



HAL
open science

Cristallogénèse et étude des excitations magnétiques du supraconducteur non conventionnel Sr 2 RuO 4

Florence Servant

► **To cite this version:**

Florence Servant. Cristallogénèse et étude des excitations magnétiques du supraconducteur non conventionnel Sr 2 RuO 4. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT: . tel-00004280

HAL Id: tel-00004280

<https://theses.hal.science/tel-00004280>

Submitted on 22 Jan 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier
Grenoble I

Discipline : Physique

présentée et soutenue publiquement
par :

Florence SERVANT

le 23 septembre 2002

**Cristallogénèse et étude des excitations magnétiques
du supraconducteur non conventionnel Sr_2RuO_4**

Composition du jury :

J. FLOUQUET (*Président*)

K. BEHNIA (*Rapporteur*)

C. SIMON (*Rapporteur*)

B. FÅK

P. LEJAY

Thèse préparée au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures
CNRS - GRENOBLE

A Philippe,
A ma mère et à tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier B. Hébral pour son accueil et son soutien permanent au sein du CRTBT. Je remercie également son successeur, H. Godfrin.

J. Flouquet de par ses connaissances, son expérience et sa passion pour les fermions lourds a su me proposer les bonnes expériences et me donner les moyens de les réaliser au sein du SPSMS du CEA de Grenoble. Il a aussi accepté de présider mon jury. Pour toutes ces raisons, je lui fais part de toute ma gratitude accompagnée de sincères remerciements. Merci à Charles Simon et à Kamran Behnia pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et d'avoir accepté d'établir un rapport sur celle-ci.

Un grand merci à Bjorn Fåk pour sa participation au jury, pour avoir lu ma thèse avec une si grande attention et pour sa disponibilité lors des manip à l'ILL. Avec Stéphane Raymond, ils ont su me faire partager leur passion pour la diffusion neutronique. Merci à tous les deux pour leur soutien aussi bien moral que professionnel et j'espère qu'ils continueront les manip. sur Sr_2RuO_4 avec autant d'entrain.

Je remercie mon directeur de thèse, Pascal Lejay, pour la patience et le temps qu'il a consacré à mon travail. Il a su m'initier à la synthèse des monocristaux et a toujours permis la mise à disposition de tous les moyens techniques nécessaires à l'avancée de mes recherches (je pense bien sûr aux fours à image et à la superbe vidéo!).

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration avec de nombreuses personnes ayant toutes des connaissances différentes. Cette diversité m'a beaucoup apporté et a contribué à mon épanouissement pluridisciplinaire. J'exprime tout particulièrement ma profonde reconnaissance à J. P. Brison. J'ai toujours apprécié sa clarté d'esprit, nos grandes discussions sur les supraconducteurs non conventionnels et son excellence en ce qui concerne les mesures à basse température.

Je remercie également H. Suderow de Madrid pour la semaine d'initiation au STM. Merci à S. Sossine pour les mesures de chaleur spécifique, à A. Sulpice pour les mesures d'aimantation, à N. Kernavanois et L. Paolarini pour les mesures à l'ESRF. Je remercie aussi F. Albenque, C. Bougerol, C. Dubois, S. Villain et tous les autres collaborateurs que je n'aurai pas cités.

Un grand merci à toute l'équipe de métallurgie du CRTBT : Claire, Abdel, Joël et les retraités (JoJo et Pierrette) pour leur bonne humeur et l'ambiance de travail agréable qui anime ce service. Leurs conseils ont été précieux lors de mon apprentissage. Ils ont su partager mes doutes et mes joies pendant ces trois années.

Merci à l'ensemble des techniciens du CRTBT et du LCP, en particulier J. M. Martinod qui m'a initié à la cryogénie.

Je remercie également Nathalie, Patricia, Martine et Annie Mazet pour leur gentillesse et leur efficacité dans les démarches administratives. Je tiens aussi à remercier Danièle pour sa patience, sa disponibilité et ses judicieux conseils sur Latex.

Merci à tous les thésards du CRTBT et aussi à certains d'autres laboratoires (Emma, Karine, Benoît, Franck et les autres que je ne cite pas mais auxquels je pense) qui m'ont supporté et qui ont su rendre ces trois années toujours plus gaies. Merci à « la cafet du troisième », un lieu de repos bien mérité, de bonne humeur et d'ambiance agréable. Je remercie aussi Laureline pour ses cours de yoga pendant la rédaction, tous mes copains de l'acro et de la gym qui ont su me changer les idées et surtout ma famille qui m'a toujours soutenue dans mes choix au cours de mes études. Enfin, je remercie Philou pour sa patience et notre futur fils qui, depuis mon ventre, a supporté mes stress et mes multiples répétitions de soutenance de thèse.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
I Méthodes expérimentales	9
1 MÉTHODE DE ZONE FONDUE AU FOUR À IMAGE	11
1.1 Introduction	11
1.2 Méthode de zone fondue	11
1.3 Four à image	14
1.4 Conclusion	16
Références	16
2 MESURES PHYSIQUES À BASSE TEMPÉRATURE	19
2.1 Mesures de susceptibilité	19
2.2 Mesures de résistivité	20
2.3 Mesures de chaleur spécifique	21
3 DIFFUSION INÉLASTIQUE DES NEUTRONS	23
3.1 Généralités	23
3.2 Cas du magnétisme itinérant	26
3.3 Aspects instrumentaux	28
3.3.1 Le spectromètre trois axes (TAS)	29
3.3.2 Résolution expérimentale pour un TAS	30
Références	33
II Optimisation de la température critique dans Sr_2RuO_4	35
1 INTRODUCTION	37
1.1 Structure cristallographique de Sr_2RuO_4	37
1.2 Famille Ruddlesden-Popper	40
1.3 Influence des impuretés sur la supraconductivité	41
Références	45
2 CRISTALLOGÉNÈSE ET CARACTÉRISATION	47
2.1 Introduction	47
2.2 Cristallogénèse de Sr_2RuO_4	47
2.3 Caractérisations physico-chimiques des monocristaux	50
2.4 Mesure de la température critique des monocristaux	53
2.5 Conclusion	58
Références	58
3 EFFETS DES IMPURETÉS SUR LA SUPRACONDUCTIVITÉ DE Sr_2RuO_4	61
3.1 Introduction	61
3.2 Effets des impuretés	61
3.3 Effets des défauts	64

3.4	Effets des phases parasites	69
3.5	Conclusion	72
	Références	75
4	PREMIERS RÉSULTATS DANS LA PHASE SUPRACONDUCTRICE	77
4.1	Introduction	77
4.2	Mesures de chaleur spécifique	77
4.3	Mesures de résistivité	80
4.4	Mesures de STM/STS	86
4.5	Conclusion	89
	Références	91
III	Excitations magnétiques dans Sr_2RuO_4	93
	INTRODUCTION	95
1	FLUCTUATIONS INCOMMENSURABLES EN PHASE NORMALE	101
1.1	Introduction	101
1.2	Dispositif expérimental	101
1.3	Dépendance en q des fluctuations en phase normale	104
1.4	Réponse en énergie	106
1.5	Bidimensionnalité des corrélations	108
1.6	Recherche des fluctuations ferromagnétiques	109
1.7	Discussion	110
1.8	Conclusion	111
	Références	113
2	FLUCTUATIONS INCOMMENSURABLES EN PHASE SUPRACONDUCTRICE	115
2.1	Introduction	115
2.2	Dispositif expérimental et caractérisation des échantillons	115
2.3	Dépendance en q des fluctuations en phase supraconductrice	118
2.4	Scans en énergie et comportement proche de T_c	119
2.5	Recherche des fluctuations ferromagnétiques	121
2.6	Discussion	122
	2.6.1 Comparaison avec cuprates	122
	2.6.2 Rôle de chaque bande de la surface de Fermi dans la supraconductivité	122
2.7	Conclusion	123
	Références	125
3	ISOTROPIE DE LA SUSCEPTIBILITÉ	127
3.1	Introduction	127
3.2	Dispositif expérimental	127
3.3	Mesures des fluctuations selon l'axe c^*	128
3.4	Discussion	133
3.5	Conclusion	133
	Références	135
	Conclusion générale	137
	ANNEXE	139

A.1 La diffraction des rayons X	139
A.2 Le facteur de forme magnétique	141
PUBLICATIONS	147

LISTE DES FIGURES

1	Mesures de Knight shift sur Sr_2RuO_4	3
2	C/T en fonction de T mettant en évidence les lignes de zéros dans le gap	4
1.1	Schéma de principe de la méthode de zone fondue	12
1.2	Schéma synoptique du four à image	15
1.3	Photographie du four à image	17
2.1	Vue schématique du réfrigérateur ^3He	20
2.2	Contacts électriques constitués d'un dépôt d'or et de laque argent sur un cristal de Sr_2RuO_4	21
3.1	Surface de Fermi de Sr_2RuO_4	27
3.2	Le spectromètre trois axes IN22 de l'ILL-Grenoble-France.	28
3.3	Dispositif d'un spectromètre trois axes	29
1.1	Maille élémentaire de Sr_2RuO_4	38
1.2	Configurations électroniques de Sr_2RuO_4 et de La_2CuO_4	40
1.3	Structures cristallographiques des composés du type $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$	42
2.1	Barreaux polycristallins de Sr_2RuO_4	49
2.2	Photographie de la zone fondue	49
2.3	Photographie d'un monocristal de Sr_2RuO_4	51
2.4	Spectre de diffraction X entre 10° et 60°	51
2.5	Film de Laue sur Sr_2RuO_4	52
2.6	Raie (110) de Sr_2RuO_4 mesurée par diffraction X à l'ESRF	53
2.7	Mesures de MET sur Sr_2RuO_4	54
2.8	Mesure de susceptibilité sur différents cristaux de Sr_2RuO_4	55
2.9	Mesure de résistivité sur différents cristaux de Sr_2RuO_4	55
2.10	Effet de la vitesse de tirage sur la T_c de Sr_2RuO_4	57
2.11	Effet de la pression partielle d'oxygène sur la T_c de Sr_2RuO_4	57
3.1	Résistivités en fonction de T^2 de différents monocristaux de Sr_2RuO_4	62
3.2	T_c de différents monocristaux Sr_2RuO_4 en fonction de leur résistivité résiduelle	63
3.3	Spectres de masses de deux monocristaux de Sr_2RuO_4	65
3.4	Résistivité de Sr_2RuO_4 avant et après irradiation par des électrons	67
3.5	Effet du recuit sur Sr_2RuO_4	68
3.6	Spectres de diffraction X entre 30° et 34°	70
3.7	Aimantation de différents monocristaux de Sr_2RuO_4	71
3.8	Photographie d'une microcavité se trouvant sur la surface d'un monocristal de Sr_2RuO_4	73
4.1	Chaleur spécifique de différents cristaux de Sr_2RuO_4	79
4.2	Résistivités de différents cristaux de Sr_2RuO_4 entre 1.3 et 300 K	81
4.3	Résistivités dans le plan (a,b) et selon c de Sr_2RuO_4	81
4.4	Echantillon isotrope équivalent	83

4.5	Représentation de la densité de courant \vec{J} et du champ électrique \vec{E}	83
4.6	Résistivité corrigée entre 1.3 K et 300 K	84
4.7	Anomalie de la résistivité avant la transition supraconductrice	85
4.8	Mesure de la “phase 3 K” par résistivité	86
4.9	Dispositif expérimental du microscope à effet tunnel.	87
4.10	Images topographiques de la surface clivé d’un monocristal de Sr_2RuO_4	88
4.11	Conductance en fonction de la tension mesurée sur Sr_2RuO_4	89
12	Surface de Fermi de Sr_2RuO_4	96
13	Comparaison entre les mesures de RMN et de diffusion inélastique des neutrons	98
1.1	Mosaïcité de trois monocristaux de Sr_2RuO_4 par diffraction des neutrons	102
1.2	Première Zone de Brillouin (ZB) de Sr_2RuO_4	103
1.3	Plan (a^*, b^*) du réseau réciproque de Sr_2RuO_4	104
1.4	Scans selon a^* autour de $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ à différentes énergies de transfert	105
1.5	Scan le long de (110) à $\omega=6\text{meV}$	106
1.6	Scans en ω en $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ et en $\mathbf{Q} = (0.14, 1.3, 0)$	107
1.7	Réponse en énergie du signal magnétique à 1.6 K	108
1.8	Scan selon c^* au vecteur $\mathbf{Q} = (0.7, 0.7, Q_L)$	109
1.9	Scan selon (110) autour de $\mathbf{Q} = (1, 1, 0)$ à $\omega=0.3$ meV et 1.6 meV	110
2.1	Susceptibilité d’un monocristal de Sr_2RuO_4 proche de T_c	116
2.2	Montage des trois échantillons de Sr_2RuO_4 alignés et thermalisés	117
2.3	Echantillons montés sur la canne à dilution $^3\text{He}-^4\text{He}$ ($T_{min}=70$ mK).	117
2.4	Scans selon a^* autour de $\mathbf{Q} = (Q_H, 1.3, 0)$ pour différentes énergies	118
2.5	Scans en énergie en $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ et en $\mathbf{Q} = (0.1, 1.3, 0)$ à 70 mK	119
2.6	Réponse en énergie du signal magnétique en $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ à 70 mK	120
2.7	Dépendance en température du signal magnétique en $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ pour $\omega = 3$ et 8 meV	121
3.1	Plan ($[110], [001]$) du réseau réciproque de Sr_2RuO_4	128
3.2	Scans selon (110) autour de $\mathbf{Q}_{1L} = (0.3, 0.3, Q_L)$	129
3.3	Plan ($(110), (001)$) du réseau réciproque de Sr_2RuO_4	130
3.4	Dépendance en Q de l’intensité magnétique	131
3.5	Réseau réciproque de Sr_2RuO_4 vue du plan (1,-1,0)	132
3.6	Dépendance en température de la susceptibilité vue par RMN	134
A.1	Représentation de \vec{Q} dans le plan $[1,-1,0]$	141
A.2	Facteur de forme magnétique en $\theta=0^\circ$ et 90°	144

Cristallogénèse et étude des excitations magnétiques du supraconducteur
non conventionnel Sr_2RuO_4

INTRODUCTION GÉNÉRALE

C'est en 1994, après la surprenante découverte des cuprates supraconducteurs à haute température critique, que Yoshiteru Maeno découvre la supraconductivité dans Sr_2RuO_4 [1]. Sa structure cristallographique est la même que celle de La_2CuO_4 , un composé qui devient supraconducteur à haute température critique lorsqu'il est dopé au strontium. Cette découverte est d'un intérêt purement fondamental, puisque la température critique de Sr_2RuO_4 est voisine de 1 K. Elle a tout de même suscité d'intenses efforts expérimentaux car il est rapidement apparu que la supraconductivité de Sr_2RuO_4 pourrait être exotique. De plus, contrairement aux cuprates, la phase normale de Sr_2RuO_4 est simple et bien connue. Elle est métallique et caractérisée par un régime de liquide de Fermi à basse température avec une masse effective de l'électron équivalente à 3-4 m_e [2].

La plupart des supraconducteurs connus à ce jour sont les supraconducteurs *conventionnels* décrits par la théorie BCS. Ils sont caractérisés par l'appariement de deux électrons (paire de Cooper) de spins opposés possédant ainsi un spin total singulet noté $S=0$ et par un moment orbital $l = 0$ ⁽¹⁾. Pour reprendre les notations de physique atomique, on dira que les supraconducteurs conventionnels ont une *symétrie s*. De plus, l'interaction attractive entre les électrons est connue et provient de l'interaction électron-phonon. Par contre, les supraconducteurs exotiques, c'est-à-dire *non conventionnels*, ont un moment orbital l différent de 0.

Un exemple connu est le cas des supraconducteurs à haute température critique qui possèdent un moment orbital $l = 2$ et donc une symétrie du paramètre d'ordre de type *d*. Les supraconducteurs qui ont un moment l pair ont nécessairement un état de spin singulet (imposé par l'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique décrivant la transition supraconductrice) [3, 4]. Ainsi les cuprates ont un état de spin $S=0$.

Un autre cas est observé dans l' ^3He superfluide avec un moment orbital $l = 1$ ⁽²⁾.

¹En toute rigueur, la notion de moment orbital n'est valable qu'en milieu invariant par rotation (SO_3). Dans un réseau cristallin, on remplace $l = 0$ par la représentation irréductible A_{1g} .

²Dans le cas de l' ^3He qui ne possède pas de réseau cristallin, la notation *p* qui se réfère aux harmoniques sphériques est plus appropriée puisque la partie orbitale de la fonction d'onde dans l'état normal est invariante par n'importe quelle rotation (Groupe de symétrie SO_3).

L'appariement se fait alors avec un spin total triplet $S=1$ [5]. Cet appariement triplet se trouverait aussi dans le supraconducteur de la famille des fermions lourds UPt_3 (avec $l=3$). Sr_2RuO_4 serait lui aussi caractérisé par un état triplet $S=1$ [6] sans consensus actuellement sur la valeur de l (1 ou 3).

Dans la plupart des supraconducteurs exotiques, les mécanismes d'appariement sont très mal connus. L'identification du mécanisme électron-phonon dans les supraconducteurs classiques a été possible grâce à une connaissance très profonde de leur phase normale. A ce titre, Sr_2RuO_4 apparaît comme le composé le plus adapté pour étudier le mécanisme d'appariement dans un supraconducteur non conventionnel puisqu'il est caractérisé par un bon régime liquide de Fermi avec une surface de Fermi simple (décrite plus en détail dans la partie III) et bien connue.

A ce jour, la symétrie précise du paramètre d'ordre décrivant la transition supraconductrice dans Sr_2RuO_4 n'est pas définitivement établie. Seul son état de spin triplet a pu être mis en évidence par des mesures de Knight Shift (KS) en RMN sur l' ^{17}O [6]. Ces mesures ont ensuite été confirmées en sondant le ^{101}Ru et le ^{99}Ru [7, 8]. Elles permettent de mesurer la susceptibilité de Pauli des électrons. Précisons l'apport de ces expériences : une paire de Cooper ayant un appariement de spin singulet ne peut être polarisée sous champ magnétique. Ainsi, dans un supraconducteur singulet, la susceptibilité de Pauli chute à zéro quand T tend vers 0 K, et ce pour toutes les directions du champ. Dans un supraconducteur triplet, il y a à priori possibilité de polarisation des paires de Cooper. Cependant, dans un cristal, à cause de la présence du couplage spin-orbite, la susceptibilité du spin des paires de Cooper peut-être anisotrope. Dans Sr_2RuO_4 , le couplage spin-orbite est considéré comme relativement fort (hypothèse) impliquant que le vecteur \mathbf{d} ⁽³⁾ reste fixé dans une direction donnée. La figure 1 représente la susceptibilité de Pauli autour de T_c de Sr_2RuO_4 lorsque le champ appliqué est dans le plan (a,b) mesurée sur les deux sites de l'oxygène. Le fait qu'il n'y ait aucun changement de la susceptibilité à la transition supraconductrice montre clairement que l'état de spin est triplet et suggère une orientation du paramètre d'ordre \mathbf{d} selon l'axe c (spin des paires de Cooper confinés dans le plan (a,b)). Notons que nous ne pouvons que faire des suppositions étant donné que le KS n'a pas pu être mesuré

³Dans un supraconducteur triplet $S=1$, trois projections de spin S_z sont possibles. Cela signifie que la description totale de la fonction d'onde nécessite neuf composantes : trois dans l'espace des vecteurs d'ondes et trois dans l'espace des spins. Le paramètre d'ordre $\tilde{\Psi}^t(\vec{k})$ s'écrit alors comme une combinaison linéaire des trois sous états de spins. Il est plus commode d'utiliser une notation matricielle 2×2 , où chaque élément correspond à une orientation de spin et de définir un vecteur $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ qui pointe vers la direction selon laquelle la projection du spin total S est nulle. En utilisant les matrices de Pauli, nous pouvons écrire : $\Psi^t(\vec{k}) = i \left(\vec{d}(\vec{k}) \vec{\sigma} \right) \sigma_y$ [9].

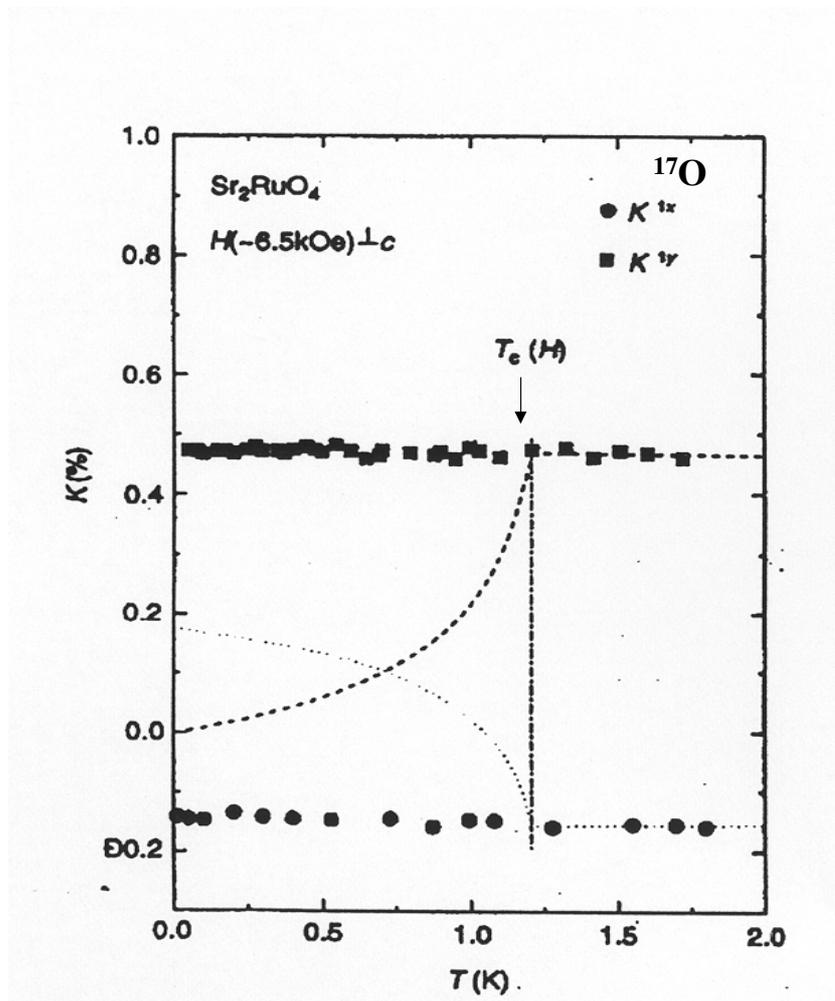


FIG. 1: Mise en évidence de l'appariement de spin triplet dans Sr_2RuO_4 par mesures de Knight shift sur l' ^{17}O avec le champ dans le plan (a,b). Les pointillés représentent le KS pour un appariement singulet. Cette figure est issue de la réf.[6].

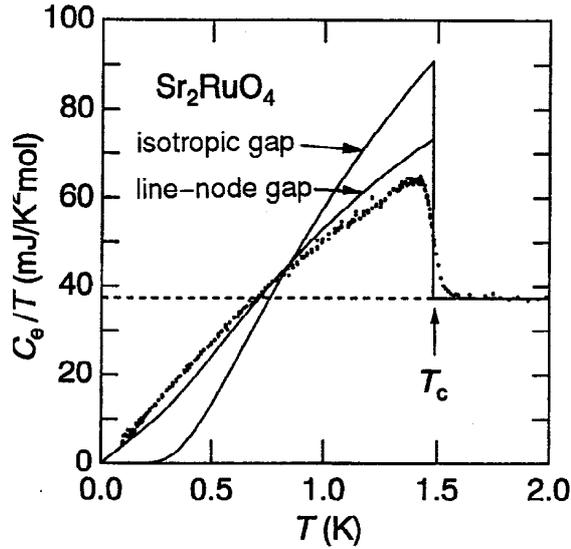


FIG. 2: Chaleur spécifique de Sr_2RuO_4 divisée par la température en fonction de la température issue de la réf.[11]. La chaleur spécifique attendue pour un gap isotrope et un gap possédant des lignes de zéros longitudinales sur la surface de Fermi cylindrique est tracée en traits pleins.

avec le champ selon l'axe c à cause de la faible valeur du champ critique H_{c2} suivant cet axe ($\mu_0 H_{c2}(0) = 0.075$ T selon l'axe c contre 1.5 T dans le plan (a,b)).

Si l'état de spin de ce supraconducteur est aujourd'hui bien établi, il n'en est encore rien pour la partie orbitale. Par analogie avec l' ^3He superfluide, une supraconductivité de type p ($l = 1$) a été longtemps suggérée [10] avec, dans son groupe de symétrie D_{4h} , un gap isotrope, c'est-à-dire ouvert sur toute la surface de Fermi (absence de lignes ou de noeuds de zéros du gap). Le paramètre d'ordre s'exprime alors avec le vecteur \mathbf{d} selon c comme $\mathbf{d} = (k_x + ik_y)\hat{z}$, les spins étant dans le plan perpendiculaire à \vec{c} .

L'analogie avec l' ^3He indique la possibilité que Sr_2RuO_4 soit proche d'une instabilité ferromagnétique ou caractérisé par de fortes fluctuations de spin ferromagnétiques. Mais de telles fluctuations n'ont pas jusqu'à présent pas été observées expérimentalement.

De plus, les expériences thermodynamiques récentes [7, 11, 12] sur des échantillons de très grande qualité de Sr_2RuO_4 ($T_c = 1.5\text{K}$) [13] ont montré un comportement à basse température en loi de puissance. Une mesure de chaleur spécifique de Nishizaki est représentée sur la fig. 2 : elle montre que C_P/T est linéaire avec T en dessous de $T_c/3$. Ce comportement est très similaire à celui des supraconducteurs à haute température critique et indique la présence de lignes de zéros dans le gap supraconducteur, ce que ne permet pas une symétrie de type p . Une symétrie f du paramètre d'ordre semble donc la mieux adaptée pour décrire la transition supraconductrice [14, 15] car elle autorise la présence d'une ligne de zéros du gap et un état triplet. Elle est aussi compatible avec la présence de

fluctuations de spin incommensurables mesurées récemment par diffusion inélastique des neutrons et dûes à la topologie de la surface de Fermi de Sr_2RuO_4 [16, 17].

Cependant, l'étude de la supraconductivité dans Sr_2RuO_4 est conditionnée par la cristallogénèse du matériau. En effet la supraconductivité *non conventionnelle* est facilement détruite par toutes sortes d'impuretés ou par les défauts cristallins qui jouent un rôle de briseurs de paires de Cooper. La température critique étant déjà assez basse (1 K), il a donc fallu avoir des échantillons de grande pureté pour voir apparaître de la supraconductivité dans les échantillons de Sr_2RuO_4 . Nous verrons par la suite (partie II) que s'il est possible de faire croître des monocristaux de Sr_2RuO_4 dans un four à image, la partie n'est pas encore gagnée car les cristaux ne sont pas nécessairement supraconducteurs. Une seule équipe était parvenue à en synthétiser (au Japon) [13] quand nous nous sommes lancés dans la synthèse de ce matériau qui comporte de nombreuses difficultés de réalisation.

La principale motivation de cette thèse était de déterminer le mécanisme d'appariement des paires de Cooper dans Sr_2RuO_4 . Si les électrons ne s'apparient pas grâce aux interactions électron-phonon, c'est qu'il existe un autre mécanisme qui est sans doute lié aux fluctuations de spins, comme c'est le cas dans l' ^3He superfluide et sûrement dans les supraconducteur hauts- T_c . Dans ce genre de supraconducteur, il peut exister un lien entre le magnétisme et la supraconductivité. Notre objectif fût alors de synthétiser des monocristaux de grande taille (centimétriques) et supraconducteurs (donc extrêmement purs) pour la recherche des excitations magnétiques par diffusion inélastique des neutrons. En effet, les fluctuations de spins sont difficiles à observer de par la faiblesse des signaux mesurés. Elles seront discutées en lien avec le mécanisme d'appariement.

La **partie I** de cette thèse a pour but d'exposer les principales méthodes expérimentales qui nous ont permis de mener à bien l'ensemble de ce travail. Le *chapitre 1* sera consacré à la description de la méthode de croissance cristalline utilisée pour synthétiser le composé Sr_2RuO_4 ainsi qu'au four à image mis au point dans notre laboratoire. Nous verrons brièvement, dans le *chapitre 2*, les techniques concernant les mesures cryogéniques réalisées sur nos échantillons, comme la susceptibilité, la résistivité et la chaleur spécifique, pour la plupart effectuées dans un cryostat à ^3He . Ces mesures ont permis de caractériser la supraconductivité des monocristaux synthétisés. Les notions théoriques qui régissent la diffusion inélastique des neutrons et en particulier dans le cas du magnétisme itinérant et les techniques expérimentales que nous avons utilisées sont exposées au *chapitre 3*.

La **partie II** est consacrée à l'optimisation de la température critique dans le com-

posé. Après une introduction structurale sur le composé, la synthèse de monocristaux centimétriques et très purs de Sr_2RuO_4 est présentée dans le *chapitre 2*. Elle a été le premier objectif de cette thèse. L'étude des impuretés pouvant détruire la supraconductivité dans ce matériau a aussi permis d'atteindre cet objectif. Elle fait l'objet du *chapitre 3* de ce manuscrit. Enfin, le *chapitre 4* expose les premières mesures physiques effectuées dans la phase supraconductrice de nos monocristaux.

L'étude des excitations magnétiques sur nos cristaux de Sr_2RuO_4 a été le second objectif de cette thèse. elle sera présentée dans la **partie III**. Le *chapitre 1*, qui succède l'introduction, décrit les fluctuations de spins observées dans la phase normale du composé montrant la bidimensionnalité des corrélations électroniques dans Sr_2RuO_4 . L'étude de ces excitations dans la phase supraconductrice du matériau est exposée au *chapitre 2*. Le *chapitre 3* est une étude de l'anisotropie de la susceptibilité dynamique du système. Il traitera aussi le problème du facteur de forme magnétique de Sr_2RuO_4 .

Le bilan des résultats les plus importants obtenus au cours de ce travail est présenté dans la **conclusion générale**.

Les **références** figurent à la fin de chacun des chapitres.

Les **annexes 1 et 2** sont présentées à la fin de ce manuscrit.

Tout ce travail a pu être réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Centre de Recherche sur les Très Basses Températures du CNRS Grenoble et le Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du CEA Grenoble permettant l'utilisation des instruments CRG-CEA de l'Institut Laue Langevin.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, *Nature* **372**, 532 (1994).
- [2] A.P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M.P. Ray, G.G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3786 (1996).
- [3] V. P. Mineev, K. V. Samokhin, in *Introduction to unconventional superconductivity*, Gordon and Breach Science Publishers-Amsterdam, 1999.
- [4] M. Sigrist, K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 239 (1991).
- [5] E. I. Blount, *Phys. Rev. B* **32**, 2935 (1985).
- [6] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, *Nature* **396**, 658 (1998).
- [7] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5387 (2000).
- [8] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, H. Fukazawa, and Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **63**, 060507(R) (2001).
- [9] D. Vollhardt, *Pair correlation in many-Fermion-Systems*, ed. V. Kresin, Plenum, New York.
- [10] T.M. Rice and M. Sigrist, *J. Phys. Condens. Matter* **7**, L643 (1995).
- [11] S. Nishizaki, Y. Maeno, and Z. Mao, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 572 (2000).
- [12] C. Lupien, W. A. MacFarlane, C. Proust and L. Taillefer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5986 (2001).
- [13] Z. Q. Mao, Y. Maeno and H. Fukasawa, *Materials-Research-Bulletin* **35**, 1813 (2000).
- [14] Y. Hasegawa, K. Machida, and Masa-aki Ozaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 336 (2000).
- [15] M. J. Graf and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. B* **62**, 9697 (2000).
- [16] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. Nishizaki, Y. Maeno, and Y. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3320 (1999).
- [17] F. Servant, S. Raymond, B. Fåk, P. Lejay, and J. Flouquet, *Solid State Commun.* **116**, 489 (2000).

Première partie

Méthodes expérimentales

MÉTHODE DE ZONE FONDUE AU FOUR À IMAGE

1.1 Introduction

Dans ce travail de thèse, et notamment dans la partie II de ce manuscrit, la synthèse d'un monocristal de Sr_2RuO_4 sera décrite en détail. L'étape de cristallogénèse est très importante dans ce matériau car sa supraconductivité non conventionnelle possède la caractéristique d'être facilement détruite par les impuretés, en particulier les défauts cristallins. Ce chapitre, lui, à pour but d'introduire la méthode de croissance cristalline que nous avons utilisée, appelée "méthode de zone fondue". Pour synthétiser des monocristaux de Sr_2RuO_4 , nous avons employé cette technique dans un four à image dont le principe de fonctionnement sera présenté.

1.2 Méthode de zone fondue

La méthode de zone fondue suspendue fût introduite par Keck et Golay en 1953 [1] pour préparer du silicium de grande pureté. Cette méthode a permis d'éviter les problèmes résultants de l'utilisation d'un creuset, plus particulièrement pour éviter les impuretés qui proviennent du matériau le composant [2]. Dans cette méthode, le matériau possède la forme d'un grand barreau suspendu verticalement et attaché à ses extrémités, au milieu duquel, seule une petite zone va être fondue par un équipement de chauffage approprié (figure 1.1). La zone fondue est suspendue comme une goutte entre les deux parties du barreau solide d'où le nom de cette technique. La totalité du barreau est en translation et seule la zone fondue reste stable. Ainsi, le barreau du haut sert à alimenter la zone fondue et le barreau du bas, appelé le germe, permet de récolter le monocristal en croissance. Ce dernier peut être généré par nucléation spontanée ou en utilisant un germe monocristallin. En général, les deux parties (haut et bas de la zone fondue) sont en rotation inverse durant toute la croissance. La première partie du tirage est composée de plusieurs cristallites à

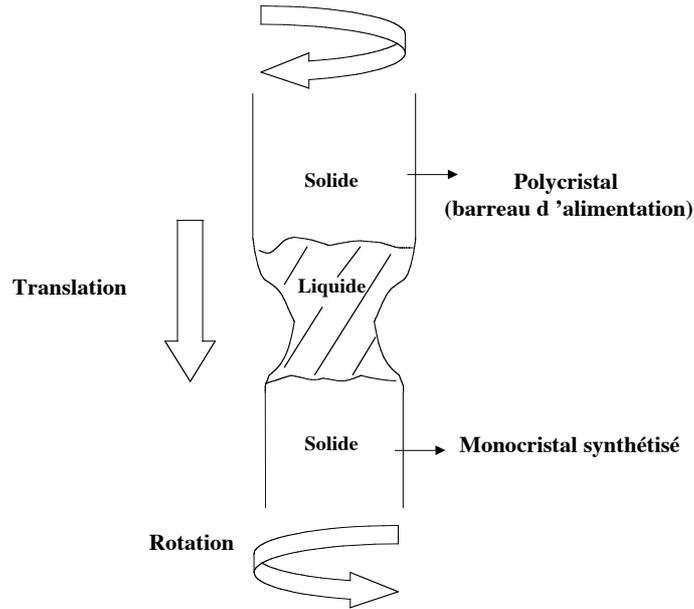


FIG. 1.1: Schéma de principe de la méthode de zone fondue au four à image. La zone fondue est suspendue entre le barreau polycristallin et le monocristal synthétisé.

facettes brillantes. Pendant la translation, l'une d'entre elle prend petit à petit le dessus sur les autres et se transforme progressivement en un unique cristal de forme, en général, cylindrique. Notons que si le diamètre du barreau polycristallin est plus gros que celui de la zone de focalisation de la radiation, la sélection d'un unique grain n'aura pas lieu. Ainsi le diamètre du monocristal sera toujours inférieur à la taille de la zone fondue.

La technique de zone fondue suspendue (ZFS) dans son principe correspond à la méthode de zone fondue plus générale qui fût établie en 1928 par Kapitza [3] pour faire croître des cristaux de bismuth dans un tube de verre puis ensuite développée par Pfann (1952) [4] pour purifier le germanium. Ce processus s'effectue par plusieurs passages de zone fondue grâce à une redistribution des impuretés. Outre ce phénomène de redistribution, la zone fondue suspendue possède un effet de purification supplémentaire par l'évaporation des impuretés, notamment dans les matériaux à haut point de fusion. Alors que la ségrégation revient seulement à transporter les impuretés à la fin du barreau, l'évaporation permet leur réelle réduction. Dans ce but, il est généralement conseillé d'effectuer un premier passage à faible puissance pour dégazer les barreaux. La technique de ZFS est aussi favorable au dopage par une phase gazeuse grâce à la grande surface et au perpétuel mouvement de la zone fondue [5]. En plus de la possibilité de préparer des cristaux de haute pureté, la méthode de ZFS est utilisée avec succès pour la croissance de matériaux ayant un point de fusion très élevé pour lesquels aucun creuset n'est utilisable.

Un autre avantage de cette méthode est que le barreau d'alimentation apporte toujours de la matière à la bonne composition impliquant une zone fondue toujours régénérée avec les éléments de départ. Ceci est important lorsqu'il s'agit de fondre des matériaux non congruents. Dans le cas de Sr_2RuO_4 qui est congruent, le problème est dû à la forte évaporation du RuO_2 . Ainsi la zone fondue est appauvrie en ruthénium et doit être sans cesse réapprovisionnée de matière ayant la bonne stoechiométrie pour synthétiser le monocristal. Ceci est réalisé grâce à cette technique de zone fondue.

Il arrive fréquemment pendant la croissance que le diamètre du barreau qui cristallise varie à cause de quelques irrégularités. De telles variations de diamètre peuvent être atténuées en faisant varier la vitesse de translation du barreau d'alimentation. Un changement général du diamètre du cristal synthétisé peut aussi être réalisé par des vitesses différentes entre les barreaux du haut et du bas : "compression ou étirement du monocristal". De même, une faible densité des barreaux provenant de leur préparation peut être compensée par une augmentation de la vitesse du barreau d'alimentation. La forme et la stabilité de la zone fondue jouent aussi un rôle important dans la croissance cristalline. La zone fondue est suspendue librement entre les deux parties du barreau et tient, malgré la gravité, essentiellement par la tension de surface du liquide. En général, elle est plus stable si sa tension de surface est élevée et son poids est faible. Il existe aussi des forces supplémentaires qui agissent, comme par exemple la force centrifuge, si la zone fondue est en rotation. Elle agit sur sa forme et sa stabilité. Cette dernière peut être de plus affectée par le flux de gaz environnant aussi bien que par la tension entre l'interface liquide/solide. Toutes ces influences sont très difficiles à estimer. Pour la stabilité, il est préférable que le barreau du bas qui cristallise est une forme concave. Une autre source d'instabilité particulièrement importante est la présence de vibrations mécaniques. Elles peuvent causer des difficultés considérables pour le processus de ZFS. La plupart du temps, elles proviennent du système mécanique de l'appareil.

Il existe plusieurs méthodes de chauffage pour fondre le matériau. Le plus couramment utilisé est le chauffage par courants à induction radio-fréquence. Une autre façon de chauffer la zone fondue est l'utilisation d'un bombardement d'électron (sous ultra vide), d'un arc électrique ou plasma (plutôt pour les métaux) ou bien de radiations thermiques ou optiques. C'est ce dernier mode de chauffage que nous avons utilisé pour synthétiser nos cristaux avec un four à image et qui est décrit dans la section 1.3.

1.3 Four à image

Le four à image utilise les rayons provenant d'une source de radiation optique qui sont focalisées sur la zone fondue par l'intermédiaire de miroirs concaves (ellipses). Les premiers composés synthétisés par cette technique étaient des oxydes comme le ferrite MnFe_2O_4 par Kooy et Couwenberg en 1961.

La source optique utilisée est créée par des lampes halogènes de haute puissance qui sont insérées au premier foyer des demi-ellipses constituant le miroir. Le schéma synoptique du four à image que j'ai utilisé et qui a été mis au point au CRTBT-CNRS de Grenoble est représenté sur la figure 1.2. Les radiations issues des lampes vont se réfléchir sur les parois des demi-ellipses dorées et se concentrer en leur deuxième foyer qui est la zone fondue. Les rayons arrivent ainsi de toutes les directions et permettent de fondre le matériau presque ponctuellement de façon isotrope. Ces lampes sont alimentées par un générateur de tension délivrant une puissance maximum de 1500 W pour chaque lampe. Une puissance de 1300 W correspond à une température d'environ 2300°C , ce qui correspond environ à la température de fusion de Sr_2RuO_4 .

Le four est équipé d'un système de translation commandé à distance par un potentiomètre. La colonne de tirage commande la translation du barreau du haut qui est solidaire avec le tube en quartz ainsi que celle du germe de façon tout à fait indépendante. Les vitesses de translation se situent entre 0.2 mm/h à 8 cm/h pour les deux moteurs. Il est de plus possible d'effectuer des rotations indépendantes pour les deux barreaux dans les deux sens.

Les barreaux et leur zone fondue sont situés à l'intérieur d'un tube en quartz (SiO_2) qui permet de contrôler parfaitement l'atmosphère dans laquelle la croissance s'effectue. Les radiations passent à travers ce tube pour fondre le matériau. Dans le cas de Sr_2RuO_4 qui évapore facilement le dioxyde de ruthénium de couleur noire, le tube en quartz perd sa transparence au cours de la croissance, ce qui nécessite une augmentation progressive de la puissance de chauffage. Le gaz injecté est constitué d'un mélange d'argon et d'oxygène et est contrôlé par un débitmètre massique.

Dans le service métallurgie du Centre de Recherche sur les Très Basses Températures (CNRS - Grenoble), nous avons travaillé sur trois différents four à image. Le premier était déjà en place quand j'ai commencé ce travail de thèse. Il nous a permis de réaliser nos premiers monocristaux de Sr_2RuO_4 . Les difficultés que nous avons eu pour synthétiser ces

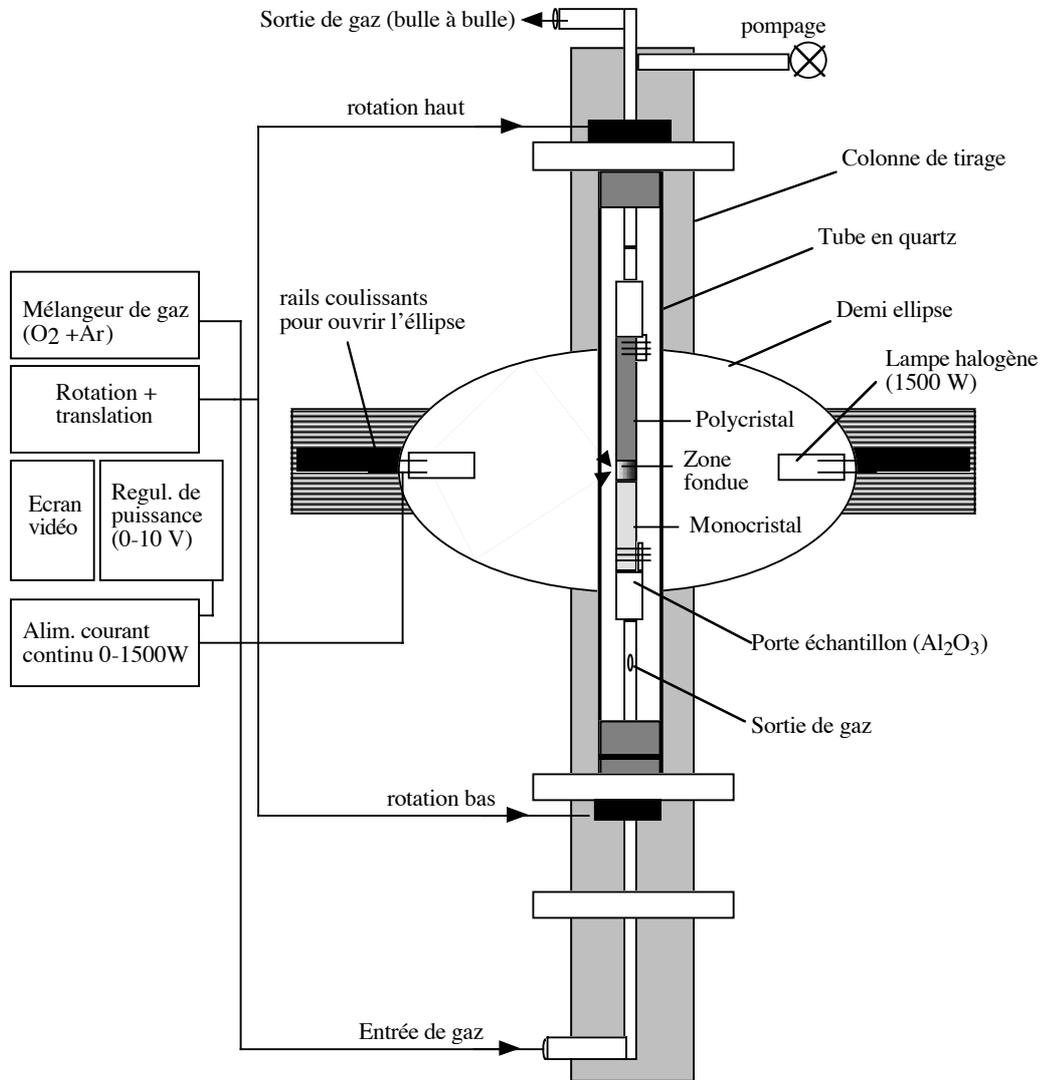


FIG. 1.2: Schéma synoptique du four à image mis au point au CRTBT-CNRS de Grenoble.

monocristaux nous ont aidées dans le développement du deuxième four à image qui est en fait une amélioration du premier. Par exemple, une table antivibration a été ajoutée dans le but de stabiliser la zone fondue. Ensuite, les rotations en sens inverses des barreaux du bas et du haut ont été autorisées par un moteur supplémentaire, ce qui permet d'homogénéiser la température de la ZF. Le diamètre du tube de quartz a été augmenté dans le but d'empêcher sa recristallisation au niveau de la zone fondue. Le débit de gaz s'effectuait du haut vers le bas. Dans le deuxième four, le sens de débit a été inversé dans le but de mieux évacuer les impuretés qui s'évaporent loin de la zone fondue. Ce four a été photographié et présenté sur la figure 1.3. Le grand nombre de tirage dans ces deux fours à image que nous avons effectué (plus de 50) nous ont permis de faire des remarques à la fois pratiques et techniques pour participer à l'amélioration d'un nouveau four à image (le troisième). Ce four est un prototype de four commercial conçu en collaboration avec l'entreprise Cyberstar à Grenoble. Il possède la particularité de permettre les croissances sous pression de gaz. Ce four a été en cours de réalisation et de construction jusqu'à la fin de ma thèse et n'a pas encore été expérimenté pour le composé Sr_2RuO_4 .

1.4 Conclusion

Dans le cas du composé Sr_2RuO_4 , la technique de zone fondue suspendue dans un four à image était la mieux adaptée. En effet, il s'agit d'une méthode très propre qui n'utilise pas de creuset. Elle permet ainsi d'éviter la présence d'impureté dans le monocristal synthétisé. Cette méthode possède aussi l'avantage d'avoir une zone fondue toujours constituée de matière ayant la bonne stoechiométrie provenant du barreau d'alimentation, ce qui est primordial dans Sr_2RuO_4 étant donnée de la grande volatilité du dioxyde de ruthénium. Le four à image permet d'atteindre des températures très élevées et de fondre des matériaux comme Sr_2RuO_4 qui ont un point de fusion élevé (environ 2300°C). Dans la partie II, nous verrons que dans les supraconducteurs non conventionnels comme Sr_2RuO_4 , la supraconductivité est extrêmement sensible aux impuretés même non magnétiques notamment aux défauts cristallins. C'est pourquoi, nous attachons tant d'importance à la méthode la plus adaptée pour faire croître des monocristaux de très grande qualité cristallochimique, sans impureté. Le chapitre suivant exposera les techniques les plus utilisées pendant cette thèse pour caractériser les propriétés supraconductrices des monocristaux.

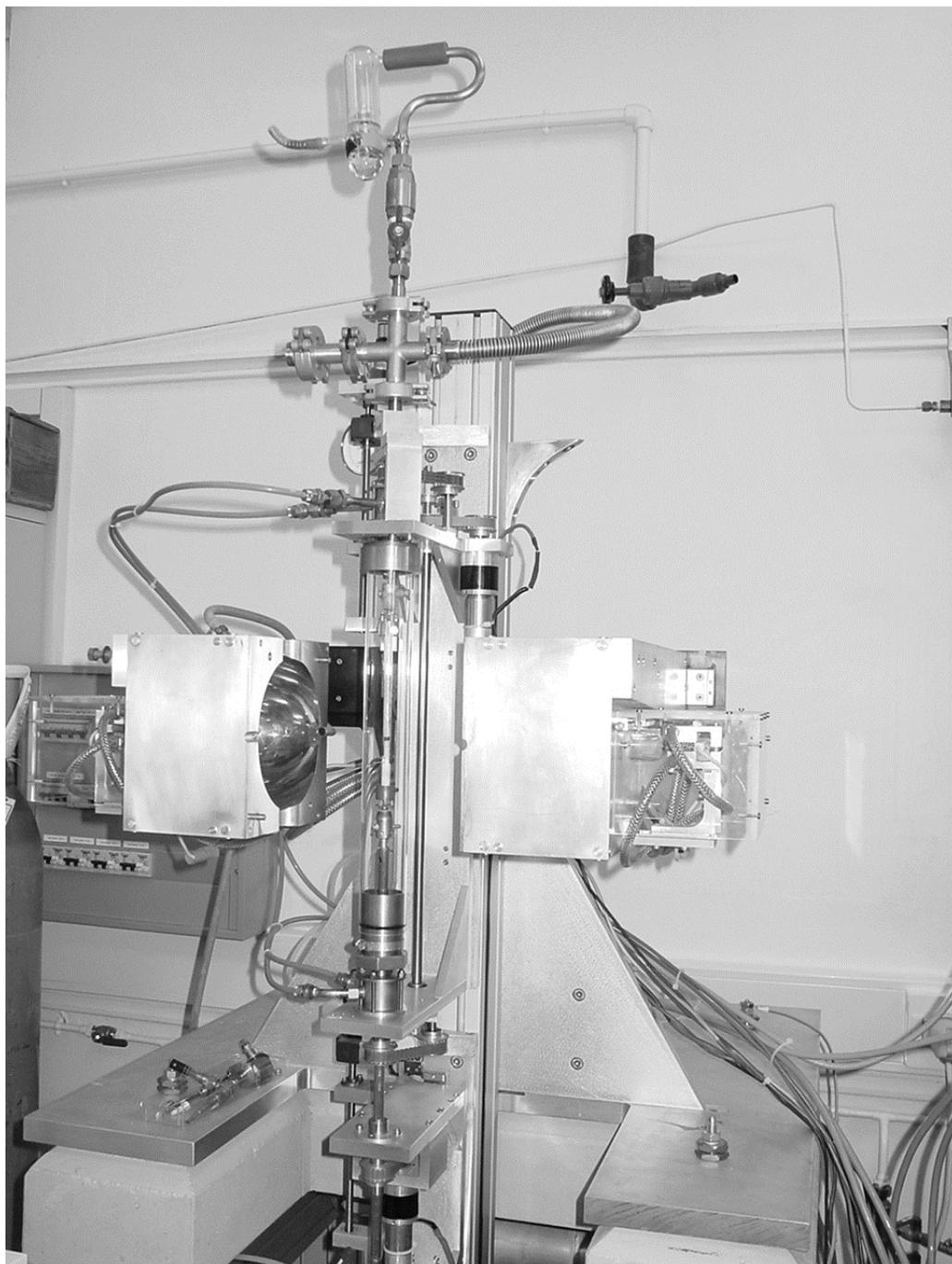


FIG. 1.3: Photographie du four à image mis au point au CRTBT-CNRS de Grenoble.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. H. Keck and M. J. E. Golay, Phys. Rev. **89**, 1297 (1953).
- [2] P. H. Keck and M. Green, J. Appl. Phys. **24**, 1459 (1953). P. H. Keck, Physica **20**, 159 (1954). P. H. Keck, H. Horn, J. Van Soled and A. MacDonald, Rev. Sci. Instrum. **25**, 298 (1954).
- [3] P. Kapitza, Proc. R. Soc. London A **119**, 358 (1928).
- [4] W. G. Pfann, Science **135**, 1101 (1962).
- [5] O. Madelung, Z. Physik **162**, 1961 (1961).

MESURES PHYSIQUES À BASSE TEMPÉRATURE

Le composé étudié Sr_2RuO_4 est supraconducteur au dessous de 1.5 K environ. Durant cette thèse, de nombreux cryostats différents ont été utilisés. En particulier, nous développerons ici le principe de fonctionnement du cryostat le plus utilisé (au SBT-CEA de Grenoble), qui a servi à mesurer la susceptibilité pour connaître, après chaque tirage, la température critique de nos échantillons. En effet, si on applique un champ alternatif sur un supraconducteur, son caractère diamagnétique se traduit par une chute de la partie réelle de la susceptibilité au dessous de T_c . Cette chute n'est importante que lorsqu'il s'agit d'une transition supraconductrice (diamagnétisme parfait). La connaissance de la valeur de T_c a été complétée par des mesures de résistivité et de chaleur spécifique. En effet, lorsque le composé devient supraconducteur, on observe aussi des transitions dans ces mesures. Tout d'abord, sa résistivité chute à zéro au dessous de T_c . Ensuite, comme pour toutes les transitions de phase du second ordre, la transition supraconductrice laisse apparaître un ordre en dessous de T_c . Cet ordre implique une chute rapide de l'entropie en fonction de la température qui entraîne alors un saut dans la chaleur spécifique ($C/T = \partial S / \partial T$). La mesure de ce saut nous permet d'avoir une troisième vérification de la T_c .

2.1 Mesures de susceptibilité

J'ai utilisé pour ces mesures un cryostat à ^3He à charbon actif représenté sur la figure 2.1. Dans ce réfrigérateur, le charbon actif est placé sur la partie haute et a la capacité d'adsorber les atomes ($d^3\text{He}$) quand il est refroidit à 4.2 K. La cryoadsorption est le phénomène de fixation d'un gaz sur une surface solide fortement divisée à basse température. Lorsque le cryostat est refroidit au maximum (environ 1.6 K en pompant sur le bain $d^4\text{He}$), nous devons chauffer le charbon actif aux alentours de 20 K pour qu'il désadsorbe toutes les atomes d'Helium. Ces atomes $d^3\text{He}$ passent par un point froid (1.6 K) au niveau duquel ils se condensent. Le simple fait de couper le chauffage refroidit le charbon actif qui reprend son rôle d'adsorbeur. Il va adsorber les atomes $d^3\text{He}$ en faisant

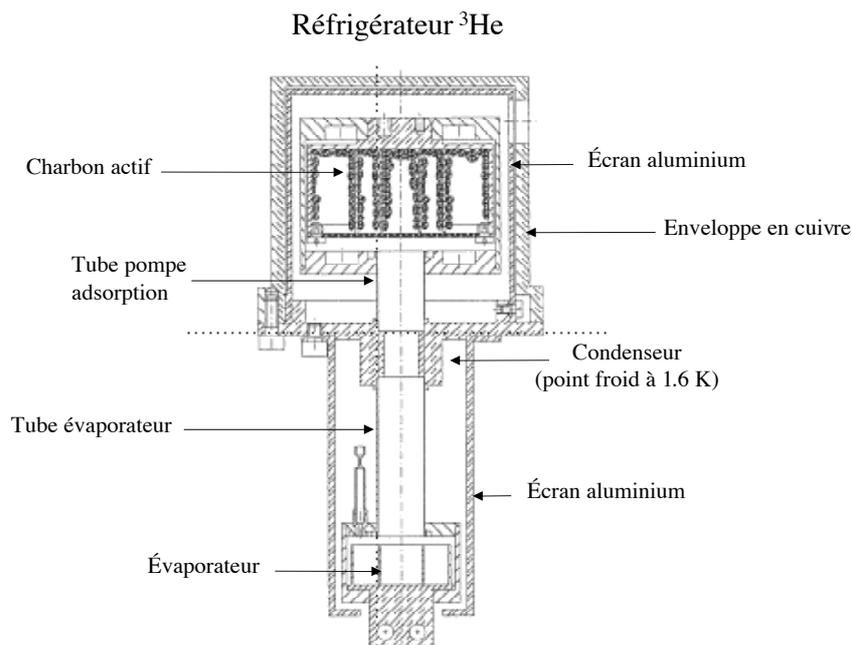


FIG. 2.1: Vue schématique du réfrigérateur ^3He

baisser la pression dans la boîte ainsi que la température. Ce réfrigérateur permet d'atteindre des températures d'environ 260 mK et est directement inséré dans le calorimètre contenant l'échantillon. Ce dernier se trouve dans une bobine de cuivre qui délivre un champ alternatif de 0.11 Gauss. La bobine permet de mesurer des monocristaux directement sortis du four à image sans aucune préparation (découpe...) mesurant moins d'un centimètre de long et 6 mm de diamètre. Il suffit juste de thermaliser l'échantillon avec un fil de cuivre et de la laque d'argent. La susceptibilité est mesurée à l'aide d'un pont de mutuelle inductance (Société Barras-Provence) fonctionnant à la fréquence de 119 Hz. Les courbes obtenues par ces mesures montrent une transition à T_c . Celle-ci est obtenue en prenant la température entre 10 et 90 % de la transition supraconductrice.

2.2 Mesures de résistivité

Les mesures de résistivité permettent de déterminer directement la résistance d'un échantillon. Chaque échantillon possède sa propre résistance qui varie en fonction de sa géométrie suivant la relation : $R = \rho \frac{l}{S}$ où ρ est la résistivité intrinsèque du matériau, l est la longueur entre les deux points de mesure de tension et S est la section de l'échantillon. Comme la valeur de résistivité de Sr_2RuO_4 est très faible (de l'ordre du $\mu\Omega\text{cm}$), il est préférable de mesurer des échantillons ayant un rapport l/S le plus grand possible afin de

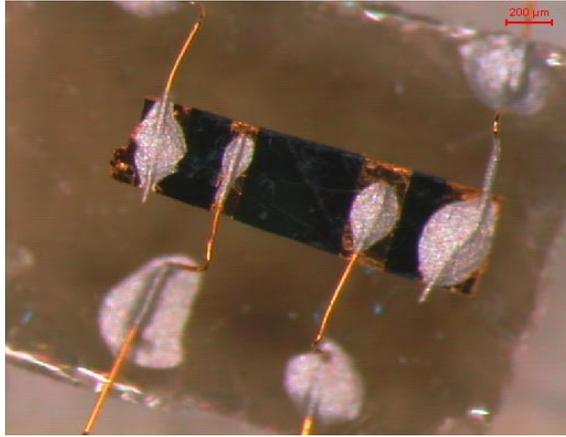


FIG. 2.2: Monocristal de Sr_2RuO_4 reliés aux fils de courant et de tension par de la laque argent superposée à un dépôt d'or.

faire augmenter le signal. Des barettes fines et longues ont été soigneusement découpées à l'aide d'une scie à fil. La section de ces barettes sont des plans (a,c), ce qui permet de faire des mesures de résistivité dans le plan (ab) de l'échantillon. La faible résistance de contact entre l'échantillon et les fils d'or est nécessaire pour mesurer la T_c avec précision. Les contacts sont réalisés avec de l'époxy 6838 (Dupont de Nemours) recuit. Des essais pour obtenir des contacts de très faible résistance ($5 \text{ m}\Omega$) à basse température ont été réalisés en déposant une couche d'or (évaporation de 5000 \AA dans un bâti ultra-vide) sur l'échantillon avant de déposer de la laque argent. La figure 2.2 représente un monocristal de Sr_2RuO_4 reliés aux fils de courant et de tension par un dépôt d'or et de la laque argent. La résistance est mesurée par la méthode classique 4 fils à l'aide d'un pont basse impédance à la fréquence de 37 Hz . Dans ces mesures, la T_c est déterminée en prenant l'intersection entre les extrapolations linéaires de la partie de la résistivité qui change le plus rapidement avec celle de l'état normal.

2.3 Mesures de chaleur spécifique

Pour les mesures de chaleur spécifique, l'échantillon est déposé sur un porte échantillon (saphir) thermiquement isolé. Un chauffage est placé sous le porte échantillon pouvant délivrer une puissance P_i . L'échantillon est à la température T_i et relié à l'écran thermique à la température T_f .

Le principe de la méthode est de maintenir $T_i = T_f$. C'est une mesure qui revient à une méthode adiabatique sauf que l'échantillon n'est pas isolé puisqu'il est relié thermiquement à l'écran thermique. Si on applique une puissance P_i à l'échantillon, T_i sera

différente de T_f . Cette différence de température est mesurée par un thermocouple Au-Fe. Il en résulte un thermocourant mesuré par un SQUID DC (Superconducting QUantum Interference Device). A partir du signal réémis par le SQUID, un régulateur P.I. envoie la puissance P_i nécessaire à l'égalisation des deux températures ($T_i = T_f$). Ce processus se répète et permet la mesure de la chaleur spécifique entre 300 mK et 80 K à une vitesse de 10 mK/min. Des vitesses aussi lentes en température assurent à l'ensemble de l'échantillon d'être en équilibre thermique et, contrairement aux méthodes pulsées, permettent la mesure d'échantillons possédant des conductivités thermiques faibles. La mesure de la température de l'écran thermique permet alors de calculer la chaleur spécifique de l'ensemble échantillon-graisse-porte échantillon par l'expression : $C_P = P_i \cdot \Delta t / \Delta T$. Ces mesures se déroulent dans un cryostat à ^3He . Pour un supraconducteur, la courbe $C/T = f(T)$ montre un saut à T_c déterminée en faisant la moyenne entre les températures de début et de fin du saut.

Les résultats de ces mesures sont exposées dans la partie II de cette thèse. En particulier, nous pouvons trouver la susceptibilité de Sr_2RuO_4 au chapitre 2, la résistivité dans les chapitres 2, 3 et 4 et la chaleur spécifique de Sr_2RuO_4 dans le chapitre 4.

DIFFUSION INÉLASTIQUE DES NEUTRONS

Avec les progrès considérables effectués sur les sources de neutrons, l'usage de ces derniers est devenu inévitable pour étudier la matière condensée. Tout d'abord, il est à noter que ces particules ne portent pas de charge électrique, elles sont non destructives et peuvent pénétrer dans la matière. Cette caractéristique leur permet de rentrer jusqu'aux noyaux même dans des environnements de mesures complexes (cryostats, bobines supraconductrices,...). Le neutron peut ainsi distinguer différents éléments ainsi que chacun de ses isotopes.

De plus, leur longueur d'onde est de l'ordre des distances interatomiques de la matière condensée, ce qui nous permet d'obtenir des informations structurales sur le matériau mesuré. Leur énergie est comparable aux énergies d'excitations de réseau et magnétiques dans la matière et permet l'étude des propriétés dynamiques des matériaux. Les propriétés magnétiques sont, elles, accessibles grâce à l'interaction entre le moment magnétique du neutron et celui des électrons non appariés.

Ce chapitre portera exclusivement sur l'étude des excitations magnétiques dans la matière rendue possible par diffusion inélastique des neutrons et sur quelques aspects instrumentaux du spectromètre trois axes. Pour les détails sur les généralités, le lecteur pourra se reporter principalement aux références [1, 2, 3]. La référence [4], elle, traite en particulier les excitations magnétiques.

3.1 Généralités

Lors de la diffusion inélastique, le système peut changer d'état. Il peut alors donner ou recevoir de l'énergie du neutron. Le neutron va donc être vu comme interagissant avec une quasi particule décrivant une excitation du système (phonon, onde de spin,...) ou bien comme un rayonnement capable d'induire une transition entre deux niveaux (niveaux de

rotations ou champ cristallin par exemple). Il en résulte un transfert d'énergie $\hbar\omega$ du neutron vers le système que l'on peut déterminer par la mesure de l'énergie initiale E_0 et de l'énergie finale E_1 du neutron diffusé. Au même moment, le vecteur de diffusion \mathbf{Q} peut être mesuré, on a alors :

$$\begin{cases} \hbar\omega = E_0 - E_1 \\ \mathbf{Q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 \end{cases} \quad (3.1)$$

où \mathbf{k}_0 et \mathbf{k}_1 sont les vecteurs d'onde initial et final respectivement. Un intérêt des neutrons pour ces études est d'être sélectifs en vecteur d'onde : on sonde une excitation ayant un vecteur \mathbf{Q} de propagation.

Pour calculer l'amplitude totale de diffusion, il faut sommer toutes les amplitudes de diffusion pondérées par les probabilités d'existence de l'état initial et final. La seule contrainte est la conservation de l'énergie lors de cette diffusion. L'intensité observée est proportionnelle à la section efficace différentielle partielle qui s'exprime sous la forme d'une somme :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\mathbf{k}_0\sigma_0 \rightarrow \mathbf{k}_1\sigma_1} = A \sum_{\lambda_0, \lambda_1} p_{\lambda_0} |\langle \mathbf{k}_1\sigma_1\lambda_1 | V | \mathbf{k}_0\sigma_0\lambda_0 \rangle|^2 \delta(E + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1}) \quad (3.2)$$

où λ_0 représente l'état initial du système qui a une certaine probabilité d'exister p_{λ_0} et une énergie, E_{λ_0} . De même λ_1 représente l'état final du système. $\mathbf{k}_0\sigma_0$ représente le neutron incident (vecteur d'onde et spin), $\mathbf{k}_1\sigma_1$ représente le neutron diffusé et $A = \left(\frac{1}{N}\right) \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)$. Cette formule (3.2) est très générale. Elle n'est pas utilisable telle quelle et sera développée en fonction du problème particulier qui se posera (diffusion nucléaire, magnétique).

Dans le cas de la diffusion magnétique et pour des neutrons non polarisés, la section différentielle partielle peut s'écrire en fonction de la fonction de diffusion magnétique $S(\mathbf{Q}, \omega)$ comme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} = \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k_1}{k_0} S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (3.3)$$

où E_1 représente l'énergie du neutron diffusé et γ le rapport gyromagnétique.

Une façon d'exprimer la fonction de diffusion magnétique est :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha,\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) \sum_{\lambda_0\lambda_1} p_{\lambda_0} \langle \lambda_0 | D_\alpha^+ | \lambda_1 \rangle \langle \lambda_1 | D_\beta | \lambda_0 \rangle \delta(\hbar\omega + E_{\lambda_0} - E_{\lambda_1}) \quad (3.4)$$

avec $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ et D l'opérateur d'interaction magnétique d'Heisenberg dépendant du temps. Notons que la somme sur les coordonnées cartésiennes α et β exprime le fait que seules les fluctuations magnétiques perpendiculaires à \mathbf{Q} peuvent être observées.

Très souvent, nous sommes amenés à décrire la section efficace différentielle partielle à partir de la fonction de corrélation dynamique $G(\mathbf{R}, t)$. L'intensité mesurée est alors proportionnelle à la double transformée de Fourier en temps et dans l'espace de cette fonction G :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int \int e^{i(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt \quad (3.5)$$

Nous nous limitons alors au cas où la diffusion est seulement due au spin S^α ($\alpha=x,y,z$) des électrons. La fonction de corrélation s'écrit alors comme :

$$G_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}, t) = \langle S^\alpha(\mathbf{r}, t) S^\beta(\mathbf{0}, 0) \rangle \quad (3.6)$$

Enfin, les fluctuations magnétiques dans la matière sont plus souvent décrites par leur susceptibilité. En faisant l'hypothèse que le système diffusant répond de façon linéaire à un champ magnétique, nous pouvons utiliser le théorème de fluctuation-dissipation pour relier la partie imaginaire de la susceptibilité avec la fonction de diffusion. Ainsi, on peut écrire la théorie de la réponse linéaire :

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = e^{-2W(\mathbf{Q})} \left(\frac{N\hbar}{\pi} \right) \frac{\chi''_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \quad (3.7)$$

avec $e^{-2W(\mathbf{Q})}$, le facteur de Debye-Waller. Finalement, l'expression de la section efficace de diffusion qu'il faut retenir est :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} = p^2 \left(\frac{k_1}{k_0} \right) F^2(\mathbf{Q}) \sum_{\alpha\beta} \left(\delta_{\alpha,\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) S_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (3.8)$$

où $F^2(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme magnétique et $p^2 = \left(\frac{\gamma g e^2}{2m_e c^2} \right)^2 \frac{1}{\hbar}$, g étant le facteur de Landé. Les relations (3.8) et (3.7) seront directement utilisées pour l'interprétation de nos données dans la partie III.

Nous venons ici de voir différentes façons d'exprimer la section efficace différentielle partielle proportionnelle à l'intensité mesurée. La première (3.2), en fonction du potentiel d'interaction V , s'applique pour toute diffusion inélastique. La deuxième en fonction de D (3.4), valable pour le cas de la diffusion inélastique magnétique des neutrons non polarisés permet de mettre en évidence que l'on ne peut sonder uniquement les fluctuations perpendiculaires à \mathbf{Q} , ce qui est un point important. Il y a ensuite l'expression en fonction de G (3.5) qui nous montre que nous pouvons accéder aux corrélations entre le spin des électrons d'un matériau par la diffusion des neutrons. Enfin, la quatrième expression (3.7) décrit les fluctuations par la susceptibilité dynamique du système. Désormais, nous ne parlerons plus de la fonction de diffusion S mais de χ'' , quantité plus parlante physiquement.

3.2 Cas du magnétisme itinérant

Il y a de nombreuses sortes d'excitations magnétiques dans les solides. Les deux modèles théoriques les plus simples et les plus utilisés concernent les cas limites suivant : les excitations magnétiques pour les systèmes à moments localisés (excitations de champ cristallin et ondes de spins) et les excitations magnétiques dans les systèmes à électrons itinérants. Dans Sr_2RuO_4 , les électrons responsables du magnétisme proviennent de la couche 4d du ruthénium. Nous modéliserons nos résultats expérimentaux dans le cas d'un magnétisme itinérant puisqu'il s'agit d'électrons de la couche d.

Dans le cas simple du ferromagnétisme itinérant, l'existence d'une instabilité magnétique sera possible si le critère de "Stoner" $In(E_F) > 1$ est vérifié [7]. Ce critère combine à la fois les aspects microscopiques de l'échange par le terme I avec le nombre d'électrons qui participent $n(E_F)$. Il peut se généraliser facilement et dépend peu du modèle considéré. Dans l'approche de la phase aléatoire (RPA pour Random Phase Approximation), l'interaction entre les électrons de conduction vaut $I(\mathbf{q})$ et la susceptibilité RPA s'écrit en fonction de la susceptibilité sans interaction $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$:

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - I(\mathbf{q})\chi_0(\mathbf{q}, \omega)} \quad (3.9)$$

La dispersion des modes d'ondes de spins est contrôlée par la divergence de la susceptibilité quand $I(\mathbf{q})\chi_0(\mathbf{q}, \omega)=1$. Pour des grandes valeurs de \mathbf{q} , ces modes sont amortis et il ne reste dans le spectre des excitations magnétiques que $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$. Cette portion du spectre est appelé le continuum de Stoner. Si le critère est satisfait pour diverses valeurs de \mathbf{q} , donc diverses valeurs de $T_c(\mathbf{q})$, le système est non magnétique à haute température et s'ordonne à $T_c(\mathbf{q}_0) = \text{Max} [T_c(\mathbf{q})]$. Le vecteur d'onde \mathbf{q}_0 de la modulation magnétique est celui qui maximise $T_c(\mathbf{q})$. Si $\mathbf{q}_0=0$, on obtient un ordre ferromagnétique, si \mathbf{q}_0 est commensurable avec le réseau et différent de 0, on obtient un ordre antiferromagnétique. Dans le cas où \mathbf{q}_0 est un vecteur incommensurable avec le réseau, on obtient une Onde de Densité de Spin (ODS). En pratique, les instabilités magnétiques sont favorisées par de fortes valeurs de $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$, ce qui correspond dans la plupart des cas à des anomalies de Kohn liées à la topologie de la surface de Fermi [8]. La susceptibilité sans interaction reflète la structure de bande et peut s'écrire sous la forme de la fonction de Lindhard comme :

$$\chi_0(\mathbf{q}, \omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{N} \sum_k \frac{n_{k,\uparrow} - n_{k+q,\downarrow}}{E(k+q, \downarrow) - E(k, \uparrow) - \hbar\omega - i\epsilon} \quad (3.10)$$

où $n_{\mathbf{k},\uparrow}$ est la fonction de Fermi-Dirac et E l'énergie du mode caractérisé par le vecteur \mathbf{k} et par une direction de spin. On peut donc prévoir que les instabilités de type ODS

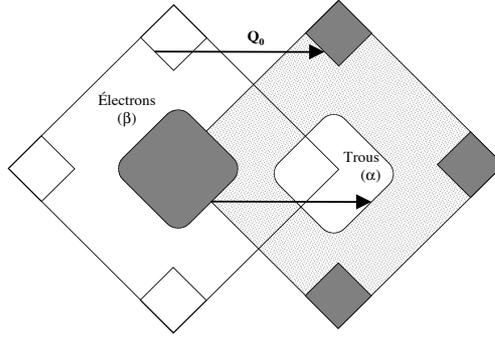


FIG. 3.1: Surface de Fermi de Sr_2RuO_4 projetée sur la plan $(1,0,0)$. L’emboîtement s’effectue entre les états occupés de la bande β et les états inoccupés de la bande α

se produiront chaque fois que la surface de Fermi présentera des propriétés suffisantes de “nesting” (emboîtement). Il y a des effets d’emboîtement si on peut emboîter une portion de la surface de Fermi occupée par les électrons d’une bande β avec la partie inoccupée d’une autre bande (de trous α), en faisant une translation d’un vecteur \mathbf{Q}_0 . Cette structure d’emboîtement a été proposé par Lomer [9] et est représentée sur la figure 3.1. Dans ce cas, il y a de nombreux états \mathbf{k} au voisinage de la surface de Fermi de chaque bande tels que :

$$\epsilon_\alpha(\mathbf{k}) \approx \epsilon_\beta(\mathbf{k} + \mathbf{Q}_0)$$

Une petite perturbation couplant ces états dégénérés peut alors amplifier la susceptibilité $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$ et engendrer une instabilité magnétique au vecteur $\mathbf{Q} \approx \mathbf{Q}_0$ avant que le critère de Stoner $In(E_F) > 1$ ne soit satisfait. Le vecteur d’onde $\mathbf{Q} \approx \mathbf{Q}_0$ n’est pas nécessairement commensurable avec la périodicité du réseau réciproque. Ces propriétés d’emboîtement de la surface de Fermi deviennent plus probables si elle est de basse dimensionnalité, comme par exemple dans le cas des conducteurs organiques fortement anisotropes [10]. La topologie de la surface de Fermi de Sr_2RuO_4 présentée dans la partie III et sur la figure 3.1 donne lieu à ces effets d’emboîtement [11].

Pour analyser nos mesures, nous représenterons la susceptibilité dynamique par une lorentzienne. Cette forme dérive de la théorie des fluctuations de spin développée par Moriya [5, 6] et initialement construite pour le magnétisme itinérant mais applicable pour tout composé montrant des corrélations magnétiques avec des spectres en énergie élargis.

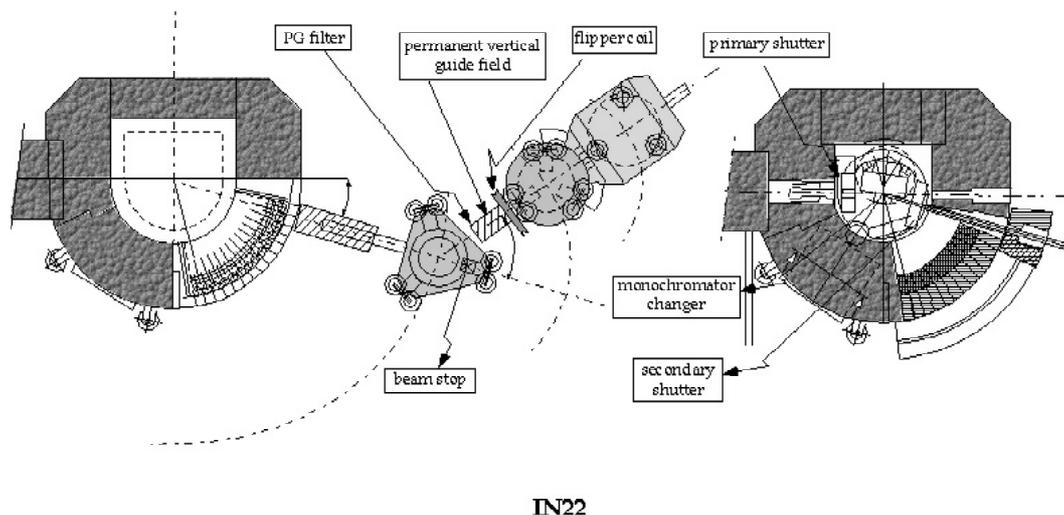


FIG. 3.2: Le spectromètre trois axes IN22 de l'ILL-Grenoble-France.

3.3 Aspects instrumentaux

Pour étudier les excitations magnétiques, il nous faut connaître l'énergie transférée entre le neutron et le système étudié, $\hbar\omega = E_I - E_F$. Il y a deux méthodes principales pour connaître l'énergie initiale et finale du neutron : la diffusion de Bragg par un cristal analyseur (ou un monochromateur) et le temps de vol. La première méthode utilise la relation Bragg ($\lambda = 2d\sin\theta$) et, en tournant le cristal analyseur (ou monochromateur), on peut sélectionner différentes énergies du neutron diffusé (ou incident). La méthode de temps de vol, elle, détermine l'énergie du neutron en mesurant le temps t que le neutron met pour parcourir une distance L , *i.e.* sa vitesse v qui donne k par la relation $\hbar k/m = v = L/t$. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé un spectromètre trois axes, les mesures ont été réalisées essentiellement sur l'instrument à neutrons thermiques IN22 (présenté sur la figure 3.2) et occasionnellement sur IN12 (neutrons froids) à l'ILL-Grenoble [12].

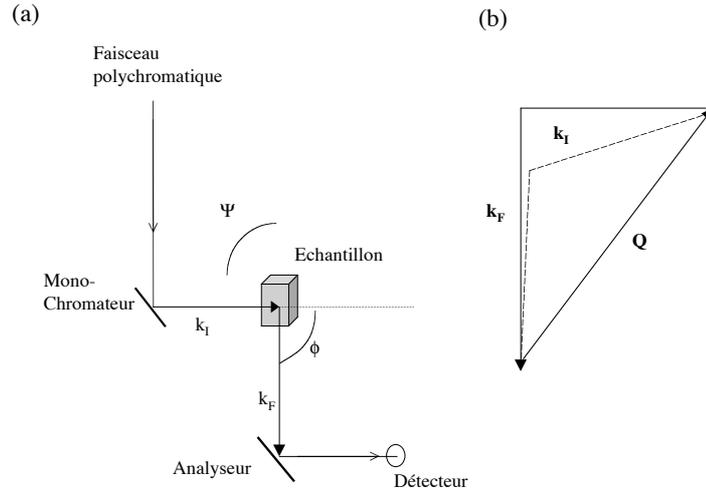


FIG. 3.3: Dispositif d'un spectromètre trois axes : (a) l'espace réel (b) un balayage à \mathbf{Q} constant dans l'espace réciproque. Les deux angles ψ (entre \mathbf{k}_I et l'orientation cristallographique de l'échantillon) et ϕ sont changés.

3.3.1 Le spectromètre trois axes (TAS)

Le spectromètre trois axes (TAS pour Triple Axis Spectrometer) est utilisé principalement pour étudier les excitations dispersives, *i.e.* dépendentes de \mathbf{Q} , dans des échantillons monocristallins. Une vue d'ensemble est schématisée sur la figure 3.3, dans l'espace réel (a) et dans l'espace réciproque (b). Des monocristaux sont utilisés comme monochromateur et analyseur pour déterminer respectivement k_I et k_F .

L'avantage du TAS est de pouvoir effectuer des balayages en énergie à un vecteur d'onde de transfert choisi \mathbf{Q} (méthode à “ \mathbf{Q} constant”) ou alors l'inverse, balayer en \mathbf{Q} à une certaine énergie $\hbar\omega$ (méthode à “ ω constant”). La figure 3.3(b) est un exemple de la méthode à “ \mathbf{Q} constant” avec une énergie initiale fixée puisque les traits pleins représentent k_I et k_F pour une diffusion élastique (*i.e.* $\omega = 0$) alors que les pointillés les représentent pour une diffusion inélastique (ω fini et positif). Pour garder le même \mathbf{Q} et obtenir une énergie supérieure (k_F plus petit), on doit changer l'angle de diffusion ϕ (entre k_I et k_F) et l'orientation ψ du cristal par rapport à k_I . Dans nos mesures, nous utilisons ces méthodes avec une énergie finale fixée. L'intensité est alors mesurée en fonction de l'énergie de transfert et pour chaque point du scan, quatre angles doivent être changés : l'orientation de l'échantillon ψ , l'angle de diffusion ϕ , l'angle de Bragg du monochromateur θ_m , et l'angle du détecteur $2\theta_m$. Cependant, certains mouvements sont parfois limités par le manque de place autour de l'instrument. Ce genre de scans permet d'obtenir les détails de la fonction de

diffusion $S(\mathbf{Q}, \omega)$, *i.e.* de connaître la relation de dispersion $\omega(\mathbf{q})$ des excitations collectives. Le principal désavantage du trois axes est qu'on ne peut sonder qu'un point de l'espace des phases (\mathbf{Q}, ω) à la fois puisqu'il n'y a qu'un monochromateur et qu'un analyseur, cette méthode nécessite alors beaucoup de temps. Ce type de spectromètre est tout de même le plus performant lorsqu'il s'agit d'étudier les excitations collectives grâce à sa possibilité de mesurer en fonction de \mathbf{Q} (et pas seulement de sa norme). A présent, les excitations ayant des énergies de l'ordre de 160 meV peuvent être détectées avec un trois axes. Le spectromètre IN22 à l'ILL nous permet de détecter les excitations situées entre 2 meV et 40 meV.

3.3.2 Résolution expérimentale pour un TAS

Nous avons vu en début de chapitre l'expression de la section efficace différentielle partielle en fonction de la fonction de diffusion S (3.3). Mais l'intensité mesurée dépend aussi de la fonction de résolution instrumentale, en particulier des caractéristiques de l'analyseur et du monochromateur. Elle s'exprime comme [13] :

$$\Delta I \propto L.S(\mathbf{Q}, \omega)p_I(k_I)p_F(k_F)\Delta V_I\Delta V_F \quad (3.11)$$

L contient le spectre du réacteur et le volume de l'échantillon, ΔV_I et ΔV_F représentent les éléments de volumes dans l'espace réciproque et $p_I(k_I)$ et $p_F(k_F)$, les transmissions du monochromateur et de l'analyseur, respectivement. Le principal avantage réside dans le fait que les conditions expérimentales, *i.e.* l'instrument et sa résolution sont décrites de façons symétriques pour le monochromateur ($p_I(k_I)\Delta V_I$) et pour l'analyseur ($p_F(k_F)\Delta V_F$).

Dans le formalisme de Cooper-Nathans [14], nous pouvons définir $\Delta V_I\Delta V_F$, dans l'approximation gaussienne, comme des ellipsoïdes à trois dimensions sur \mathbf{k}_I et \mathbf{k}_F avec une inclinaison de \mathbf{k}_I et \mathbf{k}_F proche de l'angle de Bragg. Pour trouver la fonction de résolution ou de transmission d'un TAS, nous devons convoluer les ellipsoïdes $\Delta V_I\Delta V_F$. On obtient alors un ellipsoïde à quatre dimensions dans l'espace (\mathbf{Q}, ω) . Expérimentalement, on peut déterminer la résolution en mesurant l'extension dans l'espace (\mathbf{Q}, ω) des pics de Bragg. Remarquons que l'intensité mesurée dépend d'autres facteurs supplémentaires comme par exemple le facteur d'absorption.

Dans ce travail, des collimations naturelles sont utilisées. Les monochromateurs et analyseurs sont constitués de cristaux de graphite pyrolitique (PG). L'énergie est sélectionnée suivant la relation de Bragg qui peut s'exprimer en fonction du vecteur d'onde des neutrons

$k = 2\pi/\lambda$ par :

$$2k\sin\theta = n.\tau \quad (3.12)$$

avec, θ l'angle de Bragg, $n = 1, 2, \dots$ l'ordre de la réflexion et τ le vecteur de l'espace réciproque qui décrit la série de plans réfléchissants [15]. Nous avons alors utilisé un filtre PG placé entre l'échantillon et l'analyseur afin d'éviter les contaminations par les harmoniques d'ordre supérieur à $n = 1$ du faisceau monochromatique présent dans le spectre du réacteur ou du guide de neutrons. Nous avons utilisé la focalisation verticale pour le monochromateur afin d'augmenter le flux de l'échantillon. Enfin, l'analyseur possède une focalisation horizontale dans le but d'augmenter le signal mais ceci entraîne une dégradation de la résolution en Q.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G.L. Squires, in *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Cambridge University Press, 1978.
- [2] S. W. Lovesey, in *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Oxford University Press, 1984, vol.1 et 2.
- [3] *Neutron scattering* in *Methods of experimental physics* edited by K. Sköld and D. L. Price, Academic Press, New York, 1986, vol. 23 A et B.
- [4] W. G. Stirling *Neutron scattering* in *Methods of experimental physics* edited by K. Sköld and D. L. Price, Academic Press, New York, 1987, vol. 23 C.
- [5] T. Moriya and A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 639 (1973).
- [6] T. Moriya *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* edited by Springer, Berlin.
- [7] E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A165**, 372 (1938).
- [8] W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 393 (1959).
- [9] W. M. Lomer, *Proc. Roy. Soc. (London)* **80**, 489 (1962).
- [10] L. P. Gorkov, *Proc. of Yamada Conf. XV*, *Physica B* **143**, (1986).
- [11] I.I. Mazin and D.J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 733 (1997).
- [12] <http://www.ill.fr/YellowBook>.
- [13] B. Dorner, *Acta Cryst.* **A28**, 319 (1972).
- [14] M. J. Cooper and R. Nathans, *Acta Cryst.* **23**, 357 (1966).
- [15] J. Kalus and B. Dorner, *Acta Cryst.* **A29**, 526 (1973).

Deuxième partie

Optimisation de la température critique dans Sr_2RuO_4

INTRODUCTION

Depuis l'observation de la supraconductivité vers 30 K dans $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (LBCO) par Bednorz et Müller [1], de nombreux cuprates ont été découverts formant une nouvelle classe de supraconducteurs ayant des températures de transition remarquablement élevées et plus communément appelés les “hauts- T_c ”. Leur particularité commune est une structure cristallographique de type pérovskite, contenant des plans de CuO_2 responsables de cette supraconductivité. Sr_2RuO_4 a été découvert dans ce contexte puisqu'il possède aussi une structure de type pérovskite et est supraconducteur au dessous de 1.5 K environ. Dans ce composé, les plans CuO_2 sont remplacés par des plans RuO_2 et la valeur de sa température critique est bien plus faible que celles des cuprates, ce qui confirme le rôle spécifique du cuivre dans la supraconductivité des hauts- T_c . Contrairement aux hauts- T_c qu'il faut généralement doper par des trous (soit par un excès d'oxygène, soit par des ions trivalents substitués sur les sites du lanthane) pour qu'ils deviennent supraconducteurs, le composé stoechiométrique Sr_2RuO_4 est supraconducteur sans dopage. Sr_2RuO_4 est utilisé pour ses propriétés structurale et métallique comme substrat pour la croissance en épitaxie de films de hauts- T_c . Il a toutefois un attrait purement fondamental puisqu'il présente, comme les hauts- T_c , une supraconductivité non conventionnelle dont le mécanisme d'appariement est toujours mal connu. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord détailler la structure cristallographique de Sr_2RuO_4 en insistant sur les similitudes et les différences avec les hauts- T_c , puis présenter les principaux ruthénates ayant une relation structurale de type Ruddlesden-Popper. La supraconductivité non conventionnelle étant extrêmement sensible aux impuretés même non magnétiques, une rapide approche théorique de ces effets très problématiques dans Sr_2RuO_4 sera abordée en fin de chapitre.

1.1 Structure cristallographique de Sr_2RuO_4

Sr_2RuO_4 cristallise dans une structure de type K_2NiF_4 [2] comme la plupart des composés ayant la composition de la forme A_2BX_4 . Cette structure peut être théoriquement

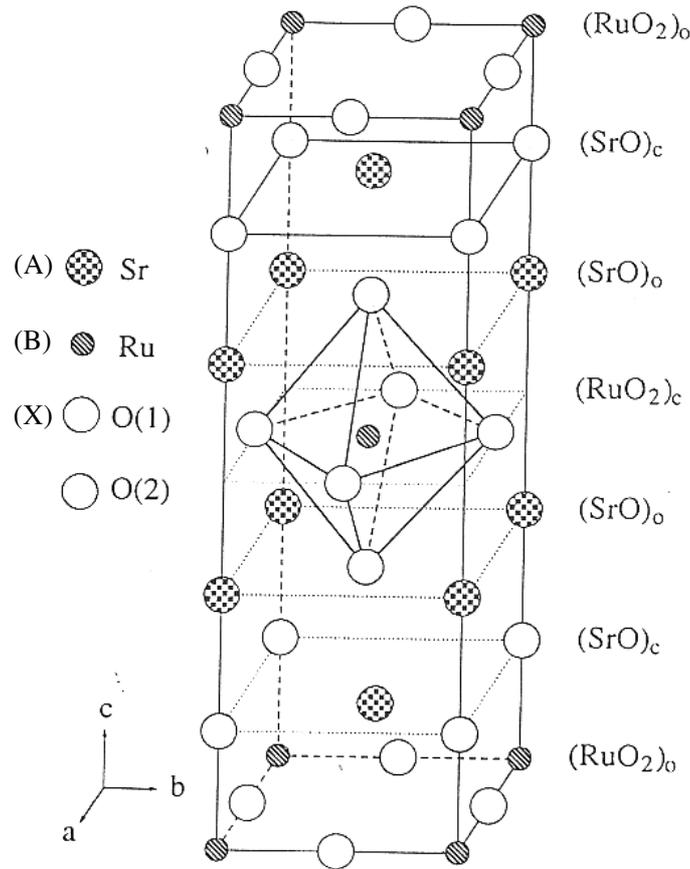


FIG. 1.1: Maille élémentaire de Sr_2RuO_4 .

schématisée par trois couches de pérovskites ABX_3 empilées selon l'axe c . La première et la troisième couche sont des pérovskites centrées sur l'axe c par les atomes de type A , tandis que la deuxième couche est centrée par des atomes B . Par analogie avec la structure pérovskite, il est nécessaire de conserver le rapport entre les longueurs de liaison $A - X/B - X = \sqrt{2}$. Dans Sr_2RuO_4 le rapport entre les distances $\text{Sr}-\text{O}(2)$ (2.746\AA) et $\text{Ru}-\text{O}(1)$ (1.9355\AA) vaut 1.4187 très proche de la valeur $\sqrt{2}$. Sa structure est représentée sur la figure 1.1. Elle peut être vue comme une série de plans empilés selon l'axe c , $[(\text{RuO}_2)_0(\text{SrO})_c(\text{SrO})_o(\text{RuO}_2)_c(\text{SrO})_o(\text{SrO})_c](\text{RuO}_2)_o\dots$, où les symboles entre parenthèses donnent la composition chimique de chaque plan, les indices o et c indiquent si le cation est à l'origine ou bien au centre du plan et le crochet inclut le contenu d'une maille élémentaire. Cet arrangement atomique est identique à celui de La_2CuO_4 [3]. Sr_2RuO_4 , de structure tétragonale, est défini par son groupe d'espace $I4/mmm$ [4]. Contrairement à La_2CuO_4 dopé qui possède plusieurs phases cristallographiques selon la température et

les compositions chimique [5], Sr_2RuO_4 a une structure stable (entre 100 mK et 973 K) [6, 7, 8] et les paramètres de mailles varient très peu avec la température. Ils valent à 300 K : $a = b = 3.8732(2)$ Å et $c = 12.745(1)$ Å [9]. Le ruthénium a une coordinance de six. L'octaèdre RuO_6 qui en résulte possède une faible élongation d'environ 6% [10, 11] avec les distances $Ru-O(1) = 1.9355(4)$ Å (O(1) est un oxygène du plan basal) et $Ru-O(2) = 2.071(19)$ Å [13]. Cet arrangement est beaucoup plus régulier que celui de La_2CuO_4 et de $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ qui subissent une distorsion de Jahn-Teller. Dans ces composés, les octaèdres de CuO_6 possèdent une élongation d'environ 20% [3, 12]. Le strontium, lui, a une coordinance de neuf. Les positions atomiques et les distances interatomiques sont résumées dans le tableau suivant [13] :

	Site	x	y	z
Sr	4e $4mmm$	0.0(0)	0.0(0)	0.3538(2)
Ru	2a $4/mmm$	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)
O(1)	4c mmm	0.0(0)	0.5(0)	0.0(0)
O(2)	4e $4mm$	0.0(0)	0.0(0)	0.1630(15)

	distances (Å)
Sr-O(2)	2.424(20)
Sr-O(1)	2.682(2) (4×)
Sr-O(2)	2.746(2) (4×)
Ru-O(1)	1.9355(4) (4×)
Ru-O(2)	2.071(19) (2×)

Comparons maintenant les configurations électroniques de Sr_2RuO_4 et de La_2CuO_4 [14]. Dans les deux composés, les électrons d s'hybrident avec les électrons p de l'oxygène. Les cinq niveaux de la couche $4d$ (ou $3d$) sont dégénérés par le champ cristallin O^{2-} en deux niveaux t_{2g} et e_g qui possèdent une dégénérescence de trois et de deux respectivement. Les configurations électroniques de Sr_2RuO_4 et de La_2CuO_4 sont présentées sur la figure 1.2. La valence principale des ions Ru tétravalents est $4d^4$ dans la configuration low spin (spin faible) avec $S=1$ que l'on peut comparer avec les ions divalent Cu de valence $3d^9$ avec

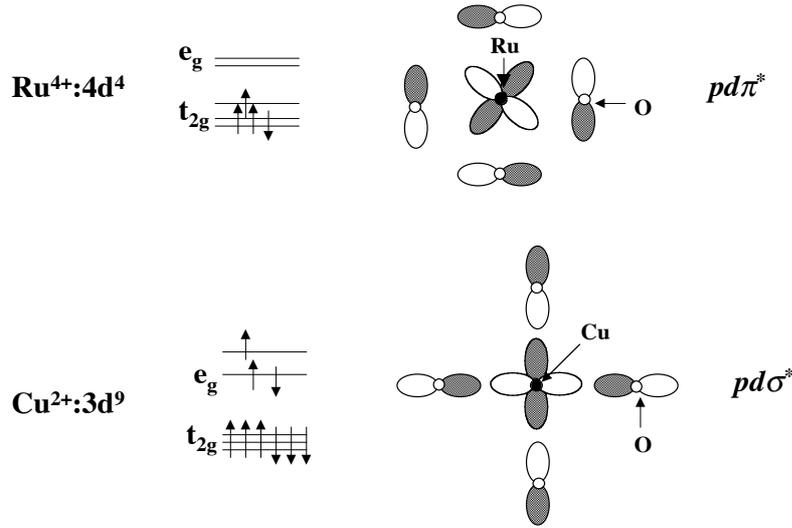


FIG. 1.2: Comparaison des configurations électroniques de Ru⁴⁺ de Sr₂RuO₄ et Cu²⁺ de La₂CuO₄. Les orbitales antiliantes π* et σ* sont aussi représentées dans le plan (x,y).

$S=1/2$. A cause de cette différence d'état orbital pour les électrons d , t_{2g} pour le Ru⁴⁺ et e_g pour Cu²⁺, les états proches du niveau de Fermi sont formés par une orbitale antiliante π* dans Sr₂RuO₄ et par une orbitale antiliante σ* dans le cuprate.

Dans Sr₂RuO₄, la surface de Fermi, formée par les états hybridés π*, est composée de trois bandes quasiment cylindriques (notées α, β, γ)[15]. Les bandes α et β sont formés par les électrons issus des orbitales d_{xz} et d_{yz} , légèrement décalées en énergie par rapport à l'orbitale d_{xy} à cause de l'élongation des octaèdres. La bande γ provient des électrons des orbitales d_{xy} . Les détails sur la surface de Fermi sont expliqués dans l'introduction de la partie III.

1.2 Famille Ruddlesden-Popper

Sr₂RuO₄ est un des membres d'une famille de type Ruddlesden-Popper Sr_{*n*+1}Ru_{*n*}O_{3*n*+1}. Les principaux composés connus de cette famille sont : Sr₂RuO₄, Sr₃Ru₂O₇ et SrRuO₃ pour, respectivement, $n = 1, 2$ et ∞ . Leur structure est présentée sur la figure 1.3. Pour $n=1$, la structure de Sr₂RuO₄ que nous venons de décrire précédemment, les octaèdres RuO₆ sont empilés selon l'axe c et décalés d'un demi paramètre de maille les uns par rapport aux autres.

Pour $n=2$, c'est à dire pour le composé $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, la structure est identique mais il faut considérer deux plans RuO_2 au lieu d'un seul et les décaler.

Pour SrRuO_3 , il faut considérer une infinité de plans ($n=\infty$).

Les différents composés de la famille Ruddlesden-Popper possèdent des propriétés magnétiques très variés.

Le composé Sr_2RuO_4 est un paramagnétique de Pauli, sa supraconductivité exotique (au dessous de 1.5 K) est actuellement très étudiée.

Les propriétés magnétiques du composé $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ont aussi fait l'objet de nombreuses études puisqu'elles ont été difficiles à cerner. Ikeda et al. [16] ont montré que ce composé est proche d'une instabilité ferromagnétique devenant ferromagnétique sous pression. Les dernières mesures de diffusion inélastique par L. Capogna et al. [17] ont révélé la présence de fluctuations de spins antiferromagnétiques au dessous de 17 K dûes aux effets d'emboîtement de la surface de Fermi ainsi que des fluctuations de spins ferromagnétiques au dessus de 20 K.

Le composé SrRuO_3 , lui, est ferromagnétique au dessous de 165 K. La cristallogénèse du composé Sr_2RuO_4 et la caractérisation des monocristaux nécessite la connaissance de ses composés voisins, en particulier pour l'étude des phases parasites qui pourraient éventuellement détruire sa supraconductivité.

1.3 Influence des impuretés sur la supraconductivité

Le rôle des impuretés dans les supraconducteurs conventionnels est bien connu. D'une façon générale, la diffusion d'une quasiparticule par une impureté change la direction de son vecteur d'onde \vec{k} . Dans le cas d'une impureté non magnétique et sans effet de pression chimique, elle n'aura que peu d'effet sur le spectre d'excitation du supraconducteur [18, 19] (seulement une "isotropisation" du gap), ainsi que sur la T_c , car les paires de Cooper s sont très isotropes. Par contre, si elle est magnétique, elle aura un effet de brisure de paires de Cooper. En effet, l'impureté magnétique, en plus de modifier le moment \vec{k} de la quasiparticule incidente, peut aussi renverser son spin (spin-flip) et détruire la corrélation entre les deux quasiparticules de la paire de Cooper qui doivent rester dans un état singulet. Dans ce cas, la température critique et la valeur du gap Δ décroissent avec l'augmentation du taux d'impuretés [20]. Au delà d'une valeur critique, une densité d'états finie apparaît pour des énergies inférieures à Δ et il est même possible de voir complètement disparaître le gap (supraconductivité "gapless") avant que T_c tende vers 0 K. Ce régime apparaît quand le libre parcours moyen des quasiparticules devient comparable à la longueur de

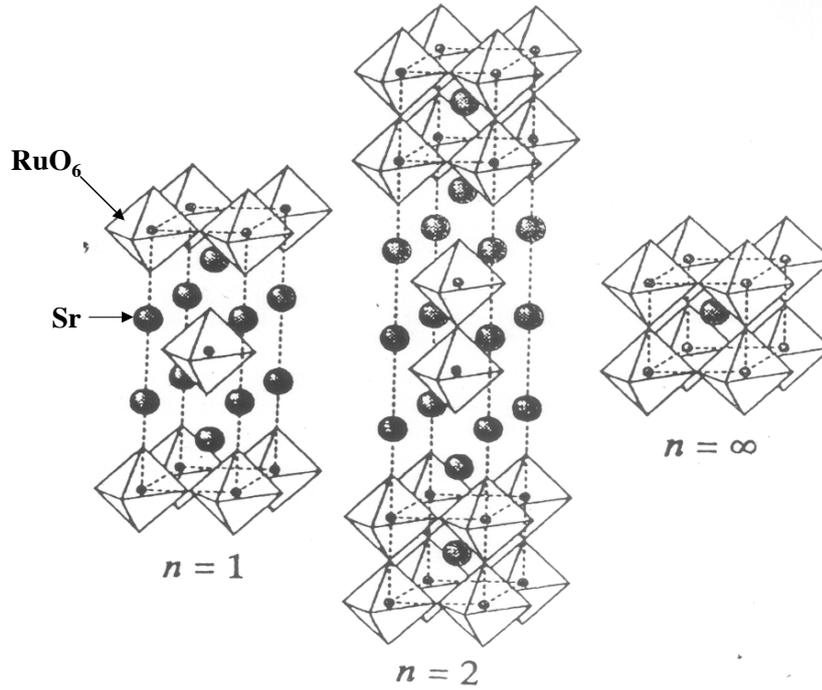


FIG. 1.3: Structures schématiques des membres d'une famille de type Ruddlesden-Popper de formule générale : $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$.

cohérence des paires de Cooper. C'est la loi d'Abrikosov-Gor'kov reliant la décroissance de la température critique à la concentration d'impuretés magnétiques :

$$\ln \left(\frac{T_C}{T_{C0}} \right) = \psi \left(\frac{1}{2} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\pi k T_C} \right) \quad (1.1)$$

où T_c est la température critique, T_{C0} la température critique du composé sans brisure de paire, ψ la fonction digamma, k la constante de Boltzmann et α représente la fréquence de la brisure de paires, proportionnelle au taux de relaxation.

Dans les supraconducteurs non conventionnels, les impuretés magnétiques et même non magnétiques ont un effet de brisure de paire de Cooper. En effet, dans ce cas, le paramètre d'ordre $d(\vec{k})$ qui décrit la transition supraconductrice dépend du moment \vec{k} . Ainsi, n'importe quelle impureté entraînera en moyenne une perte de cohérence de la partie orbitale des électrons appariés, ce qui aura un effet de brisure de paire de Cooper. C'est le cas pour Sr_2RuO_4 qui possède une supraconductivité extrêmement sensible à toute sorte d'impureté. La loi 1.1 est alors encore valable.

L'analyse de la dépendance de la T_c par rapport au niveau d'impuretés non magnétiques et aux défauts structuraux suggèrent un maximum pour T_c de 1.5 K dans la limite propre

[21]. Cette valeur a été une fois obtenue au Japon avec un cristal ayant un libre parcours moyen de 7000 Å ainsi qu'un taux d'impureté négligeable.

Nous verrons par la suite comment synthétiser des monocristaux ayant une T_c proche de 1.5 K. Nous déterminerons ensuite les différentes techniques permettant d'analyser les impuretés présentes dans Sr_2RuO_4 . Ces impuretés existent en quantités tellement faibles qu'il est impossible de les détecter par les mesures physico-chimiques conventionnelles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. G. Bednorz and A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] D. Balz and K. Plieth, *Z. Elektrochem.* **59**, 545 (1955).
- [3] J. M. Delgado, R. K. Mc Mullan, G. Diaz de Delgado, B. J. Wuensch, P. J. Picone, H. P. Jenssen and D. R. Gabbe, *Phys. Rev. B* **37**, 9343 (1988).
- [4] J. J. Randall, Jr., L. Katz and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 266 (1957).
J. J. Randall and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2629 (1959).
- [5] *Materials and Crystallographic Aspects of HT_c Superconductivity*, edited by E. Kaldis (Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 1994), pp203-222.
- [6] J. S. Gardner, G. Balakrishnan and D. McK. Paul, *Physica C* **252**, 303 (1995).
J. S. Gardner, G. Balakrishnan, D. McK. Paul and C. Haworth, *Physica C* **265**, 251 (1996).
- [7] M. Braden, A. H. Moudden, S. nishizaki, Y. Maeno and T. Fujita, *Physica C* **273**, 248 (1997).
- [8] O. Chmaissem, J. D. Jorgensen, H. Shaked, S. Ikeda and Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **57**, 5067 (1997).
- [9] Fiche n° 43-0217. JCPDS-International Centre for Diffraction Data.
- [10] Q. Huang, J. L. Soubeyroux, O. Chmaissem, I. Natali Sora, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewski and W. F. Peck, Jr., *J. of Solid State Chem.* **112**, 355 (1994).
- [11] T. Vogt and D. J. Buttrey, *Phys. Rev. B* **52**, R9843 (1995).
- [12] R. J. Cava, A. Santoro, D. W. Johnson, Jr., and W. W. Rhodes, *Phys. Rev. B* **35**, 6716 (1987).
- [13] HK. Müller-Buschbaum and J. Wilkens, *Z. anorg. allg. Chem.* **591**, 161 (1990).
- [14] Y. Maeno and S. Ikeda, in *"High- T_c Superconductivity 1996 : Ten Years after the Discovery"*, E. Kaldis et al. (eds.) (Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 1997), 221-242.
- [15] A.P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M.P. Ray, G.G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3786 (1996).
- [16] S-I. Ikeda, Y. Maeno, S. Nakatsuji, M. Kosaka and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B* **62**, R6089 (2000).
- [17] L. Capogna, E. M. Forgan, S. M. Hayden, A. Wildes, J. A. Duffy, A. P. Mackenzie, R. S. Perry, S. Ikeda, Y. Maeno, S. P. Brown, condmat/0201556 (2002).
- [18] P. W. Anderson, *J. Phys. Chem. Sol.* **11**, 26 (1959).
- [19] P. Hohenberg, *Soviet Phys. JETP* **18**, 834 (1964).
- [20] A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov, *Zh. Eksperim. Theor. Fiz.* **39**, 1781 (1960), *Soviet. Phys. JETP* **12**, 1243 (1961)
- [21] A. P. Mackenzie, R. K. W. Haselwimmer, A. W. Tyler, G. G. Lonzarich, Y. Mori, S. Nishizaki and Y. Maeno , *Phys. Rev. Lett.* **80**, 161 (1998).

CRISTALLOGÉNÈSE ET CARACTÉRISATION

2.1 Introduction

Ce chapitre décrit les détails de la cristallogénèse du composé Sr_2RuO_4 ainsi que ses caractérisations physico-chimiques. La croissance cristalline a été réalisée dans un four à image par la méthode de zone fondue. Elle est précédée par la synthèse de barreaux polycristallins du même composé. Les paramètres de synthèse ont été adaptés dans le but d'obtenir les cristaux les plus purs et les plus gros possible. Cette pureté est nécessaire pour maintenir la supraconductivité proche de 1.5 K. Elle est caractérisée par des mesures de diffraction X (méthode des poudres et de Laue) ainsi que par Microscopie Electronique à Balayage et à Transmission (MEB et MET). En complément, un contrôle systématique de la température critique par susceptibilité est réalisé après chaque tirage.

2.2 Cristallogénèse de Sr_2RuO_4

La première étape de la cristallogénèse consiste en la synthèse à l'état solide d'une poudre polycristalline de Sr_2RuO_4 . Elle est préparée à partir de carbonate de strontium (SrCO_3) de pureté 5N et de dioxyde de ruthénium (RuO_2) de pureté 3N dans des proportions non stoechiométriques. En effet, le caractère très volatil de RuO_2 et la température de fusion extrêmement élevée de Sr_2RuO_4 (2300°C) résulte dans un appauvrissement en RuO_2 de la zone fondue pendant la croissance. La compensation de ces pertes impose un excès de RuO_2 dans la stoechiométrie des éléments de départ de 15%. Un excès plus élevé (supérieur à 15%) provoque l'apparition des phases parasites $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ et SrRuO_3 , en relation structurale avec Sr_2RuO_4 . Les poudres de SrCO_3 et RuO_2 sont finement broyées avec un pilon dans un mortier en agathe jusqu'à obtenir un mélange de couleur noir homogène. Ce mélange est ensuite mis sous la forme de deux barreaux compactés. L'un d'entre eux sert de germe et est placé dans la partie basse du four à image. L'autre mesure environ 8

cm et est suspendu au-dessus du germe. Pour fabriquer ces barreaux, la poudre mélangée est insérée et tassée dans un tuyau de caoutchouc (feuille anglaise de 9 mm de diamètre et 11 cm de long). Des bouchons placés de chaque côtés du tuyau permettent d'obtenir un milieu étanche pour protéger la poudre pendant le compactage. Celui-ci s'effectue à l'aide d'une presse hydrostatique sous 6 kbars à température ambiante. Un barreau solide de poudre compactée est alors extrait et placé dans un four résistif. La réaction chimique à l'état solide a lieu à 1300°C sous air pendant 24 h avec des rampes de montée et de descente en température de 300°C/heure. La réaction qui se produit est un processus de diffusion. SrCO_3 se transforme en SrO , accompagné d'un dégagement de CO_2 , et réagit avec RuO_2 pour donner du Sr_2RuO_4 . Pour éviter toute contamination d'impuretés pendant cette étape, les barreaux ne sont pas directement en contact avec le creuset (Al_2O_3), mais sont déposés sur d'anciens barreaux de Sr_2RuO_4 .

Cette première étape de la synthèse me permet de synthétiser un barreau polycristallin de Sr_2RuO_4 mais de faible densité. Une deuxième étape consiste au frittage du composé afin d'obtenir un barreau dense et extrêmement dur. Elle s'effectue dans les mêmes conditions que la première étape avec des rampes en température plus lentes, de 100°C/heure. Des barreaux réguliers et de densité homogène sont nécessaires pour obtenir et garder une zone fondue parfaitement stable et pour éviter au liquide de pénétrer par capillarité dans le barreau d'alimentation. Les barreaux ont un diamètre d'environ 5 mm qui correspond à la taille de la zone fondue de notre four à image. Ils sont représentés sur la figure 2.1 à côté d'une règle de bureau graduée.

Les deux barreaux polycristallins sont alors attachés sur des portes échantillons en alumine par l'intermédiaire de fils de platine et sont insérés dans le four à image. Il est alors important de bien aligner les deux barreaux selon un axe vertical pour que malgré leur rotation, la partie du barreau à fondre reste centré dans la zone de focalisation des lampes. La croissance cristalline peut alors commencer (comme expliquée dans le chap. 1 part. I). Lors d'un tirage de Sr_2RuO_4 , la zone fondue a été photographiée et est représentée sur la figure 2.2.

La croissance s'effectue à pression atmosphérique, dans un mélange de 60% d'oxygène et de 40% d'argon. Afin d'obtenir un liquide homogène, nous appliquons des rotations opposées aux deux barreaux, ce qui permet d'obtenir des interfaces liquide-solide plus régulières. Ces vitesses de rotations ont été choisies arbitrairement (12 tr/mn pour le germe et 10 tr/mn pour le haut) et sont constantes pour tous les tirages. La vitesse de tirage pour Sr_2RuO_4 est d'environ 4 cm/heure, ce qui est relativement élevé pour synthétiser un

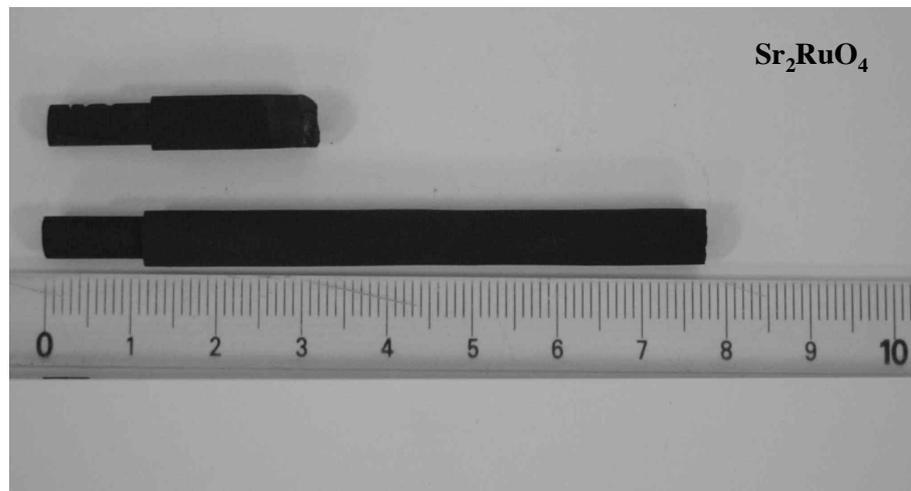


FIG. 2.1: barreaux polycristallins de Sr_2RuO_4 de 5 mm de diamètre environ (germe et barreau d'alimentation) avant montage dans le four à image.

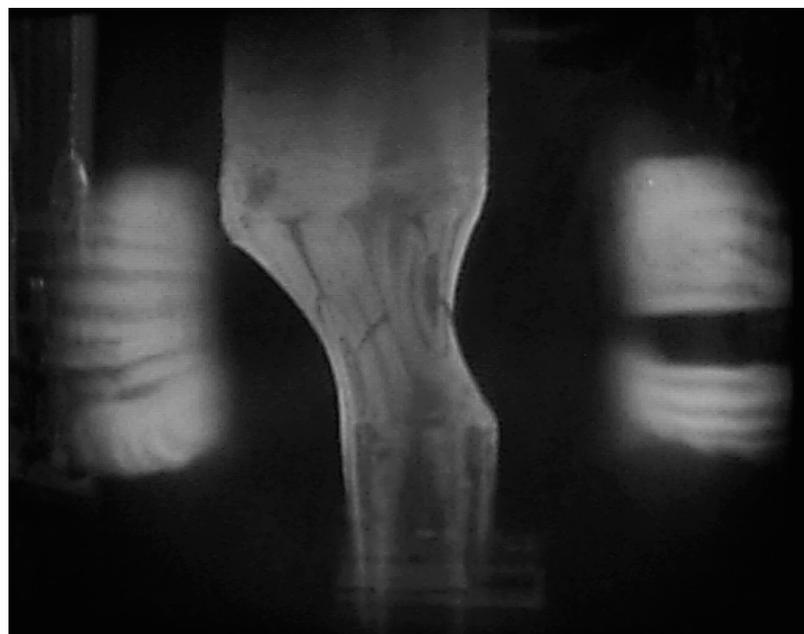


FIG. 2.2: Photographie de la zone fondue lors d'une croissance cristalline de Sr_2RuO_4 . On distingue le barreau d'alimentation en haut de la zone fondue et le monocristal synthétisé en bas.

monocristal. La cristallogénèse de Sr_2RuO_4 a été très difficile à mettre en place puisqu'il a fallu trouver les paramètres de croissance nécessaires à l'obtention d'un monocristal. Des vitesses de translation voisines de 4 cm/h sont assez rares en général pour faire croître des monocristaux mais dans le cas de ce composé, elles sont nécessaires si on veut voir apparaître un monocristal facetté et centimétrique pendant la croissance. Ces grandes vitesses particulières à Sr_2RuO_4 sont dûes à la grande volatilité du dioxyde de ruthénium. Il est en effet nécessaire d'aller vite pour éviter que le RuO_2 ne reste fondu trop longtemps. Par ailleurs, afin de faire croître des monocristaux de taille centimétrique, il est nécessaire de garder la quantité de matériau fondu à peu près constante. Toutefois, le volume en fusion rétrécit souvent durant la croissance. Ceci est probablement dû à une variation de la densité du barreau polycristallin et à l'évaporation continue du RuO_2 . En effet, cette évaporation commence avant d'atteindre le point de fusion du matériau (environ 2300°C) et provoque un dépôt sur le tube de quartz qui diminue sa transmission. Ce dépôt a été dosé au MEB et est composé de la phase RuO_2 pure sans trace de strontium comme présumé. Ainsi, pour maintenir le volume de liquide constant, la puissance des lampes est augmentée tout au long du tirage. Le monocristal apparaissant au dessous de la zone fondue a une forme plus ou moins parallélépipédique puisqu'il montre deux facettes opposées à 180° . La section du cristal mesure toujours moins de 5 mm qui est équivalent à la taille de la zone fondue.

Nous avons réussi la synthèse de nombreux monocristaux de Sr_2RuO_4 qui ont des tailles allant jusqu'à 7 cm de long et 4.5 mm de diamètre. La figure 2.3 montre la photographie d'un monocristal de Sr_2RuO_4 directement sorti du four à image et posé sur du papier millimétré. Nous pouvons facilement observer la facette brillante correspondant au plan de clivage, parallèle à la direction de croissance.

2.3 Caractérisations physico-chimiques des monocristaux

Après chaque tirage, j'effectue systématiquement une analyse structurale par diffraction X sur poudre du monocristal broyé de Sr_2RuO_4 (voir A.1). Les spectres obtenus entre 10° et 60° avec des temps de comptage élevés ont toujours le même profil et montrent la présence d'une unique phase Sr_2RuO_4 . L'un d'entre eux est présenté sur la figure 2.4. Le trait continu donne le spectre calculé et les points représentent les intensités observées. La structure de type K_2NiF_4 avec la symétrie quadratique et le groupe d'espace $I4/mmm$ ont été utilisés pour les affinements de Rietveld [1]. Les affinements sont réalisés à l'aide du programme *Fullproff* de J. Rodriguez-Carvajal. Aucune variation des paramètres de

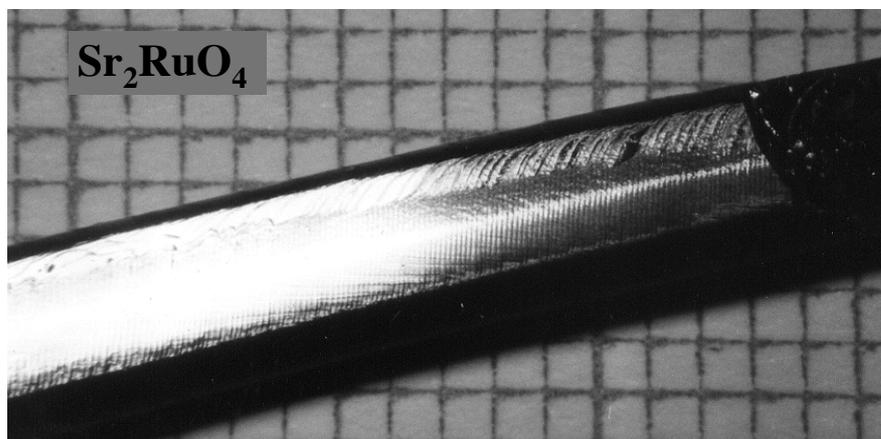


FIG. 2.3: Photographie d'un monocristal de Sr₂RuO₄ sortant directement du four à image et posé sur du papier millimétré. La facette brillante correspond au plan (a,b).

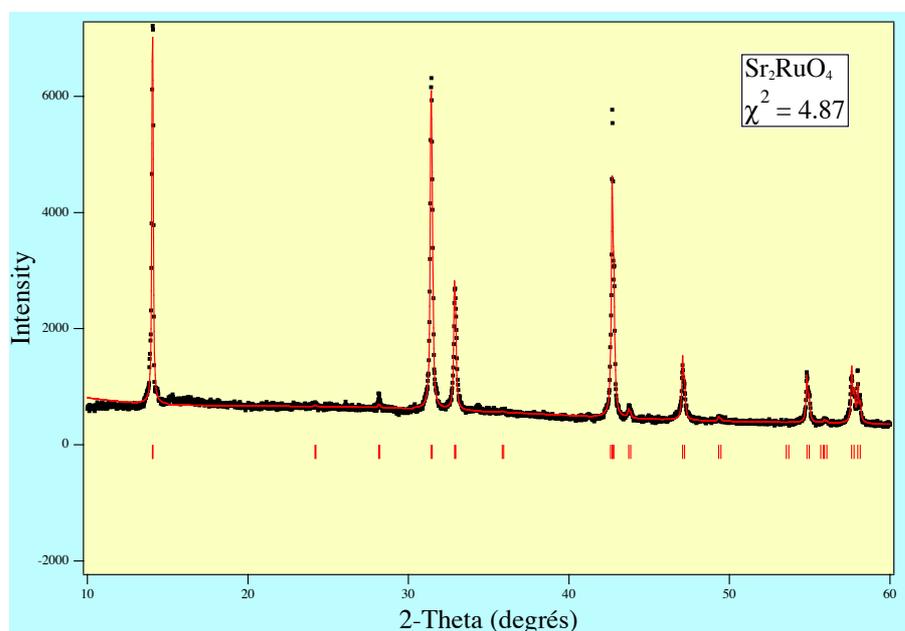


FIG. 2.4: Spectre de diffraction X effectué sur des monocristaux broyés de Sr₂RuO₄ entre 10° et 60°. La première raie est anormalement intense à cause de la présence d'orientations préférentielles dans la poudre obtenue. Les points représentent l'intensité observée et le trait plein, l'intensité calculée.

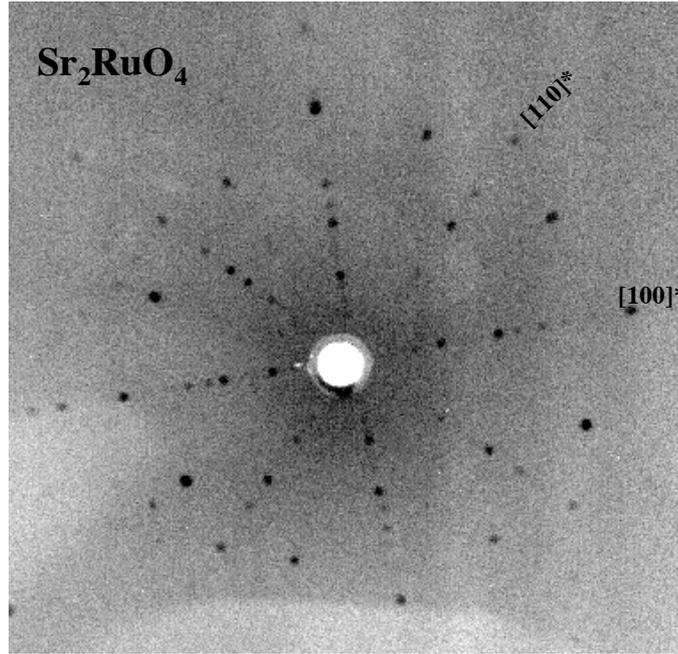


FIG. 2.5: Cliché de diffraction X effectué perpendiculairement au plan de clivage d'un monocristal de Sr_2RuO_4 .

maille n'a été observée pour l'ensemble des cristaux mesurés. Ils correspondent à ceux de la littérature [3] et valent $a = 3.87 \text{ \AA}$ et $c = 12.74 \text{ \AA}$.

Une deuxième étape pour caractériser un cristal est de s'assurer qu'il soit bien monocristallin par la méthode de Laue (voir A.1). Le film de Laue représenté sur la figure 2.5 a été effectué perpendiculairement à un plan de clivage d'un monocristal de Sr_2RuO_4 . La singularité des taches de diffraction confirme son bon état de cristallinité et le programme *OrientExpress* [2] a permis d'identifier les facettes comme étant les plans (a,b) de la structure. Ceci n'est pas très surprenant étant donné la nature lamellaire de sa structure cristallographique. La mosaïcité des meilleurs monocristaux (cube d'environ 0.5 cm de côté) a été testé sur la raie (110) par diffraction X à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Elle est représentée sur la figure 2.6 et vaut environ 0.04° . La faible résolution de l'instrument est comprise dans cette valeur. Par ailleurs, la diffraction des neutrons permet de vérifier la cristallinité de gros monocristaux comme celui que nous avons utilisé pour les mesures inélastiques présentées dans la partie III. Il mesure 7 cm de long et la raie (200) montre une largeur à mi-hauteur de 0.6° . La résolution de l'appareil ne permet pas la mesure de la mosaïcité.

Parallèlement des cartographies de MEB ont été menées pour doser les pourcentages des éléments présents dans le matériau. Les cristaux étudiés ont des surfaces homogènes

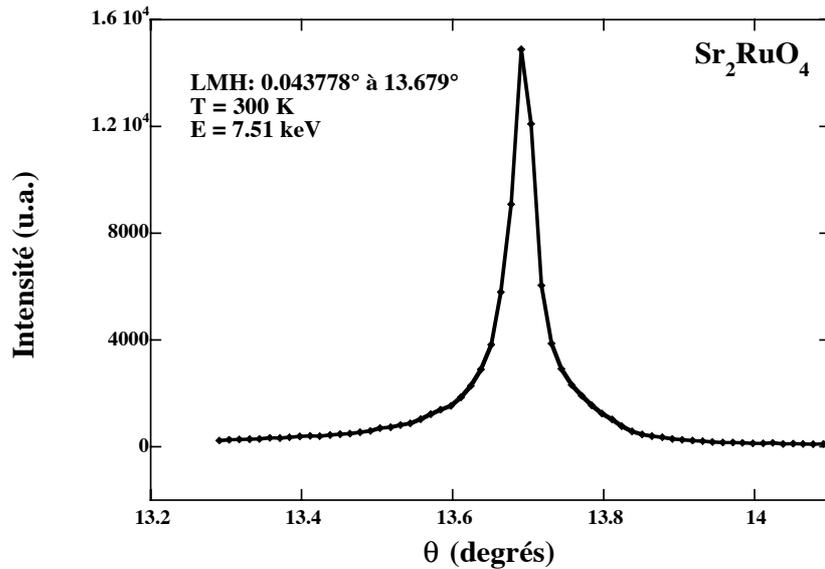


FIG. 2.6: Raie (110) de Sr₂RuO₄ mesurée par diffraction X à l'ESRF-Grenoble à 300 K permettant la connaissance de la mosaïcité de ce cristal. Elle vaut environ 0.04°.

contenant une unique phase Sr₂RuO₄. Cette étude a été complétée par des mesures de MET effectuées par Mme C. Bougerol au laboratoire de Cristallographie (CNRS-Grenoble) qui révèle la présence d'une phase unique Sr₂RuO₄ sans surstructure apparente. Les phases principales recherchées sont Sr₃Ru₂O₇ et SrRuO₃ connaissant leur paramètres de maille. Le cristal utilisé n'est pas supraconducteur et a été broyé en plusieurs cristallites. Il en résulte un cliché de diffraction. La figure 2.7 représente une image prise au MET et le cliché de diffraction associé d'une partie de l'échantillon. Plusieurs autres clichés ont été effectués en inclinant la surface d'un angle α par rapport à l'axe a^* . L'ensemble de ces mesures permettent d'affirmer qu'il n'existe pas de phases parasites en surstructure autres que Sr₂RuO₄.

2.4 Mesure de la température critique des monocristaux

Pour étudier les supraconducteurs non conventionnels, nous avons vu qu'il était nécessaire de travailler avec des monocristaux les plus purs possibles (la présence d'impuretés ou de défauts cristallins entraînent rapidement une chute de la T_c vers 0 K). Après toutes les mesures de caractérisation exposées ci-dessus qui révèlent toujours des monocristaux de bonne qualité physico-chimique, une mesure systématique de la T_c est effectuée après chaque croissance cristalline par susceptibilité alternative. Cette méthode a l'avantage de mesurer les cristaux qui sortent directement du four sans préparation (découpe, contacts...)

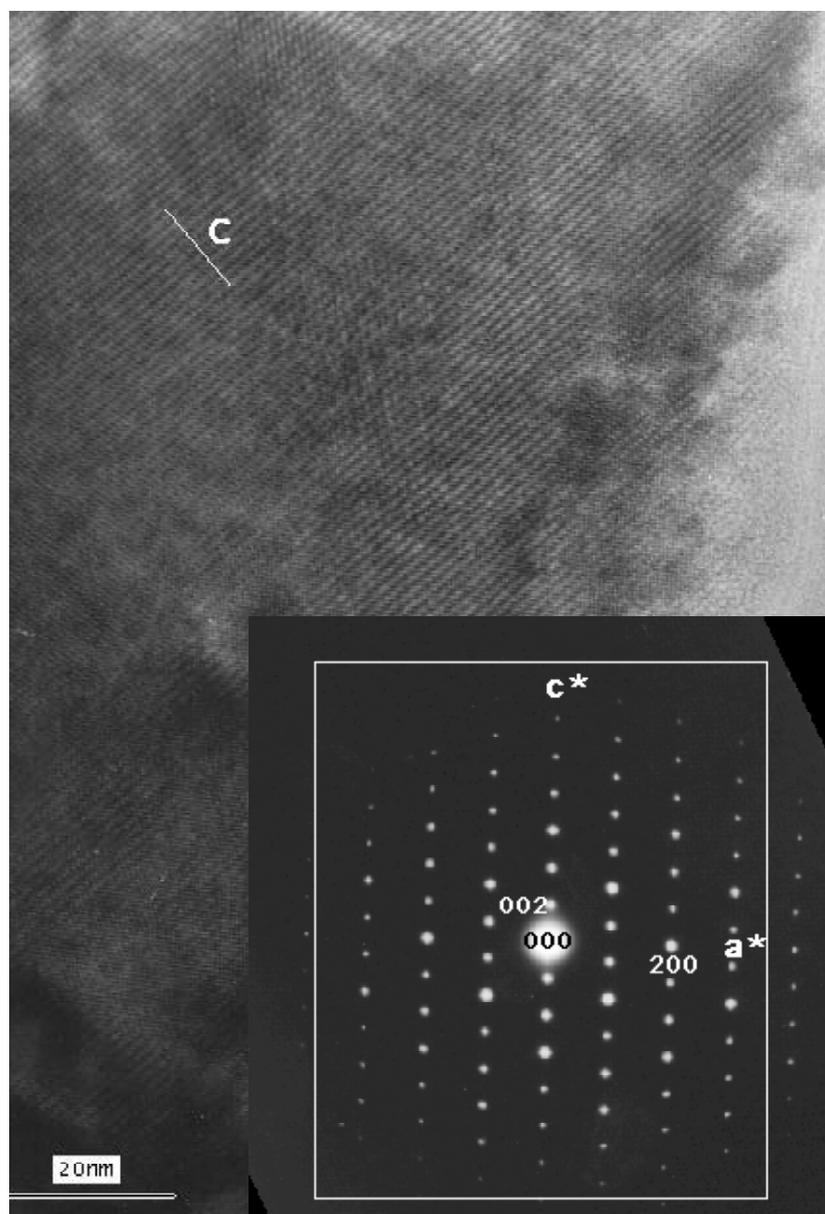


FIG. 2.7: Image prise par MET de la surface d'un monocristal de Sr_2RuO_4 , avec en insert, le spectre de diffraction du plan (a^* , c^*). Ce cliché met en évidence l'absence de surstructure dans la matrice.

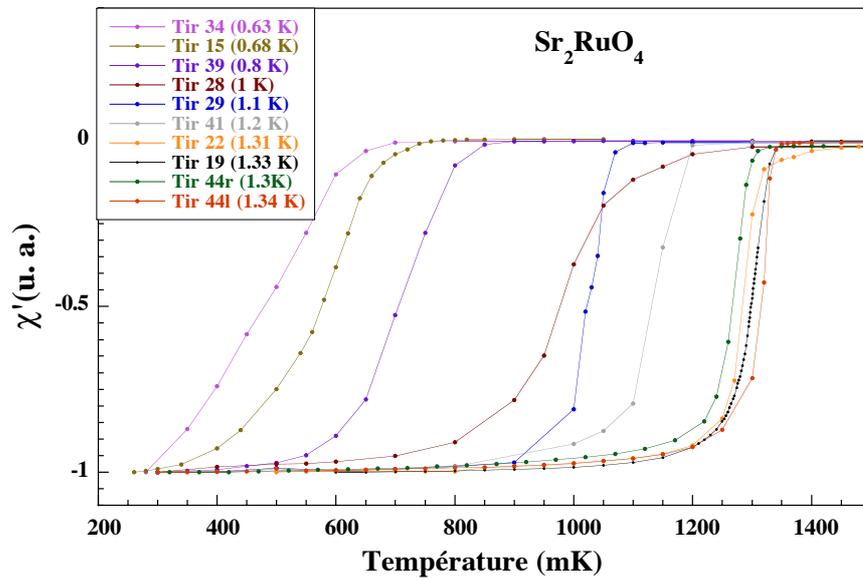


FIG. 2.8: Susceptibilité alternative normalisé en fonction de la température pour des cristaux de Sr_2RuO_4 issus de différents tirages.

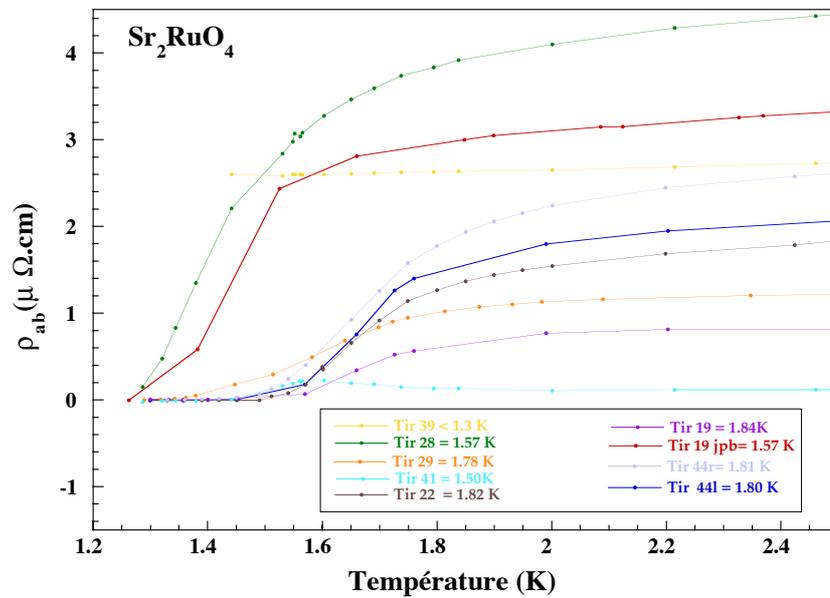


FIG. 2.9: Résistivité en fonction de la température pour des cristaux de Sr_2RuO_4 issus de différents tirages. Les valeurs de température critique sont beaucoup plus élevées que dans les mesures de susceptibilité.

même s'ils ont des tailles centimétriques (la bobine utilisée accepte des cristaux de 1 cm de long). De plus, la mesure par susceptibilité alternative est plus représentative de l'état supraconducteur volumique de l'échantillon que la mesure de résistivité. Certaines de ces mesures sont présentées sur la figure 2.8.

Des cristaux issus des mêmes tirages ont été découpés sous forme de barettes pour des mesures de résistivité (figure 2.9). Le principe de ces mesures est décrite au chap. 2 Part. I. La résistivité donne aussi une indication de la T_c des échantillons. Sur l'ensemble de ces mesures, tous les cristaux testés ont des transitions vers l'état supraconducteur à des températures variables. Le paramètre gardé constant pour tous les échantillons est la surstoéchiométrie du RuO_2 de 15% dans les barreaux, les autres paramètres ont été ajustés un à un (vitesse de tirage, pression partielle d'oxygène...).

Les mesures de susceptibilité alternative en fonction de la température montrent des transitions supraconductrices comprises entre 0.4 K et 1.3 K pour les différents cristaux. Les mesures de résistivité, elles, montrent des transitions à des températures plus élevées comprises entre 1.3 K et 1.8 K environ. Ces distributions de T_c nous indiquent la présence d'un faible taux d'impuretés dans les échantillons. Ces impuretés sont de différente nature : impuretés magnétiques, non magnétiques, défauts cristallins, phases parasites mais n'existent qu'en très faible quantité et ne peuvent pas être mise en évidence par les méthodes simples de caractérisation physico-chimiques. Elles seront étudiées en détails dans le chapitre suivant. Les cristaux qui comportent le moins d'impuretés ont des températures critiques plus élevée. Ceci est le cas pour les cristaux provenant des tirages 19, 22 et 44 en particulier. Leur mesure de susceptibilité en volume montrent clairement des T_c plus élevés que les autres cristaux aux alentours de 1.3 K. La résistivité donne aussi les valeurs de T_c les plus élevées pour ces cristaux proche de 1.8 K avec des transitions qui finissent vers 1.6 K.

Les conditions de croissance sont en parties responsables de ces valeurs de T_c élevées, et, malgré quelques problèmes de reproductibilité, les meilleures conditions de croissance ont été obtenues.

Tout d'abord, nous avons remarqué que les monocristaux ne pouvaient croître qu'avec des vitesses proches de 4 cm/h. On remarque quand on observe la figure 2.10 que la vitesse de translation à des répercussions sur la T_c . En effet, ces mesures de susceptibilités montrent que les cristaux qui ont poussés avec une vitesse de 4 cm/h ont une meilleure T_c . Ainsi, nous avons conservé ce paramètre constant. Un autre paramètre important est la pression partielle d'oxygène dans le tube en quartz. Des essais ont été réalisés avec un taux d'oxygène variable, les autres conditions de croissance étant fixées. Sur la figure 2.11, on remarque un très faible effet du taux d'oxygène imposé pendant la croissance sur la T_c . Ceci

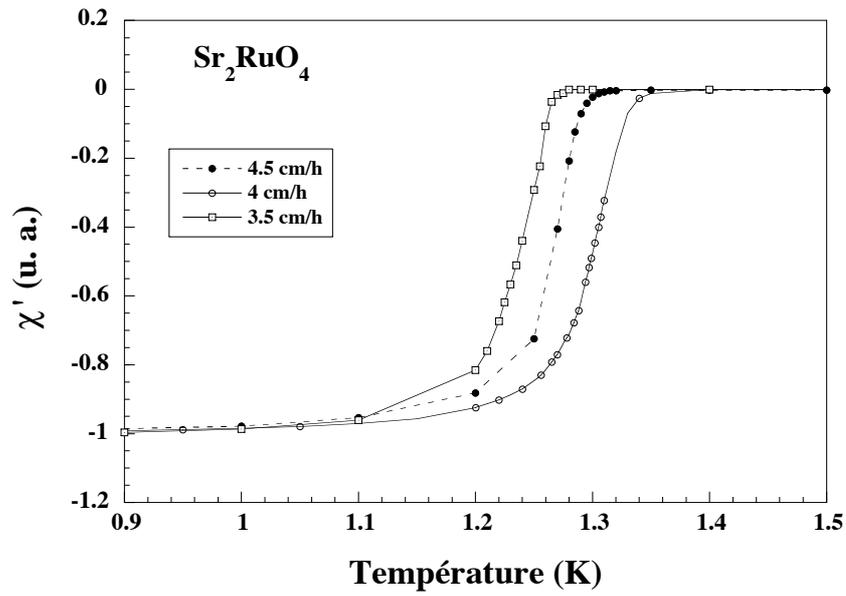


FIG. 2.10: Effet de la vitesse de tirage sur la température critique mesuré par susceptibilité. La vitesse qui donne une T_c optimale est 4 cm/h.

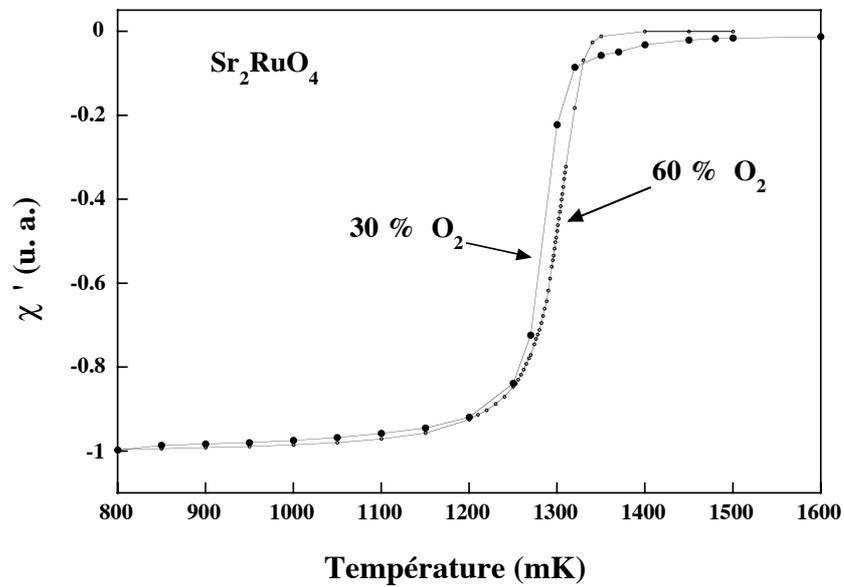


FIG. 2.11: Effet de la pression partielle d'oxygène sur la T_C de Sr_2RuO_4 mesuré par susceptibilité. La T_c apparaît être beaucoup affectée par le taux d'oxygène.

peut s'expliquer par le fait que Sr_2RuO_4 est un composé supraconducteur stoechiométrique où le taux d'oxygène est rigoureusement de 4 contrairement aux supraconducteurs hauts T_c qui sont fortement influencés par le dopage en oxygène. Ce paramètre sera par la suite fixé à 60 % d'oxygène et 40% d'argon sous pression atmosphérique. Des essais de tirage avec des barreaux de 3.5 mm de diamètre au lieu de 5 mm n'ont donné que des cristaux non supraconducteurs. Ceci est sûrement dû au fait que le diamètre des barreaux soit différent de la taille de la zone de focalisation des radiations qui vaut environ 5 mm. Dans ce cas, le rapport entre l'aire et le volume de matériau fondu est élevé et s'accompagne d'une évaporation plus dense de RuO_2 entraînant un problème stoechiométrique dans le monocristal. Ainsi, un ajustement des paramètres de croissance cristalline similaire à celle décrite ci-dessus devrait être réalisé pour obtenir des cristaux supraconducteurs. Dans nos conditions de croissance, il apparaît alors important de synthétiser des barreaux polycristallins de diamètre de 5 mm.

2.5 Conclusion

Nous avons réussi à faire croître des monocristaux de taille centimétrique telle que 4.5 mm de diamètre moyen et 7 cm de long. Ces monocristaux nous ont servi à étudier les excitations magnétiques dans Sr_2RuO_4 par des mesures de diffusion inélastique des neutrons qui sont présentées dans la partie III. Il sont tout à fait comparables aux cristaux utilisés dans la littérature pour des mesures similaires [4]. Nous sommes de plus parvenus à synthétiser des échantillons de Sr_2RuO_4 avec une T_c de 1.3 K mesurée par susceptibilité et 1.8 K par résistivité en ajustant les paramètres de croissance cristalline dans le four à image. Ces monocristaux, de bonne qualité supraconductrice, ont pu faire l'objet de nombreuses mesures physiques dans la phase supraconductrice. La plupart sont exposées au chapitre 4. Le chapitre 3 est dédié à l'étude des impuretés présentes dans les échantillons de faibles T_c . Nous avons mis en évidence la nature des impuretés, des phases parasites et l'effet des défauts cristallins sur la température critique des cristaux de Sr_2RuO_4 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [2] A. Filhol, J. Laugier, F. Antier and Y. Raoul. ILL(96FI13T).
- [3] Fiche n° 43-0217. JCPDS-International Centre for Diffraction Data.
- [4] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. Nishizaki, Y. Maeno, and Y. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3320 (1999).

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les impuretés présentes dans les cristaux de Sr_2RuO_4 ayant une faible température critique. Ces cristaux ont en général des propriétés physico-chimiques excellentes comme nous l'avons vu au chapitre précédent. Toutefois, les mesures de susceptibilité montrent une faible valeur de leur température critique ou même l'absence de supraconductivité dans ces échantillons. Ceci traduit l'extrême fragilité de la supraconductivité dans Sr_2RuO_4 dû au fait que toute impureté même non magnétique a un effet de brisure de paires de Cooper faisant chuter la T_c vers 0 K. Cette fragilité est propre aux supraconducteurs non conventionnels et semble être même plus prononcée dans Sr_2RuO_4 que dans les autres supraconducteurs exotiques ayant des T_c du même ordre de grandeur. Par exemple, dans les composés à fermions lourds, une fois les paramètres de croissance cristalline ajustés, tous les cristaux obtenus ont les mêmes propriétés physico-chimiques et supraconductrices. Dans Sr_2RuO_4 , même pour les conditions de croissance qui ont donné les cristaux avec les meilleurs T_c et les mêmes éléments de départ, nous rencontrons des problèmes d'irreproductibilité : les T_c des cristaux obtenus peuvent tout même varier. C'est pourquoi, l'étude des impuretés présentes dans ces cristaux est indispensable.

3.2 Effets des impuretés

La résistivité à basse température (résiduelle), où la diffusion élastique provenant des impuretés et des défauts domine, nous donne des renseignements sur le taux d'impuretés présent dans le cristal mesuré. En effet, elle est reliée au libre parcours moyen des électrons dans le matériau par un modèle simple qui donne en deux dimensions :

$$l = \frac{2\pi\hbar d}{e^2\rho \sum_i k_F^i} \quad (3.1)$$

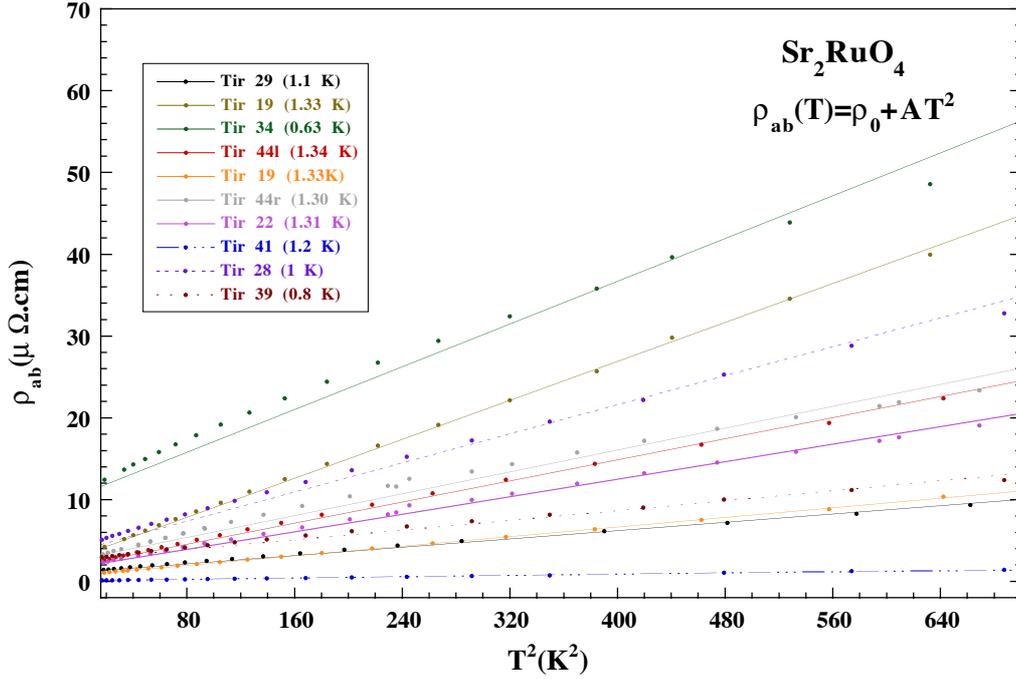


FIG. 3.1: Résistivité non corrigée en fonction du carré de la température pour des monocristaux issus de tirages différents. La résistivité de Sr_2RuO_4 suit une loi en T^2 et peut être décrite par un régime de liquide de Fermi.

où d est la distance entre les plans de 6.4 \AA et la somme porte sur les trois surfaces de Fermi dont le rayon moyen est connu par les mesures d'oscillations quantiques [6]. La résistivité de Sr_2RuO_4 est décrite à basse température par un régime de liquide de Fermi à trois dimensions et suit une loi $\rho = AT^2 + \rho_0$. Cette dépendance marquée en T^2 souligne l'importance de la diffusion électron-électron qui domine à basse énergie, signe de corrélations électroniques. Ces mesures ont été effectuées dans le plan (a,b) pour une dizaine d'échantillons issus de tirages différents. Sur la figure 3.1, la résistivité en fonction du carré de la température est présentée et ajustée par une droite pour obtenir la valeur de la résistivité résiduelle, ρ_0 . En fait, la valeur de ρ_0 n'est pas déduite directement de ces mesures. Nous verrons, dans le chapitre 4, qu'une étude plus approfondie de la résistivité montre la présence d'une petite contribution de ρ_c , résistivité selon l'axe c, dans ces mesures. Après correction de ces résultats, nous pouvons tracer, comme l'ont fait Mackenzie et al. [1], la T_c en fonction de la résistivité résiduelle corrigée pour différents échantillons et représenter l'équation modifiée d'Abrikosov-Gor'kov [2] sur la figure 3.2. En effet, la théorie sur la brisure des paires introduite par Abrikosov et Gor'kov pour les impuretés magnétiques dans un supraconducteur de type s peut être généralisée au cas des impuretés non magnétiques dans un supraconducteur non conventionnel [3, 4, 5]. On remarque sur la figure 3.2 que nos points expérimentaux ne suivent pas cette équation d'Abrikosov-

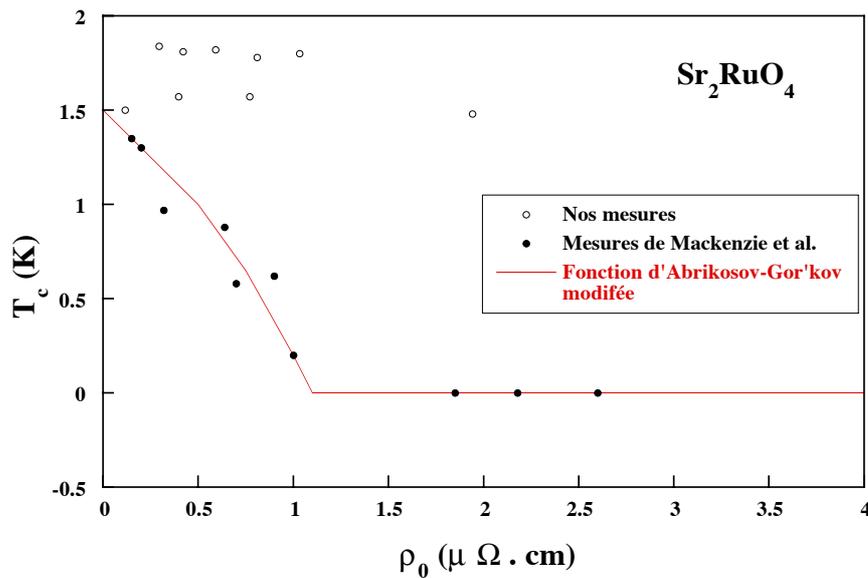


FIG. 3.2: Température critique de différents monocristaux de Sr_2RuO_4 en fonction de leur résistivité résiduelle. Les cercles vides correspondent à nos mesures sur nos cristaux. Les cercles remplis représentent les mesures effectuées par Mackenzie et al. sur des cristaux provenant du Japon et le trait plein représente la fonction modifiée d'Abrikosov-Gor'kov ajustée à leurs points expérimentaux comme montré dans la réf. [1].

Gor'kov adaptée aux mesures de Mackenzie et al.. Notons que les températures critiques reportées sont mesurées par résistivité et sont toutes supérieures à 1.5 K. L'équation indique que tous les cristaux ayant une résistivité résiduelle supérieure à $1 \mu\Omega\text{cm}$ ne sont pas supraconducteurs. Les échantillons que j'ai mesurés sont tous supraconducteurs pourtant la résiduelle peut valoir $2 \mu\Omega\text{cm}$ par exemple pour le cristal issu du tirage n°34. Nous pouvons tout de même calculer le libre parcours moyen des échantillons mesurés à partir de la résistivité à basse température. Ils valent tous entre 540 \AA (tirage 34) et 9012 \AA (tirage 41). Cette dernière valeur est remarquablement élevée et est comparable aux échantillons les plus purs de Y. Maeno [7] qui ont un libre parcours moyen de 7000 \AA . De plus, même dans les échantillons les moins purs, les valeurs de libre parcours moyen sont relativement élevées pour un oxyde ternaire. Ceci confirme la grande pureté de nos échantillons.

Pour caractériser la nature des impuretés les plus présentes dans les cristaux, des mesures de spectrométrie de masse (sur un SIMS4F) ont été effectuées en collaboration avec Mme C. Dubois (INSA-Lyon) sur deux échantillons, un qui n'est pas supraconducteur et l'autre qui est supraconducteur à 1.23 K. Cette méthode permet de détecter la masse des éléments présents dans les cristaux même en très faible quantité. Les échantillons ont été clivés sur deux côtés pour que la surface analysée soit parallèle au support sur lequel ils sont collés à la laque d'argent. Des spectres de masses ont été effectués, de la masse 1 à

la masse 150 sur toute la surface clivée. Les impuretés les plus importantes répertoriées dans les deux échantillons sont : ^{27}Al , ^{40}Ca , ^{138}X et ^{12}C . L'impureté de masse 138 n'a pas été identifiée car il devrait s'agir du ^{138}Ba si il y avait aussi la présence de son isotope ^{137}Ba , ce qui n'est pas le cas. Ces impuretés sont choisies pour réaliser des profils en profondeur, c'est à dire en restant au même endroit sur l'échantillon pendant toute l'analyse. La figure 3.3 montrent les profils en profondeur pour les deux échantillons. Le ^{12}C est présent dans le vide de l'appareil. Cette masse n'est intéressante que si on trouve des niveaux différents pour deux analyses différentes faites avec le même vide, ce qui était le cas. Le ^{96}Ru est la matrice de l'échantillon. Du ^{40}Ca est aussi détectée. L' ^{27}Al est un élément qui s'ionise très facilement et qui est donc visible même en faible quantité. Parmi toutes les impuretés détectées, nous pouvons distinguer l'aluminium qui montre un taux nettement différent dans les deux cristaux. Ces mesures montrent que l'Al est plus présent dans l'échantillon non supraconducteur. Ceci est en accord avec les mesures d'impuretés effectuées par Mackenzie et al. [1] par microsonde de Castaing où ils déterminent comme impureté principale l'Al et quelques traces de silicium.

Pendant la synthèse de nos cristaux, nous avons travaillé dans les meilleures conditions possibles en évitant le contact direct entre le matériau et l'aluminium. En effet, les barreaux polycristallins sont déposés sur des vieux barreaux de Sr_2RuO_4 lors de la synthèse dans le four résistif au lieu d'être directement posés sur le creuset d'alumine. Ils sont ensuite suspendus sur un support en alumine pour la croissance cristalline. Ces supports sont sans cesse refroidit pour que la diffusion d'aluminium vers le matériau soit évitée. Malgré toutes nos précautions, il est possible que l'Al présent dans les cristaux non supraconducteurs provienne de la synthèse mais surtout des composés de départ. En particulier, le RuO_2 acheté a une pureté 3N voire 3,5N (nous n'avons pas trouvé de meilleure qualité sur le marché), ce qui ne suffit sûrement pas dans le cas de Sr_2RuO_4 .

3.3 Effets des défauts

Nous avons vu précédemment l'effet des impuretés non magnétiques dans Sr_2RuO_4 en particulier de l'Al et du Si qui abaisse considérablement la T_c . Pour les supraconducteurs non conventionnels, le même mécanisme de suppression de T_c est valable pour les défauts cristallins. Pour cela, des irradiations par électrons de haute énergie ont été effectuées en collaboration avec Mme F. Rullier-Albenque (CEA-SPEC) sur un monocristal ayant une T_c mesurée par susceptibilité d'environ 0.8 K. Cette technique permet d'introduire des défauts dans l'échantillon pour comparer ensuite les résistivités avant et après irradiation.

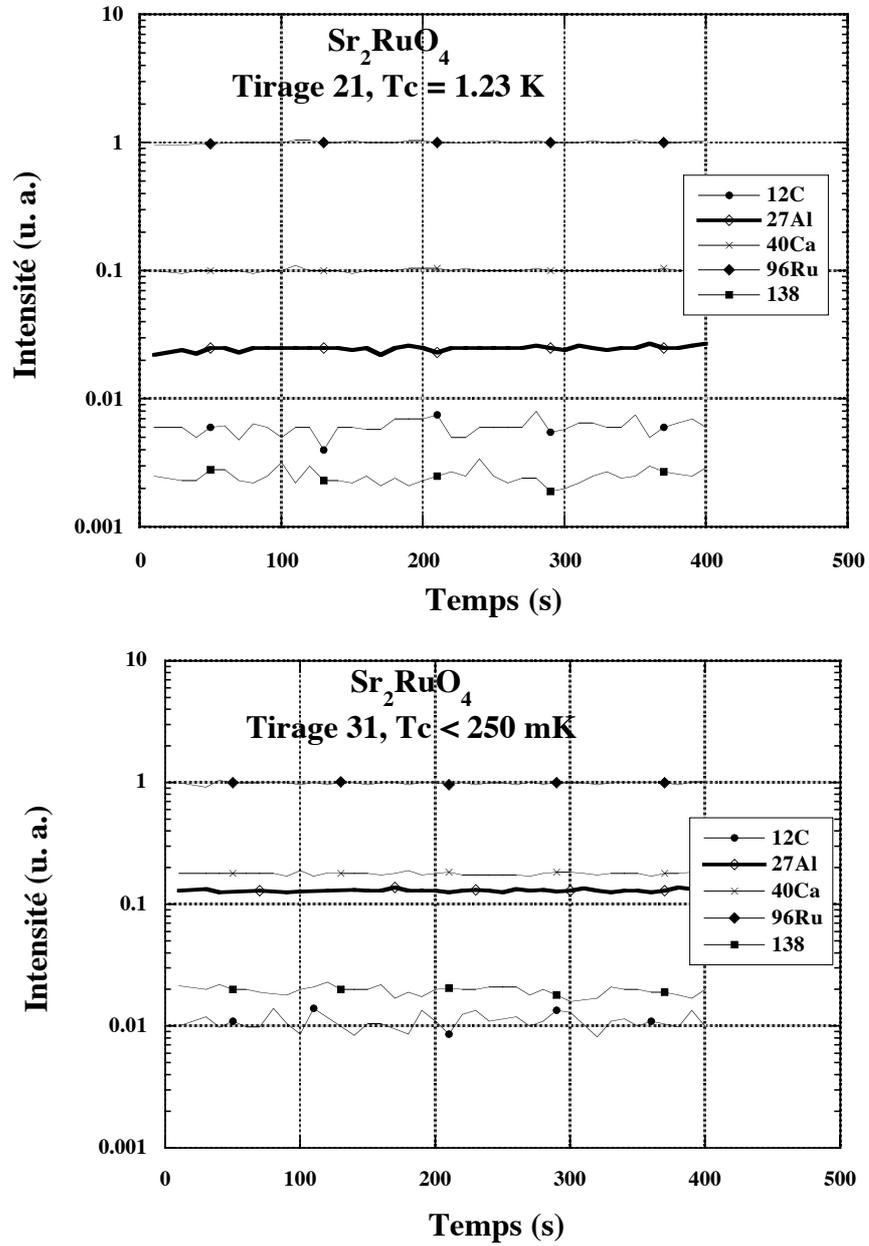


FIG. 3.3: Spectres de masses effectués sur la surface clivée de deux monocristaux de Sr_2RuO_4 . Le cristal qui n'est pas supraconducteur (tirage 31) montre un taux d'aluminium plus élevé que le cristal supraconducteur à 1.23 K.

L'échantillon irradié est découpé en barrette avec un facteur géométrique de $500\mu\text{m}$ de long et $400 \times 27\mu\text{m}^2$ de section (plan (a,c)). Les contacts entre l'échantillon et les fils d'or sont effectués avec un dépôt d'or recouvert de laque argent comme expliqué au chap 2 Part I. L'échantillon est à la température de l'hydrogène liquide et est bombardé par des électrons d'énergie incidente $E_i=2.5$ MeV. Lorsqu'ils entrent en collision avec un noyau atomique de l'échantillon, ils lui cèdent de l'énergie T . Cette énergie transmise au noyau par un électron incident vaut au maximum :

$$T_m = \frac{2E_i(E_i + 2mc^2)}{Mc^2} \quad (3.2)$$

où m et M sont les masses respectives de l'électron et du noyau. Si l'énergie T est supérieure au seuil d'énergie de déplacement de l'atome considéré (qui dépend de la nature des liaisons chimiques et de l'environnement de l'atome), alors des paires interstitiel-lacune (paires de Frenkel) peuvent être créées. A l'échelle de la supraconductivité ($\xi \propto 660 \text{ \AA}$), ces paires forment de défauts ponctuels. A 2.5 MeV, l'énergie doit être suffisante pour déplacer tous les atomes dans Sr_2RuO_4 . La température de recuit de ces défauts est en général assez faible (quelques centaines de degrés Celsius) car la recombinaison demande juste de faire migrer l'atome interstitiel dans la lacune. Cette technique a déjà été utilisée avec succès sur les supraconducteurs à haute T_c [9]. L'irradiation s'est déroulée au laboratoire des solides irradiés de l'école polytechnique à Palaiseau avec une fluence de $3,6 \cdot 10^{19} \text{ e/cm}^2$. La figure 3.4 représente les mesures de résistivité dans le plan (a,b) en fonction de la température pour l'échantillon irradié et non irradié. On remarque que l'irradiation augmente la valeur de la résistivité entre 0 et 300 K. La valeur de la résistivité résiduelle passe de 0.8 à $3.5 \mu\Omega\text{cm}$, remarquons que la résiduelle de $0.8 \mu\Omega\text{cm}$ pour une T_c de 0.8 K est bien en accord avec l'équation d'Abrikosov-Gor'kov décrite dans la section 3.2. De plus, la transition supraconductrice disparaît une fois l'échantillon irradié. Ceci s'explique simplement par le fait que les défauts ponctuels induits par l'irradiation détruisent la supraconductivité de Sr_2RuO_4 . Ces mesures montrent encore l'extrême fragilité de la supraconductivité de Sr_2RuO_4 .

Nous venons de voir que les défauts volontairement introduits dans un échantillon provoque la suppression de la température critique. Pendant la synthèse au four à image, des défauts sont créés dans les monocristaux. Ils peuvent être réduits par un recuit de l'échantillon. Nous avons effectués des traitements thermiques à une température de 950°C pendant 8 jours sur quelques échantillons pour voir leur effet sur les propriétés supraconductrices du matériau. Ces recuits permettent de libérer les contraintes qui se sont créées pendant la croissance cristalline. La figure 3.5 montre la susceptibilité de deux monocristaux avant et après recuit à 950°C . On peut voir sur cette figure que l'augmentation de

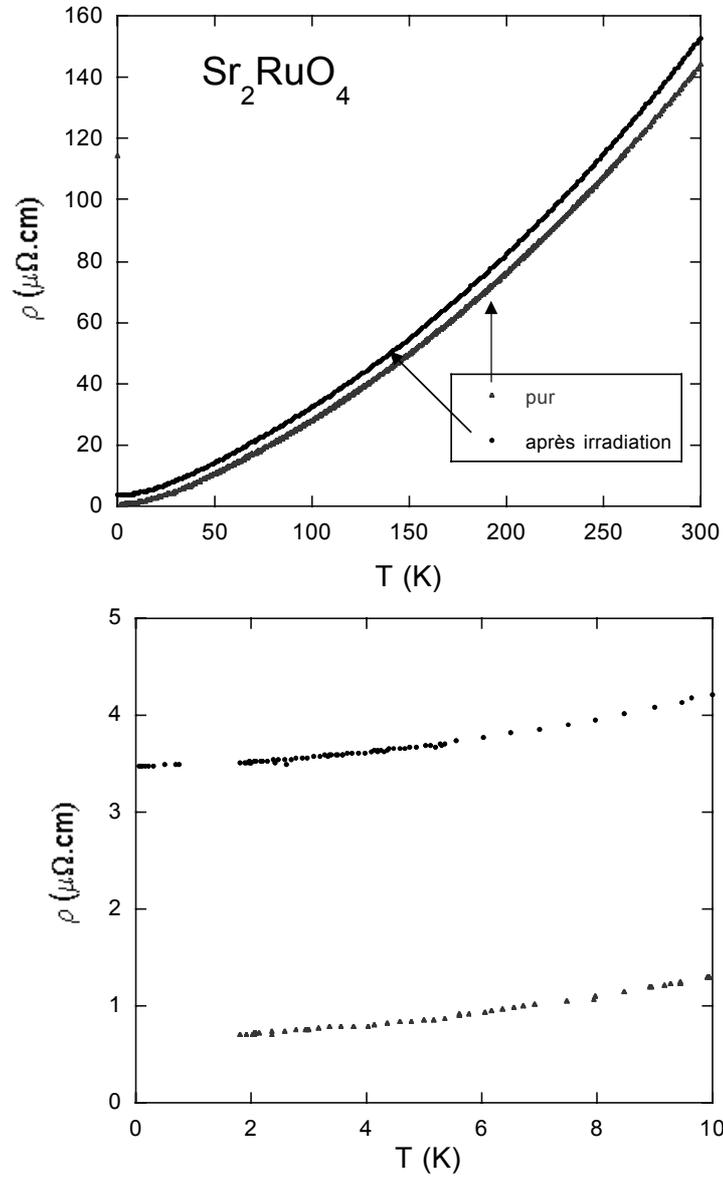


FIG. 3.4: Mesures de résistivité dans le plan (a,b) en fonction de la température d'un monocristal de Sr_2RuO_4 avant et après irradiation par des électrons d'énergie 2.5 MeV et une fluence de $3,6 \cdot 10^{19} \text{ e/cm}^2$.

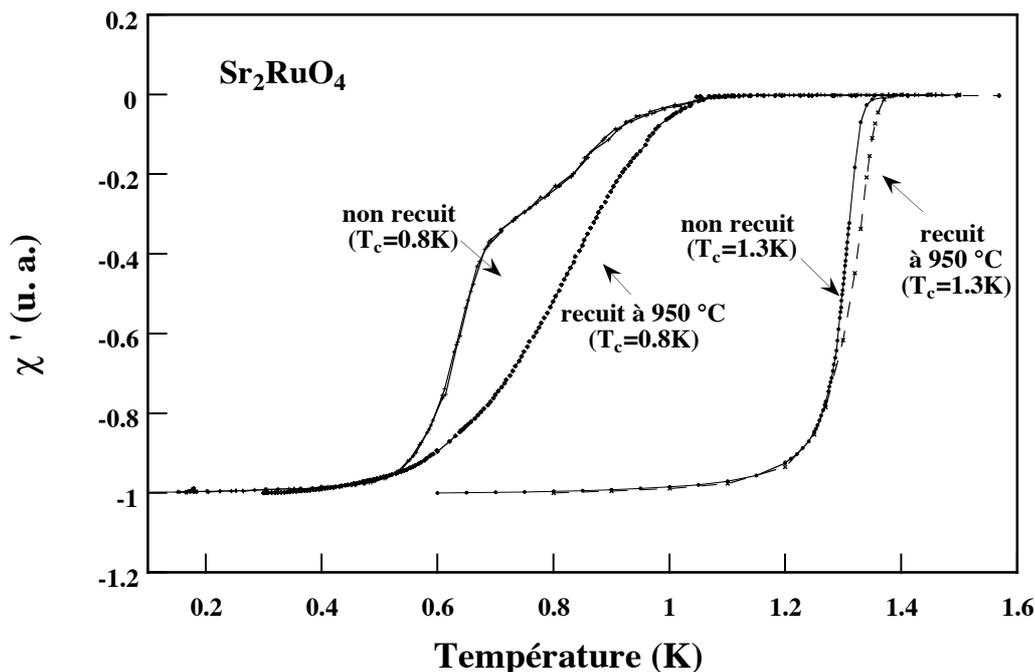


FIG. 3.5: Effet du recuit mesuré par susceptibilité pour deux monocristaux de Sr_2RuO_4 . La T_c du cristal supraconducteur à 1.3 K apparaît peu affectée par le recuit.

T_c par l'effet du recuit du monocristal ayant une T_c de 1.3 K est beaucoup plus faible que pour l'échantillon ayant une T_c de 0.8 K. Ceci montre bien que les défauts dans le cristal de plus basse T_c sont plus importants que dans l'autre cristal. Ces constatations sont en accord avec les résultats de Mao et al. [10]. Nous avons de plus recuit un monocristal de $T_c = 1.3$ K à 1350 °C mais aucun changement dans la valeur de T_c n'a été constaté. Le recuit permet d'augmenter la valeur de la T_c , mais ne permet pas d'éliminer les autres impuretés présentes dans l'échantillon. Dans le cristal avec une T_c de 0.8 K, il est très probable que les défauts ne soit pas les seuls responsables d'une T_c si basse. Les impuretés présentes dans l'échantillon ainsi que la présence d'éventuelles phases parasites contribuent aussi à la faible valeur de T_c . Il est de plus difficile d'éviter complètement la présence de défauts cristallins pendant la croissance étant donné la vitesse à laquelle sont effectués les tirages (4cm/h). Cette vitesse est nécessaire pour contrôler l'évaporation de RuO_2 . Nos résultats montrent que les défauts sont aussi des briseurs de paires de Cooper au même titre que des impuretés non magnétiques. Même s'ils détruisent la supraconductivité, les défauts présents dans les cristaux sont toutefois présents dans de très faibles quantités puisque les caractérisations physico-chimiques par MET révèlent des cristaux de bonne qualité (donc globalement sans défauts).

3.4 Effets des phases parasites

Comme nous avons vu au chapitre 1, Sr_2RuO_4 fait parti de la famille Ruddlesden-Popper. Les composés voisins SrRuO_3 et $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ sont les phases les plus probables que nous pouvons trouver dans les monocristaux de Sr_2RuO_4 ayant une basse T_c .

En ce qui concerne la phase $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, elle est facilement détectable par diffraction des rayons X (voir figure 3.6). En effet, nous pouvons comparer le profil des spectres entre 30° et 34° de monocristaux ayant été synthétisé à partir de stoechiométrie différentes. Le tableau suivant indique les positions caractéristiques des raies les plus intenses entre 30° à 34° :

	$2\theta(^{\circ})$	h k l
Sr_2RuO_4	31.42	1 0 3
	32.88	1 1 0
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$	31.66	1 0 5
	32.68	1 1 0
SrRuO_3	32.41	0 0 2

La figure 3.6 représente trois spectres de diffraction X entre 30° et 34° effectués à partir de monocristaux broyés issus de trois tirages différents. Ces spectres de diffraction montrent la présence de la phase principale caractérisée par les deux raies (1 0 3) et (1 1 0) du composé Sr_2RuO_4 . Quelques traces de la phase $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ peuvent être observées au pied du premier pic (1 0 3) de Sr_2RuO_4 (à droite). Les trois monocristaux dont les spectres sont représentés sur la figure 3.6 ont été synthétisés à partir de barreaux polycristallins ayant des stoechiométries différentes : 25 %, 20% et 15 % de ruthénium en excès. On remarque que l'excès de Ru qui compense exactement les pertes pendant la croissance cristalline ne doit pas dépasser 15 % sinon la phase $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ et même SrRuO_3 apparaît. Dans ce cas, on pourra obtenir un monocristal complètement monophasé. La stoechiométrie des éléments de départ a ensuite été fixée à un rapport molaire de 2/1.15. Les recherches de phases parasites ont aussi été effectuées en dehors de la gamme 30° - 34° où seule la phase Sr_2RuO_4 n'a été détectée.

Par ailleurs, la phase SrRuO_3 n'est jamais détectée par diffraction des rayons X ni par les

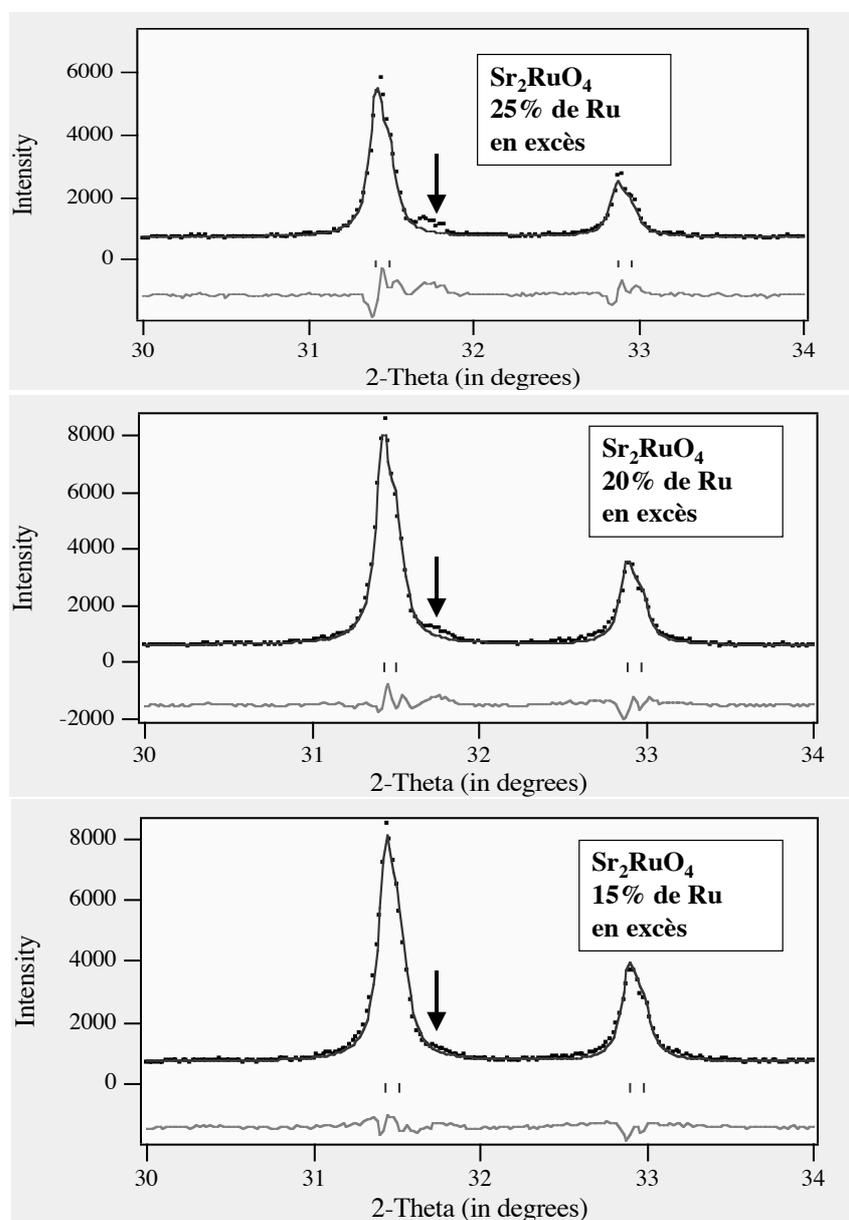


FIG. 3.6: Spectre de diffraction X à partir de monocristaux broyés de Sr_2RuO_4 issus de trois différents tirages entre 30° et 34° . Ces monocristaux sont synthétisés à partir de barreaux polycristallins ayant des stoechiométries différentes : 25 %, 20% et 15 % de dioxyde de ruthénium en excès. Pour des excès de RuO_2 supérieurs à 15%, il apparaît des traces de $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ dans le spectre vers 31.66° indiquées par les flèches.

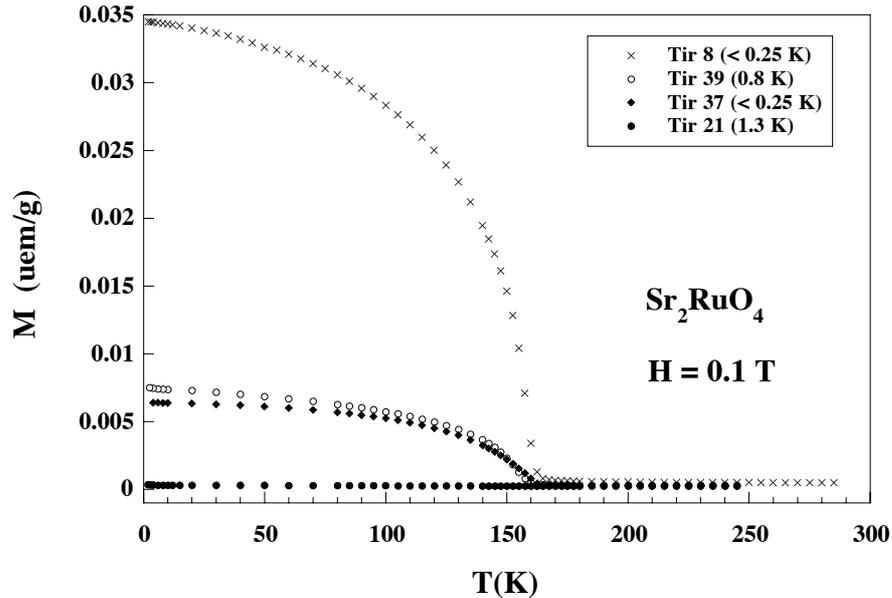


FIG. 3.7: Aimantation de différents monocristaux de Sr_2RuO_4 en fonction de la température sous 0.1 Tesla. Il existe dans certains cristaux une faible aimantation vers 160 K, qui correspond à la température d'ordre ferromagnétique du composé SrRuO_3 .

autres méthodes de caractérisation physico-chimiques. Si elle existe dans les monocristaux de Sr_2RuO_4 , ce n'est qu'en très faible quantité. La particularité de ce composé est qu'il est ferromagnétique vers 165 K. Des mesures d'aimantation ont été effectuées dans un magnétomètre à SQUID. La figure 3.7 représente l'aimantation de quatre monocristaux de Sr_2RuO_4 sous un champ de 0.1 T en fonction de la température (refroidissement sous champ). On remarque la présence d'un ordre ferromagnétique vers 165 K dans certains échantillons qui correspond probablement à la présence de la phase parasite SrRuO_3 en très faible quantité. Le cristal issu du tirage 8 n'est pas supraconducteur et possède environ 0.4 % de la masse totale de l'échantillon de SrRuO_3 . Par contre, l'échantillon du tirage 21, est supraconducteur à 1.3 K et ne possède que 0.04 % de sa masse de SrRuO_3 . Les deux autres échantillons (tirage 37 et 39) n'ont pas la même température critique mais ont presque le même taux de SrRuO_3 . La T_c plus basse dans le cristal du tirage 37 provient probablement de la présence d'impuretés ou de défauts cristallins plus présent que dans le tirage 39. Notons que le cristal qui a le plus fort taux de SrRuO_3 (tirage 8) a été synthétisé à partir de barreaux polycristallins qui contenaient un excès de ruthénium de 33 %. Un excès trop important de RuO_2 entraîne la présence des deux phases parasites SrRuO_3 et $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ qui sont toutes deux des phases riches en ruthénium par rapport à Sr_2RuO_4 . SrRuO_3 est une impureté magnétique qui a un rôle de briseur de paires de Cooper dans Sr_2RuO_4 . Pendant la croissance, les paramètres importants sont la stoechiométrie des barreaux et la différence de vitesse de translation entre le barreau du haut (V_1) et du bas

(V_2). Une petite différence de vitesse $\Delta V = V_1 - V_2$ donnera une zone fondue plus large qui amènera un rapport entre l'aire et le volume de la masse fondue plus faible et donc moins d'évaporation de RuO_2 . La stoechiométrie doit être en fait choisie en accord avec la différence ΔV . Typiquement, pour 15 % de RuO_2 en excès, la meilleure différence de vitesse est entre 2 et 4 cm/h avec la meilleure vitesse de croissance V_1 à 4 cm/h. De plus, pour éviter un excès de ruthénium pendant la cristallisation, il est important d'utiliser comme matériau de départ, du dioxyde de ruthénium et non du ruthénium métal. En effet, tous les tirages effectués avec du Ru métal ont donné des cristaux non supraconducteurs. Ceci est probablement dû à une oxydation incomplète du Ru avant la synthèse. Finalement, malgré l'obtention de monocristaux d'excellente qualité, nous sommes parvenus à détecter la phase SrRuO_3 présente dans les cristaux non supraconducteurs.

La localisation de cette phase dans le cristal est un autre problème. Etant donné, les structures de type pérovskite similaires dans les deux composés SrRuO_3 et Sr_2RuO_4 , la croissance de la phase parasite en épitaxie sur la matrice Sr_2RuO_4 n'est pas exclue. Toutefois, les clichés de MET présentés au chapitre précédent et effectués sur un monocristal non supraconducteur n'ont révélé aucune trace de surstructure dans la matrice. Par ailleurs des mesures de MEB ont été réalisées par Mme S. Villain (Université de Toulon) sur un échantillon non supraconducteur. L'étude de la surface clivée d'un monocristal montre la présence de microcavités en très faible quantité qui se forment pendant la solidification dans le four à image (bulles) et qui peuvent atteindre 100 microns de profondeur. On peut observer sur la figure 3.8 une de ces microcavités. Elle est recouverte de petits cristaux de couleur plus claire sur la photographie et mesure environ 40 μm de diamètre. Le dosage de la matrice donne bien la phase Sr_2RuO_4 et celui des petits cristaux montre la présence d'une phase plus riche en ruthénium, proche de la phase SrRuO_3 . Cette phase paraît alors sous forme d'amas de petits cristaux plus facilement localisés autour des bulles qui se sont formées pendant la croissance cristalline.

3.5 Conclusion

L'étude des impuretés, des défauts et des phases parasites qu'il faut éliminer dans le composé Sr_2RuO_4 pour qu'il soit supraconducteur, nous a permis d'obtenir des monocristaux de grande pureté chimique et supraconductrice tout à fait comparables à ceux de la littérature. Pour cela, il a fallu effectuer un grand nombre de tirages différents (environ une cinquantaine) pour adapter le four à image au composé Sr_2RuO_4 et ajuster correctement ses paramètres de croissance. Malgré toutes les précautions prises et dans les meilleures

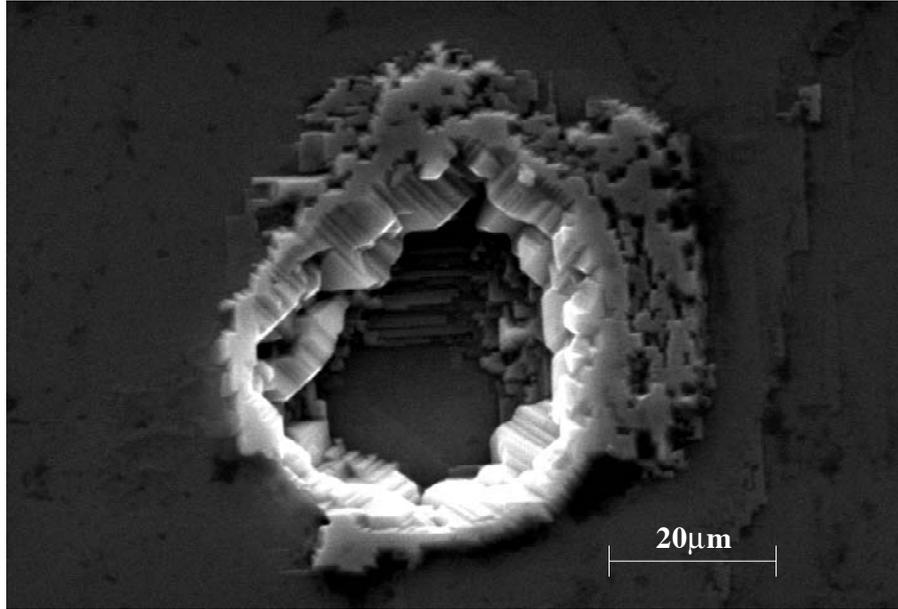


FIG. 3.8: Photographie d'une microcavité se trouvant sur la surface d'un monocristal de Sr_2RuO_4 prise par MEB. Il y apparaît à l'intérieur des microcristaux (blancs) qui correspondent à une phase plus riche en ruthénium que la phase Sr_2RuO_4 .

conditions, il y aura toujours, dans les échantillons, un très faible taux d'impuretés très difficile à éliminer. En effet, les impuretés présentes dans les composés de départ, notamment dans le RuO_2 de pureté 3N (il est d'ailleurs très difficile de se procurer la liste détaillée des impuretés par les fabricants) sont suffisantes pour faire chuter la T_c . D'ailleurs, un changement de marque ou de lot, donné pour une même pureté, peut tuer la supraconductivité des échantillons de Sr_2RuO_4 . Il est actuellement très difficile de trouver des produits de meilleure pureté chimique (5N).

Malgré tout, certains monocristaux que j'ai obtenus ont une T_c de 1.3 K par susceptibilité (et 1.8 K par résistivité, mesures généralement utilisées dans la littérature comme détermination de la T_c) ce qui m'a permis de faire les premières mesures dans la phase supraconductrice. Le chapitre suivant montrera certaines mesures que nous avons effectuées à basse température comme la chaleur spécifique, la résistivité et des mesures de gap par spectroscopie à effet Tunnel (STM/STS).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. P. Mackenzie, R. K. W. Haselwimmer, A. W. Tyler, G. G. Lonzarich, Y. Mori, S. Nishizaki and Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. **80**, 161 (1998).
- [2] A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov, Zh. Eksperim. Theor. Fiz. **39**, 1781 (1960), Soviet. Phys. JETP **12**, 1243 (1961).
- [3] P. I. Larkin, Zh. Eksperim. Theor. Fiz. Pis'ma Red. **2**, 205 (1965), Soviet. Phys. JETP Lett. **2**, 130 (1965).
- [4] A. J. Millis, S. Sachdev and C. M. Varma, Phys. Rev. B **37**, 4975 (1988).
- [5] R. J. Radtke *et al.*, Phys. Rev. B **48**, 653 (1993).
- [6] A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki and T. Fujita, Phys. Rev. Lett. **76**, 3786 (1996).
- [7] Z. Q. Mao, Y. Maeno and H. Fukasawa, Materials-Research-Bulletin **35**, 1813 (2000).
- [8] K. Pucher, J. Hemberger, F. Mayr, V. Fritsch, A. Loidl, E-W. Scheidt, S. Klimm, R. Horny, S. Horn, SG. Ebbinghaus, A. Reller and RJ. Cava, Phys. Rev. B **65**, 104523 (2002).
M. Minakata and Y. Maeno, Phys. Rev. B **63**, 180504 (2001).
M. Braden, O. Friedt, Y. Sidis, P. Bourges, M. Minakata and Y. Maeno, cond-mat/0107579 (2001).
- [9] F. Rullier-Albenque, P. A. Vieillefond, H. Alloul, A. W. Tyler, P. Lejay, J. F. Marucco, Europhys. Lett **50**, 81 (2000).
- [10] Z. Q. Mao, Y. Mori and Y. Maeno, Phys. Rev. B **60**, 610 (1999).

4.1 Introduction

Dans cette deuxième partie, nous avons vu comment optimiser la température de transition supraconductrice (T_c) du composé Sr_2RuO_4 en ajustant les paramètres de croissance cristalline. La valeur T_{c0} correspondant à celle d'un composé supraconducteur sans impureté, qui brise les paires de Cooper, a été extrapolée par Mackenzie et al. [1] à partir de l'équation modifiée d'Abrikosov-Gor'kov quand la résistivité résiduelle ρ_0 tend vers 0. Elle est voisine de 1.5 K. Nous avons synthétisé des monocristaux possédant des T_c maximales de 1.3 K déterminées par susceptibilité, et, 1.8 K, par résistivité. Ces caractérisations ont été complétées par des mesures de chaleur spécifique pour l'étude de la phase supraconductrice à basse température. Ce chapitre présente les mesures de chaleur spécifique et de résistivité effectuées sur quelques monocristaux de Sr_2RuO_4 . Les premières mesures de STM/STS (Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy) obtenues seront ensuite exposées.

4.2 Mesures de chaleur spécifique

Nous avons vu que la destruction de la supraconductivité par les impuretés même non magnétiques ont permis de confirmer le caractère non conventionnel de Sr_2RuO_4 . Le paramètre d'ordre qui décrit la transition supraconductrice et dépendant du vecteur d'onde \vec{k} est toutefois encore très mal déterminé. Son changement de signe de part et d'autre de la surface de Fermi peut entraîner la présence de noeuds ou de ligne de zéros dans le gap supraconducteur, c'est à dire des régions où le gap est refermé et vaut 0. Expérimentalement, ces noeuds se font sentir à basse température où seules demeurent les excitations thermiques de vecteur d'onde proche de ces noeuds. A température nulle, la densité d'états varie alors comme E ou E^2 ...au lieu d'être nulle jusqu'au gap dans

un supraconducteur de type s . Cela se traduit par un comportement en **lois de puissance** de la température de toutes les quantités thermodynamiques. Dans le cas d'un gap Δ sans noeuds, ce même comportement serait en $\exp(\alpha \frac{\Delta}{k_B T})$, avec k_B , la constante de Boltzmann. Dans les fermions lourds, les lois de puissance sont très clairement observées grâce aux basses T_c et à la forte densité d'états électronique (contribution des phonons, ondes de spin...négligeables) [2, 3]. Dans Sr_2RuO_4 , les lois de puissance ont été plus difficiles à déterminer étant donné son extrême sensibilité aux impuretés et ses problèmes de cristallogénèse associés. Elles ont tout de même été récemment mesurées par chaleur spécifique [4], par RMN (mesures de $1/T_1T$) [5], par longueur de pénétration [6] et par conduction thermique [7, 8]. Ces dépendances en lois de puissance indiquent clairement la présence de lignes de zéros dans le gap supraconducteur. Le débat actuel est la direction de ces lignes de zéros : Elles sont horizontales pour certains (Tanatar et al. [8] qui mesurent la conduction thermique) et verticales pour d'autres (Lupien et al. [9] qui mesurent l'atténuation ultrasonore dans Sr_2RuO_4). Les avis sont aussi partagés du point de vue théorique [10, 11, 12].

Nous avons essayé de reproduire les expériences de chaleur spécifique sur des monocristaux de Sr_2RuO_4 dans l'optique de mettre en évidence la présence de lignes de zéros dans le gap. Ces mesures se sont déroulées pour la majorité dans le service des basses températures au CEA de Grenoble en collaboration avec S. Sossine avec le dispositif expliqué au chap. 2 Part. I. Le monocristal issu du tirage n°19 a été par contre mesuré par J. P. Brison au CRTBT-CNRS de Grenoble.

Les monocristaux utilisés sont issus de différents tirages (n° 19, 22, 28, 34, 39, 41, 44) au four à image et possèdent des T_c variables. Le poids de chaque échantillon est de l'ordre de 50 mg, déterminé très précisément avant la mesure. La plupart de ces mesures ont été faites dans un cryostat ^3He (donc au dessus de 300 mK). Elles permettent d'étudier la valeur du coefficient $\gamma_N = C_P/T$ dans la phase normale, le saut de chaleur spécifique à la transition supraconductrice et d'extrapoler la valeur de la limite de la chaleur spécifique divisée par la température quand celle ci tends vers 0, en fonction de la température critique des composés.

La figure 4.1 représente la chaleur spécifique divisée par la température en fonction de la température mesurée sur plusieurs monocristaux différents. Sur cette figure, on a soustrait la contribution des phonons pour une température de Debye de $\Theta_D = 410$ K. Les sauts de chaleur spécifique caractérisent la supraconductivité de chaque échantillon et confirment la présence d'une supraconductivité en volume. Ces sauts sont de différentes tailles. Les plus

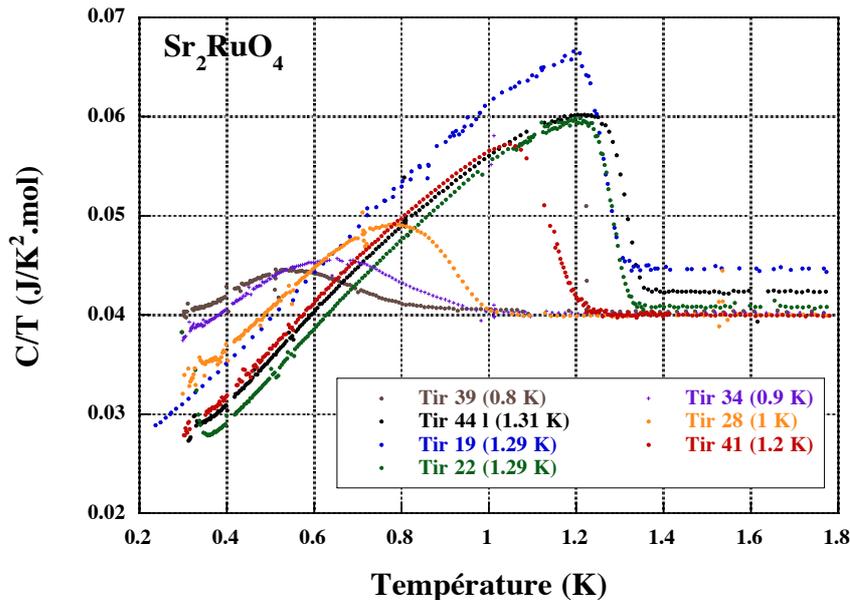


FIG. 4.1: Chaleur spécifique divisée par la température de monocristaux de Sr_2RuO_4 issus de différents tirages en fonction de la température. Il apparaît un saut à la température critique des échantillons.

hauts et plus étroits appartiennent aux échantillons qui possèdent la T_c la plus élevée. Dans la phase normale, c'est-à-dire au-dessus de la température critique, la valeur du coefficient électronique γ_N est compris entre 40 et 44 $\text{mJ/K}^2\text{mol}$. Cette dispersion de valeurs de γ_N est comparable à celle trouvée par Nishizaki et al.[4]. Toutefois leurs valeurs de γ_N augmentent lorsque la T_c diminue. Dans mes mesures, on ne trouve pas de corrélations triviales entre la T_c et la valeur de γ_N .

Nous pouvons aussi estimer les sauts de la chaleur spécifique $\Delta C_P/\gamma_N T_c$ à T_c qui sont comprises entre 0.11 et 0.46. Ils sont largement inférieurs à la valeur de 1.43 prévue pour un modèle à une bande avec un gap isotrope [13], c'est-à-dire sans lignes ou noeuds de zéros, tout comme dans les échantillons mesurés par Nishizaki et al.. Ces constatations ont fait partie des premiers désaccords avec le modèle d'un gap isotrope (symétrie de type p) pour Sr_2RuO_4 . Nous remarquons de plus que la valeur de $\Delta C_P/\gamma_N T_c$ décroît en général lorsque la T_c diminue. Cependant il arrive que certains monocristaux possédant à peu près la même T_c aient des valeurs pour $\Delta C_P/\gamma_N T_c$ différentes (tirages 19, 22 et 44). Remarquons tout de même que les valeurs de T_c données par la chaleur spécifique sont comparables à celles données par les mesures de susceptibilité exposée au chapitre 2.

Dans la phase supraconductrice, à plus basse température, on observe un régime linéaire. Extrapolé à $T=0$ K, il donne une mesure de la valeur de la chaleur spécifique résiduelle. Ces mesures montrent clairement que la valeur résiduelle de C/T décroît lorsque la T_c augmente. Elle va de 32.7 $\text{mJ/K}^2\text{mol}$ pour une T_c de 0.8 K (tirage 39) à 10 $\text{mJ/K}^2\text{mol}$

pour une T_c de 1.29 K (tirage 22). La plus faible valeur a été trouvée par Nishizaki et al. et vaut 3 ± 3 mJ/K²mol pour un échantillon possédant une température critique de 1.48 K. Une valeur différente de 0 mJ/K²mol provient de la présence soit d'inhomogénéités dans l'échantillon entraînant alors une distribution de T_c , soit d'une densité d'états finie au niveau de Fermi (E_F) en présence d'impuretés.

4.3 Mesures de résistivité

Après les mesures de susceptibilité et de chaleur spécifique, des mesures de résistivité ont été effectuées sur quelques monocristaux issus de différents tirages (n° 19, 22, 28, 34, 39, 41, 44). Ces mesures nous ont permis de connaître la température critique des échantillons (voir chapitre 2) et leur résistivité résiduelle à basse température (voir chapitre 3). Ces résultats sont comparés avec ceux de Hussey et al. [14]. Les cristaux utilisés sortent directement du four à image, ils sont coupés sous forme de barette et mesurés par la technique classique quatre fils. Le dispositif expérimental est dans le chap. 2 part. I. Les différentes barettes doivent théoriquement avoir la même valeur de résistivité vers 300 K puisque cette quantité est propre au matériau. Par contre, à basse température, la résistivité dépend du taux d'impuretés présent dans les échantillons et sera donc différente pour chaque tirage. Les résistivités dans le plan (a,b) de plusieurs échantillons, sont représentées sur la figure 4.2 en fonction de la température entre 1.3 K et 300 K. Malgré une détermination précise du facteur géométrique pour chaque échantillon et des contacts peu résistifs, les courbes de résistivité sont toutes différentes les unes des autres jusqu'à 300 K.

Ces différences peuvent s'expliquer si l'on considère la très forte anisotropie de la résistivité entre le plan basal et l'axe c. Celle-ci a été déterminée par Hussey et al. [14] sur des monocristaux synthétisés par Y. Maeno et al. [15]. Les courbes de résistivité dans le plan (a,b) et selon l'axe c issues de la réf.[14] sont représentées sur la figure 4.3 et montrent une grande anisotropie. La résistivité selon l'axe c, ρ_c , montre un maximum vers 130K puis décroît lentement quand la température augmente vers 300K. Vers 130K, Sr_2RuO_4 passe d'un état métallique tridimensionnel à basse température vers un état métallique bidimensionnel. Cependant, quelque soit la température, la valeur de ρ_c est toujours largement supérieure à celle de la résistivité ρ_{ab} (voir les différentes échelles sur la figure 4.3). Cette anisotropie, α , est la plus marquée vers 130 K où $\alpha \approx 1000$, elle s'atténue à température ambiante ($\alpha \approx 150$) et vaut environ 550 à basse température. L'analyse de ces deux courbes issues de la réf. [14] nous donne une loi de puissance pour la courbe $\rho_{ab}(T)$ et un comportement polynomial de degré huit pour $\rho_c(T)$. Ces formules

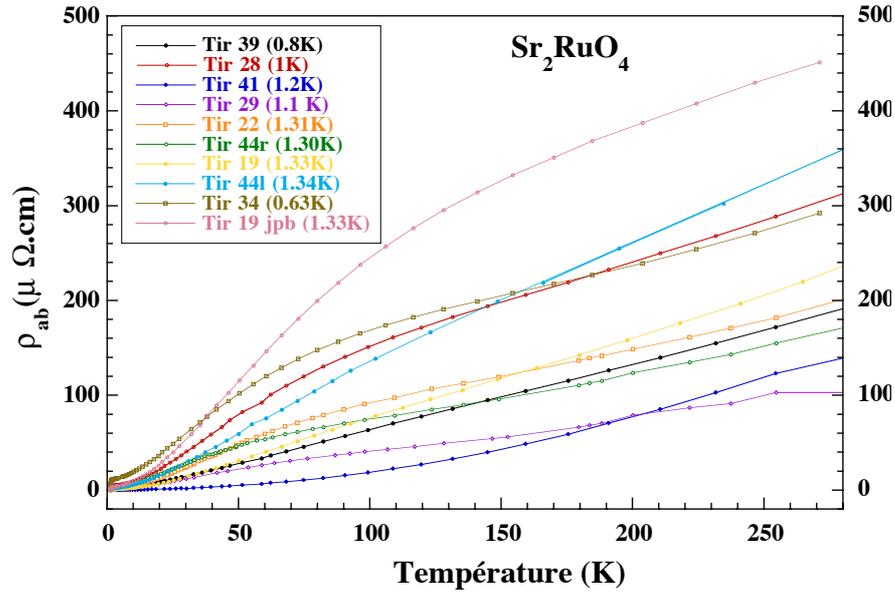


FIG. 4.2: Résistivités dans le plan (a,b) de monocristaux de Sr₂RuO₄ issus de différents tirages en fonction de la température entre 1.3 K et 300 K.

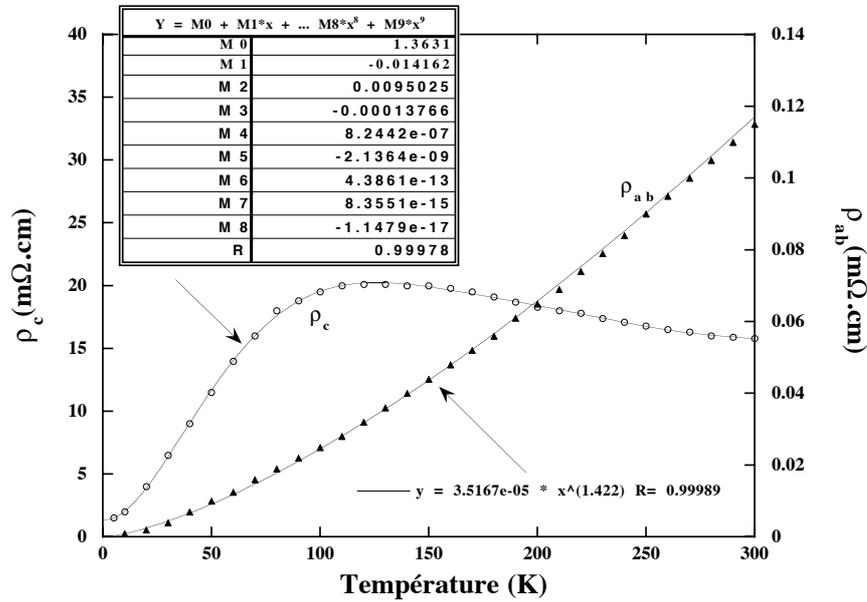


FIG. 4.3: Résistivités dans le plan (a,b) et selon c de Sr₂RuO₄ en fonction de la température issues de la réf.[14]. Le tableau indique les valeurs des coefficients du polynôme de degré huit décrivant ρ_c . ρ_{ab} est, elle, décrite par une loi de puissance.

sont décrites sur la figure 4.3.

Si nous analysons nos données sur la figure 4.2, nous pouvons remarquer que, d'une part, la valeur de ρ_{mes} à 300 K est en général plus élevée que la valeur $121 \mu\Omega\text{cm}$ trouvée dans la littérature [1] et que, d'autre part, ces courbes de résistivité possèdent assez souvent un changement d'inflexion ("bosse") vers 100 K. Ce changement nous fait penser à la présence d'une petite contribution de ρ_c dans ces mesures qui pourrait justifier l'augmentation de ρ_{mes} à 300 K. Pour valider nos hypothèses, nous avons analysé nos résultats. Vue la grande anisotropie de ce matériau qui possède une structure cristallographique lamellaire, il est effectivement possible de trouver un mélange des deux contributions. On peut s'en rendre compte en considérant la géométrie du cristal isotrope équivalent : Les dimensions typiques de nos échantillons étant d'environ $0.45 \times 0.45 \text{ mm}^2$ pour la section et 3 mm pour la longueur avec une anisotropie d'environ 1000, reviennent à des dimensions équivalente à $S = 0.45 \times 450 \text{ mm}^2$ et $l = 3 \text{ mm}$ pour un échantillon isotrope. L'échantillon isotrope équivalentes à nos monocristaux est représenté sur la figure 4.4. Il n'est pas dessiné à l'échelle mais donne toutefois une bonne représentation : on obtient un cristal possédant une section très grande par rapport à la longueur de l'échantillon. Il apparaît alors inévitable d'avoir une répartition inhomogène de la laque d'argent sur la section. Elle est mieux perçue sur la représentation isotrope que sur la représentation réelle où elle paraissait homogène. Dans ce cas, la densité de courant \vec{J} n'est pas nécessairement dans le plan (a,b), mais elle peut dévier d'un petit angle θ par rapport à ce plan. Notons de plus que la structure lamellaire de Sr_2RuO_4 laisse apparaître facilement des marches sur les plans de clivage (voir figure 4.10) ce qui veut dire que la surface elle-même n'est pas forcément dans le plan (a,b). La figure 4.5 représente les directions des vecteurs \vec{J} (densité de courant) et \vec{E} (champ électrique). Le champ électrique est relié linéairement à la densité de courant par le tenseur de résistivité d'ordre 2, ainsi \vec{E} et \vec{J} ne sont pas parallèles. Ces déviations de \vec{E} et de \vec{J} mettent en évidence la possibilité d'avoir une petite contribution ρ_c dans la résistivité mesurée qui s'écrit alors : $\rho_{mes} = \rho_c \sin\theta \sin\varphi + \rho_{ab} \cos\theta \cos\varphi$, φ étant l'angle entre la projection de \vec{E} sur la surface ($E_{//}$) et le plan cristallographique (a,b) et θ , l'angle entre \vec{J} et (a,b) . Les courbes obtenues ont alors été fittées par la formule simplifiée $\rho_{mes} = a(\rho_{ab} + b\rho_c)$. Les résultats des fits donnent un coefficient a compris entre 0.79 et 3.50 et un "pourcentage" de ρ_c allant de -0.05 à 0.4 % environ. Les faibles valeurs de b ne permettent pas d'augmenter la résistivité à 300 K d'autant que nous l'avons mesurée. Les raisons de cette augmentation se trouvent surtout dans les valeurs assez élevées du coefficient a qui représente une correction du facteur géométrique mesuré. Un facteur géométrique réel différent de celui mesuré pourrait s'expliquer par un clivage intérieur au

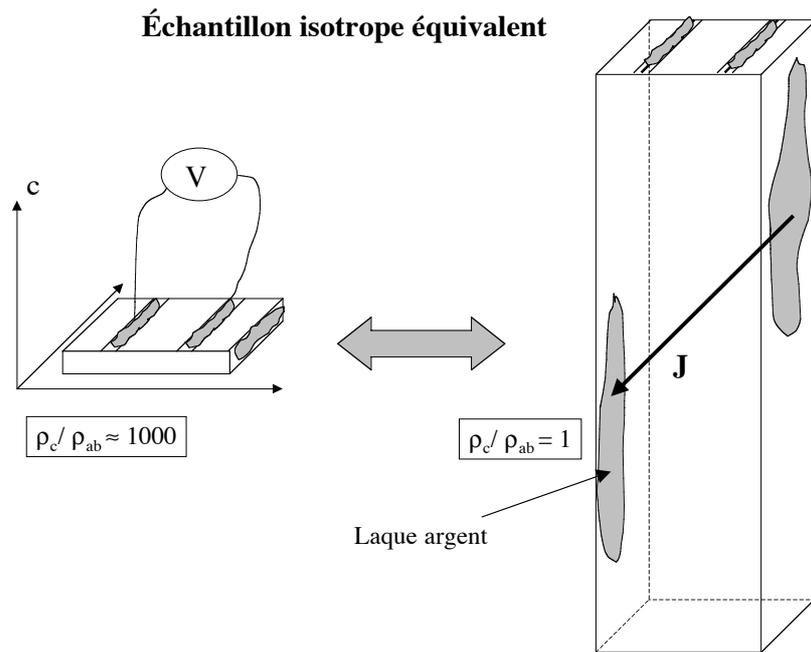


FIG. 4.4: Représentation d'un échantillon isotrope équivalent à la dimension typique de nos cristaux étudiés ayant une anisotropie de 1000 dans la résistivité.

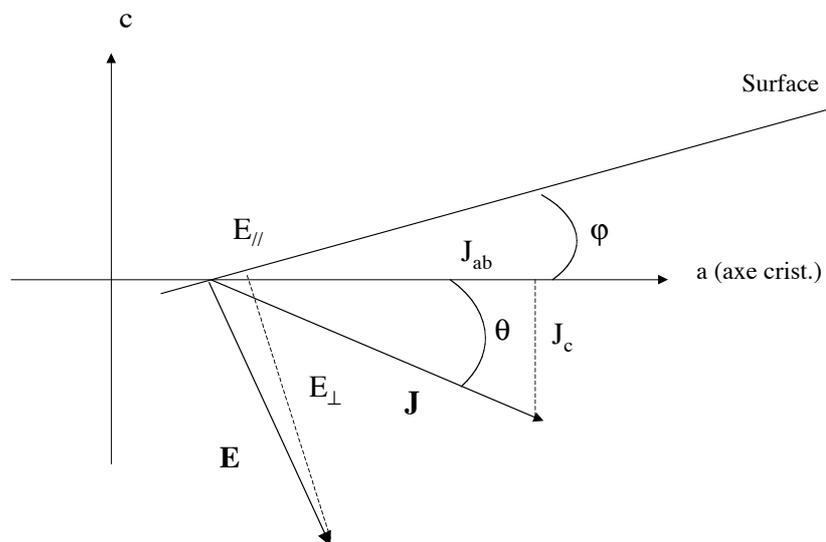


FIG. 4.5: Représentation des directions de la densité de courant \vec{J} et du champ électrique \vec{E} par rapport à la surface et aux directions cristallographiques.

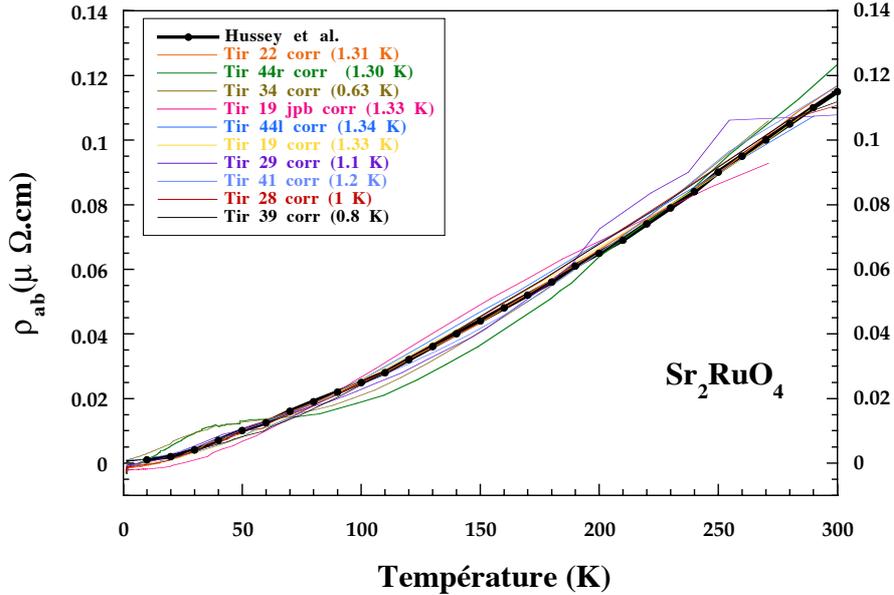


FIG. 4.6: Résistivités dans le plan (a,b) de monocristaux de Sr_2RuO_4 issus de différents tirages en fonction de la température entre 1.3 K et 300 K. La courbe noire représente la résistivité mesurée par Hussey et al. [14] prise comme référence.

cristal qui ne permet pas au courant de passer à travers toute la section de la barette. La section réelle serait alors plus petite et la résistivité mesurée plus grande. Notons de plus que même si la contribution ρ_c est très faible et n'explique pas les valeurs élevées de ρ à 300 K, elle est néanmoins nécessaire car corrige parfaitement les “bosses” observées vers 100 K. Les résistivités corrigées, ρ_{ab}^{corr} , entre 1.3 K et 300 K pour les différents monocristaux de Sr_2RuO_4 sont présentées sur la figure 4.6. Elles se rapprochent bien de la résistivité de référence mesurée par Hussey et al. et représentée par la courbe noire.

Ces valeurs de a et de b m'ont permis de faire des corrections sur la valeur de la résistivité résiduelle mesurée en tenant compte du fait que l'anisotropie à basse température vaut $\alpha=550$. Nous pouvons alors connaître la valeur de ρ_{ab} à basse température par l'expression : $\rho_{ab}^0 = \frac{\rho_{mes}^0}{a(1+\alpha b)}$. Les résistivités résiduelles corrigées tracées en fonction de la température critique des échantillons sont présentées au chap. 3. Elles ne suivent pas l'équation d'Abrikosov-Gor'kov [16] adaptée aux mesures de Mackenzie et al..

Par ailleurs, si on regarde de près les transitions vers l'état supraconducteur, on remarque une anomalie dans la résistivité pour deux échantillons (tirage n°41 et 29). En effet, lorsqu'on descend à une température proche de la transition, la résistivité augmente rapidement avant de chuter à zéro. Cette anomalie est présentée sur la figure 4.7. Elle débute vers 3 K pour le tirage 29 et vers 2 K pour le tirage 41. Une augmentation sem-

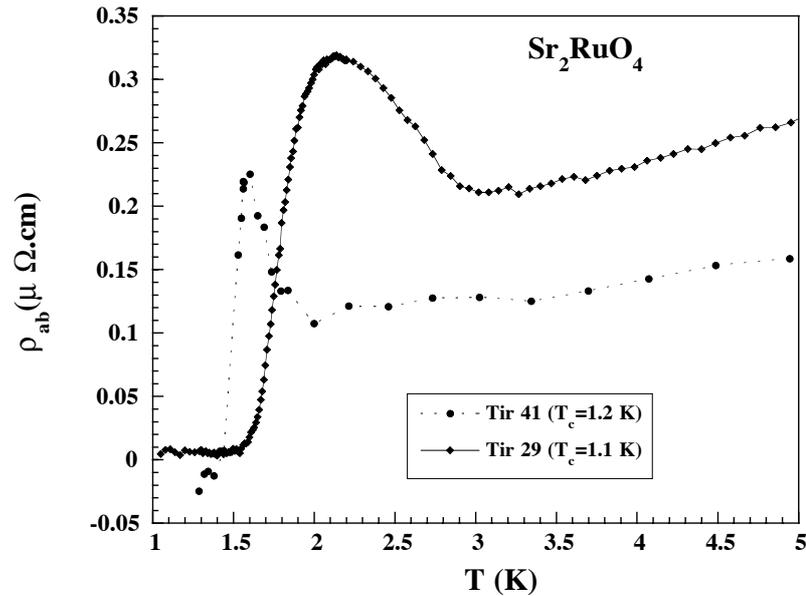


FIG. 4.7: Mesure de résistivité de deux monocristaux de Sr_2RuO_4 en fonction de la température proche de la transition supraconductrice. Une anomalie de la résistivité est observée avant la transition.

blable de la résistivité a déjà été observée dans certains supraconducteurs non homogènes [17, 18, 19]. Vaglio et al. mettent en relation ce pic avec la manière de mesurer la résistivité (en méthode 4 fils) et la présence d’inhomogénéité dans l’échantillon. Dans ce cas, notre méthode (I+, V+, V-, I- alignés) semble être la plus adaptée pour éviter l’apparition du pic qui est tout de même observé. Nous pouvons aussi remarquer sur la courbe de résistivité d’un échantillon issu du tirage 22, la présence d’une transition vers 3 K vers l’état supraconducteur qui accompagne la transition classique vers 1.5 K. Cette courbe est représentée sur la figure 4.8. Cet échantillon semble posséder une phase appelée “phase 3K” (car elle est supraconductrice à 3 K) et déjà observée dans certains échantillons de Maeno et al. [20, 21]. Il s’agit d’une phase composée d’une matrice principale de Sr_2RuO_4 dans laquelle des microdomaines de ruthénium seraient insérés (voir aussi réf. [15]).

Ces expériences montrent qu’une mesure de résistivité peut devenir assez difficile lorsqu’il s’agit de composés très anisotropes, comme par exemple les supraconducteurs à haute T_c (Bi-2212), les organiques et Sr_2RuO_4 . Nous avons mesuré des températures de transition supraconductrice supérieures à la limite T_{c0} annoncé par Mackenzie et al.. De plus, sur deux échantillons issus de tirage différents, nous avons observé une anomalie encore non expliquée actuellement et qui se traduit par la présence d’un pic avant la transition supraconductrice. Enfin, la “phase 3 K” a été repérée sur un de nos échantillons.

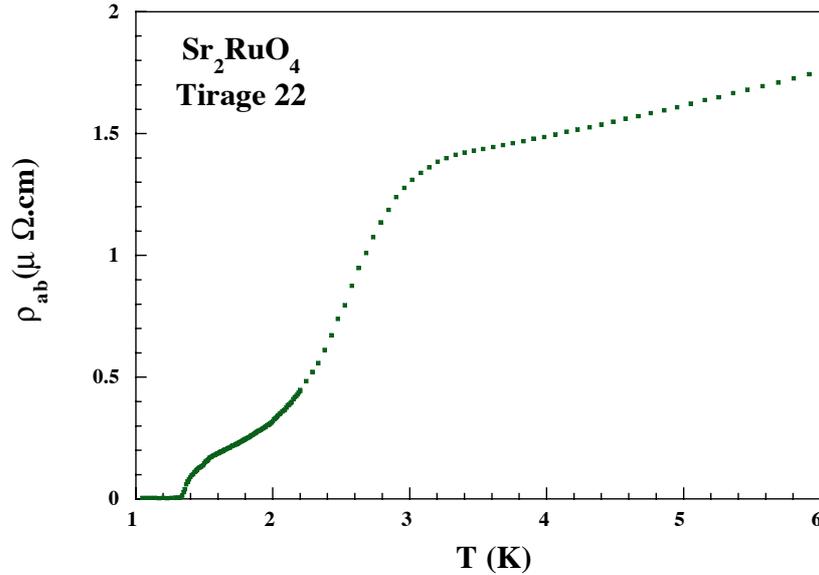


FIG. 4.8: Résistivité en fonction de la température d'un monocristal de Sr_2RuO_4 présentant deux transitions supraconductrices, vers 3 K et 1.5 K. Cette courbe met en évidence la présence de la "phase 3 K" dans l'échantillon.

4.4 Mesures de STM/STS

Les mesures de spectroscopie tunnel ont été réalisées au laboratoire des basses températures de l'Université Autonome de Madrid en collaboration avec Hermann Suderow et Sebastian Vieira. Elles nous ont permis d'effectuer une image topographique de la surface d'un échantillon clivé de Sr_2RuO_4 et de faire les premières mesures du gap supraconducteur dans ce composé.

La microscopie et la spectroscopie à effet tunnel sont deux outils puissants permettant d'aller sonder les propriétés microscopiques des matériaux conducteurs. Appliquées à la supraconductivité, elles ont permis de vérifier des prédictions importantes de la théorie BCS. Elles se basent sur le fait que la conductance (dérivée du courant par rapport à la tension) est proportionnelle à la densité d'état supraconductrice. La spectroscopie à effet tunnel (STS) est utilisée pour comprendre les propriétés fondamentales des supraconducteurs [22, 23] même non conventionnels [24]. Elle permet la recherche des excitations à basse énergie ou de la présence de "zéros" dans le gap supraconducteur dans le but de mieux comprendre la symétrie du paramètre d'ordre décrivant la transition supraconductrice d'un composé donné. L'établissement d'un STM/STS possède l'avantage supplémentaire de pouvoir faire de la spectroscopie à effet tunnel avec, en principe une résolution atomique. Toutefois, il est très important de contrôler la qualité de la surface de l'échantillon

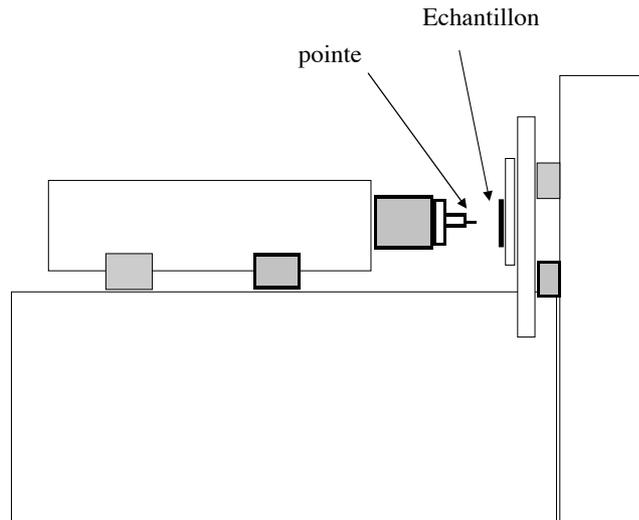


FIG. 4.9: Dispositif expérimental du microscope à effet tunnel.

pour obtenir des résultats précis et pour atteindre une résolution en énergie suffisante nécessaire à la résolution de structures fines dans la densité d'état. Nous présentons ici les premiers résultats de spectroscopie par effet tunnel effectués sur un monocristal de Sr_2RuO_4 jusqu'à 300 mK. Il s'agit des premières mesures de STM/STS effectuées sur ce composé.

Le microscope est composé d'une pointe et d'un dispositif de déplacement horizontal et vertical. La pointe est faite d'un fil d'or coupé en biais à l'aide d'un ciseau pour d'obtenir une extrémité très fine. Elle est montée sur une table de déplacement X-Y constituée de trois piezoélectriques de cisaillement capables de couvrir une surface d'environ $4000 \times 4000 \text{ \AA}^2$. Le mouvement grossier (approche) de la pointe par rapport à l'échantillon permet de faire des déplacements d'environ 2 mm, et est contrôlé par un moteur pas à pas, constitué à partir de piézoélectrique de cisaillement. Le mouvement fin vertical est contrôlé par un piézotube qui permet des déplacements d'environ 400 Å . Dans ce montage, la pointe se déplace et l'échantillon reste fixé, ce qui permet de le cliver plus facilement dans le cryostat. La figure 4.9 représente le dispositif expérimental du microscope. La partie gauche schématise les piézoélectriques et le pointe de fil d'or et la partie droite représente l'échantillon clivé fixé. Le principe de la mesure est alors d'envoyer une différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon (V), qui va provoquer un effet tunnel, et de mesurer la très faible intensité, I inférieure à 1 nA, qui en résulte. Ceci nous permet de sonder la

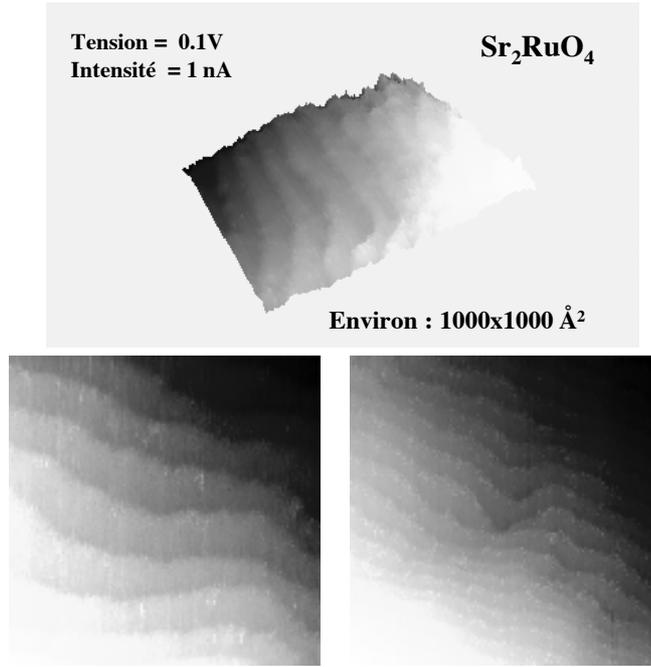


FIG. 4.10: Images topographiques de la surface clivé d'un monocristal de Sr_2RuO_4 possédant une rugosité d'environ 50 nm. Les marches sont clairement observées.

densité d'état au niveau de fermi localement (contrairement à la chaleur spécifique qui mesure la densité d'état moyenne).

Ces mesures ont été effectuées sur les meilleurs monocristaux que j'ai obtenus ($T_c=1.3$ K), dans leur phase supraconductrice. La surface de l'échantillon (plan (a,b)) est préparée en clivant le cristal à température ambiante pour les premières mesures. L'image topographique de la surface représentée sur la figure 4.10 montre que l'échantillon possède une bonne qualité de surface qui est bien métallique. On peut aussi observer des marches sur la face clivée d'environ 50 nanomètres de hauteur. Il suffit alors de se placer sur l'une d'entre elle pour commencer la spectroscopie tunnel. Cette mesure consiste à faire varier la tension et à mesurer la caractéristique $I=f(V)$ et donc la conductance. Elle est représentée ici sur la figure 4.11 en fonction de la tension envoyée. Nous apercevons sur cette courbe un petit gap supraconducteur à tension nulle qui n'a rien de comparable avec les gaps dans les supraconducteurs de type BCS (avec une conductance qui chute à zéro à 0 V). Néanmoins, c'est la première observation directe du gap supraconducteur dans Sr_2RuO_4 . La théorie BCS prévoit une valeur du gap de $\Delta_0 = 1.73k_B T_C \approx 0.2$ meV pour un supraconducteur ayant une T_c de 1.3 K. Ici on mesure un gap du même ordre de grandeur, d'environ 0.3 meV. Dans le contexte particulier des supraconducteurs non conventionnels, nous pouvons considérer la surface clivée mesurée comme un défaut cristallin (puisqu'on passe d'un réseau tridimensionnel à un réseau bidimensionnel) qui peut facilement détruire les paires

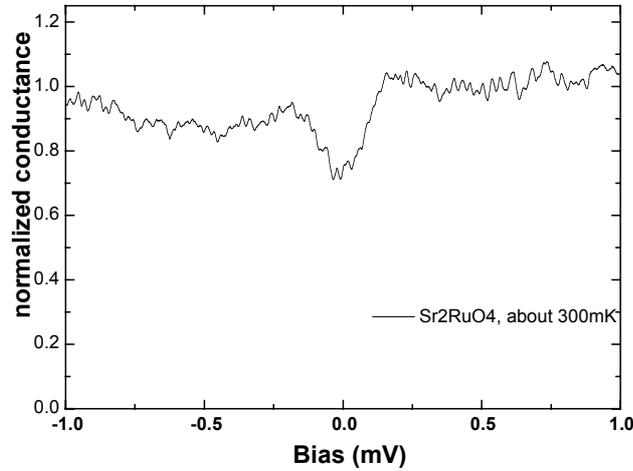


FIG. 4.11: Conductance en fonction de la différence de potentiel entre la pointe et la surface du cristal de Sr_2RuO_4 mesurée à 300 mK. On observe un petit gap à tension nulle.

de Cooper en surface. Ainsi, le gap supraconducteur doit être faible ou même inexistant en surface, ce qui peut expliquer le petit gap de nos mesures. De plus, nous avons vu que le gap possédait des lignes de zéros. Il doit donc s'annuler dans certaines directions de l'espace des phases et sa contribution totale est forcément inférieure à celle d'un gap de supraconducteur BCS, comme observé sur la figure 4.11.

Ces premiers résultats sont très encourageants puisqu'un gap a été observé directement par spectroscopie à effet tunnel. Cependant, ces résultats ne nous permettent pas encore d'obtenir des informations précises sur la symétrie du paramètre d'ordre. La prochaine étape sera une mesure sur monocristal clivé à froid (dans le cryostat) pour avoir une surface la plus propre possible.

4.5 Conclusion

Les premières mesures dans la phase supraconductrice ont été effectuées sur les monocristaux que nous avons synthétisé qui ont différentes températures critiques. La chaleur spécifique a été mesurée pour quelques monocristaux et a permis de confirmer la présence d'une supraconductivité en volume dans nos échantillons. Le saut de chaleur spécifique a permis de valider les valeurs de T_c trouvées par susceptibilité. Les mesures de résistivité

ont révélé des transitions supraconductrices bien supérieures à la limite T_{c0} égale à 1.5 K, différentes des valeurs trouvées par susceptibilité ou par chaleur spécifique. Elles ont permis de détecter une anomalie dans deux des échantillons avant la transition encore jamais aperçue dans ce composé. Nous avons aussi observé sur un monocristal une transition supraconductrice vers 3 K traduisant la présence de la “phase 3 K” dans l’échantillon. Les valeurs de résistivités résiduelles mesurées nous ont permis d’estimer les libres parcours moyens dans nos échantillon qui vont jusqu’à 9000 Å. Ces valeurs élevées donnent une information valable en ce qui concerne la bonne qualité des monocristaux synthétisés. Enfin, les premières mesures de STS/STM ont permis l’observation directe du gap supraconducteur. Des études complémentaires sont prévues pour confirmer et approfondir cette observation.

Dans toute cette deuxième partie, nous avons vu une multitude de techniques et de mesures très différentes nécessaires à l’obtention de monocristaux de bonne qualité. Il a fallu maîtriser le processus de croissance, comprendre et résoudre les problèmes liés à la cristallogénèse pour arriver à synthétiser des monocristaux supraconducteurs et de gros volume. Les plus purs ont permis d’effectuer les mesures dans la phase supraconductrice qui ont fait l’objet de ce dernier chapitre.

De plus, toujours dans le but de connaître la nature de la supraconductivité dans Sr_2RuO_4 , l’étude des excitations magnétiques par diffusion inélastique des neutrons dans ce composé est incontournable. Vue la faiblesse des signaux obtenus dans ce genre de mesures, le but de ce travail était de synthétiser des monocristaux de taille suffisante (centimétrique) et supraconducteurs. Grâce à un important travail de cristallogénèse, nous avons pu réaliser ces expériences sur nos monocristaux. Elles sont présentées dans la partie III de ce manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. P. Mackenzie, R. K. W. Haselwimmer, A. W. Tyler, G. G. Lonzarich, Y. Mori, S. Nishizaki and Y. Maeno , Phys. Rev. Lett. **80**, 161 (1998).
- [2] B. Lussier, B. Ellman, L. Taillefer, Phys. Rev. B **53**, 5145 (1996).
- [3] H. Suderow, J.P. Brison, A. Huxley, J. Flouquet, Phys. Rev. Lett. **80**, 165 (1998).
- [4] S. Nishizaki, Y. Maeno and Z. Mao, J. of Low Temp. Phys. **117**, 1581 (1999).
- [5] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori and Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. **84**, 5387 (2000).
- [6] I. Bonalde et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 4775 (2000).
- [7] K. Izawa et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 2653 (2001).
- [8] M. A. Tanatar, M. Suzuki, S. Nagai, Z. Q. Mao, Y. Maeno and T. Ishiguro, Phys. Rev. Lett. **86**, 2649 (2001).
- [9] C. Lupien, W. A. McFarlane, C. Proust and L. Taillefer, Phys. Rev. Lett. **86**, 5986 (2001).
- [10] M. J. Graf and A. V. Balatsky, Phys. Rev. B **62**, 9697 (2000).
- [11] Y. Hasegawa, K. Machida and M. Osaki, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 336 (2000).
- [12] M. E. Zhitomirsky and T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **85**, 057001 (2001).
- [13] T. M. Rice and M. Sigrist, J. Phys. : Cond. Matt. **7**, L643 (1995).
- [14] N. E. Hussey, A. P. Mackenzie, J. R. Cooper, Y. Maeno, S. Nishizaki and T. Fujita, Phys. Rev. B **57**, 5505 (1998).
- [15] Z. Q. Mao, Y. Maeno and H. Fukasawa, Materials-Research-Bulletin **35**, 1813 (2000).
- [16] A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov, Zh. Eksperim. Theor. Fiz. **39**, 1781 (1960), Soviet. Phys. JETP **12**, 1243 (1961).
- [17] P. Lindqvist, A. Nordström and Ö. Rapp, Phys. Rev. Lett. **64**, 2941 (1990).
- [18] P. Santhanam, C. C. Chi, S. J. Wind, M. J. Brady and J. J. Bucchignano, Phys. Rev. Lett. **66**, 2254 (1991).
- [19] R. Vaglio, C. Attanasio, L. Maritato and A. Ruosi, Phys. Rev. B **47**, 15302 (1993).
- [20] Y. Maeno, T. Ando, Y. Mori, E. Ohmichi, S. Ikeda, S. Nishizaki and S. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. **81**, 3765 (1998).
- [21] T. Ando, Takima, Y. Mori and Y. Maeno, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1651 (1999).
- [22] A. Yazdani et al., Sciences **275**, 1767 (1997).
- [23] H. Suderow et al., Physica C **332**, 327 (2000).
- [24] S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida and J. C. Davis, Nature **403**, 746-750 (2000).

Troisième partie

Excitations magnétiques dans Sr_2RuO_4

INTRODUCTION

Dans les supraconducteurs non conventionnels, l'interaction attractive entre les électrons n'est pas systématiquement le mécanisme classique (l'interaction électrons-phonons). Il peut aussi provenir des corrélations électroniques présentes dans le composé et être lié à la présence de fluctuations de spins. Ceci est le cas dans certains supraconducteurs non conventionnels comme par exemple $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ (de symétrie d) et UPt_3 ainsi que dans l' ^3He superfluide qui présente des fluctuations ferromagnétiques.

Il a été longtemps suggéré que Sr_2RuO_4 était un supraconducteur non conventionnel dont le paramètre d'ordre décrivant la transition supraconductrice possédait une symétrie p [1]. Le fait que le composé voisin à 3 dimensions SrRuO_3 soit ferromagnétique (FM) laisse suggérer la présence de fluctuations de spin ferromagnétiques dans Sr_2RuO_4 . De plus, la connaissance du mécanisme d'appariement des paires dans l' ^3He superfluide induite par de fortes fluctuations ferromagnétiques renforçait cette idée. Dans cette logique, il apparaissait naturel que Sr_2RuO_4 soit un supraconducteur triplet. Depuis, des expériences en RMN ont largement prouvé la présence de cet état triplet [2]. La découverte récente de l'antiferromagnétisme (AFM) dans Ca_2RuO_4 a causé des doutes sur ces considérations. Ce composé a la même structure cristallographique que Sr_2RuO_4 à la seule différence de l'inclinaison et de la rotation de ses octaèdres RuO_6 [3]. Ces modifications ont un effet énorme sur les propriétés magnétiques : Ce composé devient antiferromagnétique avec un moment magnétique supérieur à $1 \mu_B/\text{Ru}$. Ceci suggère des tendances vers l'AFM dans Sr_2RuO_4 et oblige à reconsidérer l'image simple de la présence de fluctuations FM qui induiraient la supraconductivité dans Sr_2RuO_4 [1, 4]. Cette tendance vers l'AFM s'est confirmée par l'étude récente du composé $\text{Sr}_2\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ montrant la présence d'un ordre AFM [5, 6].

La surface de Fermi de Sr_2RuO_4 a été bien déterminée expérimentalement par oscillations de Haas Van Alphen et est composée de trois bandes [7, 8]. L'une d'entre elle, la bande γ , provient des orbitales $\{x, y\}$ et est bidimensionnelle (cylindrique dans l'espace des \vec{k}). Il s'agit d'une bande d'électrons. Les deux autres, α de trous et β d'électrons, proviennent des orbitales $\{x, z\}$ et $\{y, z\}$ du ruthénium et sont quasi-unidimensionnelles comme le montre la figure 12 [4]. Les deux bandes α et β peuvent être visualisées comme

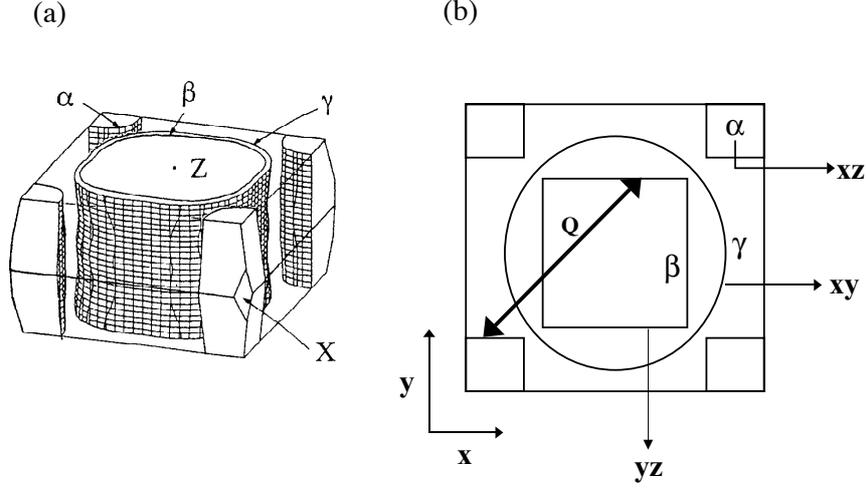


FIG. 12: Surface de Fermi de Sr_2RuO_4 (a) en trois dimensions (b) projetée sur le plan $(1,0,0)$. L'emboîtement s'effectue entre les bandes α et β .

des plans parallèles séparés par une distance de $Q = 2\pi/3a$, dans les deux directions x et y . Ainsi des transitions sont possibles entre ces bandes et amènent à des effets d'emboîtement (voir chapitre 3 partie I). Ces effets d'emboîtement peuvent être observés au vecteur d'onde $\mathbf{k} = (Q, k_y)$, $\mathbf{k} = (k_x, Q)$, et plus spécialement à $\mathbf{Q} = (Q, Q)$. Ils vont entraîner une augmentation de la susceptibilité $\chi(\mathbf{Q}, \omega)$ en ces points précis. Ces augmentations sont visibles par diffusion inélastique des neutrons.

I.I. Mazin et D. J. Singh [9] ont analysé les propriétés magnétiques des ruthénates. En particulier, les raisons du ferromagnétisme dans SrRuO_3 (et CaRuO_3 proche du ferromagnétisme) sont confirmées par le critère de Stoner ($I(0)N(0) > 1$) qui est vérifié dans SrRuO_3 avec $IN = 1.23$ (et $IN \approx 1$ pour CaRuO_3). Pour Sr_2RuO_4 , ils ont procédé de la même manière : dans un plan individuel RuO_2 , le facteur de Stoner (2D) est faiblement dépendant de q et vaut : $I(q) \approx 0.43\text{eV}/(1+0.08q^2)$, ce qui favorise les fluctuations de spin ferromagnétiques dans le plan. Toutefois, les effets d'emboîtement observés dans la surface de Fermi de Sr_2RuO_4 introduisent des complications et peuvent amener à des fluctuations de spins incommensurables (IC) au vecteur $\mathbf{Q} = (2\pi/3a, 2\pi/3a)$ qui vont s'ajouter aux fluctuations FM. La susceptibilité sans interaction peut alors s'écrire comme ayant deux contributions :

$$\chi_0(\mathbf{q}) = N(O) + \chi_n(\mathbf{q}) \quad (1)$$

où $\chi_n(\mathbf{q})$ est la contribution provenant de l'emboîtement. La susceptibilité avec interaction s'exprime alors grâce au facteur de Stoner $I(q)$ comme :

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0(\mathbf{q})}{1 - I(q)N(0) - I(q)\chi_n(\mathbf{q})} \quad (2)$$

Cette forme implique deux sortes de fluctuations dans le composé Sr_2RuO_4 : une FM à $\mathbf{q} = 0$ et une AFM à $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$. Si $I(Q)N(0) + I(Q)\chi_n(\mathbf{Q}) > I(0)N(0)$, les fluctuations IC dominent. Ce qui semble être le cas dans Sr_2RuO_4 [10, 11]. Dans ce raisonnement, l'instabilité FM est possible si on ajoute à la structure cristallographique de Sr_2RuO_4 des plans RuO_2 , ce qui permettrait d'augmenter $N(0)$. Ceci a été vérifié expérimentalement pour les composés de la famille Ruddlesden-Popper avec $n=2$ ou 3 (voir le chapitre 1 de la partie II).

L'étude des fluctuations de spins revient à déterminer la susceptibilité dynamique (théorème de fluctuation-dissipation). Les deux principales mesures qui donnent accès à la susceptibilité sont les mesures par diffusion inélastique des neutrons et les mesures de RMN. En RMN, il y a soit les mesures de $1/T_1T$, avec T_1 le temps de relaxation longitudinal des spins des noyaux, qui sondent les fluctuations sur tout l'espace des q avec une énergie ω qui tend vers 0,

$$\frac{1}{T_1T} \propto \sum_{q, \omega \rightarrow 0} A_q \frac{\chi''(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} \quad (3)$$

soit les mesures de Knight shift (KS) qui ne voient que les contributions vers $Q=0$ intégrées sur toutes les énergies :

$$K \propto \lim_{q \rightarrow 0} \int \frac{\chi''(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} d\omega = \lim_{q \rightarrow 0} \chi'(\mathbf{q}, \omega = 0) \quad (4)$$

Ces dernières [2] montrent clairement qu'il existe un signal en $q=0$ qui fait penser à la présence de fluctuations ferromagnétiques ou indépendantes de q . Les mesures de $1/T_1T$ comparées aux mesures de diffusion inélastiques (localisées en q) montrent elles aussi la présence de cette contribution qui s'ajoute aux effets d'emboîtement [12]. Sur la figure 13, on voit ces deux contributions avec les effets d'emboîtement qui dépendent de la température superposés à un signal indépendant de T . Ishida propose d'écrire le signal magnétique total comme :

$$\sum_q \left[\frac{\chi''_{in}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} \right] = \sum_{q \approx q_0} \left[\frac{\chi''_{IC}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} \right] + \frac{\pi\chi(0)}{\Gamma_{q-ind}} \quad (5)$$

où le premier terme est la contribution IC qui dépend de q associé avec les bandes α et β et le second terme est la contribution de type liquide de Fermi indépendant de q provenant

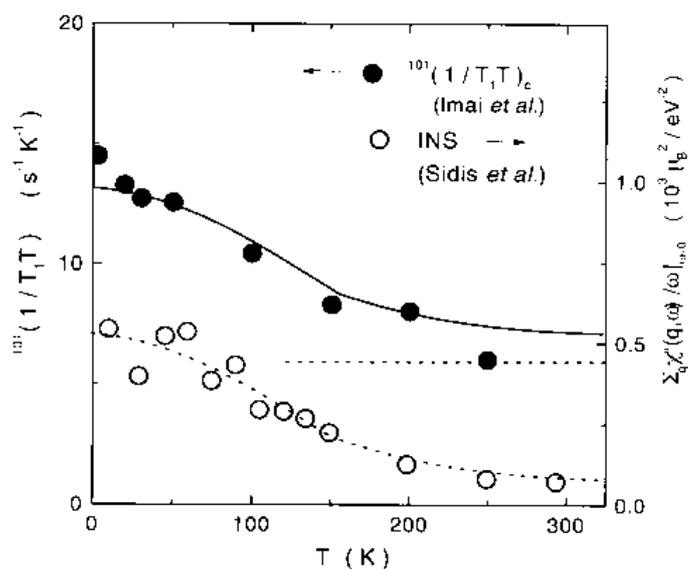


FIG. 13: Comparaison entre les mesures de $1/T_1T$ en RMN [13] et la contribution incommensurable estimée par diffusion inélastique des neutrons [10]. Le trait noir représente le calcul théorique qui inclue les deux contributions : les fluctuations IC et la contribution indépendante de q . Cette figure est extraite de la référence [12].

sûrement de la bande γ . L'utilisation de la diffusion inélastique des neutrons pour étudier les fluctuations de spins dans Sr_2RuO_4 apparaît alors comme inévitable, cet outil précieux a l'avantage de sonder les fluctuations à une énergie définie et à un vecteur d'onde précis.

Dans cette dernière partie, les fluctuations de spin IC dûes aux effets d'emboîtement sont observées par diffusion inélastiques des neutrons dans la phase normale (chapitre 1) et dans la phase supraconductrice (chapitre 2). Le chapitre 3 est consacré à l'étude de l'anisotropie de la susceptibilité dynamique dans Sr_2RuO_4 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T.M. Rice and M. Sigrist, *J. Phys. Condens. Matter* **7**, L643 (1995).
- [2] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, *Nature* **396**, 658 (1998).
- [3] M. Braden, W. Reichardt, S. Nishizaki, Y. Mori and Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **58**, 847 (1998).
- [4] I.I. Mazin and D.J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **79** 733 (1997).
- [5] M. Minakata and Y. Maeno, *cond-mat/0101367* (2001).
- [6] M. Braden, O. Friedt, Y. Sidis, P. Bourges, M. Minakata and Y. Maeno, *cond-mat/0107579* (2001).
- [7] A.P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M.P. Ray, G.G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3786 (1996).
- [8] C. Bergemann, S.R. Julian, A.P. Mackenzie, S. Nishizaki and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2662 (2000).
- [9] I.I. Mazin and D.J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **82** 4324 (1999) .
- [10] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. Nishizaki, Y. Maeno, and Y. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3320 (1999).
- [11] F. Servant, S. Raymond, B. Fåk, P. Lejay, and J. Flouquet, *Solid State Commun.* **116**, 489 (2000).
- [12] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Minami, Y. Kitaoka, Z.Q. Mao, H. Fukazawa, and Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **64**, 100501 (2001).
- [13] T. Imai, A. W. Hunt, K. R. Thurber, and F. C. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3006 (1998).

FLUCTUATIONS INCOMMENSURABLES EN PHASE NORMALE

1.1 Introduction

Nous avons utilisé la diffusion inélastique des neutrons pour étudier les excitations magnétiques dans l'état normal de Sr_2RuO_4 . Dans cette série de mesures, nous avons sondé principalement le plan (a^*, b^*) de l'espace réciproque pour la recherche des fluctuations de spins dans Sr_2RuO_4 , et ce, sur une grande gamme d'énergie de transfert. Les excitations magnétiques attendues sont les fluctuations incommensurables de spins autour du vecteur d'onde $\mathbf{Q}_0 = (\pm 2\pi/3a, \pm 2\pi/3a, 0)$, prévue par Mazin [1], dûes aux propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi, et les fluctuations de spins ferromagnétiques qui devraient être à l'origine de l'appariement des électrons en paires de Cooper dans Sr_2RuO_4 . Quelques mesures selon l'axe c ont été aussi effectuées dans le but de caractériser les corrélations électroniques dans Sr_2RuO_4 .

1.2 Dispositif expérimental

Pour ces mesures, nous avons utilisé des monocristaux de grande pureté cristallographique. Un assemblage de trois monocristaux de deux tirages différents, avec au total 400 mm^3 monocristallin et une mosaïcité de l'ensemble égale à 0.6° (qui ne correspond pas à la mosaïcité réelle de l'échantillon) a été réalisé. Elle est mesurée par diffusion élastique des neutrons sur la raie de Bragg (002) (voir figure 1.1) en prenant la Largeur totale à Mi-Hauteur (LMH). Le monocristal issu du premier tirage a poussé dans le four à image selon la direction [100] et n'est pas supraconducteur tandis que les deux autres ont poussé selon l'axe [110] et sont supraconducteurs au dessous de 1 K. Nous supposons comme c'est le cas dans le composé à fermion lourd UPt_3 [2] que les propriétés supraconductrices sont extrêmement sensibles aux défauts alors que les fluctuations de spin ne le sont pas. Ceci devient évident lorsqu'on compare nos premiers résultats expérimentaux à ceux de Sidis et

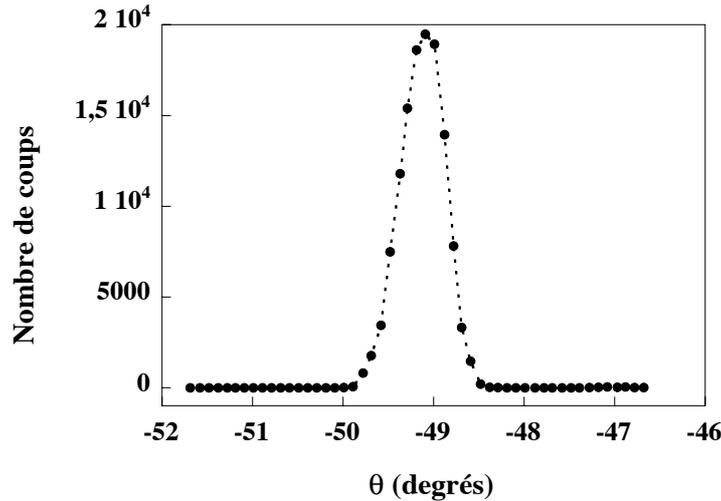


FIG. 1.1: Mosaïcité d'un ensemble de trois monocristaux de Sr_2RuO_4 vue par réflexion de Bragg sur la raie 002. La largeur à mi-hauteur donne une mosaïcité de 0.6° .

al.[3] qui ont les même données avec des cristaux possédant des T_c différents. Nous mesurons ici les fluctuations dans la phase normale du composé à la température de 1.6 K, les échantillons sont refroidis par un cryostat orange. La plupart des mesures ont été effectuées sur IN22 à l'ILL (instrument CRG-CEA). La recherche des fluctuations ferromagnétiques, plus laborieuse, a nécessité aussi l'utilisation de IN12 un trois axes de l'ILL (CRG-CEA) installé sur une source de neutrons froids. La plupart des mesures ont été effectuée avec une énergie finale des neutrons fixée $E_F=14.7$ meV avec des collimations naturelles. L'énergie de résolution qui en résulte correspond à la largeur à mi-hauteur du signal incohérent et vaut 1.2 meV. Dans la suite, le vecteur de diffusion $\mathbf{Q} = (Q_H, Q_K, Q_L)$ sera indexé dans les unités du réseau réciproque (r.l.u. pour reciprocal lattice units), $a^*=b^*=1.623 \text{ \AA}^{-1}$, $c^*=0.493 \text{ \AA}^{-1}$.

Les fluctuations de spins recherchées dans Sr_2RuO_4 sont localisées autour du vecteur d'emboîtement, c'est-à-dire en $\mathbf{q}_0 = (\pm 0.3, \pm 0.3, 0)$. Notons que $\mathbf{Q}_0 = \mathbf{q}_0 + \tau$ où \mathbf{q}_0 est le vecteur de diffusion dans la première Zone de Brillouin (ZB) et τ est le vecteur du réseau réciproque. Ici, les mesures sont principalement effectuées avec le vecteur de diffusion \mathbf{Q} dans le plan (a^*, b^*) de l'échantillon. Nous pourrions ainsi voir ces fluctuations en plusieurs vecteurs équivalents, par exemple en : $(0.3, 0.3, 0)$, $(0.7, 0.7, 0)$, $(1.3, 1.3, 0)$... Nous verrons par la suite que ces fluctuations sont indépendantes de Q_L donc on peut les observer en $\mathbf{q} = (\pm 0.3, \pm 0.3, Q_L)$ quelque soit Q_L et en particulier pour $Q_L=1$. Ainsi, comme le montre la figure 1.2 qui représente la 1ère ZB en trois dimensions, dans le groupe d'espace $I4/mmm$, le vecteur de diffusion $(0.3, 0.3, 1)$ est équivalent au vecteur bidimensionnel $(0.3, 1.3, 0)$. En effet, on peut reporter le plan (001) à côté de la première ZB, le long de l'axe (010) . Ce plan,

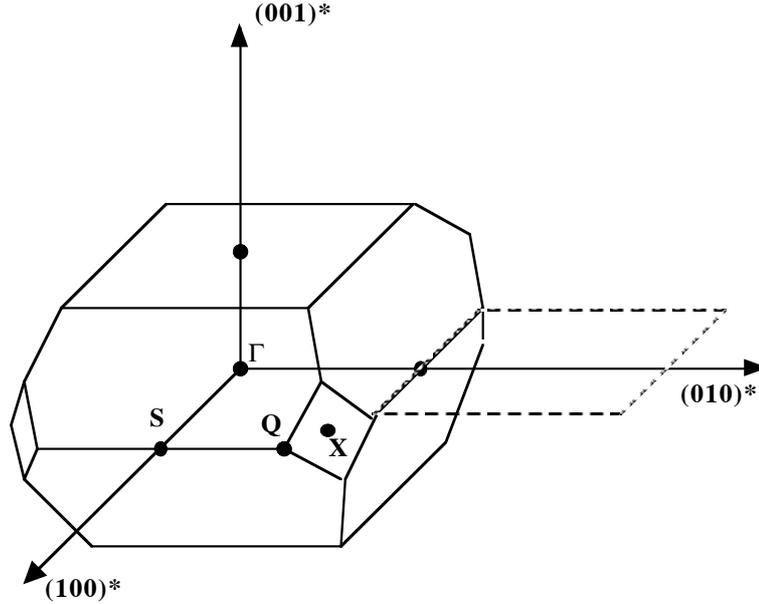


FIG. 1.2: Première Zone de Brillouin (ZB) de Sr_2RuO_4 . Cette zone se répète indéfiniment dans l'espace pour former le réseau réciproque. Le plan en pointillé n'appartient pas à la 1ère ZB mais est équivalent au plan (001).

qui est dessiné en pointillé sur la figure 1.2 est équivalent à un plan qui n'appartient pas au plan de base (a^*, b^*) sondé. On peut y accéder mais il n'apportera pas de renseignement sur la physique du plan (a, b). Nous pouvons observer sur la figure 1.3, la projection du réseau réciproque de Sr_2RuO_4 sur le plan (100) et (010). Le vecteur de diffusion est positionné dans ce plan. Les vecteurs Q_i représentent les endroits où l'on peut observer les fluctuations incommensurables de spin liées aux effets d'emboîtement. Le point S est calculé à partir de la formule :

$$S = \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{a^2}{c^2} \right), 0, 0 \right] \quad (1.1)$$

Dans nos mesures, nous cherchons les pics incommensurables localisés en : $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ et $\mathbf{Q}_2 = (0.7, 0.7, 0)$. Nous avons deux raisons principales pour choisir ces vecteurs. En effet, nous avons vu au chapitre 3 de la partie I que l'intensité observée dépendait du facteur de forme $F(\mathbf{Q})$ qui décroît quand Q augmente faisant ainsi baisser l'intensité des pics magnétiques. C'est pourquoi, il faut choisir un vecteur \mathbf{Q} qui soit le plus petit possible pour pouvoir observer ces effets de faible intensité. D'autre part, le vecteur $Q_3 = (0.3, 0.3, 0)$ qui possède la plus petite norme n'est pas approprié puisqu'on mesure en parallèle le faisceau direct qui est beaucoup plus intense que le pic incommensurable. Nous travaillons ici essentiellement autour du vecteur $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$.

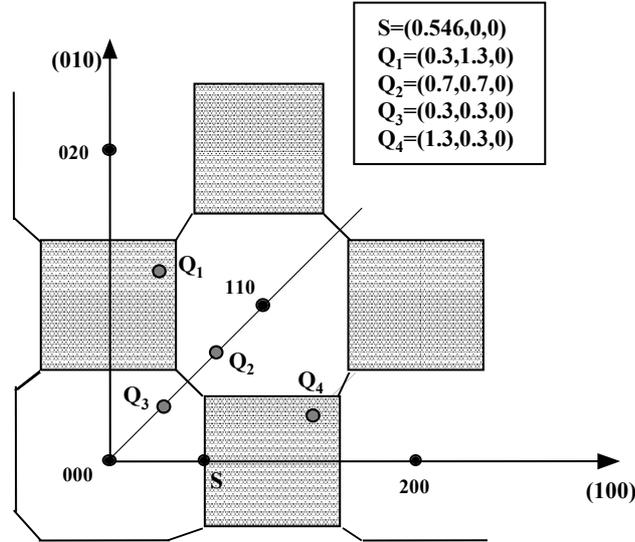


FIG. 1.3: Plan (a^*, b^*) du réseau réciproque de Sr_2RuO_4 .

1.3 Dépendance en q des fluctuations en phase normale

Ces premières mesures nous permis de confirmer la présence du pic incommensurable dans Sr_2RuO_4 , déjà observé par Sidis et al [3]. Nous avons sondé l'espace réciproque selon a^* , en $\mathbf{Q} = (Q_H, 1.3, 0)$, ceci à différentes énergies de transfert : $\omega = 3, 4, 6$ et 12 meV comme le montre la figure 1.4. Ces scans sont effectués à une température de 1.6 K et notons que le scan à 3 meV a été obtenu avec une énergie finale différente des autres scans, fixée à 8 meV. Ici, le moniteur $15\,000$ équivaut à environ 16 minutes (à $\omega = 6$ meV) de comptage pour chaque point. Les barres d'erreurs sont calculées en prenant la racine carrée du nombre de coups. Sur la figure 1.4, on peut voir que chaque scan présente un pic bien défini sur un bruit de fond constant en Q . A toutes les énergies, le spectre d'excitation est fortement localisé autour de $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$, correspondant au vecteur attendu pour les effets d'emboîtement. Ceci indique que ces fluctuations ne sont pas dispersives en Q . De plus, la largeur du pic ne change pas de façon significative avec l'énergie de transfert ω . Le scan à $\omega = 12$ meV est décrit par une gaussienne localisée en \mathbf{Q}_1 et ayant une largeur à mi-hauteur (LMH) en Q de 0.12 (1) r.l.u., après correction de la résolution en Q de l'instrument selon la direction a^* de 0.0258 (1). Cette résolution est estimée à partir du pic de Bragg de la raie (200) . Si on passe dans l'espace réel maintenant, cette LMH correspond à une longueur de corrélation $\xi_{ab} = a / (2\pi\kappa_{ab}) = 10.3(8)$ Å, c'est à dire à environ $3-4$ mailles. D'autres scans selon les directions $(1, 1, 0)$, $(1, -1, 0)$, $(0, 1, 0)$ montrent des résultats similaires, ce qui signifie que les corrélations magnétiques en \mathbf{Q}_1 sont isotropiques dans le plan (a, b) . Lorsque nous balayons l'espace réciproque, nous repérons des pics de

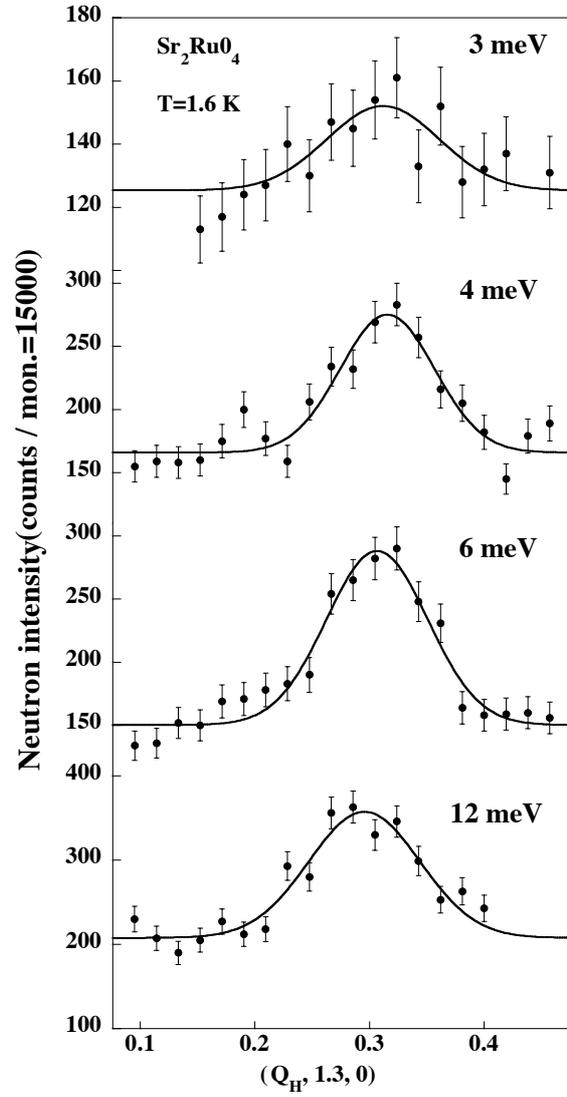


FIG. 1.4: Scans selon la direction a^* autour du vecteur $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ pour différentes énergies de transfert comme indiqué sur la figure.

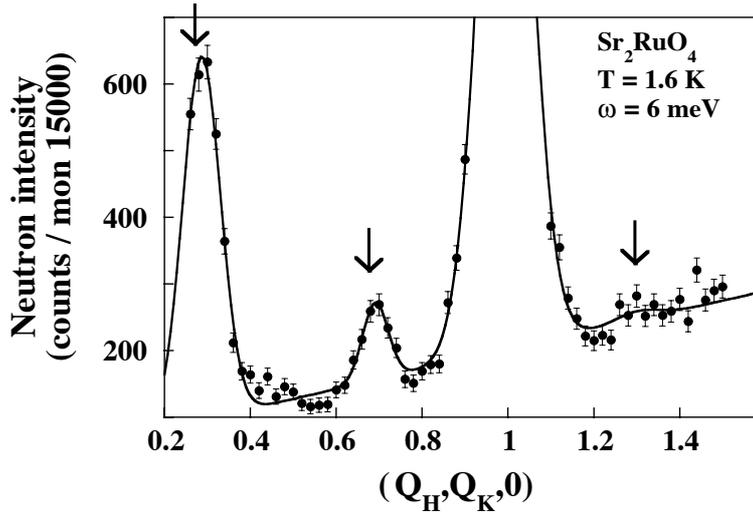


FIG. 1.5: Scan le long de la direction (110) à énergie de transfert fixée $\omega=6\text{meV}$. Outre la diffusion nucléaire, la décroissance de l'intensité des pics fléchés quand Q augmente confirme leur origine magnétique.

différentes origines (magnétiques, phonons,...). Pour s'assurer du caractère magnétique du pic observé, nous devons effectuer les mêmes scans à des températures plus élevées où les corrélations magnétiques s'estompent. Comme le montre Sidis et al. (voir fig. 1 réf.[3]), les corrélations magnétiques dans Sr_2RuO_4 disparaissent vers 200 K. De plus, nous avons effectué un scan selon la direction (110), à 6 meV et $T=1.6\text{ K}$ pour observer la décroissance de l'intensité avec Q sur trois pics incommensurables. On peut voir sur la figure 1.5 que le premier pic est localisé autour de $(0.3, 0.3, 0)$, son intensité est assez grande mais le bruit de fond est mal défini à cause du faisceau direct. Le deuxième pic est localisé autour de $(0.7, 0.7, 0)$ avec une intensité plus faible et le dernier est difficile à observer en $(1.3, 1.3, 0)$. Notons la présence d'un pic de diffusion nucléaire en $(1, 1, 0)$. Ce scan confirme encore l'origine magnétique de notre signal puisque la section efficace de diffusion est proportionnelle au carré du facteur de forme magnétique du ruthénium qui décroît quand Q augmente.

1.4 Réponse en énergie

Les récentes mesures effectuées par Sidis et al.[3] nous donne des informations sur les excitations magnétiques sur une gamme d'énergie allant de 2,4 meV à 12 meV. Dans ce travail, nous avons obtenu la réponse en énergie entre 2 meV et 26 meV. Toutefois, nous avons eu des difficultés à extraire le signal magnétique du bruit de fond pour des énergies supérieures à 12 meV à cause de la contamination par les phonons [4]. La figure 1.6 représente les scans en énergie effectués à $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ et en $\mathbf{Q} = (0.14, 1.3, 0)$ à

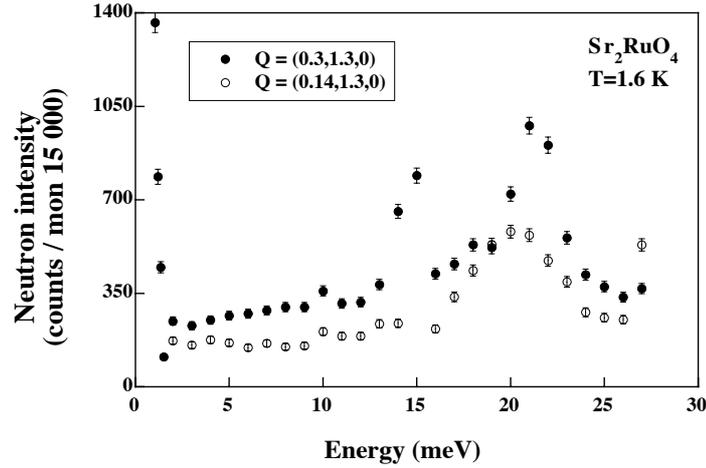


FIG. 1.6: Scans en énergie en $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ qui correspond au haut du pic incommensurable et au niveau du bruit de fond, en $\mathbf{Q} = (0.14, 1.3, 0)$.

$T = 1.6$ K. Le premier vecteur correspond au sommet du pic observé sur la figure 1.4 et le deuxième, au bruit de fond, c'est à dire au pied de ce même pic magnétique. On voit bien sur ces scans, l'apparition des phonons vers 12 meV. Pour obtenir la dépendance en énergie de la réponse magnétique à $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$, nous avons dû soustraire ce bruit de fond pris comme référence en $\mathbf{Q} = (0.14, 1.3, 0)$. Le résultat est représenté sur la figure 1.7. L'intensité du signal augmente jusqu'à environ 8 meV puis sature, en accord avec les premières expériences publiées. A plus haute énergie, le signal décroît légèrement quand ω augmente. Ce signal est proportionnel à la fonction de diffusion $S(\mathbf{Q}, \omega)$, qui est liée à la susceptibilité dynamique $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$ par le théorème de fluctuation-dissipation comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 de la partie I. En considérant le signal magnétique sur toute la gamme d'énergie étudiée ici ($2 \leq \omega \leq 26$ meV), la meilleure façon de fitter nos points expérimentaux en $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ est d'utiliser une Lorentzienne centrée à énergie nulle notée :

$$\chi''(\mathbf{Q}_1, \omega) = \chi'(\mathbf{Q}_1) \frac{\omega \Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (1.2)$$

où $\chi'(\mathbf{Q}_1)$ est la susceptibilité statique et 2Γ la LMH de la forme Lorentzienne. Après convolution de la fonction de diffusion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ avec la fonction de résolution (Gaussienne avec $\Delta\omega = 1.23(2)$ meV), le facteur d'amortissement vaut $\Gamma = 11.4(1)$ meV. Ce facteur d'atténuation représente l'énergie caractéristique des fluctuations de spins, et, si on se place dans l'espace réel, on peut dire qu'il représente un temps de relaxation $\tau = \hbar/\Gamma \approx 6.10^{-14}$ s des fluctuations de spins.

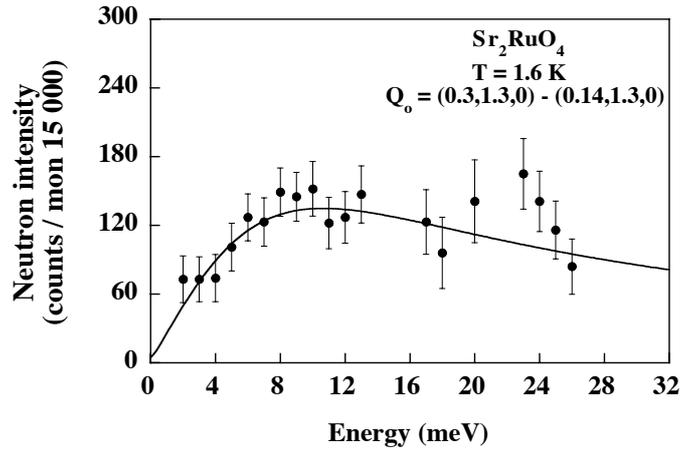


FIG. 1.7: Réponse en énergie du signal magnétique pour le vecteur $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ après soustraction du bruit de fond en $\mathbf{Q} = (0.14, 1.3, 0)$.

1.5 Bidimensionnalité des corrélations

Les mesures de diffusion inélastique dans le plan (a^*, b^*) montrent que les corrélations magnétiques sont localisées autour de $\mathbf{q}_0 = (\pm 0.3, \pm 0.3, 0)$ et à $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_0 + (0, 0, 1)$ puisque que nous observons des pics en $\mathbf{Q}_2 = (0.7, 0.7, 0)$ et en $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ respectivement. La possibilité de mesurer les pics aux vecteurs d'onde réduits avec une composante $Q_L = 1$ dans le plan de base est particulier à la structure tétragonale corps centré, présente dans Sr_2RuO_4 . Le fait que les deux vecteurs réduits $\mathbf{q}_0 = (0.3, 0.3, 0)$ et $\mathbf{q}_1 = (0.3, 0.3, 1)$ donnent des pics magnétiques nous fait penser à la présence de corrélations bidimensionnelles, c'est à dire indépendantes de Q_L . Dans ce cas, elles seraient présentes pour toutes les valeurs de Q_L au vecteur d'onde $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 0.3, Q_L)$. Nous pouvons de plus nous référer au fait que les propriétés électroniques de Sr_2RuO_4 sont essentiellement bidimensionnelles. Vu la configuration de notre dispositif expérimental où le vecteur \mathbf{Q} de diffusion est dans le plan (a, b) , nous avons incliné le cryostat d'un certain angle g_l pour mesurer les fluctuations le long de l'axe c^* . Pour simplifier les calculs de Q_L en fonction de l'angle g_l , nous avons considéré un pic magnétique localisé le long de l'axe $(1, 1, 0)$ en particulier celui autour de $\mathbf{Q}_2 = (0.7, 0.7, 0)$. Le signal de la figure 1.8(a) a été mesuré en $\mathbf{Q} = (Q_H, Q_K, 0)$ le long de l'axe $(1, 1, 0)$ autour de \mathbf{Q}_2 à une énergie de transfert de 6 meV et une température de $T=1.6$ K. Nous avons ensuite incliné le cryostat selon la direction $(1, -1, 0)$ donc à différents angles g_l par rapport au plan basal de l'échantillon, pour constituer un scan entre $Q_L = -0.6$ r.l.u. et $Q_L = 0.6$ r.l.u. à ce même vecteur d'onde $\mathbf{Q}_2 = (0.7, 0.7, 0)$. Ceci équivaut à sonder selon c^* sur plus d'une demi zone de brillouin dans chaque direction.

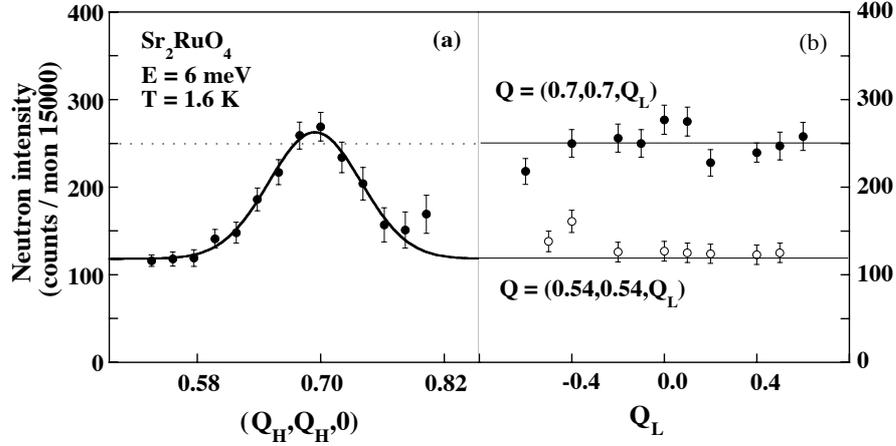


FIG. 1.8: (a) Scan selon la direction (110) autour de $\mathbf{Q}_2 = (0.7, 0.7, 0)$. (b) Scan selon c^* au vecteur $\mathbf{Q} = (0.7, 0.7, Q_L)$.

La figure 1.8(b) représente la variation de l'intensité du pic magnétique le long de l'axe c^* , au vecteur $\mathbf{Q}_2 = (0.7, 0.7, Q_L)$ ainsi que du bruit de fond en $\mathbf{Q} = (0.54, 0.54, Q_L)$ qui sert de référence. Ces mesures montrent que l'intensité est constante le long de la crête $(0.7, 0.7, Q_L)$ et prouvent que les corrélations magnétiques sont bidimensionnelles dans le supraconducteur Sr_2RuO_4 . En effet, on remarque que la LMH est infinie (scan plat) donc si on se place dans l'espace réel, on peut interpréter ceci par une longueur de corrélation qui tend vers 0 selon c^* . Si on se ramène à la structure cristallographique de Sr_2RuO_4 présentée dans la partie II, elle est constituée d'un empilement de plans RuO_2 . On peut alors dire qu'il n'y a des corrélations qu'entre les électrons d'un même plan et aucune corrélation entre électrons appartenant à des plans différents.

1.6 Recherche des fluctuations ferromagnétiques

Nous avons aussi recherché les fluctuations ferromagnétiques à différents vecteurs d'onde : proche de $(0, 0, 0)$, à $\mathbf{Q} = (1, 1, 0)$ et $\mathbf{Q} = (1, 0, 0)$. Aucun signal magnétique n'a été observé à ces vecteurs là, jusqu'à 26 meV. Nous avons, de plus, effectués des recherches sur un autre spectromètre (IN12) qui permet de sonder à des énergies de transfert entre 0.3 meV et 2 meV, mais les fluctuations ferromagnétiques attendues n'ont pas été distinguées dans la phase normale de Sr_2RuO_4 . La figure 1.9 montre deux scans à énergie fixée ($\omega=0.3$ meV et $\omega=1.6$ meV) le long de l'axe a , autour du vecteur $\mathbf{Q} = (1, 0, 0)$. Ces mesures ont

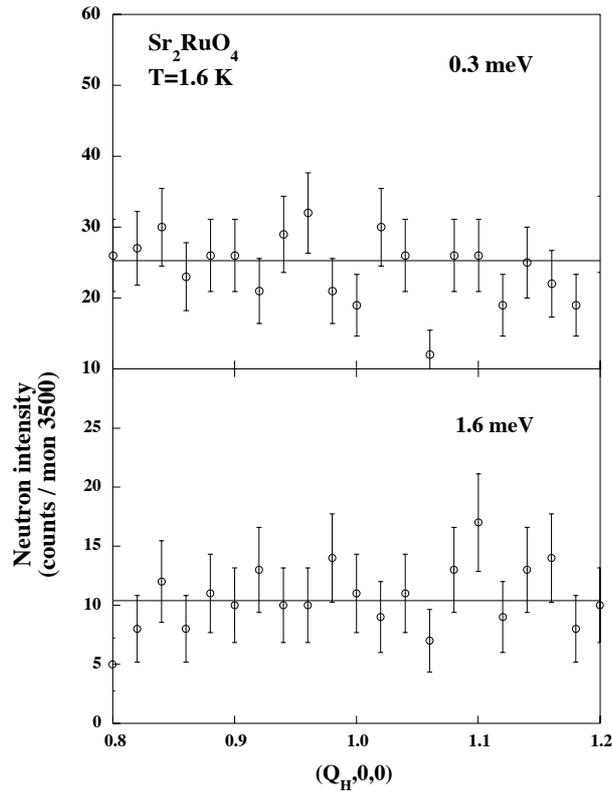


FIG. 1.9: Scan selon la direction (110) autour de $\mathbf{Q} = (1, 1, 0)$ à deux énergies de transfert fixée : $\omega=0.3$ meV et $\omega=1.6$ meV.

été effectuées à $T = 1.6K$ sur le spectromètre IN12. En $\mathbf{Q} = (1, 0, 0)$ et à énergie nulle, on devrait voir le pic de Bragg. A une énergie différentes de 0, on obtient un scan plat qui montre clairement qu'il n'y a pas de fluctuations ferromagnétiques détectables à ces énergies. Si ces fluctuations de spins ferromagnétiques existent elles doivent être incluses dans le bruit de fond (donc très faibles en intensité). Il est aussi possible de ne les voir apparaître que dans la phase supraconductrice de Sr_2RuO_4 .

1.7 Discussion

Les fluctuations magnétiques incommensurables observées à ce jour par diffusion inélastique des neutrons dans Sr_2RuO_4 ont une échelle d'énergie Γ caractéristique de l'état normal : Γ possède le bon ordre de grandeur attendue par rapport à l'augmentation du coefficient linéaire de la chaleur spécifique (γ). En effet, dans la théorie des fluctuations de spin, [5], le rapport $1/\gamma$ a le même ordre de grandeur que Γ . Par exemple, un composé typique à fermion lourd avec une énergie caractéristique de l'ordre de 1 meV va donner un terme linéaire

γ d'environ 500 mJ/molK² pour un paramagnétique de Pauli (cf CeCu₆, CeRu₂Si₂). Si la même équivalence marche pour Sr₂RuO₄ dont le coefficient linéaire de la chaleur spécifique vaut 39 mJ/molK², on s'attend à une énergie caractéristique d'environ 13 meV, en accord avec nos résultats expérimentaux qui nous donne 11.4 meV. Ces données soulignent l'importance des fluctuations de spins dans le liquide de Fermi 2D réalisé dans Sr₂RuO₄. La réponse de Sr₂RuO₄ ressemble aussi beaucoup à celle du système bidimensionnel La₂CuO₄ (ayant la même structure cristallographique que Sr₂RuO₄) dans sa phase métallique [6]. Par exemple, la réponse dans l'état normal du supraconducteur La_{1.86}Sr_{0.14}CuO₄ (T_c = 35 K) est caractérisée par un pic localisé au vecteur d'onde incommensurable $\mathbf{k} = (0.12, 0, 0)$. La longueur de corrélation est d'environ un paramètre de maille et le profil Lorentzien donne une énergie caractéristique $\Gamma = 22$ meV [6]. Dans ce composé, il y a une redistribution de l'intensité magnétique dans l'état supraconducteur avec une énergie de l'ordre de 6 meV, comparable à T_c et à Γ [7]. Le point frappant dans Sr₂RuO₄ est que même dans sa phase normale, nous n'avons observé aucune excitation ayant une énergie comparable à la température critique supraconductrice qui vaut environ 0.4 meV (d'après la théorie BCS : $3k_B T_c$). Pourtant nous avons utilisé la source de neutrons froids de IN12, spectromètre très performant dans cette gamme d'énergie. Sidis et al. n'ont pas observé non plus de telles excitations [3]. En ce qui concerne la recherche des fluctuations ferromagnétiques dans la phase normale, il est intéressant de noter que les récentes expériences de RMN [8] ont été interprétées par la présence de fluctuations indépendantes de \mathbf{q} plutôt que des fluctuations ferromagnétiques. Nos mesures de neutrons ne peuvent pas exclure la présence de fluctuations indépendantes de \mathbf{q} qui seraient incluses dans le bruit de fond.

1.8 Conclusion

Les données confirment l'existence des fluctuations incommensurables de spin provenant des propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi de Sr₂RuO₄. Si nous comparons nos résultats avec les précédents, nous pouvons en déduire que ces fluctuations ne dépendent pas de la qualité du cristal, et en particulier ne sont pas affectées par les différences de température de transition supraconductrice. Les scans selon l'axe *c* prouvent le caractère bidimensionnel des corrélations dans Sr₂RuO₄. La dominance du spectre d'excitation par les fluctuations incommensurables peuvent remettre en question le rôle exclusif des fluctuations ferromagnétiques dans le mécanisme d'appariement des paires de Cooper donnant la supraconductivité dans Sr₂RuO₄. Comme les fluctuations ferromagnétiques sont difficilement observables dans l'état normal, des recherches à très hautes énergies et au dessous

de T_c doivent être effectuées. Nous devons aussi suivre les fluctuations incommensurables à la transition supraconductrice sur des échantillons entièrement supraconducteurs. C'est ce que nous présentons dans le chapitre 2.

Ces mesures montrent aussi l'importance de travailler avec des gros monocristaux sans lesquels on n'aurait pas pu observer ces fluctuations incommensurables. Leur intensité est faible devant le signal obtenu dans les cuprates.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I.I. Mazin and D.J. Singh, Phys. Rev. Lett. **82** 4324 (1999) .
- [2] G. Aeppli, C. Broholm, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner, Vol. 19 (1994) pp. 123-175.
- [3] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. Nishizaki, Y. Maeno, and Y. Mori, Phys. Rev. Lett. **83**, 3320 (1999).
- [4] M. Braden, W. Reichardt, S. Nishizaki, Y. Mori and Y. Maeno, Phys. Rev. B **57**, 1236 (1998).
- [5] T. Moriya, T. Takimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 960 (1995).
- [6] S.M. Hayden, G. Aeppli, H. A. Mook, T. G. Perring, T.E Mason, S-W. Cheong and Z. Fisk, Phys. Rev. Lett. **76**, 1344 (1996).
- [7] T. E. Mason, A. Schröder, G. Aeppli, H. A. Mook, and S. M. Hayden, Phys. Rev. Lett. **77**, 1604 (1996).
- [8] H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, M. Zhiqiang, Y. Mori and Y. Maeno, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3945 (1998).

2.1 Introduction

Nous avons effectué des expériences de diffusion inélastique des neutrons sur des monocristaux de Sr_2RuO_4 dans le but de suivre leur réponse magnétique dans l'état supraconducteur. Les fluctuations incommensurables de spins provenant des propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi et déjà observées dans la phase normale du composé [1, 2] ont été suivies dans sa phase supraconductrice jusqu'à 70 mK. Nous allons dans ce chapitre comparer les différences de comportement entre les deux états : au dessus de T_c et au dessous de T_c et continuer la recherche des fluctuations ferromagnétiques dans la phase supraconductrice.

2.2 Dispositif expérimental et caractérisation des échantillons

Ces mesures de diffusion inélastiques ont été effectuées sur le plus gros monocristal que nous avons synthétisé au four à image. Sa croissance s'est déroulée selon la direction (100) qui représente aussi la direction de l'axe de révolution du cristal cylindrique de 7 cm de long et 4 mm de diamètre. Le monocristal a un poids total de 4.1 g et un volume de 0.66 cm^3 . Il est supraconducteur avec une température critique $T_c = 850 \text{ mK}$. Elle a été déterminée par des mesures de susceptibilité et de chaleur spécifique (pour cette dernière, seulement une petite partie de l'échantillon a été mesuré, environ 64 mg). Le principe de ces mesures est expliqué dans la partie I, et les résultats sont exposés sur la figure 2.1. On peut obtenir de ces mesures une largeur de transition d'environ 150 mK pour cet échantillon. La présence d'un saut à T_c dans la chaleur spécifique (voir insert de la figure 2.1) montre que la supraconductivité est bien présente dans la masse du matériau. Toutefois, le rapport $\Delta C/C$ n'excède pas 11% ; nous n'avons pas pu obtenir des monocristaux d'un tel volume avec une meilleure transition. Nous avons tout de même caractérisé par diffraction X un

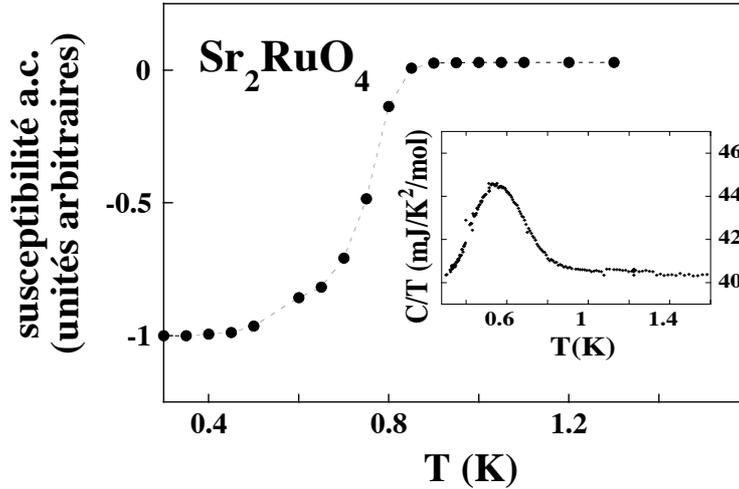


FIG. 2.1: Dépendance en température de la susceptibilité magnétique alternative d'un monocristal de Sr_2RuO_4 . Les pointillés servent à faciliter la lecture. Dans l'insert se trouve la dépendance en température de la chaleur spécifique divisée par la température d'une partie de ce même échantillon.

monocristal de grande pureté chimique, comme expliqué dans la partie II. Le cristal a dû être coupé en trois parties pour réaliser le montage dans la dilution. En effet, le faisceau de neutrons envoyé sur l'échantillon a une largeur d'environ 5 cm et de plus est focalisé par le monochromateur (courbé). Ainsi, il y aura plus de flux au centre du montage des échantillons qui ont donc intérêt à être le plus ponctuel possible. La difficulté majeure est ensuite d'aligner les trois morceaux les uns par rapport aux autres, ce qui est vérifié par diffraction de Bragg. Les trois cristaux sont thermalisés par du cuivre, deux d'entre eux sont alignés dans la même direction tandis que le troisième leur est perpendiculaire. Ce montage a été photographié et est représenté sur la figure 2.2. Pour aligner les trois échantillons, on mesure le pic de Bragg (200) pour les deux premiers et (020) pour le troisième. Il en résulte une mosaïcité de 0.6° . Le montage est ensuite fixé sur une canne à dilution ^3He - ^4He comme le représente la figure 2.3. La canne est insérée dans un cryostat orange et peut atteindre des températures inférieures à 70 mK au niveau de la boîte de mélange. Nous mesurons encore le plan (a,b), le vecteur de diffusion choisi pour ce travail est à nouveau $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$, ce qui nous permettra de comparer nos résultats dans la phase supraconductrice avec ceux de la phase normale de Sr_2RuO_4 . Les mesures ont principalement été effectuées avec une énergie finale des neutrons fixée à $E_f = 14.7$ meV et avec des collimations naturelles. La résolution en énergie vaut 1.2 meV.



FIG. 2.2: Montage des trois échantillons de Sr_2RuO_4 alignés et thermalisés par du cuivre.



FIG. 2.3: Échantillons montés sur la canne à dilution ^3He - ^4He ($T_{\min}=70$ mK).

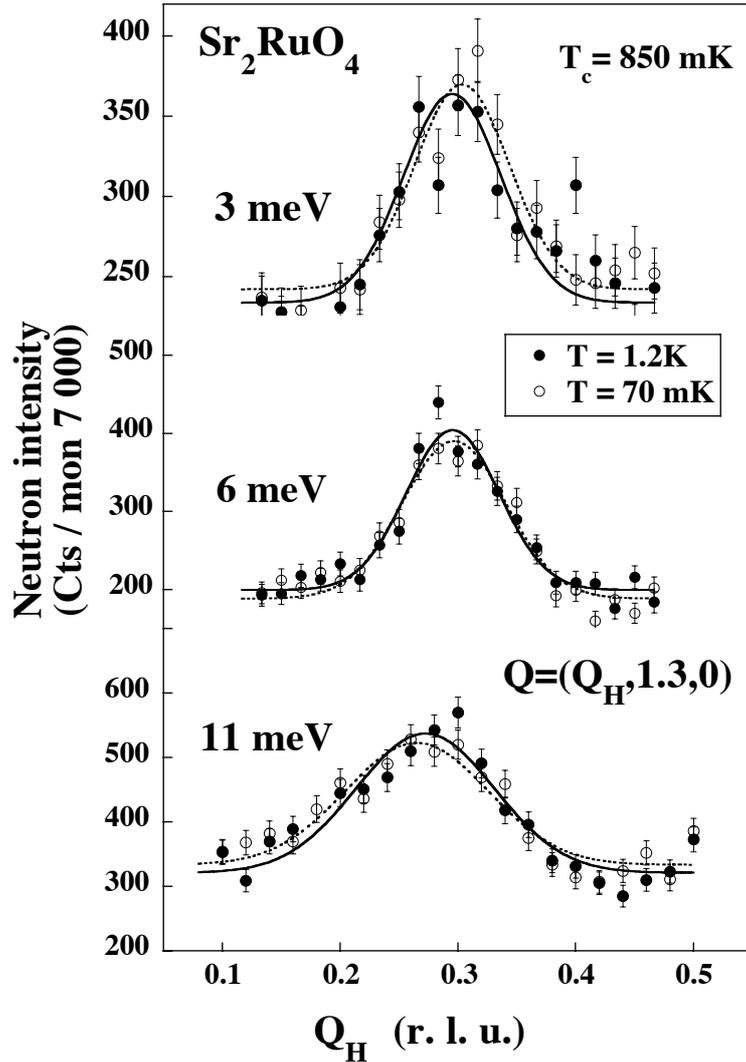


FIG. 2.4: Scans selon la direction a^* au vecteur $\mathbf{Q} = (Q_H, 1.3, 0)$ pour différentes énergies comme indiqué. Les fits sont représentés en traits pleins pour la phase normale et en pointillés pour la phase supraconductrice.

2.3 Dépendance en q des fluctuations en phase supraconductrice

Pour caractériser les fluctuations de spins incommensurables dans la phase supraconductrice, nous avons fait des mesures de diffusion inélastique à la température de 70 mK (T_c) et à 1.2 K dans la phase normale. La figure 2.4 montre les résultats des scans selon l'axe a^* au vecteur $\mathbf{Q} = (Q_H, 1.3, 0)$ effectués à des énergies de transfert différentes : $\omega = 3, 6$, et 11 meV à ces deux températures. D'autres scans similaires à 4 et 8 meV ont été obtenus mais ne sont pas présentés ici. Le moniteur 7000 représente environ 12 minutes dans cette configuration. A toutes les énergies, le spectre des excitations est lo-

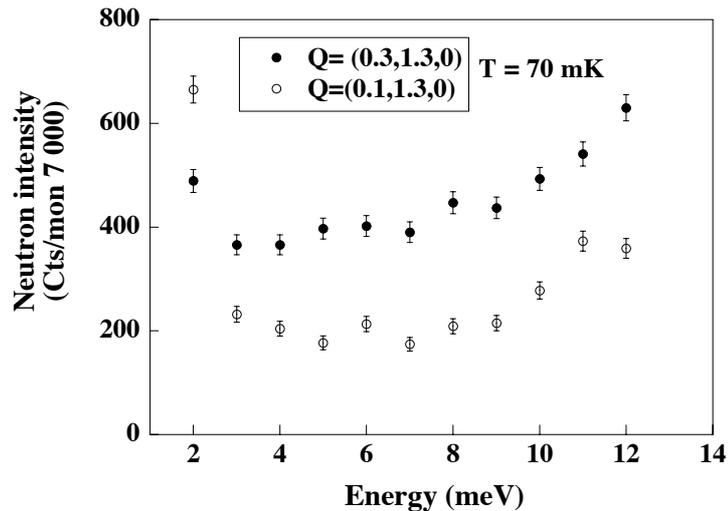


FIG. 2.5: Scans en énergie en $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ qui correspond au haut du pic incommensurable et au niveau du bruit de fond, en $\mathbf{Q} = (0.1, 1.3, 0)$, dans la phase supraconductrice du composé.

calisé autour du vecteur d'onde incommensurable $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ qui est équivalent au vecteur d'emboîtement $\mathbf{Q}_3 = (0.3, 0.3, 0)$ pour des fluctuations bidimensionnelles (voir chapitre 1). Ces pics ont un profil Gaussien avec une LMH en Q_H de $2\kappa_{ab} = 0.12$ (1) r.l.u., après correction de la résolution instrumentale selon la direction a^* estimée à partir du pic de Bragg (200). La longueur de corrélation correspondante de la diffusion inélastique est $\xi_{ab} = a / (2\pi\kappa_{ab}) = 10.3(8)$ Å à 6 meV dans la phase supraconductrice. Dans la limite de nos barres d'erreur, l'intensité des pics et leur LMH sont les mêmes au dessus et au dessous de T_c . On remarque que les fluctuations incommensurables persistent dans la phase supraconductrice et restent non dispersives en Q . De plus, notons que les mesures dans la phase normale donnent la même longueur de corrélation que les mesures effectuées précédemment sur des monocristaux ne possédant pas la même température critique (voir chapitre 1). Ces fluctuations sont donc très robustes et ne sont pas, comme la supraconductivité de ce composé, extrêmement sensibles aux impuretés.

2.4 Scans en énergie et comportement proche de T_c

Pour compléter cette étude, la réponse spectrale a été mesurée en fonction de l'énergie de transfert ω en dessous de T_c . La figure 2.5 représente deux scans en énergie aux vecteurs $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ et $\mathbf{Q} = (0.1, 1.3, 0)$ qui correspondent au sommet du pic magnétique et au bruit de fond respectivement. Ces scans sont effectués dans la phase supraconductrice du composé à $T = 70$ mK.

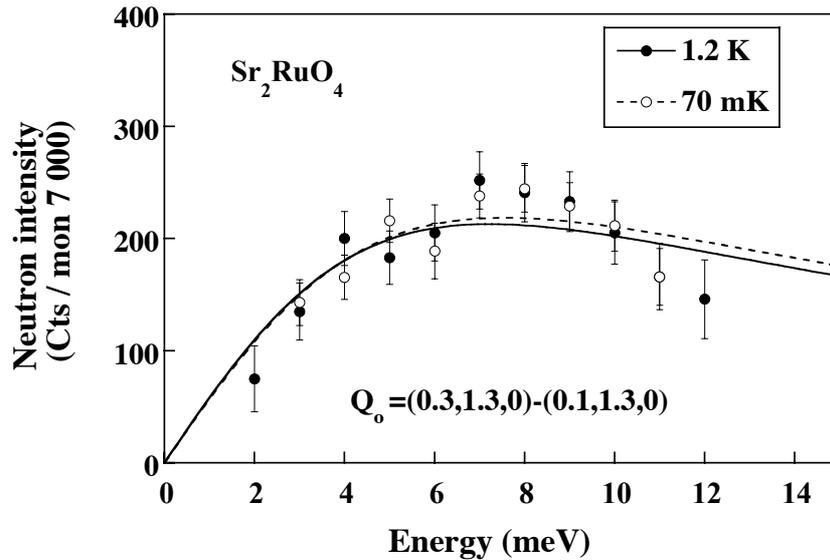


FIG. 2.6: Réponse en énergie du signal magnétique en $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ après soustraction du bruit de fond mesuré en $\mathbf{Q} = (0.1, 1.3, 0)$. Le trait plein et les pointillés sont les fits par une Lorentzienne quasiélastique pour les phases normale et supraconductrice, respectivement.

Etant donnée l'importante contribution des phonons, la réponse en énergie dans la phase supraconductrice a été obtenue après soustraction du bruit de fond obtenu à $\mathbf{Q} = (0.1, 1.3, 0)$ au signal magnétique mesuré en $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$. Elle est représentée sur la figure 2.6 en comparaison avec la réponse dans la phase normale. Comme déjà montré dans les mesures précédentes, le signal a une forme Lorentzienne centré à énergie nulle. Le trait plein de la figure 2.6 est le fit de nos points expérimentaux à $T_1 = 1.2$ K et les pointillés celui des points à $T_2 = 70$ mK. Dans ces mesures, nous n'observons aucun changement dans la réponse en énergie dans la phase normale et dans la phase supraconductrice. Ces fits donnent, après convolution avec la fonction de résolution en énergie, une énergie caractéristique $\Gamma_{T_1} = 7.6(9)$ meV et $\Gamma_{T_2} = 7.2(9)$ meV, compatibles avec les mesures de Sidis et al. [1]. Remarquons que ces valeurs sont inférieures à celle obtenue dans les mesures précédentes qui donnait $\Gamma = 11.4(1)$ meV puisque nous avons travaillé sur une gamme d'énergie plus importante qu'ici. La difficulté à extraire le temps de relaxation Γ avec précision provient de la contamination par les phonons au dessus de 12 meV. Toutefois, la valeur de Γ obtenue précédemment (voir chapitre 1) est plus précise que les présentes (Γ_{T_1} et Γ_{T_2}).

Jusqu'à présent, nous avons regardé le spectre d'excitation à deux températures $T_1 = 1.2$ K et $T_2 = 70$ mK, bien au dessus et au dessous respectivement de la transition supraconductrice qui se situe proche de 850 mK. Afin de s'assurer de l'absence d'anomalie entre ces

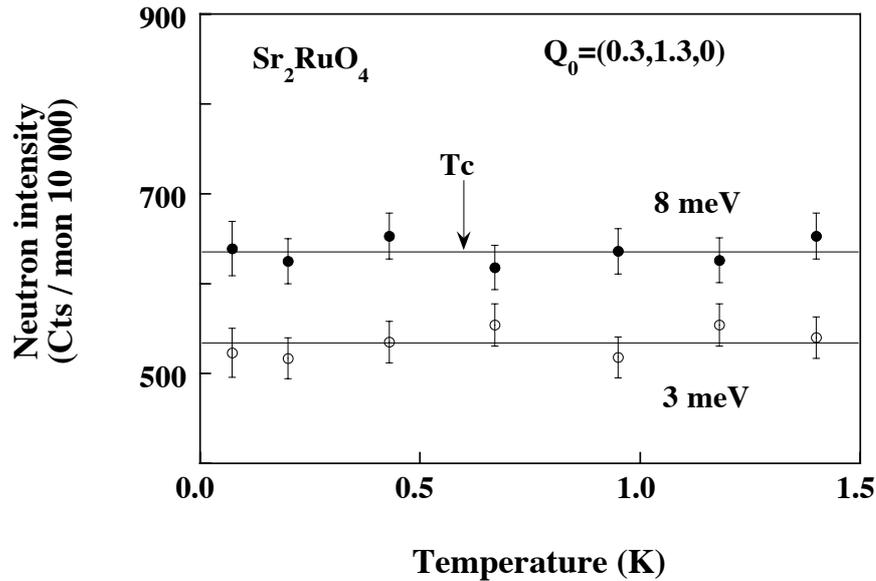


FIG. 2.7: Dépendance en température du signal magnétique au vecteur $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ pour les énergies de transfert $\omega = 3$ et 8 meV.

deux températures, nous avons suivi le signal magnétique en fonction de la température. Ces scans sont effectués au vecteur $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ pour deux énergies différentes : 3 meV et 8 meV et sont représentés sur la figure 2.7. Nous n'observons aucune anomalie autour de la transition supraconductrice. Les fluctuations incommensurables ne semblent pas être affectées par cette transition.

2.5 Recherche des fluctuations ferromagnétiques

Nous avons recherché les fluctuations ferromagnétiques sur ces monocristaux supraconducteur de Sr_2RuO_4 . La présence d'un volume important de matériau et la présence d'une température critique bien déterminée dans ces échantillons nous laissait espérer de repérer plus facilement ces fluctuations. Mais elles n'ont pas été observées que ce soit dans l'état normal ou dans l'état supraconducteur du matériau. Nous avons élargi de plus la gamme d'énergie dans laquelle nous travaillons (jusqu'à 34 meV) et recherché sur une large région de l'espace réciproque, mais aucun signal magnétique n'en est ressorti.

2.6 Discussion

2.6.1 Comparaison avec cuprates

L'échelle d'énergie du temps de relaxation des fluctuations de spin, $\Gamma \approx 10$ meV, est 100 fois plus grande que celle de la température critique $k_B T_c \approx 0.1$ meV dans Sr_2RuO_4 . Monthoux et al. [3] montre que les fluctuations de spins qui jouent le rôle le plus important dans la supraconductivité sont celles dont le rapport $\Gamma/k_B T_c$ est de l'ordre de 10 pour un supraconducteur de type d et 100 pour une symétrie p . Le dernier rapport correspond à celui obtenu par nos mesures. Plusieurs groupes [4, 5, 6] prédisent même des effets de résonance dans la susceptibilité dynamique qui peuvent être observés par diffusion inélastique des neutrons. Ces effets, bien connus dans les composés à haute température critique, donnent lieu à une augmentation de la diffusion due à la présence du facteur de cohérence dans la section efficace de diffusion. Ils dépendent de la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur ainsi que de la topologie de la surface de Fermi. Pour Sr_2RuO_4 , les calculs de résonance donnent des valeurs deux fois plus petites que la plus basse énergie accessible dans nos expériences [4]. Cette théorie utilise un gap en énergie de $\Delta_0=1$ meV obtenu à partir de l'analyse de mesures de réflexion d'Andreev dans un modèle de couplage fort. Dans un tel scénario, la résonance devrait être observée par diffusion inélastique, plutôt comme un changement de poids spectral entre haute et basse énergie. Un tel changement a été observé dans le supraconducteur de type d $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ [7] où la réponse magnétique est supprimée dessous 7 meV et augmenté au dessus de $T_c = 35$ K. Des mesures de diffusion inélastique ont été effectuées dans Sr_2RuO_4 à plus basses énergies (TAS froid) par un autre groupe [8] mais aucun changement dans la susceptibilité dynamique a été observé sous T_c .

2.6.2 Rôle de chaque bande de la surface de Fermi dans la supraconductivité

Les fluctuations de spins incommensurables correspondent à des transitions d'électrons entre les bandes α et β de la surface de Fermi. Dans les nouveaux modèles appelés multi-bandes où l'on considère séparément les effets de chaque bande sur la supraconductivité (les bandes α et β d'un côté et la bande γ d'autre part) [9, 10], les bandes α et β jouent le rôle de bandes passives alors que la supraconductivité est conduite par la bande active γ . Notons que la supraconductivité dans Sr_2RuO_4 possède les propriétés de la bande prin-

cipale (γ), comme par exemple H_{c2} et le réseau carré de vortex [11]. Le fait que le spectre des excitations magnétiques soit dominé par des fluctuations de spins provenant exclusivement des bandes passives pour la supraconductivité est actuellement en plein débat. Ceci dépend de plusieurs facteurs notamment du couplage entre les différentes bandes (passives et actives). Notons de plus qu'aucune mesure n'a clairement montré la présence de deux températures de transition même dans les cristaux les plus purs, ce qui pourraient correspondre aux deux types de bandes. Ceci est le signe d'un phénomène global de supraconductivité dans ce système multi-bandes. Le mécanisme précis entre les fluctuations de spins incommensurables observées et la supraconductivité n'est pas actuellement connu dans ce contexte et n'est certainement pas aussi simple qu'un modèle à une bande. L'étude des effets des impuretés sur la supraconductivité pourrait donner certaines informations. En effet, les bandes α et β , qui sont connues pour être responsables des zéros dans le gap, sont plus sensibles à la suppression de la supraconductivité par les impuretés que la bande γ qui est compatible avec une supraconductivité sans zéro [10]. Toutefois, il n'y a aucun changement des fluctuations incommensurables à T_c ni dans notre travail, ni dans celui de Braden [8] sur des échantillons à plus hauts T_c . La bande γ , d'un autre côté donne lieu à des fluctuations indépendantes de q . En effet, d'après Ishida et al., [13] les mesures de temps de relaxation en RMN [12] donnent une susceptibilité dynamique qui, comparée aux mesures de diffusion inélastique, laisse apparaître deux contributions différentes correspondantes à deux sortes de fluctuations (cf l'introduction de la partie III). La première est celle observée par diffusion inélastique et dépendant de la température [1] et la seconde, indépendante de la température (jusqu'à 500 K), correspondrait aux fluctuations ferromagnétiques ou indépendantes de q avec un temps de relaxation voisine de 50 meV.

2.7 Conclusion

Nos mesures de diffusion inélastiques effectuées sur un monocristal centimétrique de Sr_2RuO_4 confirment la présence de fluctuations de spins au vecteur d'onde incommensurable $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 1.3, 0)$ et montrent une fois de plus que ces fluctuations ne dépendent pas des échantillons en particulier de leur température critique. Les mesures de ces fluctuations dans la phase supraconductrice donnent les mêmes résultats qu'en phase normale. Ces fluctuations ne semblent pas être affectées par la transition.

Le fait que le spectre des excitations magnétiques soit dominé par les fluctuations incommensurables et que la recherche des fluctuations ferromagnétiques n'ait pas aboutie a fait reconsidérer l'image simpliste d'une supraconductivité de type p médiée par les

fluctuations ferromagnétiques. De nombreuses théories ont proposé un paramètre d'ordre supraconducteur de type f et la possibilité que les fluctuations incommensurables pouvaient être à l'origine de la supraconductivité. Ce paramètre d'ordre s'exprime avec les spins dans le plan (a,b) impliquant alors la présence de fluctuations incommensurables anisotropes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. Nishizaki, Y. Maeno, and Y. Mori, Phys. Rev. Lett. **83**, 3320 (1999).
- [2] F. Servant, S. Raymond, B. Fåk, P. Lejay, and J. Flouquet, Solid State Commun. **116**, 489 (2000).
- [3] P. Monthoux and G. G. Lonzarich, Phys. Rev. B **59**, 14 598 (1999).
- [4] D. K. Morr, P. F. Trautman, and M. J. Graf, Phys. Rev. Lett. **86**, 5978 (2001).
- [5] D. Fay and L. Tewordt, Phys. Rev. B **62**, 4036 (2000).
- [6] H. Y. Kee, J. Phys. Condens. Matter **12**, 2279 (2000).
- [7] T. E. Mason, A. Schröder, G. Aeppli, H. A. Mook, and S. M. Hayden, Phys. Rev. Lett. **77**, 1604 (1996).
- [8] M. Braden *et al.*, private communication.
- [9] D. F. Agterberg, T. M. Rice, and M. Sigrist, Phys. Rev. Lett. **78**, 3374 (1997).
- [10] M. E. Zhitomirsky and T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **87**, 057001 (2001).
- [11] T. M. Riseman, P. G. Kealey, E. M. Forgan, A. P. Mackenzie, L. M. Galvin, A. W. Tyler, S. L. Lee, C. Ager, D. McK. Paul, C. M. Aegerter, R. Cubitt, Z. Q. Mao, T. Akima, and Y. Maeno, Nature **396**, 242 (1998).
- [12] T. Imai, A. W. Hunt, K. R. Thurber, and F. C. Chou, Phys. Rev. Lett. **81**, 3006 (1998).
- [13] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Minami, Y. Kitaoka, Z.Q. Mao, H. Fukazawa, and Y. Maeno, Phys. Rev. B **64**, 100501 (2001).

ISOTROPIE DE LA SUSCEPTIBILITÉ

3.1 Introduction

Les théories actuelles qui optent plutôt vers une symétrie f du paramètre d'ordre dans Sr_2RuO_4 suggèrent que les spins des paires de Cooper restent dans le plan (a,b). Ceci implique que la susceptibilité dynamique soit anisotrope. Nous avons effectué ces mesures dans le but de valider expérimentalement cette approche. Pour cela, nous avons sondé les fluctuations incommensurables selon l'axe c . Comme ces fluctuations sont bidimensionnelles, donc indépendantes de Q_L , elles sont repérables tout le long de l'axe c . L'analyse de ces scans a permis de déterminer l'anisotropie de la susceptibilité dynamique, sans utiliser la dépendance en Q du facteur de forme magnétique encore très mal connue dans Sr_2RuO_4 . Le signal magnétique observé nous donne aussi des renseignements sur la densité d'aimantation dans Sr_2RuO_4 .

3.2 Dispositif expérimental

Pour effectuer cette série de mesures, nous avons utilisé deux des trois monocristaux déjà alignés et décrits dans le chapitre précédent. Les caractérisations par chaleur spécifique et par susceptibilité présentées au chapitre 2 montrent qu'ils sont supraconducteurs à 850 mK. De plus, ils possèdent des propriétés cristallographiques excellentes observées par diffraction X. Le même montage des cristaux que les précédentes mesures ont été gardées mais a été installé sur un cryostat standart à flux d'hélium pour étudier la phase normale du composé à basse température (1.5 K). Pour regarder l'anisotropie de la susceptibilité, il faut avoir accès à la fois au plan (a,b) et à l'axe c . Les deux cristaux sont alors placés avec les axes (001) et (110) dans le plan de diffusion. La figure 3.1 représente l'espace réciproque que nous pouvons sonder dans cette configuration. Les doubles flèches le long de la ligne $\mathbf{Q}_{1L} = (0.3, 0.3, Q_L)$ décrivent quelques endroits de cet espace où on peut mesurer le

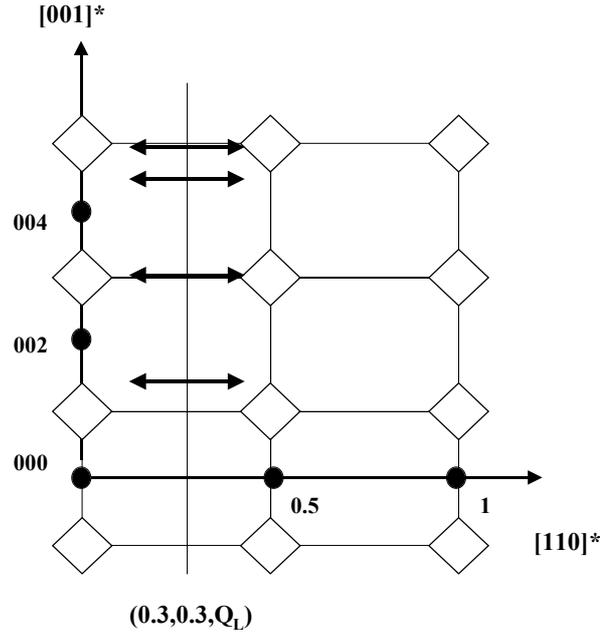


FIG. 3.1: Plan $([110]^*, [001]^*)$ du réseau réciproque de Sr_2RuO_4 .

pic incommensurable. En effet, nous avons montré au chapitre 1 la bidimensionnalité des corrélations, c'est à dire la présence de fluctuations indépendantes de Q_L . Ces mesures ont été effectuées sur IN22 avec une énergie finale des neutrons toujours égale à $E_f = 14.7$ meV et des collimations naturelles. La résolution en énergie vaut 1.2 meV.

3.3 Mesures des fluctuations selon l'axe c^*

Dans le chapitre 1 où nous avons vu que les corrélations sont bidimensionnelles, nous avons travaillé sur la susceptibilité dynamique à l'intérieur d'une zone de Brillouin choisie. Par exemple, si on regarde la figure 3.1, c'est comme si nous avions travaillé sur une zone très localisée autour d'une de ces double flèches selon c . Cette quantité mesurée reflète les corrélations entre spins et, pour un réseau de Bravais, elle ne dépend que du vecteur d'onde réduit $\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau}$, où $\boldsymbol{\tau}$ est le vecteur du réseau réciproque et \mathbf{Q} est le vecteur total de diffusion. Dans ce chapitre, nous allons décrire les mesures qui m'ont permis de connaître la dépendance en \mathbf{Q} de l'intensité diffusée à travers plusieurs zones de Brillouin. Ceci nous donnera des informations sur l'anisotropie de la susceptibilité de spin et sur le facteur de forme magnétique de l'ion Ruthénium dans Sr_2RuO_4 .

Rappelons tout d'abord que l'intensité mesurée est proportionnelle à la susceptibilité

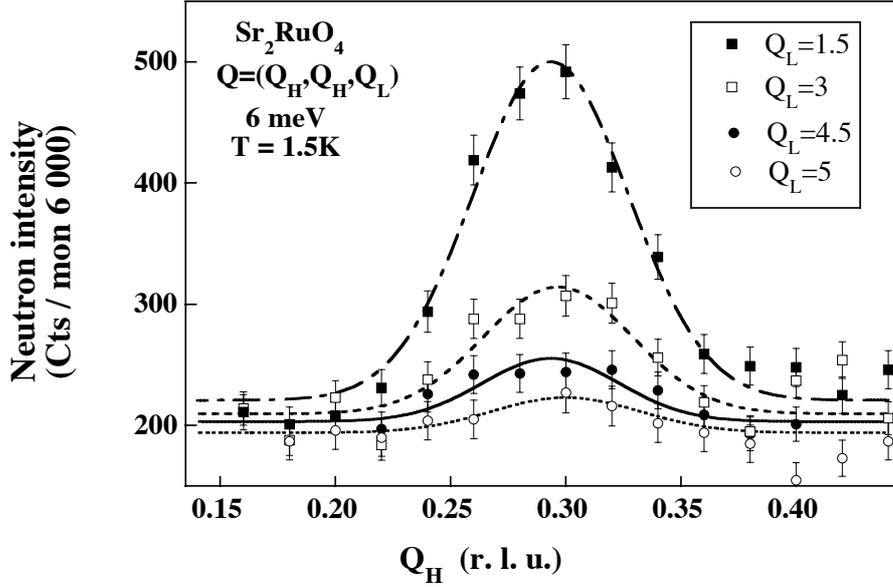


FIG. 3.2: Scans selon la direction (110) autour du vecteur $\mathbf{Q}_{1L} = (0.3, 0.3, Q_L)$ pour différentes valeurs de Q_L fixées comme indiqué dans la légende à une énergie de transfert de 6 meV. Les lignes sont les fits des fonctions Gaussiennes. Les données à $Q_L = 3$ est décalée de 25 coups vers le haut et celui à $Q_L = 5$ de 50 coups vers le bas pour faciliter la lecture.

dynamique et au facteur de forme magnétique. Pour garder une image simple, on peut l'écrire comme :

$$I \propto F^2(\mathbf{Q})\chi''(\mathbf{Q}, \omega) + BG \quad (3.1)$$

avec BG le bruit de fond et $F(\mathbf{Q})$ le facteur de forme magnétique. Nous nous sommes placés ici autour du vecteur $\mathbf{Q}_{1L} = (0.3, 0.3, Q_L)$ pour mesurer les pics IC. Ils sont facilement repérables si $Q_L \neq 0$ puisque dans ce cas il n'y a plus le problème du faisceau direct (situé autour de $Q = 0$). La figure 3.2 montre des scans effectués à énergie constante selon la direction [1,1,0] autour du vecteur $\mathbf{Q}_{1L} = (0.3, 0.3, Q_L)$ et pour différentes valeurs de Q_L . Ces scans sont mesurés à 1.5 K avec une énergie de transfert égale à 6 meV. L'intensité décroît clairement quand Q augmente, comme prévu par le comportement du facteur de forme magnétique.

Pour étudier la dépendance en (Q, θ) du signal magnétique dans Sr_2RuO_4 , nous avons mesuré l'intensité diffusée des fluctuations IC le long de l'axe c dans plusieurs zones de Brillouin et à plusieurs vecteurs. Nous avons vu au chapitre 1 que les trois vecteurs dans la direction [110] où on peut observer le pic IC étaient les vecteurs : $\mathbf{Q}_1 = (0.3, 0.3, 0)$, $\mathbf{Q}_2 = (0.7, 0.7, 0)$ et $\mathbf{Q}_3 = (1.3, 1.3, 0)$. Le premier vecteur m'a permis d'obtenir beaucoup de scans jusqu'à $Q_L = 5$. Par contre, autour de $\mathbf{Q}_{2L} = (0.7, 0.7, Q_L)$, nous ne pouvons travailler qu'à des Q_L petits puisque la norme de \mathbf{Q}_{2L} devient trop importante par rapport

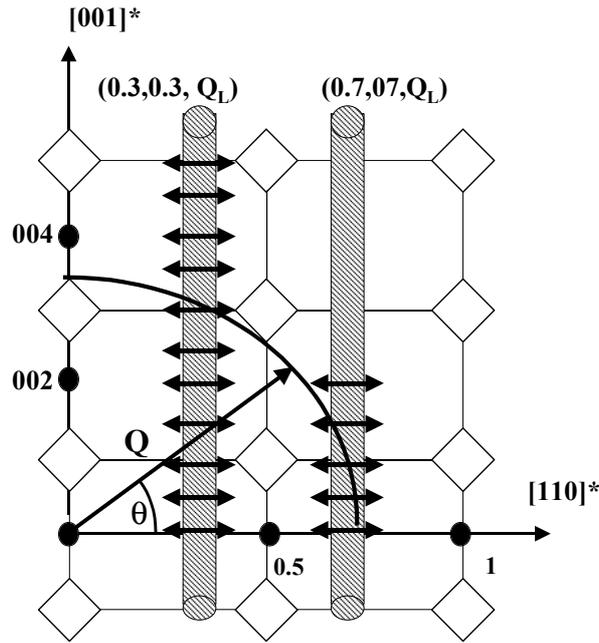


FIG. 3.3: Plan $([110],[001])$ du réseau réciproque de Sr_2RuO_4 . Les deux cylindres représentent les zones où on peut repérer les fluctuations incommensurables. Les doubles flèches correspondent aux endroits où sont effectués les scans utiles à l'analyse de l'anisotropie de la susceptibilité dynamique. Le vecteur de diffusion est représenté ici par son module Q et son argument θ .

à la variation du facteur de forme et rend l'intensité du pic trop faible pour être distingué du bruit de fond. Quand au troisième vecteur $\mathbf{Q}_3 = (1.3, 1.3, 0)$, seuls le pic à $Q_L = 0$ a assez d'intensité pour être observé. J'ai représenté sur la figure 3.3 par des doubles flèches tous les endroits où j'ai pu effectuer des scans sur les deux cylindres centrés en Q_{1L} et Q_{2L} . Cette représentation permet de comprendre qu'il faut sonder tout l'espace réciproque pour mesurer la dépendance en (Q, θ) du signal magnétique. Cette dépendance s'écrit :

$$I(\mathbf{Q}, \omega) \propto F^2(Q, \theta) [(1 + \sin^2 \theta) \chi''_{a,b}(\mathbf{q}, \omega) + \cos^2 \theta \chi''_c(\mathbf{q}, \omega)] \quad (3.2)$$

où $F(Q, \theta) = F(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme magnétique et θ l'angle entre \mathbf{Q} et le plan (a,b) comme représenté sur la figure 3.3. Les susceptibilités dans le plan (a,b) et selon c sont notées $\chi''_{a,b}$ et χ''_c , respectivement. Dans cette formule, on voit facilement grâce à l'utilisation de l'angle θ que l'on sonde uniquement les contributions qui sont perpendiculaires au vecteur \mathbf{Q} . En effet, si, par exemple, \mathbf{Q} est selon l'axe c , on a $\theta = 90^\circ$ et $\cos^2 \theta$ vaut 0 ; on mesure alors uniquement la contribution $\chi''_{a,b}$.

Pour chaque scans effectués, on extrait l'intensité intégrée de leur forme Gaussienne. Cette méthode permet de minimiser les effets du bruit de fond ainsi que la contamination par les phonons. Ces intensités sont reportées sur la figure 3.4 en fonction du module de

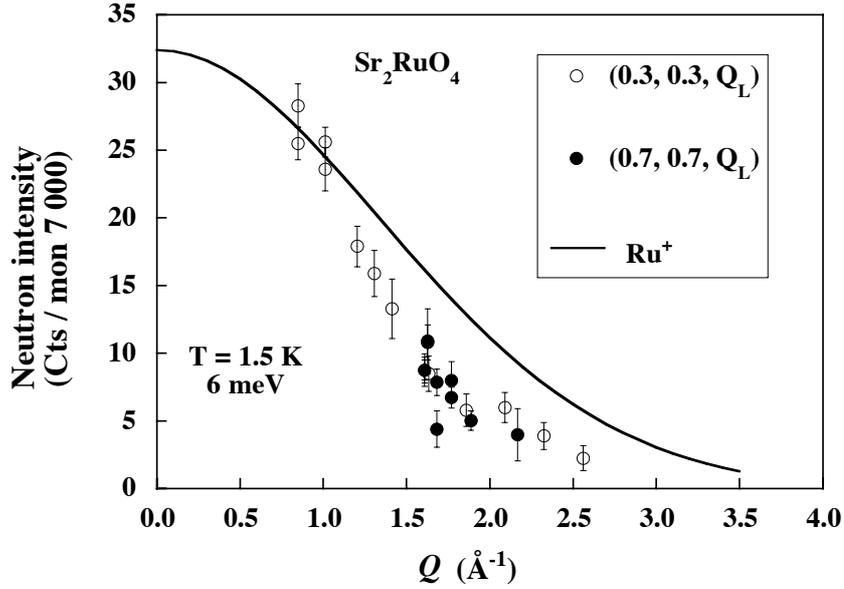


FIG. 3.4: Dépendance en Q de l'intensité magnétique. Les points représentent l'intensité intégrée des scans selon la direction $[110]$ effectués pour différentes valeurs de Q_L sur les deux cylindres centrés en $\mathbf{Q}_{1L} = (0.3, 0.3, Q_L)$ et en $\mathbf{Q}_{2L} = (0.7, 0.7, Q_L)$ à $T = 1.5$ K et à une énergie de transfert de 6 meV. Le trait plein représente le facteur de forme théorique du Ru^+ .

Q . Celui-ci est calculé pour chaque vecteur où est centré chaque pic IC par la formule $Q^2 = 2(a^* \times Q_H)^2 + (c^* \times Q_L)^2$. Sur la figure 3.4, on peut voir que la décroissance du signal est plus rapide que celle calculée pour l'ion isolé Ru^+ . Il est aussi important de noter que l'anisotropie du facteur de forme magnétique (sa dépendance en θ) est négligeable et n'est pas pris en compte dans cette étude (voir A.2).

Le fait que les mesures obtenues en Q_{1L} et Q_{2L} (en cercles pleins et creux respectivement de la figure 3.4) se recouvrent suggère la nature isotrope de la susceptibilité dynamique. Si la susceptibilité de spin était anisotrope comme prévue, les intensités prises dans les deux cylindres différents ne se recouvreraient pas car elles correspondent à des valeurs de θ différentes pour le même Q . Comme la diffusion des neutrons ne sonde que les fluctuations magnétiques perpendiculaires au vecteur \mathbf{Q} , l'intensité observée proche de $\theta = 0$ est proportionnelle à $\chi''_{a,b} + \chi''_c$ et proche de $\theta = 90^\circ$ à $2\chi''_{a,b}$. Par conséquent, si $\chi''_{a,b} \neq \chi''_c$, deux courbes différentes sont attendues pour les deux cylindres respectifs en fonction de Q . Par exemple, dans notre cas, les deux vecteurs de diffusion $\mathbf{Q} = (0.3, 0.3, 3)$ et $\mathbf{Q} = (0.7, 0.7, 0.5)$ ont le même module de $Q \approx 1.63$ Å et des angles de diffusion différents : 65° et 9° respectivement comme le montre la figure 3.5. Les susceptibilités sondées sont $1.82\chi''_{a,b} + 0.18\chi''_c$ et $1.02\chi''_{a,b} + 0.98\chi''_c$ respectivement. Dans la limite des barres d'erreurs, l'intensité mesurée est la même à ces deux points particuliers ; ce qui implique que $\chi''_{a,b} \approx \chi''_c$.

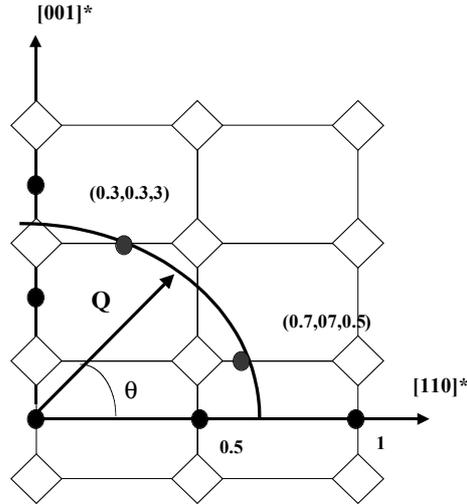


FIG. 3.5: Réseau réciproque de Sr_2RuO_4 vue du plan $(1,-1,0)$. Les deux points $(0.3, 0.3, 3)$ et $(0.7, 0.7, 0.5)$ possèdent le même module de Q et des angles θ différents (65° et 9° respectivement). Comme l'intensité magnétique est la même en ces deux vecteurs, le signal est isotrope.

Comme une grande portion de l'espace réciproque a été étudiée dans ce travail, nous avons vérifié avec attention que les effets de résolution et d'absorption n'influencent pas nos interprétations. Les corrections concernant la résolution sont négligeables puisqu'on ne balaye pas une assez grande partie de l'espace réciproque pour que la forme de l'ellipsoïde change. La position des monocristaux est telle que le neutron fait pratiquement le même chemin dans l'échantillon pour tous les endroits de l'espace réciproque sondés, ainsi, l'absorption ne joue pas un rôle important dans nos mesures. Finalement, on insistera sur l'importance de mesurer le signal magnétique sur les deux cylindres pour connaître l'anisotropie de la susceptibilité. Ceci nous a permis de séparer la contribution du facteur de forme de celle de l'anisotropie magnétique dans l'expression de la section efficace de diffusion en mesurant à différents Q_L . Si le facteur de forme magnétique était connu avec une meilleure précision, c'est à dire par neutrons polarisés, il aurait été facile de déterminer l'anisotropie puisqu'il suffisait de mesurer l'intensité magnétique le long d'un seul cylindre.

En résumé, nos mesures sur les corrélations bidimensionnelles le long des cylindres dans Sr_2RuO_4 suggèrent une densité d'aimantation plus délocalisée que dans le cas de l'ion isolé Ru^+ . De plus, les susceptibilités dynamiques apparaissent comme isotropes, en contraste avec les mesures de RMN décrites dans la discussion.

3.4 Discussion

Puisque le facteur de forme représente la transformée de Fourier de l'extention spatiale des électrons non appariés, la décroissance rapide du signal magnétique en fonction de Q implique une nature plus étendue et donc plus itinérante des électrons du ruthénium. Cet effet serait augmenté si on avait inclu une contribution orbitale L puisque dans ce cas, la forme du facteur de forme de l'ion théorique serait encore plus localisé (dans l'espace direct). A présent, aucune détermination précise du facteur de forme n'est disponible [1]. Dans les études précédentes par diffusion inélastique, le facteur de forme était estimé seulement dans le plan basal avec une précision très limitée [2].

L'état d'appariement de symétrie p de Sr_2RuO_4 est associée à un paramètre d'ordre $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ qui décrit l'état de spin et la dépendance en vecteur d'onde du gap supraconducteur. Un état avec \mathbf{d} parallèle à l'axe c et les spins dans le plan de base est la plupart du temps considéré. Cette suggestion provient des mesures de Knight Shift (K) qui ne montrent aucun changement de K à la transition supraconductrice pour \mathbf{H} dans le plan de base (voir l'introduction générale) [3]. Néanmoins, la question de l'orientation de \mathbf{d} n'est pas complètement établie par ces mesures puisque les mesures avec \mathbf{H} selon c ne peuvent pas être effectuées (H_{c2} a une valeur trop faible dans cette direction). Plusieurs modèles proposent la possibilité d'avoir un mécanisme d'appariement induit par des fluctuations incommensurables et anisotropes [4, 5, 6]. On s'attend alors à ce que l'orientation de \mathbf{d} reflète l'anisotropie des fluctuations de spins IC. Ishida et al. montrent que les mesures de RMN [7] suggère une anisotropie des fluctuations IC avec $\chi_c''/\chi_{a,b}'' \approx 3$ au dessous de 200 K. Ces mesures sont présentées sur la figure 3.6 et sont en contradiction avec le présent résultat qui montre la présence d'une susceptibilité isotrope avec un modèle qui n'utilise aucun paramètre libre (pas même le facteur de forme). Il est important de noter que les résultats de RMN sont obtenus dans l'hypothèse que les coefficients hyperfins sont isotropes. Nos résultats ne montrent aucun point commun entre l'état de spin du paramètre d'ordre supraconducteur le plus utilisé (dans le plan) et les fluctuations de spin incommensurables.

3.5 Conclusion

En utilisant le fait que ces fluctuations de spins ne sont pas corrélées le long de l'axe c (c'est à dire bidimensionnelle), nous avons établi la nature isotrope des excitations incommensurables. L'analyse de nos données a révélé un caractère plus itinérant du facteur

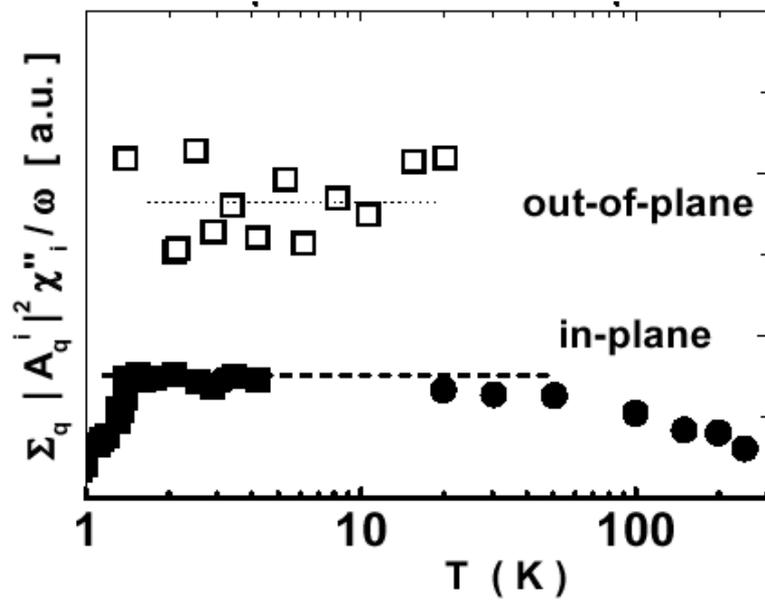


FIG. 3.6: Dependence en température de $\sum |^{101}A_q^i|^2 \chi_i''(q, \omega) / \omega_n$ vue par RMN sur le ^{101}Ru dans le plan et hors du plan (a,b). L'anisotropie de la susceptibilité est basée sur l'hypothèse de coefficients hyperfins isotropes. Cette figure est extraite de la réf. [7].

de forme magnétique que celui attendu pour n'importe quelle configuration ionique du ruthénium. Ces nouvelles considérations devraient aider à comprendre l'importance des fluctuations de spins dans le mécanisme d'appariement des électrons en paires de Cooper. Une voie non résolue est la nature multi-bande de la supraconductivité dans Sr_2RuO_4 et sa relation avec les fluctuations de spin IC observées dans les bandes passives qui doivent néanmoins induire l'appariement. Des mesures détaillées du facteur de forme par diffusion de neutrons polarisés doivent être effectuées pour confirmer le caractère itinérant de la densité d'aimantation dans Sr_2RuO_4 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. A. Duffy, S. M. Hayden, D. MckPaul, G. McIntyre and Y. Maeno, ILL Report-5-51-146(2000).
- [2] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. Nishizaki, Y. Maeno, and Y. Mori, Phys. Rev. Lett. **83**, 3320 (1999).
- [3] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, Nature **396**, 658 (1998).
- [4] D. K. Morr, P. F. Trautman, and M. J. Graf, Phys. Rev. Lett. **86**, 5978 (2001).
- [5] T. Kuwabara and M. Ogata, Phys. Rev. Lett. **85**, 4586 (2000).
- [6] K. K. Ng and M. Sigrist, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3764 (2000).
- [7] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Minami, Y. Kitaoka, Z.Q. Mao, H. Fukazawa, and Y. Maeno, Phys. Rev. B **64**, 100501 (2001).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette thèse est entièrement consacrée à l'étude du supraconducteur non conventionnel Sr_2RuO_4 .

L'élaboration de monocristaux de grande pureté et de taille centimétrique en a été la première étape. Nous avons pour cela mis au point un nouveau four à image complètement adapté au composé Sr_2RuO_4 . L'étude des impuretés pouvant s'insérer durant la synthèse et l'ajustement des paramètres de croissance approprié ont permis d'obtenir des monocristaux ayant des propriétés physico-chimiques excellentes. Les meilleurs d'entre eux ont des températures de transition supraconductrice voisines de 1.3 K déterminées par susceptibilité ou par chaleur spécifique, et 1.8 K mesurées par résistivité (valeurs généralement utilisées dans la littérature comme détermination de T_c) avec des libres parcours moyens de 9000 Å.

Ils ont pu faire l'objet de nombreuses mesures physiques dans leur phase supraconductrice comme par exemple l'observation directe du gap supraconducteur par mesures de spectroscopie tunnel. La confirmation de cette observation nécessite néanmoins des mesures supplémentaires.

Ces monocristaux ont en général des tailles de l'ordre de quelques centimètres de long et 4.5 mm de diamètre. Les plus gros d'entre eux ont servi à étudier les excitations magnétiques dans Sr_2RuO_4 par des mesures de diffusion inélastiques des neutrons. Ils sont tout à fait comparables aux cristaux utilisés dans la littérature pour des expériences similaires.

Nos mesures ont confirmé la présence de fluctuations de spins autour du vecteur d'onde $\mathbf{Q}_0 = (\pm 2\pi/3a, \pm 2\pi/3a, 0)$ comme prévu théoriquement par Mazin [1], dues aux propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi (bandes α et β). Elles dominent le spectre des excitations magnétiques et possèdent les mêmes caractéristiques dans la phase normale et dans la phase supraconductrice du composé. L'étude de ces fluctuations le long de l'axe c a permis de mettre en évidence le caractère bidimensionnel des corrélations électroniques dans Sr_2RuO_4 .

Par ailleurs, les fluctuations de spins ferromagnétiques attendues n'ont pas été observées sur une gamme d'énergie allant de 0.3 meV à 35 meV, aussi bien dans la phase normale

que dans la phase supraconductrice du composé.

Ces résultats ont fait reconsidérer l'image simpliste d'une supraconductivité de symétrie p induite par les fluctuations ferromagnétiques. De nombreuses théories ont proposé un paramètre d'ordre supraconducteur de type f et la possibilité que les fluctuations incommensurables soient à l'origine de la supraconductivité dans Sr_2RuO_4 .

Des mesures complémentaires ont été effectuées sur une grande surface de l'espace réciproque et ont permis de mettre en évidence l'isotropie de la susceptibilité dynamique en contraste avec les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire. L'analyse de nos données a, de plus, révélé un caractère plus itinérant du facteur de forme magnétique que celui attendu pour n'importe quelle configuration ionique du ruthénium. Nos résultats ne montrent aucun point commun entre l'état de spin du paramètre d'ordre le plus utilisé (spin dans le plan et \mathbf{d} selon l'axe c) et les fluctuations incommensurables de spins observées.

Malgré une étude complète des fluctuations de spins incommensurables réalisée au cours de cette thèse, de nombreuses questions restent à résoudre en ce qui concerne le lien entre ces fluctuations observées et la supraconductivité dans le composé Sr_2RuO_4 . La détermination du mécanisme d'appariement des électrons en paires de Cooper dans l'état supraconducteur de Sr_2RuO_4 est loin d'être triviale dans ce composé. Elle nécessite par exemple la connaissance de la contribution de la bande γ dans le spectre des excitations magnétiques, qui devrait faire l'objet des prochaines mesures par neutrons polarisés.

ANNEXE

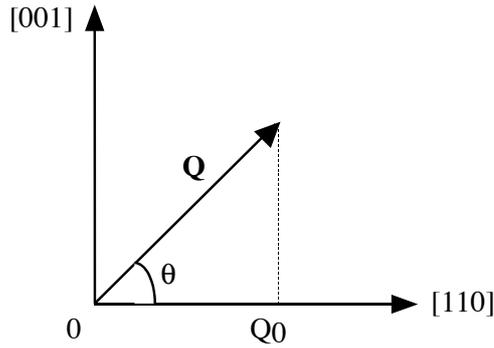
A.1 La diffraction des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.1 Å et 10 Å. Ceux utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde voisines de 1 Å, ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux métalliques. Quand un faisceau de rayons X est envoyé sur un matériau, une partie est diffusée, c'est-à-dire réémise sous forme de rayonnement X de même longueur d'onde que le rayonnement incident. Ce phénomène est à la base de la diffraction des rayons X par les cristaux. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase (interférences constructives) et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette condition est mieux connue sous le nom de "loi de Bragg" qui s'exprime sous la forme $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ avec d_{hkl} , la distance entre deux plans réticulaires consécutifs ; θ , l'angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire ; n , un nombre entier appelé l'ordre de diffraction et λ , la longueur d'onde des rayons X. Cette loi montre que, pour un matériau donné et un faisceau de rayons X monochromatique, il n'y aura diffraction des rayons X que pour des angles d'incidence θ bien déterminés. L'intensité des rayons X diffractés dépend principalement de l'angle de Bragg θ , de λ , de la répartition des atomes dans la maille élémentaire (facteur de structure), du volume V du matériau irradié et de l'état de perfection du réseau cristallin.

La *méthode de diffraction sur poudres* a été inventée par P. Debye et P. Scherrer. Un faisceau *monochromatique* de rayons X est diffracté par un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux d'orientations aléatoires. L'identification s'effectue à l'aide d'un diffractomètre à compteur proportionnel utilisant la géométrie de Bragg-Brentano qui permet des enregistrements lents en mode pas à pas de 0.01° et utilisant un temps d'acquisition de 40 s/pas. Afin d'éviter les orientations préférentielles des cristallites, chaque composé doit être broyé et réduit en poudre extrêmement fine. Ainsi, il existe toujours un grand nombre de petits monocristaux pour lesquels une famille de plans réticulaires (h k l) fait avec le faisceau incident et monochromatique l'angle θ défini par la relation de Bragg. On utilise ensuite la méthode de Rietveld [1] pour affiner entre autre, les paramètres struc-

turaux d'échantillons polycristallins et pour vérifier que le composé est bien monphasé. Dans notre cas, les affinements des diagrammes de diffraction ont été menés à l'aide du programme *Fullprof* de J. Rodriguez-Carvajal.

Lors de l'obtention d'un monocristal, il est utile de vérifier son état de cristallinité par la *méthode de Laue*. Elle consiste à irradier le monocristal par un faisceau *polychromatique* de rayons X. Les différentes familles de plans réticulaires du cristal vont réfléchir la partie du faisceau incident pour laquelle la relation de Bragg est vérifiée. Un certain nombre de faisceaux diffusés donnent des taches sur le film photographique. Chaque tache du diagramme correspond à un plan réticulaire et se dispose sur des familles coniques (hyperboles pour le montage en réflexion).

FIG. A.1: Représentation de \vec{Q} dans le plan $[1, -1, 0]$

A.2 Le facteur de forme magnétique

Le facteur de forme magnétique représente la transformée de Fourier de la densité d'aimantation totale incluant les moments de spins et orbitaux de la matière.

Pour calculer le facteur de forme magnétique, nous utilisons les fonctions de Bessel définies par :

$$\langle j_l(k) \rangle = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) j_l(kr) 4\pi r^2 dr \quad (\text{A.1})$$

où $R_{nl}(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde des électrons non appariés de l'atome concerné et $j_l(kr)$ la fonction de Bessel sphérique au $l^{\text{ème}}$ ordre.

Les tables internationales de cristallographie [2] nous donnent les expressions de ces fonctions : Tout d'abord, $\langle j_0 \rangle$ s'exprime à l'aide de trois termes exponentiels comme :

$$\langle j_0(s) \rangle = A \exp(-as^2) + B \exp(-bs^2) + C \exp(-cs^2) + D \quad (\text{A.2})$$

avec $s = \frac{\sin\theta}{\lambda}$ en Å^{-1} ou $s = \frac{Q}{4\pi}$. θ est défini comme l'angle entre la direction $[110]$ et le vecteur de diffusion \vec{Q} et est représenté sur le schéma A.1. On a donc :

$$\begin{cases} \cos\theta = \frac{Q_0}{Q} = \frac{2\pi\sqrt{2}Q_H}{aQ} \\ \sin\theta = \frac{Q_c}{Q} = \frac{2\pi Q_L}{cQ} \end{cases}$$

Pour les autres $\langle j_l \rangle$ avec $l \neq 0$, on les expriment autrement mais toujours à l'aide de trois termes exponentiels :

$$\langle j_l(s) \rangle = As^2 \exp(-as^2) + Bs^2 \exp(-bs^2) + Cs^2 \exp(-cs^2) + Ds^2. \quad (\text{A.3})$$

Les tables [2] nous donnent les coefficients A, a, B, b, C, c, D pour chaque fonction de Bessel de chaque atome et ions associés. En ce qui concerne le ruthénium, seuls les coefficients pour le Ru et le Ru⁺ sont disponibles alors que l'état d'oxydation du ruthénium dans Sr₂RuO₄ est l'état 4+. Les facteurs de forme pour Sr₂RuO₄ avec les coefficients du Ru et ceux du Ru⁺ ont alors été calculés pour ensuite les comparer à nos points expérimentaux. La différence entre ces deux séries de coefficients est négligeable par rapport à nos barres d'erreurs. Nous avons alors choisi le Ru⁺ qui se rapproche le plus de l'état d'oxydation Ru⁴⁺. Les autres groupes [3, 4] fittent leurs mesures avec le facteur de forme du Ru ou de l'ion isolé Ru⁺.

Pour calculer le facteur de forme dans Sr₂RuO₄, il faut tenir compte des deux électrons 4d non appariés, un sur l'orbitale d_{xy} (bande γ) et un autre sur les deux orbitales non dégénérées d_{xz} et d_{yz} (bandes α et β) comme est décrite la structure électronique de Sr₂RuO₄ dans l'introduction de la partie II. Puisque le facteur de forme représente la transformée de Fourier de la densité d'aimantation, il faut ajouter les contributions de ces deux électrons et on peut écrire pour Sr₂RuO₄ : $F = F(\gamma) + F(\alpha, \beta)$. On supposera que chaque électron reste uniquement sur son orbitale, étant donnée la faible hybridation entre les deux types de bande.

Le calcul du facteur de forme magnétique (partie de spin uniquement) peut être effectué en utilisant la formule générale donnée dans la réf. [5] :

$$F = \sum_l \langle j_l \rangle \sum_Q C_Q^m Y_l^{m*}(\theta, \phi) \quad (\text{A.4})$$

où $Y_l^{m*}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques.

En particulier pour les électrons de la couche d, le facteur de forme s'écrit seulement avec les termes contenant des l pairs :

$$F_d(\mathbf{Q}) = B_0(\theta, \phi) \langle j_0 \rangle + B_2(\theta, \phi) \langle j_2 \rangle + B_4(\theta, \phi) \langle j_4 \rangle \quad (\text{A.5})$$

La couche d possède 5 niveaux dégénérés : d_{z²}, d_{x²-y²}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}. Si la dégénérescence est complètement levée, la réf. [5] nous donne la valeur des coefficients B₀, B₂, B₄ en fonction des coordonnées polaires θ et ϕ .

	$\langle j_0 \rangle$	$\langle j_2 \rangle$	$\langle j_4 \rangle$
d_{z^2}	1	$-\frac{5}{7}\alpha$	$\frac{9}{28}\beta$
$d_{x^2-y^2}$	1	$+\frac{5}{7}\alpha$	$\frac{3}{56}\beta + \frac{15}{8}\sin^4\theta\cos 4\phi$
d_{xy}	1	$+\frac{5}{7}\alpha$	$\frac{3}{56}\beta - \frac{15}{8}\sin^4\theta\cos 4\phi$
d_{xz}	1	$-\frac{5}{14}\alpha + \frac{15}{14}\sin^2\theta\cos 2\phi$	$-\frac{12}{56}\beta - \frac{15}{14}\gamma\sin^2\theta\cos 2\phi$
d_{yz}	1	$-\frac{5}{14}\alpha - \frac{15}{14}\sin^2\theta\cos 2\phi$	$-\frac{12}{56}\beta + \frac{15}{14}\gamma\sin^2\theta\cos 2\phi$

$$\alpha = 3\cos^2\theta - 1, \beta = 35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3, \gamma = 7\cos^2\theta + 1.$$

Dans Sr_2RuO_4 , il y a deux orbitales qui sont dégénérées : d_{xz} et d_{yz} . La contribution de l'électron appartenant à l'orbitale dégénérée $d_{yz,xz}$ se calcule en faisant la moyenne des facteurs de forme des deux orbitales $F(d_{yz})$ et $F(d_{xz})$. On obtient alors : $F(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} [F(d_{yz}) + F(d_{xz})]$. Pour cet électron, on a :

$$F(\mathbf{Q}) = \langle j_0(Q) \rangle + A_{xz,yz}(\phi, \theta) \langle j_2(Q) \rangle + B_{xz,yz}(\phi, \theta) \langle j_4(Q) \rangle, \quad (\text{A.6})$$

avec $A_{xz,yz}(\phi, \theta) = -5/14(3\cos^2\theta - 1)$ et $B_{xz,yz}(\phi, \theta) = -12/56(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$.

Le facteur de forme pour l'électron de la bande γ s'écrit simplement d'après le tableau :

$$F(\mathbf{Q}) = \langle j_0(Q) \rangle + A_{xy}(\phi, \theta) \langle j_2(Q) \rangle + B_{xy}(\phi, \theta) \langle j_4(Q) \rangle \quad (\text{A.7})$$

mais avec $A_{xy}(\phi, \theta) = -5/7(3\cos^2\theta - 1)$ et $B_{xy}(\phi, \theta) = 3/56(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) - 15/8\sin^4\theta\cos 4\phi$.

L'expression du facteur de forme pour Sr_2RuO_4 est au final :

$$F(\mathbf{Q}) = F(Q, \theta, \phi) = 2\langle j_0(Q) \rangle + [A_{xy} + A_{xz,yz}] \langle j_2(Q) \rangle + [B_{xy} + B_{xz,yz}] \langle j_4(Q) \rangle, \quad (\text{A.8})$$

Les coefficients sont exprimés en fonction de θ et ϕ . Dans le groupe de symétrie D_{4H} du cristal avec l'axe c comme axe de quantification et dans le cadre de nos mesures où le vecteur de diffusion est positionné dans le plan (h, h, l) , l'angle ϕ est fixé et vaut 45° . Par contre θ varie puisque le vecteur de diffusion balaye l'espace réciproque $([110]^*, c^*)$. On peut alors calculer le facteur de forme en $\theta=0^\circ$ et en $\theta = 90^\circ$ et le comparer à nos mesures. On remarque sur la figure A.2 que le facteur de forme possède une anisotropie négligeable par rapport aux barres d'erreurs des points expérimentaux. Nous avons utilisé dans l'interprétation de nos résultats, le facteur de forme en $\theta=0^\circ$.

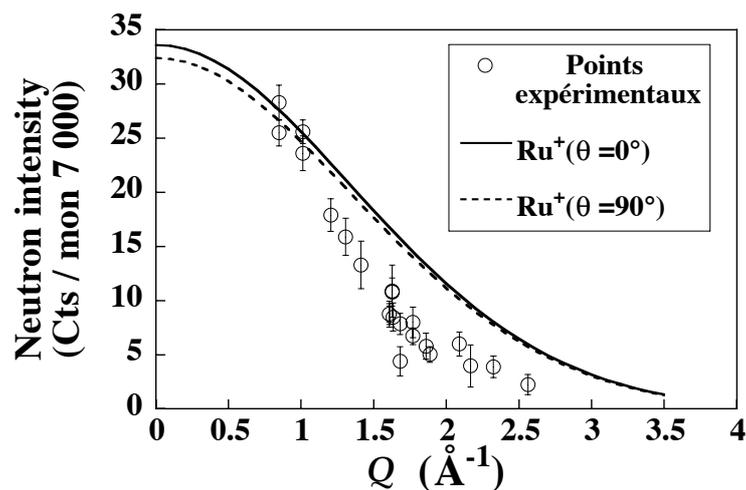


FIG. A.2: Facteur de forme magnétique en $\theta=0^\circ$ et en $\theta = 90^\circ$ représentant l'angle entre Q et $[110]$. Par rapport aux barres d'erreurs, le choix de cet angle ne change pas l'interprétation physique de mes résultats.

Ces coefficients sont exprimés en fonction de Q pour un couple (Q_H, Q_K) donné et Q_L qui varie grâce aux relations qui relient θ et Q . Cette dépendance en Q est utilisée dans l'interprétation de nos mesures.

Le facteur de forme peut être mesuré par neutrons polarisés. Ce travail a été effectué par Duffy et al. [6] mais n'a pas donné un facteur de forme bien défini à cause du trop faible moment du Ruthénium ($0.9 \cdot 10^{-3} \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.***2**, 65 (1969). J. Pannetier, *techniques of Analysis of Powder Diffraction Patterns (X-Ray and Neutron)*, 1992.
- [2] *International Tables of crystallography*, edited by A. J. C. Wilson (Kluwer Academic, Dordrecht, 1995), Vol. C.
- [3] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. Nishizaki, Y. Maeno, and Y. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3320 (1999).
- [4] J. A. Duffy, S. M. Hayden, Y. Maeno, Z. Mao, J. Kulda, and G. J. McIntyre, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5412 (2000).
- [5] J.X. Boucherle, in *Electron and magnetization densities in molecules and crystals*, edited by P. Becker (Plenum, New York, 1980), p. 827.
- [6] J. A. Duffy, S. M. Hayden, D. MckPaul, G. McIntyre and Y. Maeno, ILL Report-5-51-146(2000).

PUBLICATIONS RÉSULTANTES DE CE TRAVAIL

- [1] F. Servant, S. Raymond, B. Fåk, P. Lejay, and J. Flouquet, *Solid State Comm.* **116**, 489 (2000).
- [2] F. Servant, B. Fåk, S. Raymond, J. P. Brison, P. Lejay, and J. Flouquet, *Phys. Rev. B* **65**, 184511 (2002).
- [3] F. Servant, J.P. Brison, A. Sulpice and P. Lejay, soumis à *Journal of Crystal Growth*, 2002.
- [4] F. Servant, présentation d'une affiche au *GDR oxydes*, Aussois - France, septembre 2000.
- [5] F. Servant, présentation d'une affiche à la conférence internationale « *Ruthenate and rutheno-cuprate materials : theory and experiments* », Salerne-Italie, octobre 2001.

Summary :

The main subject of this thesis is the study of the unconventional superconductor Sr_2RuO_4 . In this compound, the Cooper pairing is not due to electron-phonon interaction but is more likely related to spin fluctuations, as in superfluid ^3He . A p -wave symmetry is often invoked, induced by hypothetical ferromagnetic spin fluctuations.

To address this problem, the first step was to grow and characterize high-purity single crystals. Some of the crystals I made are several cm long and 4.5 mm diameter. They were used for the study of the magnetic excitations in Sr_2RuO_4 by inelastic neutron scattering. These measurements confirmed that the spin fluctuations at the incommensurate wave vector $\mathbf{Q}_0 = (\pm 2\pi/3a, \pm 2\pi/3a, 0)$ are the main magnetic excitations in both the normal and superconducting states. \mathbf{Q}_0 is the nesting vector of the Fermi surface.

By studying these fluctuations along the c -axis, we showed that the magnetic correlations are two-dimensional. Additional measurements suggest that the dynamical spin susceptibility is isotropic in spin space.

The fact that the incommensurate magnetic scattering is predominant and that the expected ferromagnetic spin fluctuations are not observed suggest that the simplistic model of p -wave superconductivity has to be reconsidered. Recent theories suggest an f -wave superconducting order parameter consistent with incommensurate spin fluctuations. However, our results do not show any connection between the most commonly spin-state of the superconducting order parameter (spins in the a - b plane and \mathbf{d} -vector along the c -axis) and the incommensurate spin fluctuations.

Résumé :

Cette thèse a pour objet l'étude du supraconducteur non conventionnel Sr_2RuO_4 . Dans ce supraconducteur, le mécanisme d'appariement des paires de Cooper ne serait pas dû au couplage électron-phonon mais plutôt lié aux fluctuations de spins, comme dans l' ^3He superfluide. On pense de plus qu'il serait de symétrie p , induite par d'hypothétiques fluctuations ferromagnétiques.

Pour attaquer ce problème, la première étape est l'élaboration de monocristaux avec d'excellentes propriétés physico-chimiques. J'en ai synthétisé avec des tailles de l'ordre de quelques cm de long et 4.5 mm de diamètre. Ils ont servi à étudier les excitations magnétiques dans Sr_2RuO_4 par des mesures de diffusion inélastique des neutrons.

Ces mesures ont confirmé que les fluctuations de spin autour du vecteur d'onde $\mathbf{Q}_0 = (\pm 2\pi/3a, \pm 2\pi/3a, 0)$ dominent le spectre des excitations magnétiques aussi bien dans la phase normale que dans la phase supraconductrice. \mathbf{Q}_0 est un vecteur d'emboîtement de la surface de Fermi.

Par l'étude de ces fluctuations le long de l'axe c , nous avons mis en évidence le caractère bidimensionnel des corrélations électroniques dans Sr_2RuO_4 . Des études complémentaires ont permis de montrer que la susceptibilité dynamique est isotrope dans l'espace des spins. Le fait que ces excitations incommensurables dominent et que les fluctuations de spin ferromagnétiques attendues n'aient pas été observées fait reconsidérer l'image simpliste d'une supraconductivité de symétrie p . Des théories récentes proposent un paramètre d'ordre supraconducteur de type f compatible avec ces fluctuations de spin incommensurables. Il n'en reste pas moins que nos résultats ne montrent aucun point commun entre l'état de spin du paramètre d'ordre le plus utilisé (spin dans le plan et \mathbf{d} selon l'axe c) et les fluctuations incommensurables de spin observées.

Mots clefs :

Sr_2RuO_4 , Croissance cristalline, Four à image, Supraconductivité, Diffusion des neutrons, Fluctuations de spin.