Yann Gallais a soutenu sa thèse en novembre 2003 après un DEA de Science des Matériaux à Paris 6. Il est actuellement en post doctorat à l'université de Columbia (New York) où il travaille par spectroscopie Raman électronique sur l'effet Hall quantique fractionnaire.



Sawako Nakamae, japonaise ayant suivi ses études aux Etats-Unis, était ATER de 2002 à 2004 avec le statut de chercheur associé. Son sujet d'étude est la dynamique des brins d'ADN et ses implications sur les propriétés physiques.

Financement

Pour cette thèse, nous avons déposé un dossier de demande de bourse BDI du CNRS. Si cette demande n'aboutit pas, il restera la possibilité d'obtenir d'une bourse MENRT délivrée par l'école doctorale.

Un complément pourrait venir d'activités d'enseignement. Je souhaite en effet réaliser un monitorat dans le but de tester mon aptitude et mon goût à enseigner. Sinon, il me serait peut-être possible d'encadrer des TP sous forme de vacances, à l'ESPCI ou à Paris 7.

Sujet

Objectif

L'objectif de cette thèse est d'explorer le diagramme de phase des cuprates par spectroscopie Raman électronique. La spectroscopie Raman électronique est une sonde en énergie et en moment qui permet de sonder les excitations électroniques (les quasi-particules) dans différentes régions de l'espace des phases. Il s'agit donc de suivre l'évolution des quasi-particules en différents points de la surface de Fermi en se déplaçant du régime sous dopé au régime sur dopé sur le diagramme de phase. Le spectre Raman des quasi-particules nous permet d'accéder directement aux modes d'excitations collectifs et individuels pour le moins exotiques comme le pseudo gap) que l'on rencontre dans les

cuprates mais aussi aux énergies bien connues comme le gap supraconducteur (énergie de liaison des paires). C'est lors du changement de dopage que ces modes d'excitations évoluent. Comprendre leur évolution et l'une des clefs pour atteindre le ou les mécanismes à l'origine de la supra à haute T_c .

Nous commencerons par un système modèle, le mercurate $HgCaCuO$ car il possède la structure la plus simple que l'on peut rencontrer dans les cuprates avec un seul plan de cuivre oxygène, parfaitement quadratique et une T_c de 92 K. Il s'agira d'explorer le régime sur dopé jamais encore exploré sur les mercures à ce jour.

On cherchera dans un second temps à explorer le cuprate $BiSrCuO$ qui a lui aussi un seul plan de cuivre oxygène mais qui possède l'énorme avantage de permettre de balayer, grâce à son taux de dopage, tout le dôme supraconducteur, ce qui n'est pas le cas pour le mercurate. Nous pourrions ainsi suivre l'évolution du spectre des quasi-particules et participer à la détermination de la cause de l'appariement des électrons dans les cuprates.

Collaborations

Synthèse des matériaux

- D. Colson du Service de Physique de Etat Condensé du CEA de Saclay réalise la synthèse des cristaux de mercures ($HgBa_2CuO_{4+\delta}$) qui sont actuellement étudiés. J'aurai l'occasion de la rencontrer, de discuter avec elle et d'observer ses méthodes de travail.
- Hélène Raffy du Laboratoire de Physique des Solides de l'université Paris 11 est une spécialiste mondiale de la synthèse de films monocristallins de Bismuth ($Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$). C'est sur ses nouveaux échantillons que je serai amené à débiter une étude inédite. J'aurai là encore l'occasion de m'initier aux techniques de synthèse et de caractérisation.

Autre méthodes expérimentales

- Philippe Bourges et Yvan Sidis réalisent des expériences de diffusion de neutrons au Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay. La collaboration est déjà bien entamée avec notre équipe. La comparaison des mesures a donné lieu à un certain nombre de publications communes.
- Alessandra Lanzara de l'Université de Berkeley (USA), travaille elle sur la photo émission. Là encore, la collaboration est déjà bien engagée et je pourrai être amené à passer quelques semaines aux Etats-Unis pour participer aux mesures et comparer méthodes et résultats.
- Enfin, une nouvelle collaboration pourrait voir le jour avec Julien Bobroff, lui aussi du Laboratoire de Physique des Solides de Paris 11. Il travaille sur les mesures de RMN, et il serait aussi intéressant de croiser nos résultats.

Acquis engendrés

- Cette thèse me permettra tout d'abord d'obtenir une bonne compréhension dans le domaine de la supraconductivité, et d'une manière plus générale de la physique des solides, complétant ainsi ma formation.
- Ce sera aussi le moyen d'acquérir une solide connaissance d'un instrument expérimental : un spectromètre Raman.
- Je serai aussi initié à de nombreuses techniques (synthèse de matériau, sonde de la matière) au travers des diverses collaborations.
- De plus, ma thèse devrait me permettre d'aborder des notions plus techniques en co-réalisant un nouveau cryostat plus adapté à nos besoins.

Perspectives professionnelles

J'envisage aujourd'hui de chercher à devenir enseignant-chercheur. Cependant, ce souhait n'a pas vraiment de sens puisque je n'ai pas encore réellement été plongé dans le monde de la recherche ni dans celui de l'enseignement. C'est à l'issue de ces trois années que je pourrai me projeter de manière plus pertinente dans un avenir professionnel.

Cependant, si mon envie est pérennisée, mes chances d'accéder à cette profession sont plutôt bonnes puisque le domaine de la physique du solide est un de ceux qui progressent le plus en termes d'effectifs. En particulier, le laboratoire MPQ est en pleine croissance.

Toujours dans le cas d'un poste universitaire, je suis d'or et déjà convaincu de mon goût pour les responsabilités administratives. C'est donc une carrière très diversifiée qui m'attire.

Si mes pensées vont avant tout vers le milieu de la recherche, c'est parce qu'il s'agit du secteur que je côtoie lors de mes études. Je reste cependant très ouvert à toute profession, mon critère de choix étant simplement la séduction engendrée par la profession.

Bibliographie

Je vais juste ici citer et décrire sommairement quelques références qui m'ont permis de mieux comprendre mon sujet de thèse.

- Alain Sacuto, Yann Gallais et Mathieu Le Tacon, *Un nouvel état de la matière : la supraconductivité des cuprates explorée par sonde Raman*, Bulletin de la S.F.P. (144) mai 2004
Il s'agit d'un article simple et didactique la problématique actuelle de l'étude des cuprates par sonde Raman.
- J. Orenstein and A. Millis, *Advances in the Physics of High – Temperature Superconductivity*, Science vol. 288 21 April 2000
Les auteurs dressent ici un bilan de la recherche sur les cuprates à l'aube du nouveau siècle. Ils présentent des résultats issus du recoupement entre plusieurs techniques expérimentales.
- Yann Gallais, *Thèse de doctorat*, Université Paris 6 Novembre 2003
Les résultats figurant dans cette thèse sont ceux qui serviront de base à mon travail. De plus, les développements théoriques de la diffusion Raman dans les cuprates sont présentés.
- Y. Gallais, A. Sacuto, T.P. Devereaux and D. Colson, *Interplay between the pseudogap and superconductivity in underdoped $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ single crystals*, Phys. Rev. B 71, 012506 (2005)
- M. Le Tacon, A. Sacuto and D. Colson, *Two distinct electronic contributions in the fully symmetric Raman response of high T_c cuprates*, Phys. Rev. B 71, 100504 (2005)
Ces deux derniers articles sont caractéristiques du travail de l'équipe sur les supraconducteurs.