La supraconductivité à haute température dans les oxydes de cuivre : où en est-on ?

Alain Sacuto (alain.sacuto@univ-paris-diderot.fr), **Yann Galais**, **Maximilien Cazayous** et **Sarah Houver**

Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université de Paris, UMR 7162 CNRS
Bâtiment Condorcet, 10 rue Alice Domon et Léonie Duquet, 75205 Paris Cedex 13

La supraconductivité est un phénomène quantique fascinant, car les effets qu'elle produit sont visibles à l'œil nu. Bien comprise dans les métaux standard (plomb, aluminium, étain...), elle reste largement incomprise dans certains oxydes de cuivre, appelés cuprates.

Cette énigme en cache une autre, celle de la phase « métallique » des cuprates, de laquelle surgit la supraconductivité. Cette phase « métallique » est étonnamment complexe. Elle héberge plusieurs ordres électroniques qui sont interconnectés.

À quel type de connections sommes-nous confrontés ? Quels rôles peuvent jouer ces ordres dans l'émergence de la supraconductivité à haute température critique ?

Ces questions interpellent les physiciens, car elles annoncent une nouvelle ère de la physique des matériaux, où les ordres de la matière s'entremêlent.

Cet article est divisé en deux parties. La première est une introduction générale à la physique des cuprates, et la seconde est une étude avancée sur les ordres électroniques qui s'y développent en fonction de l'évolution de la topologie de la surface de Fermi.

1. Aimant de néodyme-fer-bore, en lévitation au-dessus d'un cuprate supraconducteur à base d'yttrium-baryum-cuivre-oxygène, plongé dans un bain d'azote liquide.

© Eric Decarpent, Service communication, Université de Paris, LMPQ.

Prologue

La supraconductivité : un phénomène quantique observable à l'œil nu

Un supraconducteur est un matériau où circule un courant électrique sans résistance et qui, si on lui applique un champ magnétique statique, l'expulse de son volume. Ceci peut surprendre, car un métal ordinaire tel que le cuivre résiste au passage du courant en émettant de la chaleur (effet Joule) et se laisse entièrement traverser par un champ magnétique statique.

Il existe cependant une catégorie de supraconducteurs qui se laissent localement traverser par un champ magnétique. Ils sont dits de « type II » et possèdent à la fois une zone étendue et homogène où le champ magnétique ne pénètre qu'en surface — c'est la matrice supraconductrice —, et des zones réduites, des tunnels, qui se comportent comme un métal, où le champ magnétique s'engouffre pour traverser le supraconducteur. Ces tunnels sont entourés de courants électriques circulaires, et l'ensemble constitue un « vortex » [1]. C'est cet état mixte de la matière (matrice + tunnels) qui est à l'origine d'une lévitation remarquablement stable entre aimant et supraconducteur (fig. 1) et qui ouvre la voie à des moyens de transport ultra-rapides (train, métro, *skate*) [2], car elle élimine toute friction au sol.

La question qui vient immédiatement à l'esprit est : pourquoi n'a-t-on pas encore généralisé l'utilisation des supraconducteurs dans notre vie quotidienne pour nous déplacer, réduire notre consommation d'énergie et, par la même occasion, préserver notre écosystème ? La réponse est qu'il existe *un obstacle physique* au développement des applications de la supraconducti-

vité : l'état supraconducteur n'est accessible qu'à très basse température. La recherche d'un état supraconducteur à haute température, proche de la température ambiante (27°C, 300 K) est donc un enjeu énergétique, environnemental et sociétal majeur.

Le secret de la lévitation supraconductrice

Deux ingrédients sont à considérer pour expliquer la remarquable stabilité de la lévitation d'un aimant au-dessus d'un supraconducteur. Le premier est l'existence de l'état mixte, composé d'une matrice homogène supraconductrice percée de tunnels (non supraconducteurs) entourés de courants circulaires, les **vortex**. Le second est la loi de Lenz, qui dit que : « La variation d'un champ magnétique génère un courant électrique. Ce dernier produit un champ magnétique opposé à la variation du champ magnétique qui lui a donné naissance. »

Dans l'état mixte, la matrice supraconductrice repousse l'aimant si ce dernier se rapproche d'elle. En effet, d'après la loi de Lenz, l'augmentation du champ magnétique à la surface du supraconducteur (due au rapprochement de l'aimant) provoque la formation de boucles de courant (en jaune sur la figure 2), qui génèrent un champ magnétique opposé à celui de l'aimant. Ces boucles de courant sont

permanentes, puisque le courant n'est pas dissipé dans la phase supraconductrice. Si l'aimant est repoussé, il s'éloigne du supraconducteur et le champ magnétique dans les tunnels de vortex diminue. Cette diminution du champ, toujours d'après la loi de Lenz, provoquera l'intensification des courants circulaires (en vert sur la figure 2) au pourtour des tunnels, afin de préserver l'intensité du champ dans les vortex. Ceci a pour effet d'attirer l'aimant. C'est la double action des courants de la matrice supraconductrice (qui repoussent l'aimant) et de ceux des vortex (qui attirent l'aimant) qui garantit la lévitation stable de l'aimant au-dessus du supraconducteur, comme celle observée sur la figure 1.

2. Schéma de principe d'un aimant en lévitation au-dessus d'un supraconducteur. La stabilité de la lévitation provient de la double action de répulsion et d'attraction produite par les courants de la matrice supraconductrice (de couleur jaune) et par ceux aux pourtours des tunnels des vortex (de couleur verte).

Une introduction à la physique des cuprates

Il est important de réaliser que la supraconductivité est un phénomène purement quantique. À l'époque de sa découverte, au début du 20^e siècle, les concepts de la physique quantique venaient tout juste d'émerger et aucun physicien, même les plus éminents comme Albert Einstein, n'était en mesure de comprendre la supraconductivité ! Il a fallu attendre près d'un demi-siècle avant d'y parvenir. C'est un bel exemple où une expérience extraordinaire précède la théorie, contrairement au cas souvent cité de la théorie de la relativité générale qui fut établie avant l'observation expérimentale de la courbure des rayons lumineux au voisinage d'un astre de masse élevée.

.....

Un peu d'histoire...

L'état supraconducteur a été découvert après une course effrénée entre James Dewar et Kamerlingh Onnes pour atteindre les très basses températures par la liquéfaction des gaz d'atomes légers [3]. K. Onnes fut le vainqueur, en liquéfiant l'hélium en 1908 à -269°C (4 K). En 1911, il observa avec son équipe la chute de la résistivité du mercure (Hg), à une température très proche de celle de l'hélium liquide : premier indice de l'existence d'un état supraconducteur, le second (observé plus tard par W. Meissner et R. Ochsenfeld) étant l'expulsion du champ magnétique en volume. La température en dessous de laquelle apparaît l'état supraconducteur est appelée « température critique » et notée T_c .

Après la découverte de la supraconductivité dans le mercure, de nombreuses équipes ont cherché des traces de supraconductivité dans tous les métaux et alliages connus. C'est alors que l'on a observé que plus d'un tiers des éléments du tableau périodique de Mendeleïev sont supraconducteurs, comme le plomb à 7 K (-266°C), l'uranium à 0,2 K, ou encore le rhodium avec une T_c de l'ordre du dixième de mK. L'un des plus célèbres découvreurs de supraconducteurs est Bernd Matthias. Il en découvrit plusieurs dizaines, dont certains inattendus comme la combinaison

d'un semi-conducteur et d'un ferromagnétique (CoSi_2 , qui devient supraconducteur à 1,2 K). Il découvrit aussi le triniobiure d'étain (Nb_3Sn) en 1953, avec une T_c de 18 K [4].

L'établissement de la théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau en 1950 et la théorie microscopique de John Bardeen, Leon Cooper et Robert Schrieffer (dite BCS) en 1957, ont permis de comprendre cette supraconductivité, dite « classique ».

Mais, alors que B. Matthias conseillait d'éviter les composés à base d'oxydes et les phases magnétiques et isolantes pour trouver de la supraconductivité, c'est paradoxalement dans un oxyde mixte (dit « cuprate ») de cuivre, de baryum et de lanthane, proche d'une phase antiferromagnétique isolante, que la supraconductivité à haute température critique, c'est-à-dire supérieure à 30 K (-243°C), a été découverte en 1986 par Georg Bednorz et Alex Müller [5] (récompensés pour cela par le prix Nobel de physique en 1987).

Très vite, les cuprates permirent d'atteindre des records de T_c avec le composé à base d'yttrium et de baryum ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) à 90 K (-183°C), puis les composés à base de bismuth (BiSrCaCuO) à 108 K (-165°C) et ceux à base de mercure (HgBaCaCuO) à 135 K (-140°C). L'un de ces derniers, sous une pression de 30 GPa (gigapascals),

présente une T_c de 160 K (-113°C). L'évolution des températures de transition critique T_c en fonction de leur année de découverte, dans différentes familles de supraconducteurs, est illustrée en figure 3.

Pour autant, les efforts conjoints des chimistes, physiciens expérimentateurs et théoriciens n'ont pas suffi pour que la T_c atteigne la température ambiante à pression ambiante, même si de nouvelles familles de supraconducteurs ont été découvertes comme les pnictures en 2008 par H. Hosono, composés à base de fer et d'arsenic avec une T_c proche de -200°C [6].

Les hydrures, bien que très différents des cuprates, méritent toutefois notre attention car, sous très haute pression, leurs T_c atteindraient des records. Ainsi, l'hydrure de soufre carboné aurait une T_c de 15°C (287 K) à 267 GPa qui, pour la première fois, dépasserait le 0°C [7]. Restons cependant prudents, car les mesures sont périlleuses et potentiellement sources d'artefacts.

La fascination des cuprates supraconducteurs, encore et toujours...

Mais pourquoi donc la supraconductivité des cuprates continue-t-elle de fasciner les scientifiques ? On peut légitimement se le demander, car leur découverte date de plus de 35 ans !

La première réponse est la hauteur de leur température critique, qui peut atteindre -100°C . La seconde est le fait que la supraconductivité des cuprates jaillit d'un matériau initialement isolant et antiferromagnétique qui, sous l'action d'un dopage chimique (par exemple l'insertion d'oxygène dans la structure cristalline), se transforme en un métal puis en supraconducteur à basse température. Cette double transformation, qui reste inconnue à ce jour, a surpris et continue de surprendre les chimistes et les physiciens. En particulier, le passage de l'isolant au métal est incroyablement complexe. En effet, ce passage se manifeste par la formation de plusieurs ordres électroniques qui sont interconnectés les uns aux autres [8]. Il ne s'agit plus d'une simple transition de phase, comme le passage d'un ordre paramagnétique à un ordre ferromagnétique, mais d'une transition de phase multiple, tant et si bien que parler de « métal », au sens où on l'entendait jusqu'alors pour

l'aluminium ou l'étain, n'est plus approprié. L'émergence de la phase « métallique » dans les cuprates apparaît encore plus fascinante que la phase supraconductrice.

De nombreuses questions se posent alors sur la nature de la phase « métallique ». Jamais, en physique de la matière condensée, un système aussi complexe que les cuprates n'a été abordé, à tel point que R. Laughlin (prix Nobel 1998) l'a qualifié de « biologique ».

Le dopage chimique, noté p , et la température T sont deux paramètres clefs pour comprendre la physique des cuprates. Le premier permet d'étudier le passage de la phase isolante à la phase « métallique », et le second de révéler la supraconductivité. La cartographie des phases rencontrées en fonction de ces deux paramètres constitue le diagramme de phase des cuprates, que nous allons aborder.

Il est à noter que ce diagramme n'aurait pu être construit sans les formidables avancées des techniques

spectroscopiques et de transport suscitées par la découverte des cuprates. Parmi celles-ci, on peut citer la photoémission, la diffusion (élastique et inélastique) des neutrons et des rayons X, la résonance magnétique nucléaire (RMN), la diffusion Raman, la réflectivité infrarouge, l'effet tunnel, la magnétorésistance et les mesures de transport électrique et thermique.

Un diagramme de phase des cuprates dopés en trous incroyablement riche

Mais pourquoi une telle richesse ? Pour répondre, regardons la structure cristalline lamellaire d'un cuprate (fig. 4a, p. 8). Elle est caractérisée par un empilement de plans de cuivre et d'oxygène (CuO_2) (zones bleu ciel) qui sont les briques élémentaires de tous les cuprates, et entre lesquelles sont intercalées des couches atomiques. Dans ces plans CuO_2 , en l'absence de dopage, l'orbitale $3d\ x^2-y^2$ de chaque atome de

>>>

3. Évolution de la température critique de différentes familles de supraconducteurs en fonction de l'année de leur découverte.

Les losanges (couleur bleu ciel) représentent la famille des oxydes de cuivre (cuprates). Les cercles (vert olive) représentent les métaux et alliages métalliques, les étoiles (vert clair) la famille des fermions lourds, les carrés (orange) la famille des pnictures, les triangles violets les fullérènes et les triangles rouges les nanotubes de carbone CNT. (Crédit : Wikimedia Commons, Master's thesis of Pia Jensen).

>>>

cuivre est occupée par un seul électron qui possède un moment magnétique intrinsèque (le *spin*) opposé à celui de ses plus proches voisins, formant ainsi un ordre antiferromagnétique (fig. 4b). *A priori*, un électron pourrait sauter d'un site de cuivre à l'autre (puisque le principe de Pauli permet à deux électrons de *spin* opposé d'occuper la même orbitale) ; mais la répulsion coulombienne engendrée par la double occupation électronique d'un site de cuivre est si forte que chaque électron reste figé sur son site^(a) et que le cuprate est alors un isolant. Dans ces conditions, un électron ne peut se déplacer que s'il existe une lacune électronique (appelée « trou ») sur un site de cuivre voisin. Un électron qui avance correspond à un trou qui recule, car un électron qui se déplace pour occuper un trou devant lui libère un trou derrière lui. Le déplacement des électrons est donc conditionné par la présence de trous et *vice versa*.

On dit alors que le système électronique est **très fortement corrélé**. Le nombre de trous dans les plans CuO_2 est contrôlé par le dopage chimique avec des atomes d'oxygène. Ces derniers s'insèrent dans les plans situés au-dessus (ou en dessous) des plans CuO_2 et, comme ils sont électronégatifs, ils happent les électrons des atomes de cuivre des plans CuO_2 , créant ainsi des trous. La mobilité des électrons dans les plans CuO_2 sera d'autant plus grande que le nombre de trous sera important, c'est-à-dire que le dopage p en trous par site de cuivre sera élevé.

Parcourons à présent le diagramme de phase des cuprates en fonction du dopage, présenté sur la figure 4c. À très faible dopage en trous, l'ordre antiferromagnétique domine mais, plus le dopage en trous augmente plus l'ordre antiferromagnétique se détériore. Au-delà du dopage $p = 0,05$, il n'en reste

plus que des traces, qui se manifestent par l'observation expérimentale de fluctuations magnétiques par diffusion inélastique de neutrons [8]. À l'émergence de la métallicité, une nouvelle phase apparaît : la phase dite de « pseudo-gap » (voir page 9), qui est le siège de nouveaux ordres électroniques. À chaque ordre est associé une brisure de symétrie. L'ordre de charges [9] (fig. 4c), observé autour de $p = 0,12$, brise l'invariance par translation du réseau cristallin^(b). On détecte aussi un ordre magnétique local, généré par des boucles de courant dans les plans CuO_2 . Cet ordre brise l'invariance par renversement du temps [8]. On observe également un ordre nématique^(c) [9] qui brise l'invariance par rotation de 90° des plans CuO_2 . Enfin, à plus fort dopage, la mobilité des trous devenant plus grande, les cuprates glissent lentement vers une phase métallique ordinaire. La supraconductivité, quant à elle, apparaît sur une grande partie

4. Structure cristalline et diagramme de phase typique d'un cuprate.

(a) Structure cristalline élémentaire d'un cuprate à base de bismuth. Les plans CuO_2 sont signalés par les zones de couleur bleu ciel (crédit : N. Auvray).

(b) Plan de cuivre-oxygène CuO_2 , où les *spins* électroniques en sens opposés (indiqués par des flèches sur les sites cuivre) représentent l'ordre antiferromagnétique à dopage nul.

(c) Diagramme générique des cuprates (température T en fonction du dopage p en trous par site de cuivre). L'ordre antiferromagnétique, l'ordre de charges, la phase pseudo-gap et la supraconductivité s'établissent respectivement en dessous des températures T_N , T_{OC} , T_{PG} et T_C .

5. Courbes et surfaces de dispersion d'un métal à une ou deux dimensions, dans l'approximation des liaisons fortes.

(a) Courbe de dispersion d'une chaîne métallique 1D, décrite par l'équation : $E(k_x) = -2t \cos(k_x a)$, où t désigne l'énergie des sauts aux premiers voisins et a la distance interatomique. Les points de Fermi sont signalés par les points noirs.

(b) Surface de dispersion d'un métal à deux dimensions (2D), décrite par l'équation : $E(k_x, k_y) = -2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$. Le contour de Fermi à demi-remplissage est le losange en trait noir projeté sur la face du bas.

(c) Surface de dispersion d'un métal 2D, décrite par l'équation :

$E(k_x, k_y) = -2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) - 4t' \cos(k_x a) \cos(k_y a)$, où l'on a ajouté à t le terme $t' = 0,3 t$, qui désigne les énergies de sauts entre seconds voisins. Notez que la courbe de dispersion n'est plus symétrique par rapport à l'énergie nulle. Cependant, le contour à demi-remplissage continue de délimiter les zones d'électrons et de trous. Le contour de Fermi à demi-remplissage est, ici, le contour à l'intersection des zones de couleurs bleu azur et bleu ciel projeté sur la face du bas.

du diagramme de phase (fig. 4c) lorsque l'on abaisse la température. La température critique dessine un dôme en fonction du dopage, qui culmine vers $p = 0,16$. Ce dôme est caractéristique des supraconducteurs à fortes corrélations électroniques (fermions lourds, pnictures...). Ici, dans le cas des cuprates, le dôme est en partie amputé autour du dopage $p = 0,12$, lorsque s'établit l'ordre de charges, ce qui révèle qu'ordre de charges et supraconductivité interagissent.

La mystérieuse phase de pseudo-gap

Abordons maintenant plus en détails la phase de pseudo-gap et son influence sur la supraconductivité. Un bref rappel sur ce qu'est un métal ordinaire peut être utile (cf. encadré 1, p. 10).

Dans les plans CuO_2 des cuprates, les électrons (ou les trous, selon le point de vue adopté) se déplacent en sau-

tant d'un site de cuivre à un autre, en traversant les orbitales des atomes d'oxygène (fig. 4b). Leurs courbes de dispersion $E(k)$ peuvent être déterminées en utilisant le modèle « des liaisons fortes », qui prend en compte les sauts électroniques de site à site. Ce modèle est décrit dans tous les bons ouvrages de physique des matériaux [10]. Il fut développé avec succès par Jacques Friedel [11], et c'est ce modèle que nous considérerons dans un premier temps.

Sur la figure 5a est représentée l'équation de dispersion à une dimension (1D) d'un métal formé d'une chaîne d'atomes distants de a , avec une énergie de saut entre premiers voisins notée t . Les points de Fermi (défini dans l'encadré 1, p. 10) à demi-remplissage^(d) sont en $-k_F$ et $+k_F$. La zone bleu ciel signale une courbe de dispersion concave, ce qui correspond à une masse électronique positive (cf. encadré 1). En revanche, la zone rouge correspond à une courbe convexe

et une masse électronique négative. Ceci signifie que les porteurs de charges en zone rouge sont des trous et qu'ils ont une accélération opposée à celle des électrons en zone bleu ciel. En effet, une masse électronique négative introduit un signe négatif dans l'équation de mouvement de l'électron, lui conférant une accélération négative.

Afin de décrire la conduction dans les plans CuO_2 , concentrons-nous sur les métaux 2D. Sur la figure 5b est représentée la surface de dispersion d'un métal formé par un réseau atomique carré de côté a , avec des énergies de sauts aux premiers voisins t . Le contour de Fermi (défini dans l'encadré 1, p. 10) à demi-remplissage a la forme d'un losange (voir face projetée du bas) et il sépare les contours concaves (de couleurs bleues) associés aux électrons, des contours convexes (de couleurs jaune, orange et rouge) associés aux trous. Pour approcher au plus près la surface de dispersion réelle des cuprates, nous

>>>

Contours de Fermi d'un cuprate à dopage moyen

a

Contours de Fermi d'un cuprate à faible dopage

b

6. Contours de Fermi d'un cuprate pour différents dopages, dans le plan (k_x, k_y) .

- Première zone de Brillouin (PZB) d'un cuprate de dopage moyen, où sont dessinés les contours de Fermi.
- PZB d'un cuprate sous-dopé, où sont dessinés les contours de Fermi tronqués (formant des arcs ou des poches) qui signalent la phase de pseudo-gap.

DESCRIPTION D'UN MÉTAL ORDINAIRE

encadré 1

Un métal est un matériau qui conduit le courant électrique en dissipant de la chaleur. Un électron se comporte dans un métal comme un paquet d'ondes décrit par une équation de dispersion, qui définit les énergies possibles de l'électron $E(\mathbf{k})$ en fonction du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Notez qu'un électron se propage sans heurter les atomes du réseau cristallin, contrairement au modèle que proposait Paul Drude il y a plus d'un siècle, où il assimilait un électron à un petit corpuscule. Mais d'où provient la résistance électrique d'un métal, si ce n'est du choc des électrons sur les atomes ? Tout simplement des irrégularités du réseau cristallin induites par les défauts, les impuretés ou encore les vibrations du réseau. Ces irrégularités perturbent la propagation du paquet d'ondes, en brisant l'invariance par translation du réseau cristallin.

Ce sont les électrons situés à la périphérie des atomes qui s'affranchissent le plus facilement du potentiel attractif des noyaux atomiques et qui participeront à la conduction. Ils sont proches de l'énergie maximale occupée par les électrons que l'on nomme l'énergie de Fermi, notée $E_F = E(\mathbf{k}_F)$, où $\mathbf{k}_F$ est le vecteur d'onde de Fermi. Dans un espace à trois dimensions (à 3D), la norme de $\mathbf{k}_F$ décrit dans l'espace des vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ une surface d'énergie constante que l'on nomme la surface de Fermi. À 2D, elle décrira un contour de Fermi, et à 1D deux points de Fermi. La surface de Fermi est la carte d'identité du métal. En effet, à partir de $E(\mathbf{k}_F)$ on est en mesure de décrire les caractéristiques des électrons de conduction, comme leur densité $n(\mathbf{k}) \propto |\partial E / \partial \mathbf{k}|^{-1}$, leurs vitesses $\mathbf{v}(\mathbf{k}) \propto \partial E / \partial \mathbf{k}$ ou encore leurs masses effectives $m(\mathbf{k}) \propto (\partial^2 E / \partial k^2)^{-1}$. Notez ici que le signe de la masse effective dépend de la dérivée seconde de l'énergie, c'est-à-dire de la courbure de la surface de Fermi : par conséquent, la masse effective d'un électron dans un métal peut être positive ou négative. On parlera d'électrons lorsque la masse effective est positive et de trous lorsqu'elle est négative.

>>>

garderons le réseau carré et considérons en plus les sauts électroniques aux seconds voisins, notés t' sur la figure 5c. Le contour de Fermi à demi-remplissage a cette fois-ci la forme d'une étoile à quatre branches (voir face projetée du bas). L'intérieur de l'étoile (de couleur bleu azur) est associé aux électrons. Les zones à l'extérieur de l'étoile (de couleurs bleu ciel, vert, jaune, orange et rouge) sont associées aux trous. Nous retrouverons ces représentations des contours de Fermi par la suite.

Le modèle des liaisons fortes à 2D est applicable aux cuprates dans la limite des très forts dopages, lorsque le nombre de trous est suffisamment élevé pour rendre négligeables les interactions coulombiennes entre électrons sur un même site de cuivre. En revanche, il est pris en défaut lorsque le nombre de trous diminue et que les interactions coulombiennes entre électrons ne sont plus négligeables. En effet, il indique qu'à demi-remplissage (*dopage nul*), un cuprate possède le contour de Fermi d'un métal (fig. 5b-c) ; or, à demi-remplissage, un cuprate est un isolant antiferromagnétique^(e) (cf. le diagramme de phase de la figure 4c). Un modèle plus élaboré est celui de Hubbard [12], qui

considère à la fois l'énergie cinétique de saut des électrons d'un site à un autre et la répulsion coulombienne entre deux électrons sur un même site. Malheureusement, ce modèle ne possède pas de solution exacte au-delà de 1D. Il faut donc faire preuve d'ingéniosité pour l'appliquer aux cuprates à 2D, en faisant appel à des méthodes numériques sophistiquées comme la théorie du champ moyen dynamique en *cluster* (CDMFT) [12]. On peut alors se demander quelle est la véritable forme du contour de Fermi à faible dopage. Les mesures de spectroscopie de photoémission résolue en angle^(f) [8, 9] révèlent que les contours de la surface de Fermi qui, dans le modèle de liaisons fortes, ressemblaient à une étoile à quatre branches (cf. la face projetée du bas de la figure 5c et reproduite sur la figure 6a), sont en réalité tronqués comme illustré sur la figure 6b. Une partie des états électroniques de la surface de Fermi, situés autour des axes principaux de la première zone de Brillouin (PZB)^(g), ont été détruits. Les contours de Fermi restants forment des arcs centrés autour des diagonales de la PZB (fig. 6b). Ces arcs signalent l'émergence de la métallicité dans les cuprates et caractérisent la phase de *pseudo-gap*. Le modèle de Hubbard permet de les reproduire en utilisant la CDMFT [12].

Pour savoir pourquoi la phase de *pseudo-gap* se manifeste par une surface de Fermi tronquée, il faudrait connaître la véritable nature de ce dernier, ce qui n'est malheureusement pas encore le cas. Cependant, on peut avancer qu'à faible dopage, de nouvelles contraintes sont imposées sur les degrés de liberté des électrons (charges + *spins*). Ces contraintes suppriment des états électroniques au niveau de Fermi et annoncent l'émergence de nouveaux ordres électroniques au sein de la phase de *pseudo-gap*. Ces ordres électroniques sont soit (i) distincts les uns des autres et sans origine commune, on dit qu'ils sont « en compétition » ; soit (ii) interconnectés les uns aux autres, on dit alors qu'ils sont « entremêlés », ils auraient pour origine commune la phase de *pseudo-gap* [13].

Nous venons de voir que la phase de *pseudo-gap* altère la surface de Fermi. Se pose alors de savoir comment la supraconductivité peut s'établir. En

effet, dans les supraconducteurs classiques, la supraconductivité a besoin d'une surface de Fermi parfaitement constituée pour se développer (voir l'encadré 2, p. 13). Nous avons vu aussi que la surface de Fermi évolue avec le dopage.

Comment décrire dans ces conditions la supraconductivité sur une surface de Fermi « mouvante » avec le dopage ? Nous tenterons d'y répondre dans la seconde partie de cet article.

On ne connaît toujours pas la véritable nature de la phase de pseudo-gap, qui se manifeste par une surface de Fermi tronquée.

(a) Ceci s'explique par le fait que les orbitales électroniques 3d du cuivre sont étroites, et par conséquent la probabilité pour que deux électrons soient proches l'un de l'autre est grande, ce qui renforce la répulsion coulombienne.

(b) Les charges sont *a priori* localisées autour des atomes épousant la périodicité du réseau cristallin. Mais, parfois, elles sont redistribuées et brisent l'invariance par translation du réseau, formant un ordre de charges.

(c) Un ordre nématique se caractérise par une orientation privilégiée suivant un axe, qui brise l'invariance par rotation d'ordre 4 ($360^\circ/4 = 90^\circ$).

(d) Dans le cas simple du métal 1D, un demi-remplissage signifie que la moitié des états électroniques correspondant à la courbe de dispersion de la figure 4a sont occupés, et ceci correspond au niveau d'énergie nulle.

(e) Précédemment, nous avons vu que l'ordre isolant antiferromagnétique se développe lorsque chaque site de cuivre des plans CuO_2 est occupé par un électron. Sachant qu'*a priori*, chaque site peut accueillir deux électrons, ceci signifie que nous sommes à demi-remplissage lorsque l'ordre antiferromagnétique est établi.

(f) Technique très puissante qui permet, en irradiant un matériau par des photons et en récupérant les électrons émis, de déterminer les niveaux énergétiques des électrons dans le matériau et en particulier ceux qui se situent proches du niveau de Fermi. Ceci permet de dessiner les contours de Fermi. Cet effet, aussi appelé photoélectricité, fut interprété quantiquement pour la première fois par A. Einstein en 1905.

(g) À deux dimensions, la première zone de Brillouin définit dans l'espace des phases l'extension des vecteurs d'onde k_x et k_y et entre $-\pi/a$ et $+\pi/a$.

1• K. van der Beek, « Supraconductivité : la mécanique quantique à grande échelle », *Reflète de la physique*, **27** (2011) 6-11.

2• Film de Alain Monclin sur le MagSurf, construit par l'équipe SQUAP du laboratoire MPQ : www.youtube.com/watch?v=9OorkV1bvKs

3• S. Blundell, *Superconductivity: a very short introduction*, Oxford University Press (2009). J. Bobroff, *Mon grand mécano quantique*, Flammarion (2019). Ph. Nozières, « Le cinquantenaire de la théorie BCS de la supraconductivité », *Reflète de la physique* **7** (2008) 14-16.

4• T.H. Geballe et J.K. Hulm, *A Biographical Memoir of Bernd Theodor Matthias*, National Academies Press, Washington D.C. Copyright (1996).

5• J.G. Bednorz et K.A. Müller, "A possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.

6• Ph. Bourges et Y. Sidis, « Les supraconducteurs à base de fer », *Reflète de la physique*, **31** (2012) 10-11.

7• E. Snider et al., "Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride", *Nature* **586** (2020) 373-377.

8• Ph. Bourges et Y. Sidis « Oxydes de cuivre supraconducteurs, un record et toujours un mystère », *Reflète de la physique*, **31** (2012) 4-9.

9• B. Keimer et al., "From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides", *Nature* **518** (2015) 179-186.

10• Y. Quéré, *Physique des Matériaux*, Éditions Ellipses (1988) ; H. Alloul, *Physique des électrons*, Les Éditions de l'École polytechnique (2007).

11• « Hommage à Jacques Friedel », Supplément de *Reflète de la Physique* (octobre 2014).

12• A. Georges et al., "Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions", *Rev. Mod. Phys.* **68** (1996) 13-125.

13• D. Chakraborty et al., "Fractionalized pair density wave in the pseudo-gap phase of cuprate superconductors", *Phys. Rev. B* **100** (2019) 224511.

Ordres électroniques et topologie dans les cuprates

Avec les cuprates, nous sommes face à un nouveau paradigme en physique de la matière condensée : comprendre un système complexe où les ordres de la matière pourraient être entremêlés comme dans le célèbre cas du « chat de Schrödinger » en physique quantique, mais où la « superposition » des états serait préservée sur une échelle de la taille d'un cristal.

Dans cette seconde partie, nous expliquons comment la diffusion inélastique de la lumière sur les électrons (effet Raman électronique) a permis de distinguer les signaux spectroscopiques de différents ordres de la matière dans ces matériaux et d'analyser leur influence mutuelle.

Que reste-t-il de la théorie BCS pour expliquer la supraconductivité des cuprates ?

Face à l'exceptionnelle richesse de la phase « métallique » des cuprates sur laquelle se construit la supraconductivité, on peut se demander si la théorie BCS évoquée en première partie, et élaborée pour les supraconducteurs classiques (cf. encadré 2), reste pertinente. Il est difficile de répondre directement à la question. Un premier argument en faveur de la théorie BCS est que les paires de Cooper (cf. encadré 2) existent toujours dans l'état supraconducteur d'un cuprate [2] et que la théorie BCS ne se restreint pas à un appariement dû à une interaction de type électron-réseau comme dans la plupart des supraconducteurs classiques. Elle est aussi capable d'intégrer plusieurs types d'interactions pour expliquer l'appariement des électrons, qui peut avoir pour origine les fluctuations de charges ou de *spins* liées aux ions du cristal. D'autre part, elle permet d'intégrer plusieurs types de symétries d'appariement (s , p , d ...) ^(a) et, finalement, elle n'exclue pas des températures de transition supraconductrice très élevées (cf. les hydrures, p. 8) et prédites par l'extension de la théorie BCS en couplage fort (Migdal-Eliashberg) [3].

Où se situe l'obstacle épistémologique ?

Il réside, selon nous, dans la rencontre de deux difficultés conceptuelles majeures. La première est que dans la théorie BCS, la supraconductivité émerge d'un état métallique parfaitement décrit par une surface de Fermi bien identifiée (cf. l'encadré 2), alors que dans un cuprate, la surface de Fermi est fortement altérée par le pseudo-*gap* (cf. 1^{re} partie). Comment, dans ces conditions, concevoir qu'une attraction infime (qui a besoin d'une surface de Fermi bien définie pour s'établir) puisse produire des paires de Cooper ? La seconde est qu'en diminuant le dopage p dans un cuprate, l'interaction d'appariement devient de plus en plus forte. On entre dans un régime au-delà du couplage fort, où les équations analytiques qui ont fait la gloire de la théorie BCS : $|\Delta_k| \propto T_c$ ou encore $|\Delta_k| (T \rightarrow T_c) = 0$ ne sont plus vérifiées.

La véritable nature de l'attraction entre électrons dans un cuprate supraconducteur est encore inconnue. Il est probable que l'ordre antiferromagnétique détecté à dopage nul sur le diagramme de phase, bien que fortement affaibli avec l'accroissement du taux de dopage (cf. fig. 4c, p. 8) joue un rôle significatif dans l'appariement des électrons. En effet, les électrons qui s'apparient pour former des paires de Cooper ont des *spins* de sens opposés. Or, il se trouve

que l'ordre antiferromagnétique à dopage nul correspond aussi à l'agencement de *spins* de sens opposés entre deux sites de cuivre voisins dans les directions des axes principaux au sein d'un plan CuO_2 (fig. 4b, p. 8). On peut alors concevoir que les paires seraient préexistantes dans l'ordre antiferromagnétique. On les appelle des dimères, et c'est le point de départ du modèle « Resonating Valence Bond » (RVB) proposé par P.W. Anderson pour expliquer la supraconductivité dans les cuprates [4]. Ce modèle a des atouts. En effet, vous constaterez en regardant la figure 4b que le long des diagonales du plan CuO_2 , les *spins* de l'ordre antiferromagnétique sont de même sens, ce qui ne favorise pas la formation des paires de Cooper puisque ces dernières sont constituées d'électrons de *spins* opposés. Par conséquent le *gap* supraconducteur doit s'annuler dans ces directions, à la fois dans l'espace réel et dans l'espace des phases décrit par la première zone de Brillouin (PZB). C'est effectivement le cas, le *gap* supraconducteur (représenté en violet dans le quadrant supérieur droit de la PZB de la figure 7c, p. 14) est anisotrope : il s'annule selon les diagonales de la PZB dites zones nodales, et il est maximal sur les axes principaux de la PZB, dites zones anti-nodales. On dit qu'il possède la symétrie « d ». Une caractéristique singulière de ce *gap* est que son énergie mesurée dans les

LA THÉORIE BCS EN TROIS ACTES

encadré 2

zones nodales suit la T_c en fonction du dopage ($|\Delta^N(p)| \propto T_c(p)$), alors que ce n'est pas le cas dans les zones anti-nodales de la surface de Fermi [5]. En conclusion, la théorie BCS reste pertinente dans la mesure où les paires de Cooper existent toujours dans l'état supraconducteur d'un cuprate, mais doit à minima être revisitée puisque la température de transition supraconductrice ne contrôle plus le *gap* supraconducteur en tout point de la surface de Fermi.

Une lecture du diagramme de phase des cuprates par la diffusion Raman électronique

Dans ce contexte, nous avons choisi de décrypter le diagramme de phase du cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) (fig. 4c, p. 8), à partir de l'évolution topologique de sa surface de Fermi en fonction du dopage p . Gardons à l'esprit que les différentes familles de cuprates n'ont pas toutes les mêmes propriétés électroniques et que l'étude proposée ici n'est sans doute pas universelle.

Notre sonde de prédilection est la diffusion inélastique de la lumière par les électrons, que l'on appelle la **diffusion Raman électronique**. C'est une spectroscopie à deux photons, sélective en énergie et en vecteur d'onde. Ceci signifie que l'on peut détecter par spectroscopie Raman les énergies des états électroniques excités dans différentes parties de la surface de Fermi, en particulier, dans les régions nodales où le *gap* s'annule et antinodales où celui-ci est maximal (fig. 7c). Le processus de diffusion Raman électronique est décrit dans l'encadré 3, p. 15, dans les cas (i) d'excitations de paires électron-trou dans la phase « métallique » et (ii) d'excitations de paires de Cooper dans l'état supraconducteur d'un cuprate.

Analysons simultanément l'évolution du contour de Fermi dans le plan (k_x, k_y) et les mesures de diffusion Raman électronique en fonction du dopage. À très fort dopage, $p \geq 0,22$, le contour de Fermi de Bi-2212 est fermé et centré

>>>

- 1 ▶ La supraconductivité naît d'une interaction attractive infime qui s'exerce à basse température entre deux électrons situés à la surface de Fermi d'un métal (fig. E1a). Il est important de noter ici que sans l'existence initiale d'une surface de Fermi bien définie, cette attraction infime ne peut s'établir [1].
- 2 ▶ En couplant deux électrons, cette attraction diminue leur énergie totale et crée un état lié d'énergie inférieure à celle de la surface de Fermi (fig. E1b). Plus la température sera basse et plus il y aura d'électrons appariés proches de la surface de Fermi qui vont former, eux aussi, des états liés afin de diminuer leur énergie. Une conséquence de ceci est que la surface de Fermi s'effondre (fig. E1c). Les électrons appariés ont des *spins* et des vecteurs d'onde de sens opposés et forment des paires dites de Cooper, d'impulsion nulle et de *spin* nul^(b).
- 3 ▶ Les électrons sont des fermions mais, en formant des paires, ils vont se comporter comme des bosons qui cherchent à occuper le même état d'énergie. Les paires se retrouvent alors toutes dans le même état lié, dit état fondamental. Pour casser une paire et libérer les électrons de leur état lié, il faut fournir une énergie spécifique que l'on appelle le *gap* supraconducteur, noté $|\Delta_k|$ (fig. E1c). L'indice k signifie que le *gap* peut varier dans l'espace des vecteurs d'onde et même s'annuler. Dans l'état fondamental, les électrons appariés sont décrits par une seule fonction d'onde, qui prend en compte cent mille milliards de milliards d'électrons par cm^3 ! Notez que, tant que les perturbations qui agissent sur les électrons ont une énergie inférieure à celle du *gap*, les électrons restent dans leur état fondamental et se déplacent sans perdre d'énergie avec une résistance nulle. Dans le modèle BCS, plus l'énergie de liaison de l'état fondamental est élevée, plus le *gap* est grand et plus la température critique est élevée car, pour détruire un grand *gap*, il faut fournir une énergie thermique élevée ; on obtient alors : $|\Delta_k| \propto T_c$.

Finalement, la question qui se pose est : quelle est l'origine de l'attraction infime qui relie les deux électrons dans un supraconducteur ? Son origine varie selon les matériaux. Pour les supraconducteurs classiques (Al, Pb, Sn...), l'attraction provient de l'interaction des électrons avec les charges des ions du réseau cristallin. L'idée naïve est qu'un électron attire sur son passage les ions positifs du réseau. Le temps de retour des ions à leur position initiale étant long par rapport à la dynamique des électrons, un second électron sera attiré par le nuage de charges positives des ions déplacés. Ainsi, par l'intermédiaire des ions, les électrons vont pouvoir s'attirer et former des paires de Cooper. Pour les supraconducteurs non classiques comme les cuprates, l'origine de l'attraction est encore motif de débat.

E1. Formation de l'état supraconducteur en trois actes, selon la théorie BCS.

- (a) Surface de Fermi (en bleu) en présence d'une attraction entre électrons, signalée par la couronne violette.
- (b) Amorçage du premier état lié (première paire de Cooper).
- (c) Effondrement de la surface de Fermi initiale (en traits pointillés), condensation des paires de Cooper à une énergie inférieure à celle de la surface de Fermi initiale (état fondamental en trait gras) et ouverture du *gap* supraconducteur Δ_k .

>>>

sur le point Γ (fig. 7a-b). Il est de type « électron ». La sonde Raman révèle alors que dans l'état supraconducteur l'énergie du pic de paires brisées, qui définit deux fois l'énergie du *gap* (que l'on notera à partir de maintenant $2\Delta_{SC}$), est la même, que l'on sonde dans les régions nodales (N) ou anti-nodales (AN) (fig. 8a). Ceci semble en contradiction avec un *gap* de symétrie « d » attendue pour un cuprate, puisque dans ce cas le *gap* devrait être différent aux nœuds et aux anti-nœuds (fig. 7c). Plus spécifiquement, à $p \sim 0,22$, le contour de Fermi se transforme en une étoile dont les pointes touchent les bords de la PZB aux anti-nœuds (fig. 7b).

Ceci produit une divergence de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi (singularité de van Hove), car c'est en ces points de contact que la dérivée de l'énergie $E(k)$ s'annule (cf. encadré 1, p. 10). L'effet produit est une exaltation de l'intensité de la réponse Raman anti-nodale (fig. 8a, courbe violette) qui, au dopage $p \sim 0,22$, est supérieure à toutes les intensités Raman aux autres dopages [6]. Lorsque $p \sim 0,16$, l'intensité Raman (fig. 8b, courbe violette) est deux fois plus faible (voir l'échelle des ordonnées). En deçà de $p \sim 0,22$, les pointes de l'étoile représentant le contour de Fermi dans le plan (k_x, k_y) s'ouvrent sur les axes

principaux de la PZB (fig. 7c) ; le contour de Fermi se ferme autour du point M et devient de type « trou ». En diminuant le dopage en deçà de $p \sim 0,16$, les arcs de Fermi apparaissent (fig. 7d).

Il s'ensuit trois phénomènes remarquables sur les spectres Raman.

(i) En dessous de T_c , le *gap* supraconducteur retrouve la symétrie « d » attendue pour un cuprate, car l'énergie du pic observée sur les spectres Raman, qui correspond à l'énergie pour briser une paire de Cooper (cf. encadré 2), est plus élevée dans la région anti-nodale que dans la région nodale : $2\Delta_{SC}^{AN} > 2\Delta_{SC}^N$ (fig. 8b).

>>>

7. Évolution du contour de Fermi (CF, tracé bleu) dans le plan (k_x, k_y) d'un cuprate (typiquement BiSrCaCuO) en fonction du dopage p .

(a) À fort dopage, $p > 0,22$, le CF est fermé et centré en Γ (centre de la PZB). Il est de type électron.

(b) À $p \sim 0,22$, le CF prend la forme d'une étoile dont les pointes touchent les bords de la PZB, induisant des singularités de van Hove (SvH).

(c) Pour $p < 0,22$, le CF se ferme autour des sommets M de la PZB, il est de type trou. Sur le quadrant supérieur droit de la PZB, le *gap* supraconducteur Δ_k est représenté en violet. Il est de symétrie « d », s'annule sur les diagonales de la PZB (zones nodales) et atteint son maximum le long des axes principaux de la PZB (zones anti-nodales).

(d) Autour de $p \sim 0,16$, les états électroniques situés en bordure de la PZB et proches de ses axes principaux sont détruits par le pseudo-gap : il subsiste des arcs de Fermi.

(e) Lorsque $p \sim 0,12$, l'ordre de charge apparaît ; il est décrit par les vecteurs d'ordre Q_x et Q_y qui joignent les extrémités des arcs de Fermi et reconstruisent le CF en poches d'électrons en forme de petite étoile.

LA DIFFUSION RAMAN ÉLECTRONIQUE ILLUSTRÉE

encadré 3

E2. Diffusion Raman électronique dans un métal et dans un supraconducteur. Les courbes jaunes représentent les courbes de dispersion électroniques $E(k)$.

(a, b) Processus de diffusion Raman électronique dans un métal.

(c) Réponse Raman d'un métal corrélé, ici le cuprate Bi-2212 au-dessus de sa température critique.

(d, e) Processus de diffusion Raman électronique dans un supraconducteur.

(f) Réponse Raman du cuprate Bi-2212 dans l'état supraconducteur (courbe bleue), qui révèle le pic des paires de Cooper brisées à $2\Delta_k$. La courbe noire est identique à celle de (c).

Sur les figures E2a et E2b est illustré le processus de diffusion Raman électronique dans un métal. Un premier photon dans le visible (en vert) excite un électron d'un état en dessous du niveau de Fermi vers un état d'énergie très élevée (non représenté en E2a) ; puis l'électron, en se désexcitant vers un état au-dessus du niveau de Fermi, émet un photon d'énergie (vert clair, fig. E2b). La différence d'énergie entre les photons incident et diffusé, $(\omega_i - \omega_s)$, est l'énergie d'excitation d'une paire électron-trou e-t. Dans le cas des métaux à fortes corrélations électroniques, cela se traduit par un continuum d'excitations électroniques (courbe noire de la figure E2c). Les étoiles indiquent des pics des modes de vibrations du réseau cristallin, qui sont également détectés par spectroscopie Raman et qui viennent se superposer au continuum électronique.

Sur les figures E2d et E2e est illustré le processus de diffusion Raman électronique dans un supraconducteur. Un premier photon (en vert) brise une paire de Cooper de l'état fondamental, en excitant un des deux électrons vers un état d'énergie (non représenté sur la figure E2d) ; puis cet électron se désexcite vers le premier niveau excité. Deux états excités sont alors créés, avec deux électrons non appariés (dits quasi-particules de Bogoliubov, fig. E2e). La différence d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé vaut deux fois l'énergie du *gap* supraconducteur : $\omega_i - \omega_s = 2\Delta_k$. Sur la figure E2f est représentée la réponse Raman du supraconducteur (courbe bleue). Elle se caractérise par un pic à l'énergie $2\Delta_k$, qui correspond à l'énergie nécessaire pour briser une paire de Cooper. En comparant la courbe noire de la phase métallique et la courbe bleue de la phase supraconductrice, on note qu'il y a eu une redistribution du poids spectral des basses vers les hautes énergies : c'est le signe de l'ouverture du *gap* supraconducteur, qui supprime les états de basses énergies autour du niveau de Fermi (cf. encadré 2).

8. Réponses Raman dans le composé Bi-2212, en fonction du dopage et de la température.

(a - b) Réponses Raman supraconductrices dans les régions anti-nodales (AN) et nodales (N) pour $p \sim 0,22$ et $p \sim 0,16$. À $p \sim 0,16$, $2\Delta_{SC}^{AN} > 2\Delta_{SC}^N$ signale l'anisotropie du gap supraconducteur.

(c) Différence entre les réponses Raman anti-nodales mesurées à T_2 ($T_c < T_2 < T_{PG}$) et à T_4 ($> T_{PG}$). On observe la redistribution du poids spectral des basses vers les hautes énergies (aire en vert) et l'énergie du pseudo-gap à $2\Delta_{PG}$. (d) Différence entre les réponses Raman nodales mesurées à T_2 ($T_c < T_2 < T_{OC}$) et T_3 ($T_3 > T_{OC}$). L'ordre de charges se manifeste par un transfert de poids spectral des basses vers les hautes énergies (aire en bleu).

(e) Diagramme de phase (réduit) des cuprates, qui illustre les échelles de températures de T_1 à T_4 . Les transparences dans les couleurs indiquent la coexistence des ordres.

>>>

(ii) Le pic des paires brisées à $2\Delta_{SC}^{AN}$ est accompagné d'un creux visible sur le spectre Raman (courbe violette sur la figure 8b), qui n'existait pas sur le spectre Raman au dopage $p \sim 0,22$ (courbe violette sur la figure 8a). Cette structure de « pic + creux » [7] rappelle la réponse spectrale du plomb supraconducteur obtenue par effet tunnel lorsque le couplage électron-phonon est fort [3]. Ici, le couplage entre électrons est probablement d'origine magnétique [8], et il devient fort lorsque le dopage diminue.

(iii) Au-dessus de T_c , l'aire de la réponse Raman anti-nodale (en vert sur la figure 8c) révèle une perte des excitations électroniques du continuum en dessous de 100 meV, avec un gain à plus haute énergie qui forme une bosse à $2\Delta_{PG}^{AN}$ (fig. 8c).

Que s'est-il passé lorsque nous avons diminué le dopage ? Nous explicitons successivement les phénomènes (iii), (ii) puis (i). La transformation de la surface de Fermi de type électron en type trou en dessous de $p \sim 0,22$ a produit plusieurs changements. Le premier est l'apparition de contours de Fermi quasi parallèles dans les régions anti-nodales (fig. 7c). Aux bords de la PZB, la courbe de dispersion électro-

nique devient quasi « plate » (variation dans une seule direction). Ceci est connu pour renforcer les interactions électroniques et déstabiliser la surface de Fermi. Par conséquent, en réduisant le dopage vers $p \sim 0,16$, la phase métallique devient instable, et la phase de pseudo-gap apparaît avec son cortège de nouveaux ordres électroniques. La phase de pseudo-gap détruit les états électroniques autour des anti-nœuds où se situent les portions plates de la surface de Fermi, et conduit à la formation d'arcs de Fermi (fig. 7d). Ceci se manifeste sur les spectres Raman par la perte de poids spectral à basse énergie détectée dans les régions anti-nodales en (iii). Les études numériques, qui prennent en compte les interactions coulombiennes à courte portée, parviennent à la même conclusion : la surface de Fermi est fortement perturbée dans les régions anti-nodales lorsqu'elle évolue vers une surface de type trou, avec une dispersion quasiplate aux antinœuds [9]. Ceci nous conduit à penser que la surface de Fermi de type « trou » avec ses portions quasi « plates » devient une condition nécessaire à la formation du pseudo-gap et que c'est la présence de ce dernier qui favoriserait le renforcement du couplage à l'origine de la

formation des paires, notée en (ii), et l'anisotropie du *gap* supraconducteur observé en (i).

Finalement, autour de $p \sim 0,12$, un ordre de charges spécifique se développe à basse température. C'est encore une fois la surface de Fermi de type trou, mais cette fois-ci tronquée (fig. 7e), qui favorise l'établissement de cet ordre. Cet ordre correspond à une modulation spatiale bidimensionnelle de la charge des porteurs, et reconstruit la surface de Fermi en formant des poches d'électrons en forme de petite étoile [10].

Cet ordre de charges se manifeste, au sein de la phase de pseudo-*gap* à $T < T_{OC}$ (fig. 8e), par un nouveau transfert du poids spectral des basses vers les hautes énergies sur les spectres Raman (courbe noire et aire bleue sur la figure 8d) et l'ouverture d'un *gap* d'onde de densité de charges à l'énergie $2\Delta_{OC}$, étonnamment voisine de celle du *gap* supraconducteur aux antinœuds, $2\Delta_{SC}^{AN}$ (non montré ici pour $p = 0,11$, voir la réf. [11] pour plus de détails).

Cette observation nous renvoie aux théories évoquées en première partie de notre article, où l'ordre de charge et l'ordre supraconducteur seraient interconnectés et issus d'une même phase originelle : le pseudo-*gap*. Un scénario actuellement avancé est que la phase de pseudo-*gap* serait décrite par un nouveau type d'appariement des électrons, qui formerait une paire d'impulsion non nulle (une variante de celle de la théorie BCS). L'impulsion de ces nouvelles paires (dites « ondes de densité de paires ») serait associée aux vecteurs d'onde des ondes de densité de charge. Ainsi, l'ordre de charge et l'ordre supraconducteur seraient intimement liés [12].

En conclusion, les récents travaux menés conjointement avec le SPEC à Saclay (D.Colson) pour l'élaboration des cuprates supraconducteurs, et les équipes théoriques de notre laboratoire (I. Paul), du LPS à Orsay (M. Civelli), du Collège de France (A. Georges), de l'IPHT à Saclay (C. Pépin), ainsi que les discussions fructueuses avec les neutroniciens, Y. Sidis et Ph. Bourges du LLB à Saclay, et les experts en magnéto-transport et RMN (C. Proust et M. H. Julien du LNCMI de Toulouse et Grenoble), nous permettent aujourd'hui de proposer une nouvelle lecture du diagramme de phase des cuprates, qui met en lumière le rôle majeur joué par la topologie de la surface de Fermi.

À fort dopage, lorsque la surface de Fermi est de type « électron », la supraconductivité serait plutôt classique, c'est-à-dire possiblement décrite par la théorie BCS en couplage faible, puis fort lorsque le dopage diminue. En revanche, à faible dopage, la surface de Fermi se transforme en type « trous », la rendant plus fragile et sujette à l'émergence de nouveaux ordres électroniques. Les nouvelles interactions associées à ces ordres vont dans un premier temps favoriser la phase supraconductrice, en accentuant le couplage responsable de l'appariement des électrons, et permettre un accroissement de T_c jusqu'à atteindre la centaine de kelvins ; puis, une fois que les ordres électroniques sont installés, une coexistence complexe avec la supraconductivité s'établit, qui va finir par détruire cette dernière lorsque le dopage se réduit très fortement. Cette explication n'est sans doute pas universelle, mais, nous l'espérons, permettra d'entrevoir une certaine réalité de la physique des cuprates, ouvrant la voie à la découverte d'une nouvelle phase de la matière où les ordres électroniques s'entremêlent. ■

Les auteurs remercient M. Civelli, I. Paul, C. Pépin, Y. Sidis, Ph. Bourges, A. Georges, L. Taillefer, Ph. Monod, D. Colson, H. Alloul, C. Proust, M.-H. Julien, V. Brouet, S. Burdin, P. Roubin et C. de Novion pour les discussions scientifiques fructueuses et les relectures constructives de l'article.

(a) En référence aux orbitales atomiques dénotées ainsi. Une orbitale « s » signifiera que l'attraction est isotrope dans l'espace ; en revanche, pour les orbitales « p » et « d » l'attraction sera anisotrope, et il lui sera associé un *gap* supraconducteur également anisotrope.

(b) Les paires de Cooper ont des vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ de sens opposés, car leur impulsion totale est nulle. Ceci est dû au fait que l'état lié est l'état de plus basse énergie du système, où il n'existe pas de circulation de courant dans le supraconducteur. Les *spins* des électrons d'une paire sont opposés, pour préserver l'anti-symétrisation de la fonction d'onde requise pour un système composé de fermions.

- 1• P.G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, The Advanced Books Program, Addison Wesley Publishing Company (1994).
- 2• D. Estève et al., "Observation of the a.c. Josephson Effect Inside Copper-Oxide-Based Superconductors", *Europhys. Lett.* **3** (1987) 1237-1242.
- 3• R. Combescot, "Strong-coupling limit of Eliashberg theory", *Phys. Rev. B* **51** (1995) 11625-116634 ; D.J. Scalapino, "The Electron-Phonon Interaction and Strong-Coupling Superconductors", *Superconductivity*, Vol. 1, pp. 449-560, R.D. Parks ed., Taylor & Francis (1969).
- 4• P.W. Anderson, "The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity", *Science* **235** (1987) 1196-1198.
- 5• M. Le Tacon et al., "Two energy scales and two quasiparticles dynamics in the superconducting state of underdoped cuprates", *Nature Physics* **2** (2006) 537-543.
- 6• S. Benhabib et al., "Collapse of the Normal-State Pseudo-gap at a Lifshitz Transition in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Cuprate Superconductor", *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 147001.
- 7• B. Loret et al., "Universal relationship between the energy scales of the pseudo-gap phase, the superconducting state, and the charge-density-wave order in copper oxide superconductors", *Phys. Rev. B* **101** (2020) 214520.
- 8• Ph. Bourges et Y. Sidis, « Oxydes de cuivre supraconducteurs, un record et toujours un mystère », *Reflets de la physique*, **31** (2012) 4-9.
- 9• W. Wu et al., "Pseudo-gap and Fermi-Surface Topology in the Two-Dimensional Hubbard Model", *Phys. Rev. X* **8** (2018) 021048 ; H. Bragança et al., "Correlation-Driven Lifshitz Transition at the Emergence of the Pseudo-gap Phase in the Two-Dimensional Hubbard Model", *Phys. Rev. Lett.* **120** (2018) 067002.
- 10• C. Proust et L. Taillefer, "The Remarkable Underlying Ground States of Cuprate Superconductors", *Annual Review of Condensed Matter Physics* **10** (2019) 409-429.
- 11• B. Loret et al., "Intimate link between charge density wave, pseudo-gap and superconducting energy scales in cuprates", *Nature Physics* **15** (2019) 771-775.
- 12• P. A. Lee, "Amperean Pairing and the Pseudo-gap Phase of Cuprate Superconductors", *Phys. Rev. X*, **4** (2014) 031017 ; M. Grandadam et al., "Electronic spectral function in the fractionalized pair density wave scenario", *Phys. Rev. B* **102** (2020) 121104(R).