THÈSE
présentée pour obtenir le
GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY
par

Yannis Laplace

Étude par RMN du magnétisme et de la supraconductivité dans les pnictures de Fer

Soutenue le 6 décembre 2011 devant la commission d'examen :

S. BIERMANN *Examinateur*
J. BOBROFF *Directeur de thèse*
R. DE RENZI *Rapporteur*
M. MARSI *Président du jury*
C. SIMON *Rapporteur*

Remerciements

Le travail de recherche est avant tout une aventure scientifique et humaine, et à ce titre, j'aimerais remercier toutes les personnes qui ont de près ou de loin participé à rendre possible ce travail.

En tout premier lieu, je souhaite remercier très sincèrement mon directeur de thèse Julien Bobroff pour tout ce qu'il m'a apporté. Je suis infiniment reconnaissant pour la façon dont il m'a encadré durant ces trois années. Ses grandes compétences à la fois scientifiques, pédagogiques et techniques mais aussi ses grandes qualités humaines m'ont permis de découvrir et d'avancer sereinement dans le milieu de la recherche. Sa disponibilité et sa patience ont fait écho à mes innombrables questionnements et sa sincérité m'a éclairé à de nombreuses reprises. Je le remercie pour sa confiance indéfectible qui m'a permit de jouir d'une liberté scientifique très précieuse tout en conservant un fil directeur et des objectifs clairs. Il a su matérialiser ma passion étudiante pour la physique en un travail scientifique où la thèse caractérise véritablement « l'épreuve du feu ». C'est donc en très grande partie grâce à lui si je suis plus que jamais enthousiaste à l'idée de continuer dans cette voie.

Je souhaite également remercier les membres du jury pour leur expertise scientifique et leur regard extérieur sur les aspects variés et très larges qu'ils ont soulevé quant à la compréhension des pnictures de Fer. Merci à Silke Biermann pour son application à faire se répondre théorie et expérience, à Roberto De Renzi pour le regard d'un expert en matière de sonde locale et de coexistence magnétisme-supraconductivité dans les matériaux corrélés, à Marino Marsi en sa qualité de président du jury et pour son enthousiasme vis-à-vis de ce travail et à Charles Simon pour avoir extrait les pnictures de Fer du domaine exclusif des pnictures de Fer.

J'ai bénéficié durant cette thèse d'un environnement scientifique très stimulant au travers de collaborations qui ont à la fois rendu ce travail possible et ont permis d'étendre et d'enrichir notre compréhension de ces matériaux.

Un grand merci à Dorothée Colson et Anne Forget pour la synthèse et la caractérisation des échantillons de très bonne qualité ainsi qu'à Gaston Collin pour les affinements des structures cristallines par rayons X : leur disponibilité et leur réactivité ont

permis de répondre à des questions physiques essentielles dans un contexte de compétitivité internationale intense.

J'ai beaucoup apprécié les nombreuses discussions avec nos collaborateurs en rapport avec nos mesures complémentaires des pnictures de Fer : Florence Rullier-Albenque et Henri Alloul pour les mesures de transport, Véronique Brouet pour les mesures d'ARPES, Pierre Bonville et Areta Olariu pour les mesures par Mössbauer et Yann Gallais pour les mesures par spectroscopie Raman. Merci à tous !

Je souhaite exprimer ma gratitude envers le groupe de RMN « Alloul-Mendels » qui m'a accueilli durant ces trois années. Que ces trois années ont été agréables parmi vous !
Le jeune thésard que j'étais ne peut se souvenir qu'avec une certaine nostalgie des bons moments que j'ai passé à vos côtés. Merci aux permanents - Henri Alloul, Fabrice Bert, Julien Bobroff, Véronique Brouet et Philippe Mendels - ainsi que plus récemment à Antoine Larcelet pour l'esprit dynamique que vous insufflez sans cesse et cette bonne humeur que respire le 3e Nord. Une atmosphère idéale pour la jeune pépinière de RMNistes avec lesquels j'ai réellement apprécié les échanges, tant scientifiques qu'humains : Edwin (*et son enthousiasme jamais démenti malgré ses 3 ans de « frustrations »*), Yoan (*le jeune padawan très prometteur*), Jeff (*mon instructeur d'argot anglo-canadien*), Marko (*Zrce by accident, really !*), Minki (*loves the french touch*).

Au cours de cette thèse, j'ai eu la chance d'enseigner à l'Université Paris XI, aussi je souhaite remercier toute l'équipe pédagogique et en particulier Frédéric Bouquet pour sa gentillesse et son accompagnement lors de ce monitorat.

Ce travail de recherche n'aurait pas été possible sans l'appui des services administratifs et techniques du Laboratoire de Physique des Solides. Je remercie Jean-Paul Pouget et Dominique Chandesris, directeurs successifs du laboratoire, pour m'avoir accueilli ainsi que le personnel administratif, toujours très réactif et dont l'assistance m'a été indispensable : Sandrine Ermisse, Brigitte le Guével, Marie-France Mariotto, Sylvie Falcinelli et Sophie Tourlet.

Merci aussi à Gilles Guiller et à l'ensemble de ses collègues pour les services rendus en matière de mécanique mais aussi de logistique de l'Hélium liquide avec le tout nouveau liquéfacteur, ainsi qu'à David Brunello du service électronique pour la conception de la tête RMN à « capas automatiques », si précieuse pendant les longues nuits d'acquisition.

Un grand merci aux chercheurs et chercheuses du LPS avec lesquels j'ai pu interagir lors de ma thèse et dont la compétence et l'expérience n'ont d'égal que leur volonté de transmettre leur savoir aux plus jeunes. Merci entre autres à Marc Gabay, Michel Héritier et Pawel Wzietek pour les discussions scientifiques très stimulantes.

Les jeunes, justement, aves lesquels c'était un réel plaisir de partager des moments de détente à la cafet' ou ailleurs : Laurie, Edouard, Bastien, Céline, Jean-René, Dora, François, Emmanuelle, Raphaël, Clémence, Julien, Claudia, Jean-Yves, Pierre...longue vie au pot thésard !

Un clin d'œil aussi aux gens du « off » qui ont ponctué ces quelques années : Ludi (*ah ces picnides !*), Xav (*toujours les plus belles plumes*), David (*le chaman*), Pjacquet14 (*et sa jacquetique nocturne*), JD (*gros craquage*), Loig (*Solaris ?*), Arnaud (*le morvandiou*), Coline (*la morvandiou*), Yousra (*Uf !*), Mat (*compagnon de galère*), Mel (*coloc' de rêve*), Nico (*menu best-of*), Marie (*petite belette*), Adrien (*et sa R6*), JB (*ukulélé attitude*), Guitas (*vous vend du rêve*) et tous les Sebs....

Un message tout particulier à mes deux compères de discussions (au pluriel !), Xavier et David, à qui j'adresse cette métaphore sur ce que peut représenter une thèse, un horizon semé d'embûches, de doutes, mais une quête toujours stimulante et passionnante :

« Au dessus du bétail ahuri des humains
Bondissaient en clartés les sauvages crinières
Des mendieurs d'azur le pied dans nos chemins.

Un noir vent sur leur marche éployé pour bannières
La flagellait de froid tel jusque dans la chair,
Qu'il y creusait aussi d'irritables ornières.

Toujours avec l'espoir de rencontrer la mer
Ils voyageaient sans pain, sans bâtons et sans urnes,
Mordant au citron d'or de l'idéal amer »

(S. Mallarmé, Le guignon)

Enfin, j'ai une énorme reconnaissance envers mes parents et toute ma famille qui m'ont toujours soutenu pendant ces années. Pour cette raison et pour tout le reste, je leur dédie cette thèse.

Sommaire

Introduction **9**

Chapitre I Présentation des supraconducteurs à base de Fer **11**
A. Structures cristallines et diagramme de phase 12
B. Propriétés physiques 15
1. Etat normal 15
2. Transitions magnétique et structurale 19
3. Phase supraconductrice 22
C. Questions soulevées et axes d'investigation 29

Chapitre II Résonance magnétique nucléaire **31**
A. Interactions du noyau avec son environnement 33
1. Effet Zeeman et précession de Larmor 33
2. Déplacement de la résonance du à environnement magnétique 35
3. Déplacement de la résonance du à environnement de charge 37
4. Effet combiné des trois Hamiltoniens 39
B. Comportement dynamique et relaxation 40
1. Equilibre thermodynamique nucléaire 41
2. Spectre RMN statique par la méthode de l'écho de spin 41
3. Relaxation de l'aimantation nucléaire : T_2 et T_1 43
C. Dispositif expérimental 46
D. Aspects spécifiques et procédures expérimentales de l'étude 49
1. Spécificités de la RMN de l'^{75}As dans les pnictures 49
2. Procédures expérimentales liées aux cristaux de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ 52
3. Procédures expérimentales liées aux poudres de $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ 55

Chapitre III Etat normal **57**
A. Le rôle du dopage sur la susceptibilité magnétique des plans FeAs 58
B. Dépendance en température de la susceptibilité de spin : l'absence de « Pseudogap » de spin 65
C. Impact de l'atome dopant sur l'homogénéité électronique des plans FeAs 75
1. Inhomogénéités de charge : un effet local 76
2. Inhomogénéités paramagnétiques : l'absence de distribution de la susceptibilité de spin 87

Chapitre IV Diagramme de phase **97**
A. Homogénéité électronique des phases magnétique et supraconductrice 99
1. Sonder localement l'homogénéité électronique grâce à la RMN 99
2. Les transitions magnétiques comme sondes de l'homogénéité électronique 102
3. Dopage au Co : un cas d'homogénéité électronique 103
4. Dopage au Ru : un cas d'inhomogénéités électroniques locales 104
5. Homogénéités comparées entre Co et Ru pour la phase supraconductrice 110
6. Origine de la différence entre dopages en Co et en Ru 113
B. Coexistence entre magnétisme et supraconductivité 115
1. Le cas du Co : coexistence atomique et homogène 115
2. Le cas du Ru : coexistence inhomogène et ségrégation de phase 119
3. La supraconductivité non conventionnelle et sa relation avec le magnétisme 121

Chapitre V Nature de l'ordre magnétique 135
A. Nature de l'ordre magnétique dans le composé supraconducteur au Co 136
1. Un état magnétique très différent du composé non dopé 136
2. Coexistence homogène de magnétisme incommensurable et de supraconductivité 138
3. Origine du magnétisme incommensurable dans la zone de coexistence 144
4. Variation de l'ordre magnétique avec le dopage 145
B. Nature de l'ordre magnétique dans les composés au Ru 150
1. Evolution en dopage des champs internes 150
2. Un état magnétique très désordonné 155
3. Comparaison avec les mesures de diffusion de neutrons 160
4. Coexistence entre les phases magnétiques inhomogènes et la supraconductivité ... 161
C. La nature du magnétisme dans les supraconducteurs à base de Fe 163

Conclusion 171

Annexe A 177
Annexe B 183
Références bibliographiques 187

Introduction

Cette année, cela fait exactement un siècle que le phénomène de la supraconductivité a été observé pour la première fois (Onnes,1911). Découvert tout d'abord dans les métaux simples, puis observé dans les alliages métalliques, ce phénomène a peu à peu révélé sa présence dans des matériaux ternaires et quaternaires complexes aux caractéristiques très variées (composés organiques, oxydes métalliques etc...), s'établissant ainsi parmi les phénomènes les plus généraux et fondamentaux de la physique des solides.

La supraconductivité des métaux et des alliages métalliques est comprise théoriquement en 1957 (les seuls matériaux supraconducteurs connus à l'époque) dans le cadre de la théorie Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) (Bardeen, 1957) : il s'agit d'un état quantique cohérent à une échelle macroscopique dont l'origine réside dans la formation d'un état lié entre paires d'électrons, rendue possible grâce à une interaction attractive entre électrons. Dans ces métaux, l'interaction attractive entre électrons est médiée par les phonons du réseau cristallin. La température critique (T_c) maximale envisageable dans ce cadre se situe autour T_c~40K (dont on sait aujourd'hui qu'elle est réalisée dans des composés comme MgB_2 (Nagamatsu 2001)).

A la fin des années 1970, la supraconductivité est observée dans des matériaux plus originaux comme les fermions lourds (Steglich 1979) et les composés organiques (Jérome 1980). Une supraconductivité dite « à haute température critique » est découverte en 1986 par Bednorz et Müller dans des oxydes métalliques à base de Cu appelés « cuprates supraconducteurs » (Bednorz, 1986). Ils détiennent aujourd'hui le record d'une température critique de 164K sous pression (Gao, 1994), difficilement explicable par le mécanisme électron-phonon.

Pendant longtemps, les températures critiques élevées des cuprates supraconducteurs ont été attribuées aux propriétés particulières des interactions entre électrons dans ces matériaux : les électrons sont très fortement corrélés et la physique des cuprates est largement considérée comme étant celle d'un « isolant de Mott dopé » (Lee 2006).

La découverte en 2008 d'une nouvelle famille de composés supraconducteurs à base de Fe (Kamihara, 2008) dont la température critique maximale atteint aujourd'hui 56K

(Wang 2008) et possédant des propriétés plus métalliques où les corrélations entre électrons sont à priori modérées est inattendue et relance les interrogations sur l'origine de la supraconductivité à haute température.

Il faut donc véritablement trouver un cadre théorique nouveau pour expliquer l'origine de la supraconductivité non conventionnelle dans ces différents composés. On sait d'ores et déjà que la supraconductivité résulte toujours de l'appariement des électrons en paires de Cooper, mais que l'interaction attractive entre électrons ne peut provenir des phonons du réseau, incapables de réaliser les températures critiques si élevées des cuprates supraconducteurs et des supraconducteurs à base de Fe. La présence systématique d'une phase magnétique à proximité de la phase supraconductrice dans le diagramme de phase des supraconducteurs non conventionnels a donné lieu à de nombreuses propositions d'un mécanisme électronique lié aux fluctuations de spin comme origine de l'appariement des paires de Cooper. Ce débat est toujours ouvert aujourd'hui.

La découverte des supraconducteurs à base de Fe repose donc une question transversale à l'ensemble des supraconducteurs non conventionnels que l'on doit adresser en comprenant la nature des phases magnétique et supraconductrice ainsi que de l'état normal dans ces composés : quelle est la nature du magnétisme ? Quelle est la nature de la phase supraconductrice ? Comment ces deux phases interagissent-elles ? Quelle est l'importance des corrélations dans l'origine de la phase supraconductrice ?

Dans ce travail, on a cherché à apporter des éléments de réponse à ces questions avec l'étude par résonance magnétique nucléaire (RMN) de composés supraconducteurs à base de Fer.

Le chapitre I de ce mémoire (« Présentation des supraconducteurs à base de Fer ») est une introduction aux supraconducteurs à base de Fer. A travers une description des caractéristiques et des propriétés générales des supraconducteurs à base de Fer, on va tenter de mettre en évidence l'originalité de leurs propriétés électroniques et les questions soulevées par la découverte de ces matériaux, ainsi que les axes d'investigation choisis dans cette étude RMN.

Dans le chapitre II, on présente la technique expérimentale utilisée (RMN) ainsi que les méthodes liées aux échantillons étudiés.

Dans les trois derniers chapitres (III, IV et V), on présente les résultats obtenus et leur discussion. Le chapitre III (« Etat normal ») est consacré à l'étude de l'état normal : on s'est intéressé au rôle du dopage dans ces composés ainsi qu'aux inhomogénéités qu'il engendre dans les propriétés électroniques, la question des corrélations et l'existence éventuelle d'une phase de « PseudoGap » comme dans les cuprates supraconducteurs. Le chapitre IV (« Diagramme de Phase ») étudie l'homogénéité des phases magnétique et supraconductrice à basse température et la question de la coexistence entre magnétisme et supraconductivité. Enfin, le chapitre V (« Nature de l'ordre magnétique ») traite de la nature du magnétisme dans les supraconducteurs à base Fer.

Une conclusion résume l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et dresse un bilan de cette étude par RMN du magnétisme et de la supraconductivité dans les supraconducteurs à base de Fer ainsi que des perspectives soulevées par ce travail.

Chapitre I

Présentation des supraconducteurs à base de Fer

La surprenante découverte en Janvier 2008 de matériaux supraconducteurs à base de Fer (Fe) (Kamihara 2008) avec des températures critiques relativement élevées ($T_{c,max}$=56K ; Wang 2008) a rapidement attiré l'attention d'une partie importante de la communauté des physiciens des « électrons corrélés ». En effet, ils représentent la seconde classe de matériaux supraconducteurs en termes de température critique supraconductrice (T_c), juste derrière les cuprates supraconducteurs, pour des composés dont l'élément constitutif central n'est pas l'atome de Cuivre (Cu) comme dans le cas des cuprates mais l'atome de Fe, ce qui soulève d'importantes questions fondamentales sur le phénomène de la supraconductivité dans ces matériaux.

Cet engouement s'est traduit par un nombre impressionnant de publications à la fois expérimentales et théoriques (plusieurs milliers en à peine quatre ans), traduisant ainsi la grande vitalité du domaine. Dans cette introduction générale aux supraconducteurs à base de Fe, il a donc fallu faire des choix.

On a choisi de présenter ces matériaux en mettant en valeur les propriétés générales et communes qui les caractérisent et en mentionnant toutefois les exceptions à ces généralités lorsqu'elles sont pertinentes. On présente dans un premier temps leurs structures cristallines ainsi que leur diagramme de phase (partie A) avant de s'intéresser plus particulièrement aux caractéristiques physiques des différentes phases que l'on peut rencontrer (parties B.1. état normal, B.2. transitions magnétique et structurale, B.3. état supraconducteur).

On a également essayé de souligner leurs similitudes et leurs différences avec les cuprates supraconducteurs. Cela nous permettra de mettre en évidence l'originalité des propriétés physiques des supraconducteurs à base de Fe et les questions soulevées par leur découverte ainsi que les axes d'investigation de cette étude RMN (partie C).

A. Structures cristallines et diagramme de phase

A ce jour, il existe 5 grands types de structures cristallines considérées comme faisant partie de la classe de matériaux dits « supraconducteurs à base de Fe » (Figure I-1). Elles possèdent toutes en commun la présence de « plans » atomiques régulièrement espacés selon l'axe c et consistant en l'arrangement périodique selon les axes a et b d'une structure où un atome M (M= Métal (Fe quand la structure n'est pas dopée)) est en coordination tétraédrique avec 4 atomes X (X=Pnictogène (P, As, Sb) ou Chalcogène (S, Se,Te)).

Les structures cristallines variables qui séparent ces plans atomiques « MX » sont à l'origine de la classification des différentes familles de supraconducteurs à base de Fe dont le nom provient de manière corrélée des formules chimiques des composés et des stœchiométries respectives des différents éléments constitutifs : on parlera alors de la famille 11 (ex : FeSe, FeTe), de la famille 111 (ex : LiFeAs, NaFeAs), de la famille 122 (ex : $BaFe_2As_2$, $SrFe_2As_2$), de la famille 1111 (ex : LaOFeAs, SrFFeAs), et de la famille à « larges plans séparateurs » (celle-ci regroupe des composés dont la stœchiométrie des éléments constitutifs est variable mais qui se caractérisent par une épaisseur prononcée des structures séparatrices des plans MX suivant l'axe c ; ex : $Sr_3Sc_2O_5Fe_2As_2$, Sr_2ScO_3FeAs, Sr_2VO_3FeAs)

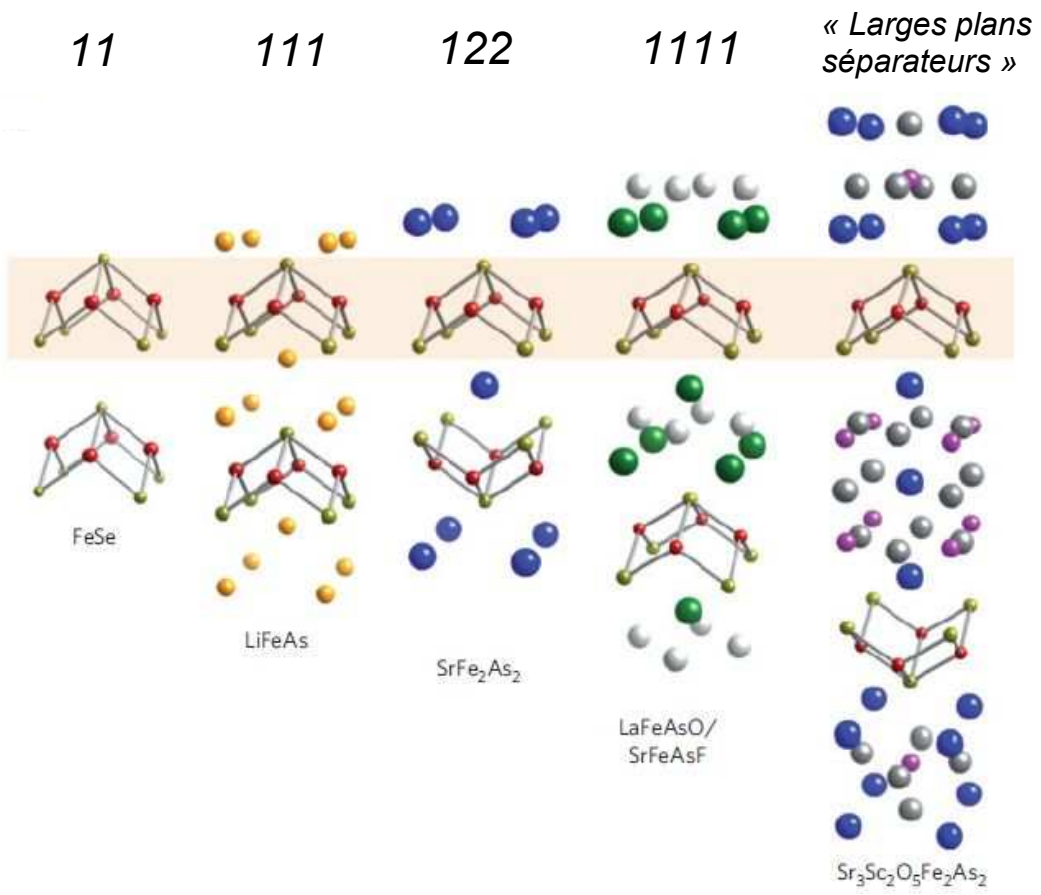


Figure I-1 : Les 5 types de structures cristallines des matériaux supraconducteurs à base de Fe. Elles possèdent toutes en commun des plans « MX » (voir texte) similaires et régulièrement espacés (ex : FeAs ; en surimpression rouge sur la figure ; d'après Paglione 2010)

Les structures cristallines interplan sont inertes électroniquement avec un caractère essentiellement ionique et les différentes phases électroniques observées dans ces matériaux proviennent par conséquent des propriétés des électrons des plans MX[1]. Ceux-ci étant l'élément constitutif commun à l'ensemble des structures, on peut dresser un diagramme de phase assez général de ces composés (Figure I-2, droite) :

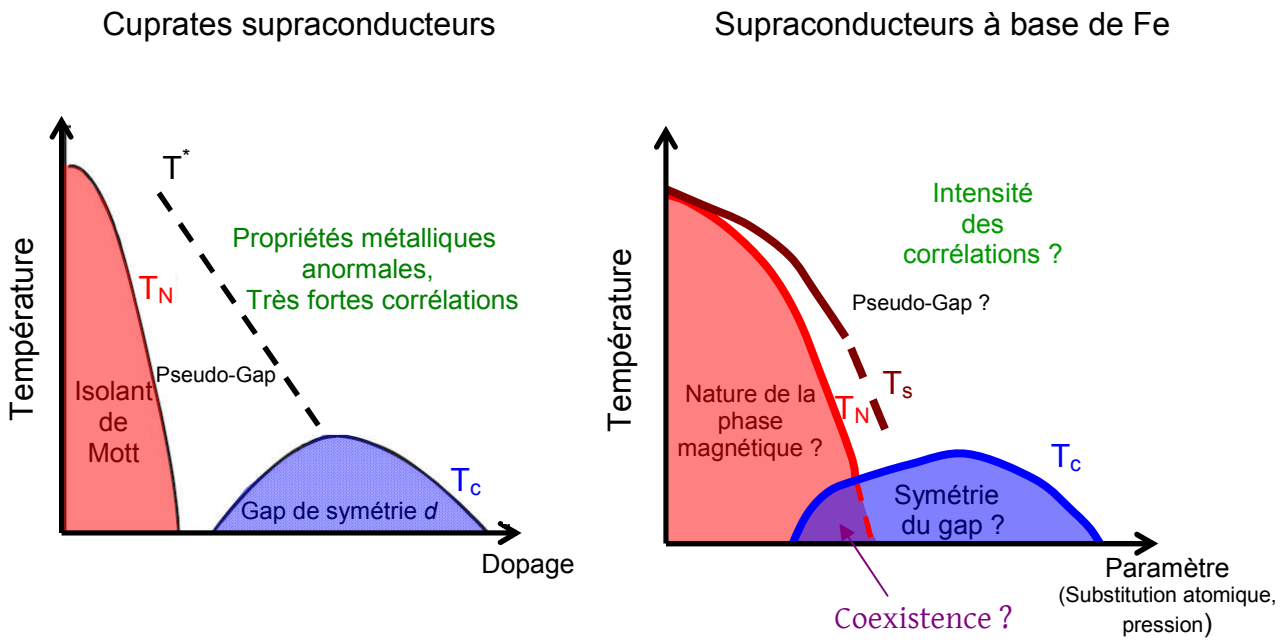


Figure I-2 : Comparaison des diagrammes de phase des cuprates supraconducteurs (gauche) et des supraconducteurs à base de Fe (droite). Dans le cas des cuprates supraconducteurs, on indique la nature des phases électroniques de l'état normal, de la phase magnétique et de la phase supraconductrice. Dans le cas des supraconducteurs à base de Fe, on indique les questions soulevées sur la nature de ces mêmes phases que l'on va adresser dans cette introduction.

Les composés dits « parents » (sans substitution atomique ou sans application de pression) présentent une transition magnétique et structurale à basse température (généralement situées autour de 150K). En jouant sur un paramètre comme la substitution atomique ou l'application de pression, on abaisse leurs températures de transition respectives (avec toujours $T_s \geq T_N$) et on induit une phase supraconductrice. Suivant les composés, les diagrammes de phase peuvent ou non présenter une région qui suggère la présence de magnétisme et de supraconductivité au sein d'un même échantillon, une phase dite de « coexistence » entre magnétisme et supraconductivité. L'état normal caractérise l'état électronique à plus haute température ($T>T_s$, $T>T_N$ et $T>T_c$).

On remarque la grande similitude avec le diagramme de phase des cuprates supraconducteurs (Figure I-2) : notamment, la présence d'une phase magnétique que l'on peut déstabiliser au moyen d'un paramètre de contrôle des propriétés électroniques afin d'induire la phase supraconductrice. Cependant, dans la présentation des propriétés physiques générales des supraconducteurs à base de Fe qui suit, on va mettre en évidence des différences fondamentales entre ces deux types de matériaux, en particulier sur la

[1] Dans la suite, on parlera de plans « MX » pour évoquer des caractéristiques communes à l'ensemble des supraconducteurs à base de Fe ou bien de plans « FeAs » lorsque l'on discute plus spécifiquement des pnictures de Fe

nature des différentes phases électroniques que sont l'état normal, la phase magnétique et la phase supraconductrice (questions sur la Figure I-2).

Un fait intéressant des supraconducteurs à base de Fe est la grande versatilité d'obtention de ce diagramme de phase en jouant avec des paramètres aussi divers que les substitutions hétérovalentes/isovalentes réalisées interplan/intraplan ainsi que la pression hydrostatique/uniaxiale, souvent au sein d'un même composé. On présente sur la Figure I-3 l'exemple de $BaFe_2As_2$ (famille 122) pour lequel un diagramme de phase qualitativement similaire peut être obtenu par des substitutions hétérovalentes intraplan (Fe/Co), hétérovalentes interplan (Ba/K), isovalentes intraplan (As/P) ainsi que par application de pression dans divers types de cellules.

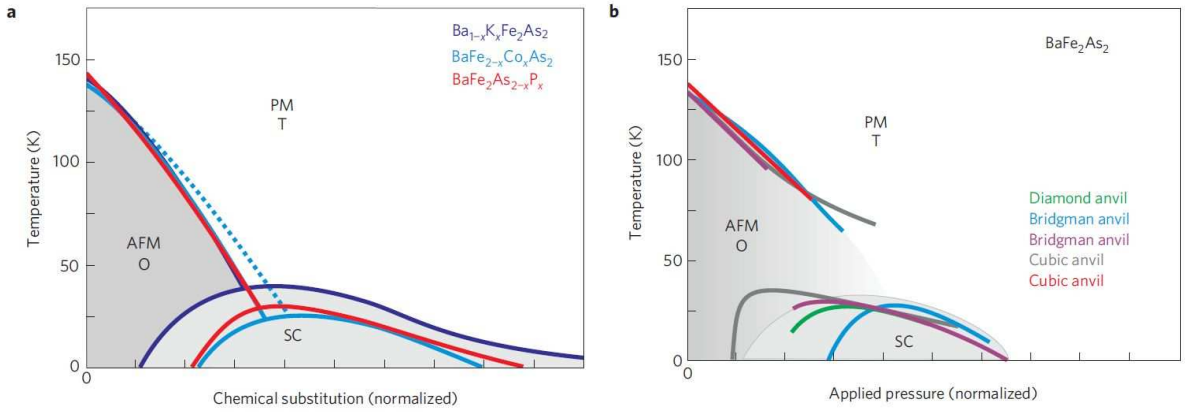


Figure I-3 : Diagrammes de phase de $BaFe_2As_2$ pour différentes substitutions atomiques (a) et sous pression dans différents types de cellules (b). Les axes des paramètres sont renormalisés afin de faire coïncider la phase magnétique (d'après Paglione 2010)

Cela marque une première différence essentielle avec les cuprates supraconducteurs. Dans ces derniers, matériaux également lamellaires, la substitution intraplan CuO_2 est défavorable à la supraconductivité et résulte en la diminution de la température critique quand le taux de substitution intraplan augmente (Alloul 2009). L'induction de la phase supraconductrice se fait essentiellement en dopant les composés au niveau interplan.

La comparaison entre ces deux types de composés supraconducteurs sera notre point de départ de l'étude des supraconducteurs à base de Fe : elle va nous permettre de montrer que ces matériaux réalisent des températures critiques élevées à partir de propriétés électroniques à la fois originales et nouvelles vis-à-vis des cuprates supraconducteurs.

B. Propriétés physiques

1. Etat normal

L'état normal de ces matériaux présente les caractéristiques d'un métal corrélé. On traite dans un premier temps de leur caractère métallique avant de s'intéresser à la question de l'intensité des corrélations.

Le caractère métallique est observé dans l'ensemble du diagramme de phase par les mesures de transport électronique (Figure I-4).

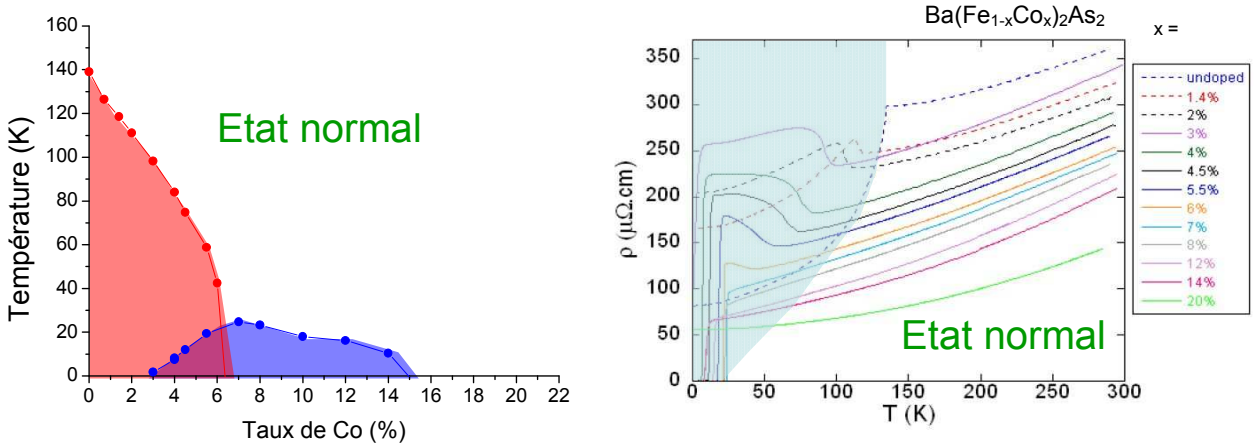


Figure I-4 : Diagramme de phase et mesures de transport dans l'état normal de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (zone non coloriée). Les phases à basse température (magnétisme et supraconductivité) sont incluses dans la zone bleue en surimpression dans les mesures de transport. (d'après Rullier-Albenque 2009)

On observe que la résistivité est toujours finie et ne présente pas de divergence en fonction de la température qui pourrait signaler la localisation des porteurs de charge à l'approche d'un état isolant de Mott. La valeur absolue de la résistivité (~100μΩ.cm) est de deux ordres de grandeur supérieure à la résistivité du Cu métallique (1.7 μΩ.cm à 300K, Griffiths 1981) donnant lieu à leur qualification de « mauvais métaux ». Une première raison simple à cela provient de **la faible concentration en porteurs de charges des plans FeAs** (estimé à n~0.13/Fe par la théorie dans $BaFe_2As_2$, Ma 2010) quand on la compare à la concentration des porteurs de charge dans le Cu métallique (n=1/Cu). Une seconde raison provient des corrélations que l'on va discuter dans la suite.

Les études théoriques de la structure de bande ainsi que les résultats expérimentaux d'ARPES indiquent que les composés parents non dopés sont des semi-métaux compensés (Singh 2008, Brouet 2009) : ils possèdent des porteurs de charge de type trou et de type électron en nombre équivalent. On représente schématiquement sur la Figure I-5 la structure électronique et les surfaces de Fermi d'un semi-métal compensé dans le cas où il y a deux bandes électroniques seulement.

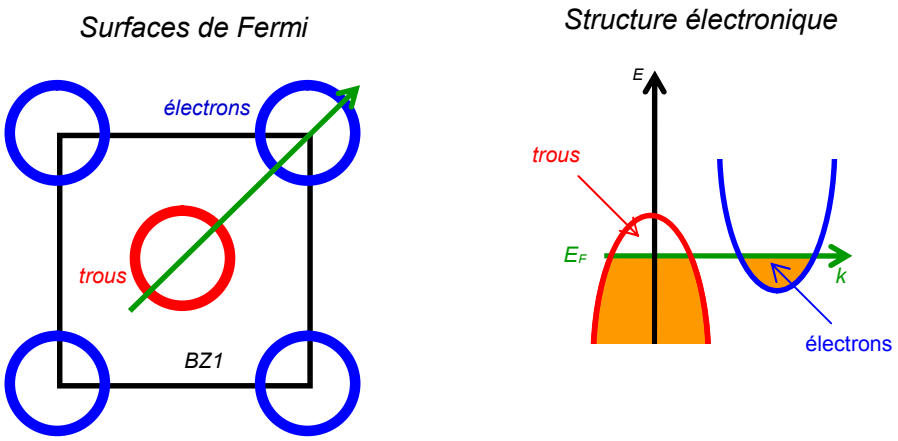


Figure I-5 : Représentation schématique des surfaces de Fermi et de la structure électronique d'un semi-métal compensé bidimensionnel dans le cas où il y a deux bandes électroniques seulement (une bande de trous et une bande d'électrons)

On considère que les propriétés électroniques **générales** des supraconducteurs à base de Fe (métallicité, origine de la phase magnétique et symétrie de l'état supraconducteur) sont globalement capturées par cette structure électronique relativement simple : un semi-métal dont les bandes de trous et d'électrons s'emboîtent bien au vecteur d'onde antiferromagnétique $Q_{AF}=(\pi,\pi)$ (voir suite). Par contre, pour expliquer quantitativement l'ensemble de leurs propriétés et leur variabilité au sein des composés, il est nécessaire d'étudier plus précisément la structure électronique réelle et particulière à chaque composé (une présentation plus détaillée de la structure électronique est présentée dans l'annexe A).

La véritable structure électronique des supraconducteurs à base de Fe possède généralement 4 (ou 5) surfaces de Fermi : 2 (ou 3) surfaces de Fermi de type trou au centre de la première zone de Brillouin et 2 surfaces de Fermi de type électron en coin de zone (Figure I-6).

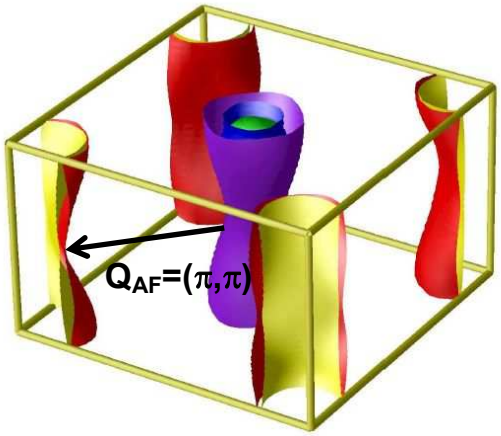


Figure I-6 : Surfaces de Fermi de $BaFe_2As_2$ dopé avec 10% d'électrons calculées par DFT. Le centre de la première zone de Brillouin présente 2 (ou 3) surfaces de Fermi de type trou et le coin de zone présente 2 surfaces de Fermi de type électron. On a indiqué le vecteur d'emboîtement antiferromagnétique des surfaces de Fermi $Q_{AF}=(\pi,\pi)$ qui joue un rôle important dans les propriétés électroniques (voir texte). (d'après Mazin 2009)

Cette structure électronique se caractérise entre autres par un caractère multibande et multiorbital de la surface de Fermi issu presque exclusivement des orbitales *3d* de l'atome de Fe et une dispersion non négligeable selon la direction transverse (axe *c*).

La caractéristique importante de la structure électronique réside dans l'emboîtement relativement bon des surfaces de Fermi trous et électrons. Comme on le voit, cet emboîtement est réalisé au vecteur d'onde antiferromagnétique $Q_{AF}=(\pi,\pi)$. Cette propriété ainsi que les corrélations électroniques inhérentes aux orbitales *3d* de l'atome de Fe sont probablement les ingrédients essentiels pour comprendre la physique de ces composés.

Qu'en est-il de la présence de corrélations électroniques dans ces matériaux ? On a vu que les composés parents non dopés sont des métaux et non des isolants de Mott comme dans le cas des cuprates supraconducteurs : cela indique que les corrélations éventuellement présentes sont d'une intensité plus faible comparée aux cuprates supraconducteurs. Dans la suite, on va effectivement montrer que des corrélations sont présentes et que leur intensité semble modérée.

Du point de vue des mesures de transport, la dépendance linéaire en température de la résistivité aux dopages où la supraconductivité est optimale (x=8% sur la Figure I-4) est parfois interprétée comme les signatures d'une déviation par rapport au comportement liquide de Fermi dû aux fortes corrélations et à la présence d'un point critique quantique au niveau du dôme supraconducteur (Gooch 2009) (par analogie avec une dépendance similaire dans les cuprates supraconducteurs aux dopages optimaux). Cependant, elle s'explique en fait assez bien dans le cadre de la théorie des liquides de Fermi dans ce contexte du semi-métal multibande (Rullier-Albenque 2009), très différent de l'unique bande de trous des cuprates supraconducteurs. Ce n'est donc pas à priori le reflet de fortes corrélations dans ces matériaux.

Par contre, des corrélations ont pu être mises en évidence dans les expériences de conductivité optique (Figure I-7) :

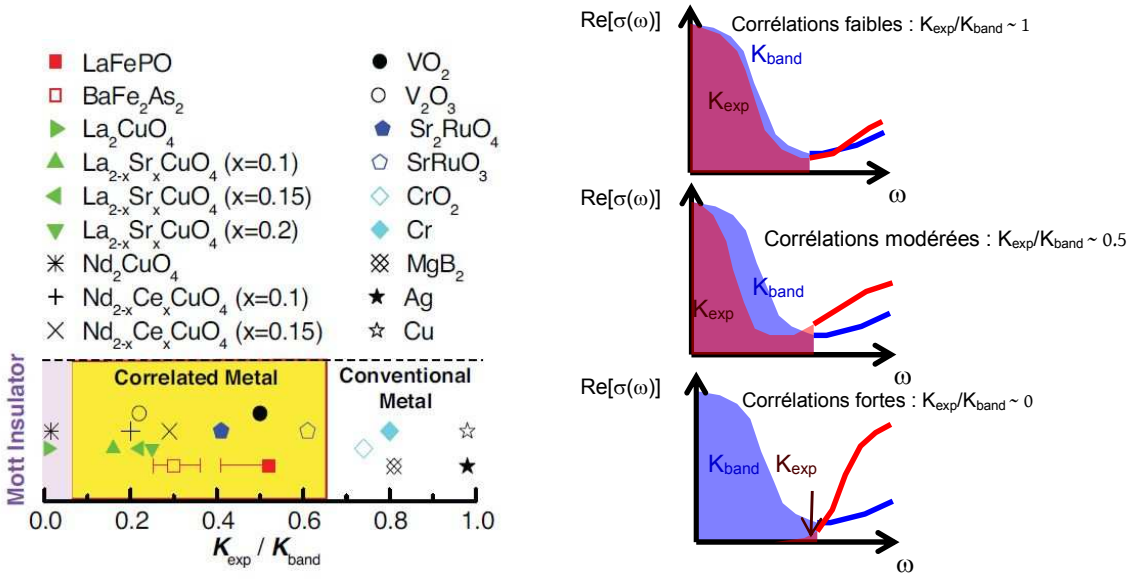


Figure I-7 : <u>Gauche :</u> rapport K_{exp}/K_{band} des expériences de conductivité optique dans divers matériaux qui mesurent l'intensité des corrélations électroniques (Qazilbash 2009) <u>Droite :</u> représentation schématique de la détermination de K_{exp} et K_{band} par intégration du pic de Drude en fonction de l'intensité corrélations

Celles-ci comparent le poids spectral du pic de Drude des quasiparticules (K_{exp}) avec le poids spectral attendu en l'absence de corrélations dans les structures électroniques déterminées par DFT (K_{band}) (Qazilbash 2009). Lorsque le rapport K_{exp}/ K_{band} est proche de 1, alors le matériau est un métal peu corrélé et lorsqu'il égale 0 celui-ci est un isolant de Mott (Figure I-7).

On voit que des composés comme $BaFe_2As_2$ et LaFePO se classent dans la catégorie des matériaux modérément corrélés. Le composé parent à base de Fe $BaFe_2As_2$ est par exemple bien moins corrélé que le composé parent cuprate La_2CuO_4 qui est isolant de Mott. $BaFe_2As_2$ possède des corrélations dont l'intensité est similaire au $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (x=0.2) qui se situe dans la partie surdopée du diagramme de phase des cuprates supraconducteurs et retrouve progressivement un comportement liquide de Fermi renormalisé par les interactions.

A l'inverse des cuprates, l'intensité des corrélations pourrait varier entre les différentes familles de supraconducteurs à base de Fe, avec des composés modérément corrélés type 122 et 1111 et des composés plus corrélés dans la famille 11 (Aichhorn 2010).

Par ailleurs, il semble que l'origine des corrélations dans ces matériaux multiorbitaux et multibandes provienne du terme *J* de Hund entre les différentes orbitales *3d* de l'atome de Fe, par opposition au terme *U* de Hubbard dans les cuprates qui possèdent une seule bande électronique au niveau de Fermi (Haule 2010). L'origine et l'intensité des corrélations semblent par conséquent être différentes des cuprates.

Le magnétisme statique et dynamique de l'état normal semble également révéler la présence de corrélations modérées.

On présente ci-dessous les mesures RMN de shift et de T_1 dans les composés 122 dopés au Co (Figure I-8) :

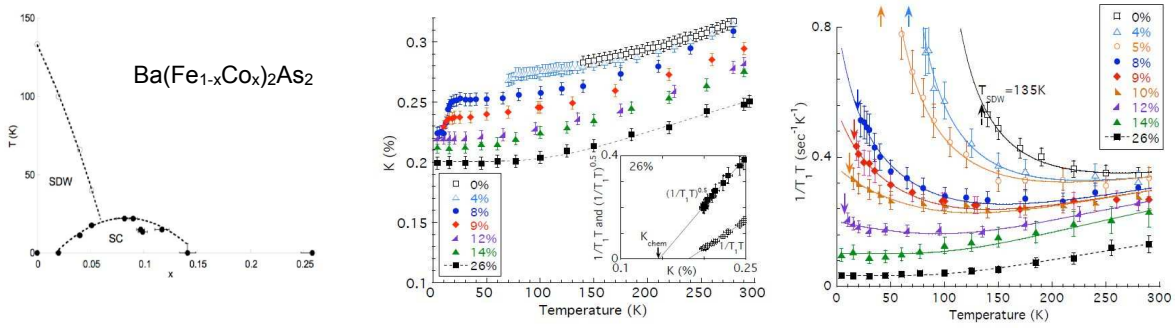


Figure I-8 : <u>Gauche :</u> Diagramme de phase de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ <u>Milieu :</u> Shift RMN K en fonction de la température et du dopage en Co. <u>Droite:</u> $1/T_1T$ en fonction de la température et du dopage en Co. (d'après Ning 2009 et Ning 2010)

Ces mesures indiquent un métal corrélé antiferromagnétiquement. En effet, le shift RMN, qui mesure la susceptibilité magnétique des électrons à *q=(0,0)*, varie peu en fonction de la température et en fonction du dopage au sein du diagramme de phase. Au contraire, $1/T_1T$, qui mesure les fluctuations magnétiques de basse énergie (ω_{RMN} ~ mK ~µeV) en intégrant dans toute la zone de Brillouin et en particulier au vecteur d'onde

antiferromagnétique $q=(\pi,\pi)$, traduit des fluctuations antiferromagnétiques qui se développent lorsque la température diminue (remontées de $1/T_1T$ à basse température).

Par ailleurs, leur intensité varie notablement en fonction du dopage dans le diagramme de phase. A fort dopage (x > 14%), le shift et le $1/T_1T$ suivent la même dépendance en température et satisfont la loi de Korringa d'un métal usuel qui indique la disparition des fluctuations de spin antiferromagnétiques à ces dopages. A plus faible dopage, cette relation n'est plus valable ce qui traduit l'apparition d'importantes fluctuations antiferromagnétiques dans l'état normal qui deviennent de plus en plus intenses à mesure que le composé se rapproche de l'instabilité magnétique.

Par contre, il n'y a pas dans ces mesures d'indication claire de la présence d'une phase de PseudoGap à bas dopage similaire à ce qui est observé par RMN dans les cuprates supraconducteurs (Alloul 1989). Statuer sur la présence ou non d'un PseudoGap dans les supraconducteurs à base de Fe requiert cependant une analyse plus détaillée, ce que l'on adressera dans le chapitre III (« Etat normal ») de ce mémoire.

En conclusion de cette partie sur les propriétés générales de l'état normal des supraconducteurs à base de Fe, on peut caractériser ces matériaux comme étant des **semi-métaux multibandes modérément corrélés** et qui présentent, au moins pour certains d'entre eux, des **fluctuations de spin antiferromagnétiques**. Ces caractéristiques sont très clairement différentes de la physique de « l'isolant de Mott dopé » des cuprates supraconducteurs, bien plus anormale tant par ses comportements électriques que magnétiques (Lee 2006).

2. Transitions magnétique et structurale

Les supraconducteurs à base de Fe présentent une phase magnétique ordonnée précédée en température par une transition structurale (Figure I-9).

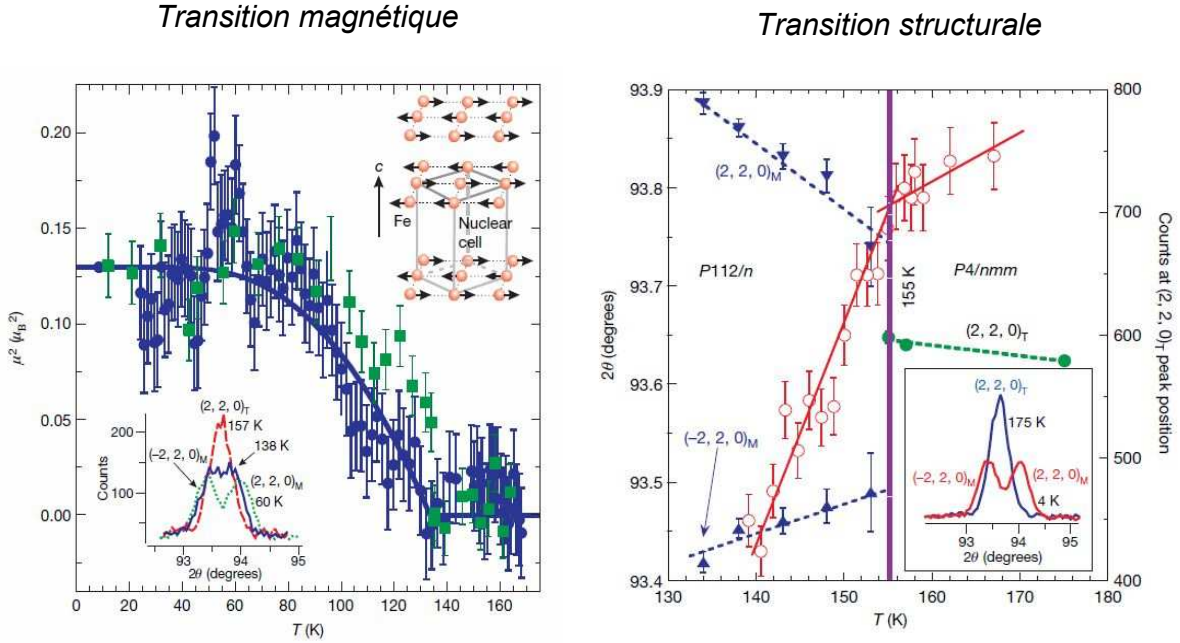


Figure I-9 : Transition magnétique observée par diffusion de neutrons (gauche) et transition structurale observée par diffusion nucléaire des neutrons (droite) dans le composé parent LaOFeAs (de la Cruz 2008)

La transition structurale se traduit physiquement par la contraction des liaisons Fe-Fe suivant une direction (direction suivant l'axe Fe-Fe) et l'expansion des liaisons Fe-Fe suivant la direction orthogonale. Du point de vue de la maille élémentaire, on passe d'une maille tétragonale à haute température (paramètres de maille tels que $a_T=b_T$) à une maille orthorhombique à basse température (paramètres de maille tels que $a_o>b_o = a_T\sqrt{2}$ et maille tournée de 45° par rapport à la maille tétragonale) (Figure I-10). Cette distorsion structurale est cependant de faible amplitude : $\delta=| b_o - a_o |/| b_o + a_o | < 1\%$ (Johnston 2010).

Un ordre magnétique s'établit ensuite à plus basse température une fois la transition structurale établie. Cette ordre correspond en un arrangement dénommé « stripe » (« bandes ») où les spins s'alignent ferromagnétiquement selon la direction b_o (pour laquelle la distance Fe-Fe est la plus faible), antiferromagnétiquement selon la direction a_o et sont orientés suivant la direction a_o (Figure I-10). Le moment magnétique est généralement inférieur à 1 μB (Johnston 2010). Il est par conséquent très inférieur à sa valeur dans le solide de Fe pur (2.1 μB).

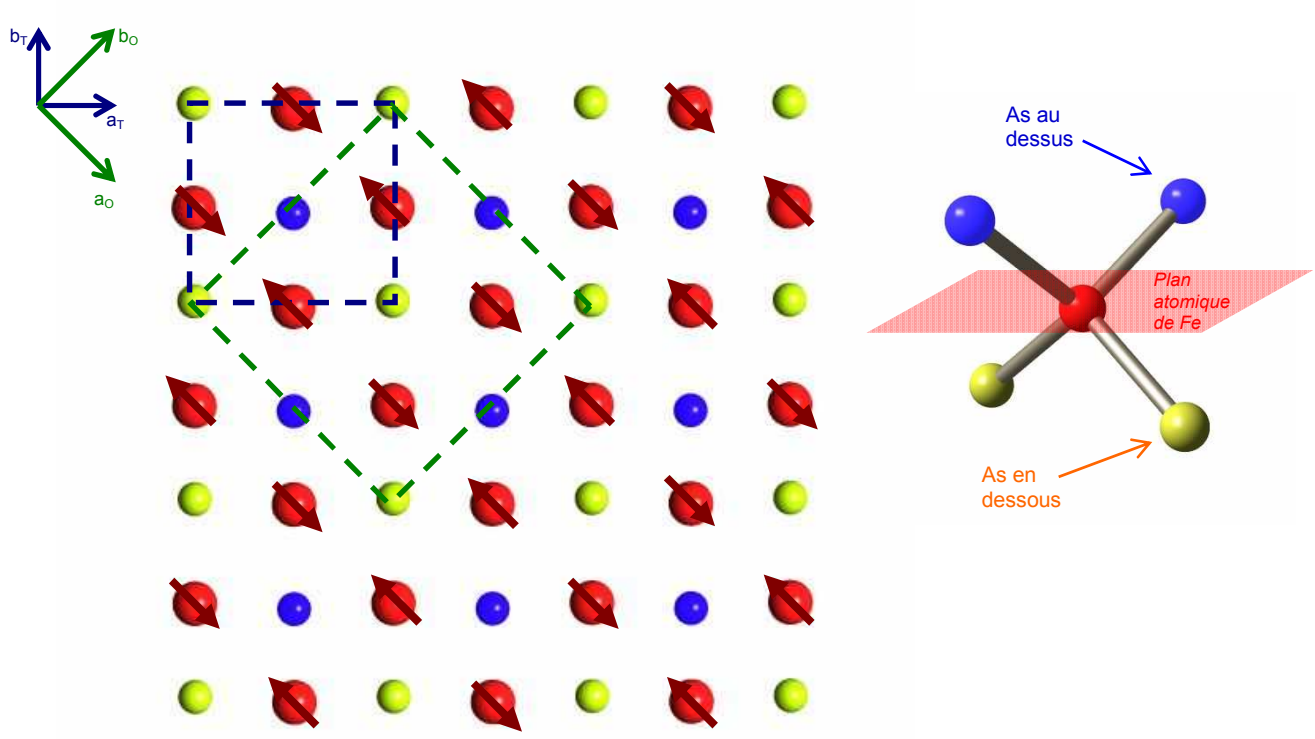


Figure I-10 : Structure de l'ordre magnétique sur les atomes de Fe (un composé fait exception à cette structure magnétique générale, on en parle à la fin de ce paragraphe). On a également indiqué les axes et les cellules unité (pointillés) dans la phase tétragonale et la phase orthorhombique.

Le vecteur d'onde de l'ordre magnétique correspond précisément au vecteur antiferromagnétique $Q_{AF}=(\pi, \pi)$ ((π, π) selon les axes tétragonaux ou $(\pi, 0)$ selon les axes orthorhombiques) de l'emboîtement entre les poches de trous et d'électrons de la structure électronique de la Figure I-6 (la structure électronique est calculée dans la phase tétragonale). Cela semble suggérer que l'ordre magnétique provient d'une instabilité de type « onde de densité de spin » entre les surfaces de Fermi trous et électrons. On va voir que les caractéristiques de la phase magnétique confortent cette vision.

Les transitions magnétique et structurale sont observées par RMN de l'Arsenic (^{75}As) dans $BaFe_2As_2$ où elles apparaissent à la même température (T_N=T_s= 135K, Figure I-11)

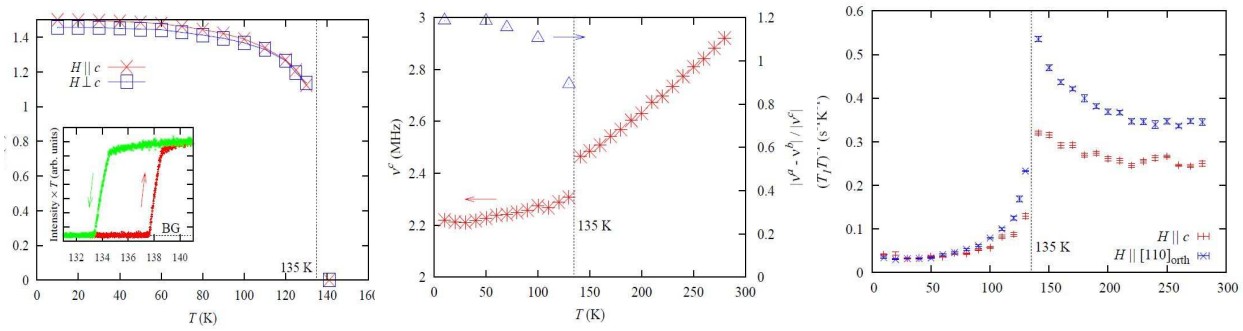


Figure I-11 : <u>Gauche :</u> Champ interne sur le site ^{75}As proportionnel au moment magnétique présent sur les atomes de Fe <u>Milieu :</u> Paramètre quadrupolaire ν_c et paramètre d'asymétrie η lié aux gradients de champs électriques au niveau du site ^{75}As <u>Droite :</u> $1/T_1T$ lié aux excitations de spin de basse énergie. (d'après Kitagawa 2008)

L'ordre magnétique statique sur les atomes de Fe se traduit par la présence d'un champ interne au niveau du site ^{75}As. La transition structurale induit une modification des gradients de champ électriques et des fréquences quadrupolaires en RMN (ν_a, ν_b et ν_c) due à la redistribution des environnements de charge du site ^{75}As : ν_c subit une discontinuité à la transition et le paramètre d'asymétrie $\eta = |\nu_a - \nu_b|/|\nu_c|$ devient non nul (ν_a et ν_b sont maintenant inéquivalents). Du point de vue de la dynamique de spin, on observe dans l'état normal le développement croissant des fluctuations antiferromagnétiques jusqu'au gel du magnétisme se traduisant par un maximum de $1/T_1T$ (concomitant avec l'apparition d'un champ interne statique). $1/T_1T$ rediminue ensuite dans la phase gelée dû à l'ouverte d'un gap dans les excitations de spin. On remarque cependant que la valeur de $1/T_1T$ sature à une valeur finie à basse température, ce qui indique l'existence d'une densité d'états résiduelle au niveau de Fermi à température nulle dans l'état gelé magnétiquement : **la phase magnétique du composé possède une nature métallique.**

Cette nature métallique de la phase magnétique est également observée dans les expériences de transport qui mesurent une conductivité finie du même ordre de grandeur que celle de l'état normal (Figure I-4, Rullier-Albenque 2009) ainsi que dans les expériences d'oscillations quantiques de Haas-van Alphen qui observent des surfaces de Fermi dans l'état gelé magnétiquement (Harrison 2009). Les surfaces de Fermi dans l'état gelé magnétiquement ont par ailleurs une taille bien plus réduite que dans l'état normal.

Ainsi, la nature métallique de la phase magnétique semble confirmer la vision selon laquelle l'ordre magnétique gelé provient (au moins en partie) de la reconstruction des surfaces de Fermi dans une instabilité du type « onde de densité de spin » entre les surfaces de Fermi trous et électrons. Cela est ici aussi différent du cas des cuprates supraconducteurs : dans les composés magnétiques parents comme La_2CuO_4, l'état magnétique est un isolant de Mott antiferromagnétique où les **moments magnétiques locaux** proviennent des spins ½ des trous localisés sur les sites Cu du réseau à cause des très fortes corrélations.

Il est à noter cependant que le composé $FeSe_{1-x}Te_x$, dont la structure électronique est similaire à celle présentée à la Figure I-6 (emboîtement des poches électrons-trous à (π,π)), possède une structure magnétique ordonnée différente de celle de la Figure I-10: le vecteur

d'onde de son ordre magnétique est à (π,0) (Qiu 2009). On ne peut donc pas expliquer simplement sa structure magnétique à partir du vecteur d'emboîtement entre les surfaces de Fermi électrons et trous. Ceci semble indiquer que la nature du magnétisme dans les supraconducteurs à base de Fe ne peut pas s'expliquer par un mécanisme purement itinérant et une instabilité de type onde de densité de spin, comme c'est le cas par exemple dans le solide de Cr. On reviendra sur ce point au chapitre V (« Nature de l'ordre magnétique »).

3. Phase supraconductrice

Les supraconducteurs à base de Fe sont des supraconducteurs de type II dont la longueur de pénétration de London dans la direction *ab* des plans est typiquement comprise entre 100nm et 400nm (Johnston 2010) et dont la longueur de cohérence des paires de Cooper est de l'ordre de quelques nanomètres (2.8 nm dans $BaFe_{1.8}Co_{0.2}As_2$; Yin, 2009).

La supraconductivité a un caractère très isotrope dans ces composés, comme le démontre la quasi-isotropie du champ critique H_{c2} dans les directions *c* et *ab* (Figure I-12) :

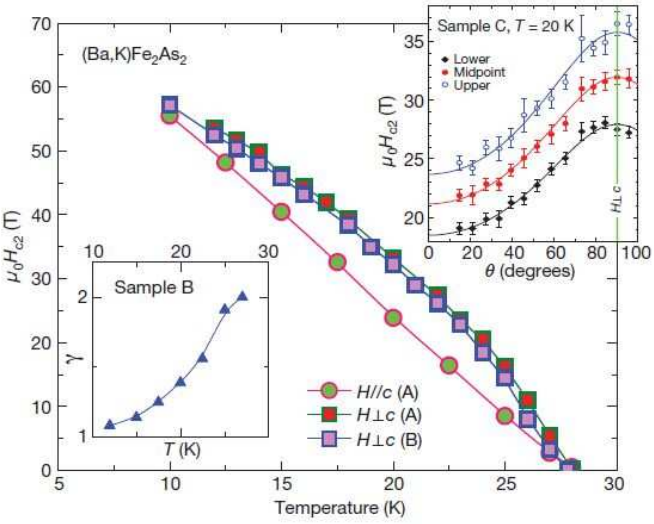


Figure I-12 : Champ critique H_{c2} en fonction de la température selon *c* et *ab* dans $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ (échantillon A) (d'après Yuan 2009)

Cela est attribué au caractère tridimensionnel de la structure électronique qui se traduit par la dispersion des bandes selon la direction *c* perpendiculaire aux plans, comme évoqué plus haut (voir aussi l'annexe A pour les détails de la structure électronique).

Cette observation contraste grandement avec ce qui est observé dans les cuprates supraconducteurs qui ont un caractère bien plus bidimensionnel. ($H_{c2,ab}$/ $H_{c2,c}$~4-5 dans $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (Plakida 2010)). Elle indique par ailleurs qu'une température critique relativement élevée ($T_{c,max}$=56K dans $Gd_{0.8}Th_{0.2}FeAsO$, Wang 2008) peut être obtenue dans des matériaux qui présentent un caractère tridimensionnel prononcé.

i. Une supraconductivité non conventionnelle et un mécanisme électronique

Les supraconducteurs à base de Fer présentent les caractéristiques d'une supraconductivité non conventionnelle, notamment leur température critique anormalement élevée.

Concernant la possibilité d'un modèle BCS standard où les paires de Cooper se formeraient grâce aux phonons, le couplage électron-phonon semble trop faible dans ces matériaux pour expliquer les températures critiques supraconductrices importantes observées ($T_{c,max}$=56K dans $Gd_{0.8}Th_{0.2}FeAsO$). Dans les composés supraconducteurs $BaFe_2As_2$ dopés au Co (T_c= 25K), le couplage électron-phonon déterminé expérimentalement (λ_{ep}=0.12, Mansart 2010) donnerait lieu à une T_c~0.03K si le mécanisme d'appariement des paires de Cooper était exclusivement lié à ces interactions. Cela pointe par conséquent vers un mécanisme non conventionnel, d'origine plutôt électronique, pour la supraconductivité.

Cependant, les phonons jouent un rôle mis en évidence par un effet isotopique non négligeable observé à la fois sur les températures de transition magnétique et supraconductrice (Figure I-13).

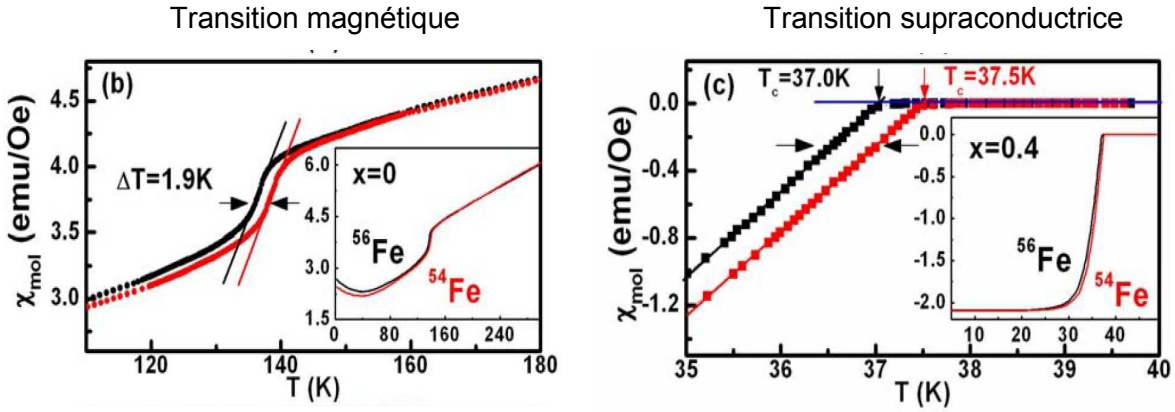


Figure I-13 : Effet isotopique du Fe sur les transitions magnétique ($BaFe_2As_2$) et supraconductrice ($Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$) (d'après Liu 2009).

L'exposant isotopique du Fe (α_C = - d[ln(T_C ou T_N)]/d[ln(M)], M = masse de l'isotope) pour le composé supraconducteur $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ α_C≈0.37 possède une valeur très proche du supraconducteur conventionnel solide de Hg dans lequel l'interaction électron-phonon est à l'origine de la phase supraconductrice (α_C≈0.44, Reynolds 1950). Cela semble indiquer un impact des phonons sur la phase supraconductrice, mais n'implique pas qu'ils sont à l'origine de celle-ci : cela peut simplement refléter un influence des phonons sur le mécanisme d'appariement. Un effet isotopique aussi marqué sur la température de transition magnétique de composés non supraconducteurs (α_C≈0.36 dans $BaFe_2As_2$) indique que les couplages magnons-phonons sont également importants, comme l'observent par ailleurs des études par spectroscopie Raman (Chauvière 2009, Chauvière 2011). Cela suggère que l'impact des phonons sur la phase supraconductrice pourrait être indirecte à travers leur couplage aux fluctuations de spin si un tel mécanisme électronique est à l'origine de la phase supraconductrice, ce que l'on va discuter par la suite.

ii. Symétrie du gap supraconducteur

Dans la très grande majorité des supraconducteurs à base de Fe, la symétrie proposée pour le gap supraconducteur est du type « s+/s- », représentée sur la Figure I-14 (on évoque certaines exceptions à la fin de ce paragraphe).

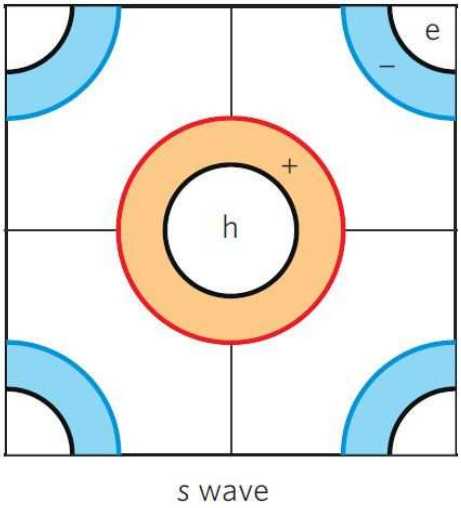


Figure I-14 : Symétrie dite « s+/s- » du gap supraconducteur représentée par son amplitude et son signe sur les surfaces de Fermi trous et électrons de la première zone de Brillouin en simplifiant la structure électronique à une bande de trous et une bande d'électrons seulement, comme sur la Figure I-5 (d'après Paglione 2010).

Elle consiste en un gap supraconducteur dont l'amplitude est isotrope sur les surfaces de Fermi des trous en centre de zone et des électrons en coin de zone (donnant lieu à une partie orbitale de symétrie « s » pour la fonction d'onde des paires de Cooper) et dont la phase change et adopte un signe opposé sur ces deux types de surfaces de Fermi (donnant lieu à la dénomination « +/- »). La valeur de l'amplitude du gap peut par ailleurs être différente sur les surfaces de Fermi des trous et des électrons : dans ce cas, on parle de supraconductivité multi-gap. Dans une telle symétrie, l'appariement des paires de Cooper est un « singulet » de spin.

L'indication la plus directe d'un état singulet de spin des paires de Cooper provient des mesures de Knight Shift en RMN (proportionnel à la susceptibilité de spin des électrons) qui observent la suppression de la susceptibilité de spin à la température critique selon les deux directions *c* et *ab* d'application du champ magnétique (Figure I-15) (un état triplet correspondrait à l'absence d'une telle suppression selon l'une au moins des deux directions). Cet état singulet est en particulier compatible avec des symétries *s* et *d* pour la partie orbitale de la fonction d'onde des paires de Cooper.

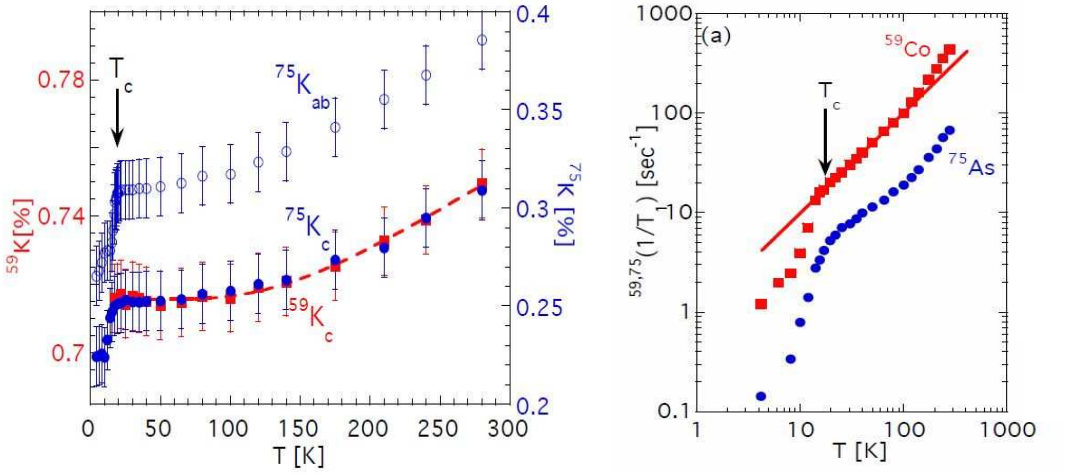


Figure I-15 : Mesures RMN dans $Ba(Fe_{0.90}Co_{0.10})_2As_2$ (T_c=22K) <u>Gauche :</u> Shifts RMN de l'^{75}As et du ^{59}Co en fonction de la température <u>Droite :</u> $1/T_1$ de l'^{75}As et du ^{59}Co en fonction de la température (d'après Ning 2008)

A noter que de façon générale, le T_1 mesuré en RMN/RQN dans les supraconducteurs à base de Fe est marqué par l'absence du pic de Hebel-Slichter (pic de cohérence des supraconducteurs conventionnels à T_c ; Hebel 1957) et une dépendance en température suivant une loi en puissance T^n (*n* pouvant varier entre les différents composés) : on s'attendrait en particulier à une dépendance en température activée dans le cas d'une symétrie *s*. Cela pourrait donc suggérer une symétrie *d* du gap supraconducteur comme c'est le cas dans les cuprates supraconducteurs par exemple. Cependant, l'absence du pic de cohérence est naturellement expliquée dans le contexte d'une symétrie non conventionnelle « s+ /s- » et la dépendance en loi de puissance de $1/T_1$ peut provenir d'une supraconductivité « s+ /s- » multi-gap (comme on va le voir plus loin) ou bien d'états électroniques de basse énergie présents en deçà du gap supraconducteur introduits par le désordre des atomes dopants dans les composés dans laquelle la supraconductivité est observée (Parker 2008).

La symétrie « s » du gap est notamment observée dans les mesures d'ARPES (Figure I-16) :

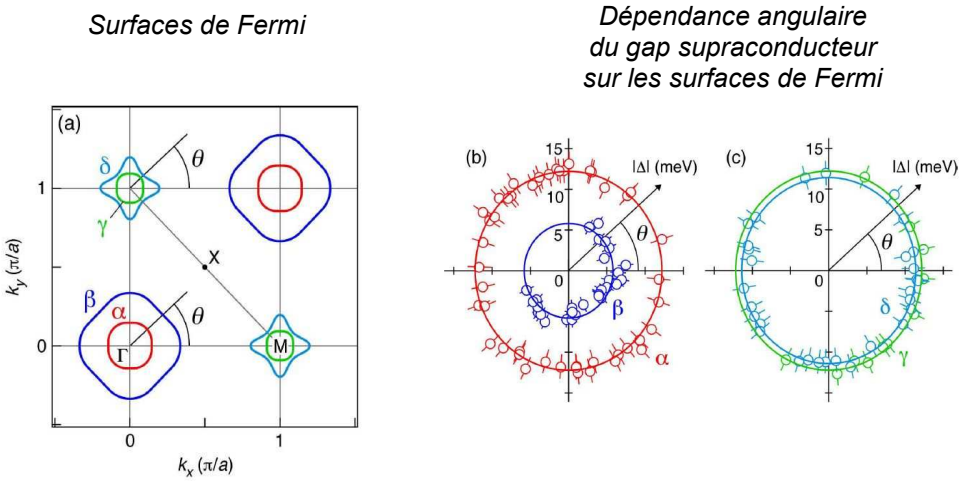


Figure I-16 : Mesures d'ARPES dans $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ (T_c=38K) <u>Gauche :</u> Surfaces de Fermi dans l'état normal (deux poches de trous en centre de zone et deux poches d'électrons en coin de zone) <u>Droite :</u> Dépendance angulaire du gap supraconducteur sur les différentes surfaces de Fermi (d'après Nakayama 2009)

Cette étude démontre la nature « s » multi-gap de la supraconductivité avec la présence de gaps dont l'amplitude varie entre les différentes surfaces de Fermi (notamment sur les 2 surfaces de Fermi trous dénotées α et β sur la Figure I-16) mais est indépendante de la direction du vecteur d'onde de Fermi (k_F) au sein d'une même surface de Fermi.

La symétrie « s+/s- », initialement proposée théoriquement (Mazin 2008), est compatible avec la plupart des mesures expérimentales à ce jour. Cependant, le point crucial encore non tranché expérimentalement réside dans le changement de signe du gap supraconducteur entre les surfaces de Fermi électrons et trous. Elle est en effet difficile à distinguer d'une symétrie du type « s+/s+ » pour la plupart des sondes expérimentales. Une détermination directe du changement de phase est possible à travers la réalisation de jonctions Josephson dans une géométrie spécifique qui n'a pas été réalisée à ce jour.

Cette symétrie non conventionnelle semble par ailleurs difficilement compatible avec un mécanisme d'appariement lié à un couplage électron-phonon pour lequel on attendrait une symétrie « s+/s+ » (pas de nœuds du gap supraconducteur dans l'espace réciproque et par conséquent pas de changement de signe entre les différentes surfaces de Fermi), comme cela semble être le cas dans le composé supraconducteur multi-gap conventionnel MgB_2 par exemple (Bouquet 2001, Tsuda 2003, Mazin 2003). Elle favorise donc un mécanisme électronique pour l'appariement des paires de Cooper.

La symétrie du gap supraconducteur dans les supraconducteurs à base de Fe discutée précédemment est différente de la symétrie *d* des cuprates supraconducteurs. Dans les deux cas, il y a un nœud de l'amplitude du paramètre d'ordre dans l'espace réciproque et le changement de signe de celui-ci de part et d'autre de ce nœud. Dans le cas des cuprates, ce nœud est situé sur l'unique surface de Fermi disponible pour que la supraconductivité s'établisse et le paramètre d'ordre change de signe au sein de la même surface de Fermi. Dans le cas des supraconducteurs à base de Fe et de la symétrie « s+/s- », ce nœud n'est pas situé sur les surfaces de Fermi trous ou électrons mais entre celles-ci et résulte en un gap isotrope sur les différentes surfaces de Fermi avec un changement de signe qui a lieu entre les poches d'électrons et des trous : la structure du gap est compatible avec la symétrie $\Delta(\mathbf{k}) = \cos(k_x) + \cos(k_y)$ (Mazin 2008).

Si la symétrie « s+ /s- » semble caractériser de manière assez générale les supraconducteurs à base de Fe, il semble cependant possible d'en observer des variations dans certains composés qui font exception. Celles-ci se traduisent par la modulation de l'amplitude du gap au sein des surfaces de Fermi (« s+/s- » anisotrope sans noeuds) pouvant aboutir à la présence éventuelle de nœuds dans le gap supraconducteur (« s+/s- » anisotrope avec nœuds), ou bien plus rarement des symétries plus originales comme *d* (Figure I-17).

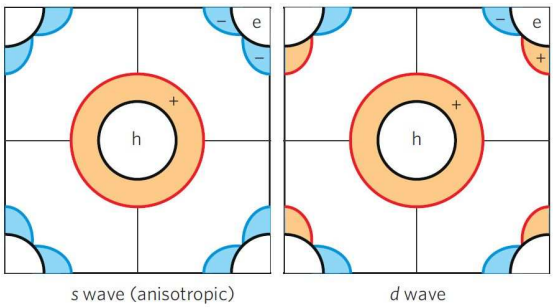


Figure I-17 : Autres symétries possibles pour le gap supraconducteur : symétrie « s+/s- » anisotrope avec nœuds dans le gap supraconducteur (gauche) et symétrie *d* (droite) (d'après Paglione 2010).

Des mesures de longueur de pénétration dans LaFePO (T_c = 5.6 K, Fletcher 2009) sont cohérentes avec un gap « s+ /s- » avec nœuds et des mesures de conductivité thermique indiquent une supraconductivité potentiellement de type *d* dans KFe_2As_2 (T_c=3 K, Dong 2010). Ces symétries originales pourraient provenir des topologies particulières des surfaces de Fermi de ces composés loin de la phase supraconductrice optimale et ayant pour origine la disparition de certaines surfaces de Fermi et des couplages interbandes associés.

La présence de nœuds dans le gap supraconducteur des composés $BaFe_2As_2$ dopés au P (T_c=38 K) semble assez claire d'après des études de longueur de pénétration et conductivité thermique (Hashimoto 2010) ainsi que des mesures RMN (Nakai 2010). En particulier, les mesures RMN montrent la dépendance linéaire en température de $1/T_1$ dans la phase supraconductrice, ce qui diffère grandement du comportement ~T^5 observé dans les composés dopés au K (Figure I-18).

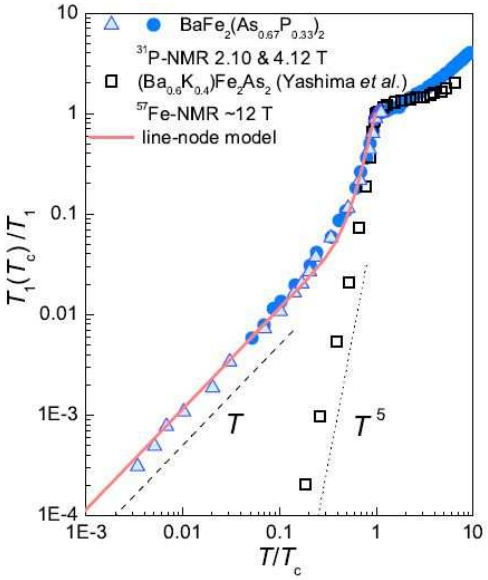


Figure I-18 : Dépendance en température de $1/T_1$ dans la phase supraconductrice de $BaFe_2(As_{0.67}P_{0.33})_2$ (T_c=38K, Nakai 2010) et $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ (T_c=38K, Yashima 2010).

Dans le cas des composés dopés au K, la dépendance en ~T^5 est pleinement cohérente avec la supraconductivité s+/s- isotrope et multi-gap des mesures d'ARPES (Figure I-16; Yashima 2009, Nakayama 2009). Dans les composés dopés au P, la dépendance linéaire indique une densité d'états résiduelle au niveau de Fermi dans l'état supraconducteur suggérant la présence de nœuds dans le gap supraconducteur et compatible avec des mesures de longueur de pénétration et conductivité thermique (Hashimoto 2010).

Parfois, différentes techniques expérimentales ne concluent pas à la même symétrie du gap supraconducteur dans des composés similaires. La cause peut en être l'introduction d'états électroniques au sein du gap supraconducteur dû au désordre introduit par les atomes dopants : par exemple, les mesures d'ARPES sont faiblement sensibles à la présence d'états dans le gap et vont mesurer le « gap intrinsèque » alors que des techniques comme la RMN ou la conductivité thermique y seront très sensibles et pourraient conclure à la présence de nœuds dans le paramètre d'ordre. Une autre origine des désaccords peut provenir d'une modulation dans la direction *c* de l'amplitude dû au gap supraconducteur dans ces composés pour lesquels la dispersion des bandes électroniques est non négligeable : suivant si la sonde expérimentale intègre ou non suivant cette direction, elle sera sensible ou non à la modulation. Le débat est donc largement ouvert pour comprendre

l'origine des variabilités entre certains résultats expérimentaux. Nous montrerons dans la suite de ce mémoire comment nos mesures sur la coexistence entre supraconductivité et magnétisme apportent un élément supplémentaire pour trancher ce débat et déterminer la symétrie du gap dans ces composés (chapitre IV, « Diagramme de phase »).

iii. Lien entre les fluctuations de spin et la supraconductivité

Un des mécanismes électroniques non conventionnel proposé pour l'appariement des paires de Cooper est celui des interactions attractives entre électrons médiées par des fluctuations de spin antiferromagnétiques. Ces supraconducteurs non conventionnels montrent en effet les signes d'une corrélation forte entre les excitations magnétiques et la phase supraconductrice.

En particulier, l'apparition d'une résonance magnétique de spin en dessous de la température d'apparition de la supraconductivité et dont l'énergie est liée à la température critique supraconductrice (Figure I-19).

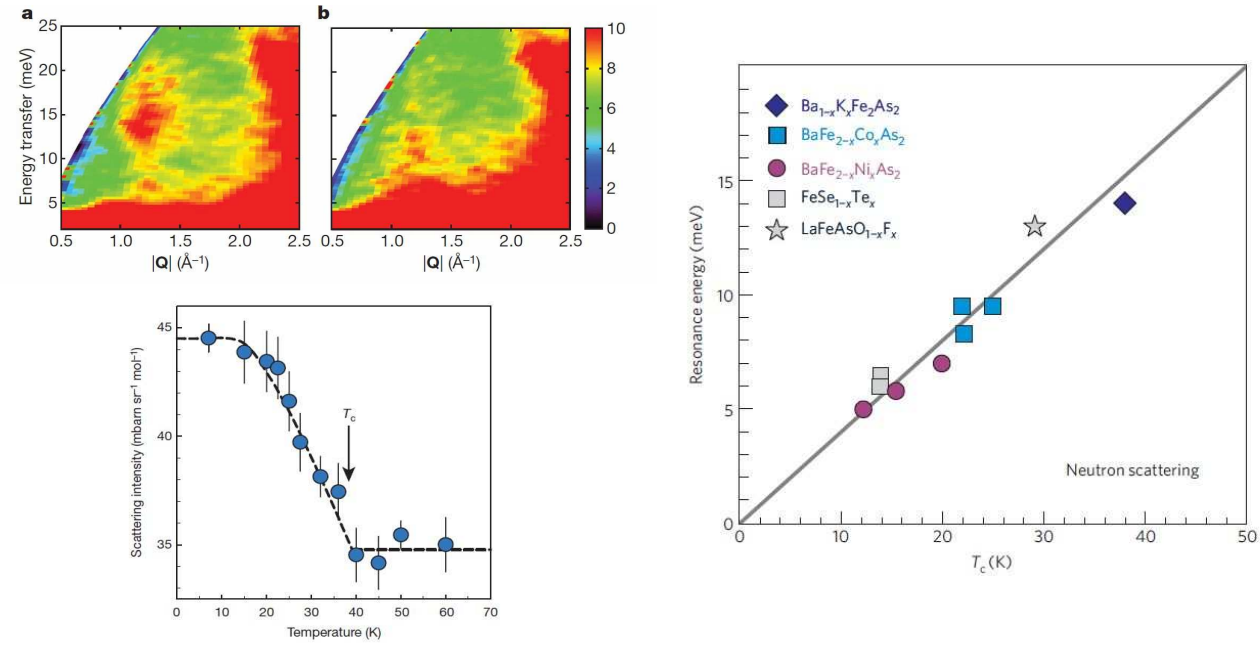


Figure I-19 : <u>Gauche :</u> Apparition d'une résonance magnétique dans les mesures de diffusion de neutrons dans $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ (T_c=38K) en dessous de la température critique supraconductrice (d'après Christianson 2008) <u>Droite :</u> Dépendance linéaire entre l'énergie de la résonance neutrons et la température critique supraconductrice au sein des supraconducteurs à base de Fe (d'après Paglione 2010)

Cette résonance est observée dans d'autres supraconducteurs non conventionnels comme les cuprates supraconducteurs ou les fermions lourds dans lequels la phase supraconductrice est à proximité d'une phase magnétique. Elle pourrait traduire un mécanisme d'appariement magnétique des paires de Cooper lié aux fluctuations de spin. Son origine n'est cependant pas encore clairement identifiée.

On observe également dans certains composés comme $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ une corrélation entre les fluctuations antiferromagnétiques de basse énergie (~µeV, mesurées par le T_1 en RMN) dans l'état normal à T~T_c avec la température de transition supraconductrice T_c : l'intensité des fluctuations décroît avec le dopage tout comme la température de transition supraconductrice (Figure I-20).

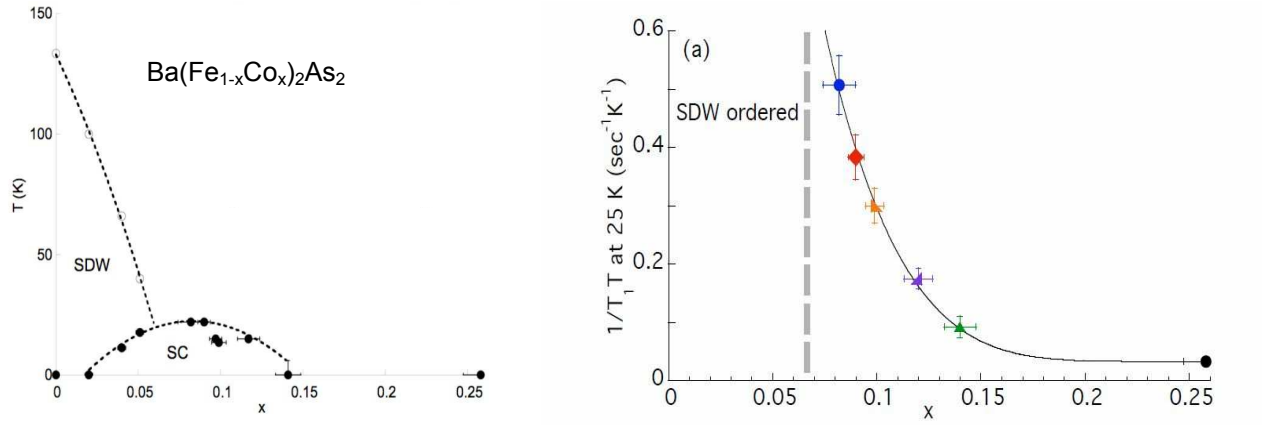


Figure I-20 : <u>Gauche :</u> Diagramme de phase de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ <u>Droite :</u> Intensité des fluctuations antiferromagnétiques mesurées par $1/T_1T$ dans l'état normal à T~Tc en fonction du dopage (d'après Ning 2010)

Ce lien entre les fluctuations antiferromagnétiques de basse énergie et la phase supraconductrice n'est cependant pas aussi clair dans l'ensemble des composés supraconducteurs à base de Fe : deux études RMN dans la famille 122 ($Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (Ning 2010) et $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ (Nakai 2010)) dressent une corrélation entre la T_c et l'intensité des fluctuations magnétiques et concluent à une connexion entre les fluctuations de spin et la supraconductivité alors qu'une étude RMN dans la famille 1111 (Nakai 2009) qui constate l'absence d'une telle corrélation suggère le contraire (intensité des fluctuations de spin qui diminuent à des dopages où la T_c ne varie pas).

Bien que les fluctuations magnétiques soient un candidat potentiel pour réaliser l'appariement des paires de Cooper, leur rôle exact dans l'apparition de la phase supraconductrice n'est pas encore bien établi. Dans un tel scénario, il n'est pas non plus évident de déterminer si les excitations pertinentes susceptibles de réaliser l'appariement sont des excitations de basse énergie (celles mesurées par RMN) ou des excitations de plus haute énergie (à l'énergie de la résonance magnétique observée par diffusion de neutrons). Le débat est donc largement ouvert dans les supraconducteurs à base de Fe quant au lien entre les fluctuations de spin et la phase supraconductrice.

C. Questions soulevées et axes d'investigation

Ce rapide tour d'horizon des propriétés électroniques des supraconducteurs à base de Fe nous a permis d'en dégager quelques caractéristiques générales :

- une supraconductivité non conventionnelle multibande à haute température critique qui a pour origine un mécanisme électronique et que l'on peut engendrer en utilisant des moyens très variés (substutions hétérovalente/isovalente se faisant intraplan/interplan et pression hydrostatique/uniaxiale)

- des propriétés métalliques avec la présence de fluctuations de spin antiferromagnétiques dans l'état normal.

- une phase magnétique ordonnée possédant un caractère métallique peut-être de type onde de densité de spin.

Dans la comparaison avec les autres matériaux supraconducteurs, plusieurs questions se posent qui vont justifier les axes d'investigation choisis dans cette étude RMN.

Tout d'abord, la versatilité des moyens possibles pour induire la phase supraconductrice dans les supraconducteurs à base de Fe, bien plus réduite dans les cuprates supraconducteurs (la substitution intraplan est défavorable à la phase supraconductrice et provoque des inhomogénéités électroniques fortes), nous invite à nous interroger sur le rôle des atomes substitués dans ces composés : **par quel mécanisme les atomes substitués engendrent-ils la phase supraconductrice et quel est leur impact sur les propriétés électroniques ? Provoquent-ils des inhomogénéités électroniques comme dans d'autres matériaux corrélés ?**

Ces questions sur l'homogénéité des propriétés électroniques et le rôle du dopage seront abordées à la fois dans l'état normal (chapitre III : « Etat normal ») ainsi que dans les phases magnétique et supraconductrice à basse température (chapitre IV : « Diagramme de phase »).

Le rôle et l'intensité des corrélations électroniques dans l'état normal seront également l'objet d'une comparaison importante avec les cuprates supraconducteurs : **l'état normal des supraconducteurs à base de Fe révèle t-il la présence d'une phase de PseudoGap comme dans les cuprates supraconducteurs ?**

On étudiera cela dans le chapitre III (« Etat normal »).

Ensuite, ces composés présentent en commun avec les autres supraconducteurs non conventionnels une phase antiferromagnétique gelée à proximité de la phase supraconductrice : quel est dans ce contexte le lien entre magnétisme et supraconductivité ?

Une question adressable expérimentalement, par RMN notamment, est la question de la coexistence entre ces deux ordres **: le magnétisme et la supraconductivité peuvent-ils coexister spatialement ou sont-ils mutuellement incompatibles et pour quelles raisons ?** La réponse à cette interrogation permettrait d'imposer des contraintes sur la nature de leurs paramètres d'ordre et de mieux cerner la façon dont ils interagissent : notamment, on verra que l'existence d'un changement de signe dans le paramètre d'ordre « s^+/s^- » peut être sondée indirectement à partir de la nature de la coexistence entre magnétisme et supraconductivité.

On traite de cette question dans le chapitre IV : « Diagramme de phase ».

Enfin, la nature de la phase magnétiquement gelée à proximité de la phase supraconductrice est sujette à débat : elle possède des caractéristiques différentes dans les supraconducteurs à base de Fe et les cuprates supraconducteurs. **Quelle est la nature du magnétisme dans ces composés modérément corrélés et quel est son rôle sur le développement de la phase supraconductrice ?**

On traitera de cette question dans le chapitre V : « Nature de l'ordre magnétique ».

Chapitre II

Résonance magnétique nucléaire

La principale technique expérimentale employée dans le cadre de cette étude est la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Nous présentons dans ce chapitre les concepts de base de la RMN qui permettent de comprendre les mesures présentées dans ce mémoire. Nous avons également réalisé des mesures d'aimantation macroscopique par SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) dont nous ne traiterons pas ici mais dont le principe et les applications sont bien détaillés dans la littérature (Fagaly 2006).

La RMN est une technique expérimentale qui possède un champ d'applications extrêmement large et elle est utilisée comme sonde de la matière dans des domaines aussi variés que la physique, la chimie, la biologie, les sciences médicales, etc... Bien que les concepts présentés dans la suite soient assez généraux pour comprendre la façon dont la RMN sonde la matière, les aspects abordés ici sont étroitement liés à la RMN des milieux solides, tant du point de vue des quantités physiques mesurées que des temps caractéristiques mis en jeu par exemple. Une présentation plus exhaustive des concepts théoriques de la RMN des solides et de sa mise en œuvre expérimentale peut être trouvée dans différents ouvrages (Slichter 1989, Abragam 1961, Fukushima 1981).

On présente sur la Figure II-1 le schéma de principe de l'expérience RMN. L'échantillon est placé dans un champ magnétique statique et homogène $\boldsymbol{H_0}$ de plusieurs Teslas. Le champ magnétique réalise un *effet Zeeman* sur le spin des noyaux (moment magnétique dipolaire). Leur environnement électronique local (environnement magnétiquement polarisé par ce même champ et environnement de charge) modifie légèrement cette condition de résonance Zeeman en créant un champ magnétique local supplémentaire au niveau du noyau et un gradient de champ électrique qui interagit avec le moment quadrupolaire électrique de celui-ci. On peut sonder le déplacement de la résonance Zeeman avec une onde magnétique radiofréquence (RF) transverse au champ magnétique $\boldsymbol{H_0}$ en induisant des transitions entre niveaux Zeeman. On est ainsi en mesure de déterminer la susceptibilité magnétique électronique et les gradients de champs électriques dans son environnement local d'un point de vue statique mais aussi dynamique.

On écrit le Hamiltonien total de l'ensemble des spins nucléaires couplés à leur environnement électronique de la façon suivante (le champ magnétique $\boldsymbol{H_0}$ est pris selon l'axe **z : $\boldsymbol{H_0}$=H_0z**) :

$$H = \underbrace{h\upsilon_0 \sum_i I_z^i}_{\text{Hamiltonien Zeeman}} + \underbrace{\sum_i H_M^i + \sum_i H_Q^i}_{\text{Partie statique des Hamiltoniens de couplage avec l'environnement électronique magnétique (M) et quadrupolaire électrique (Q)}} + \underbrace{\sum_{i,j} \overrightarrow{I^i} \overline{\overline{K_{ij}}} \overrightarrow{I^j}}_{\text{Interactions spin-spin nucléaires}} + \underbrace{(fluctuations \quad électroniques)}_{\text{Partie dynamique des Hamiltoniens de couplage avec l'environnement électronique}}$$

Dans ce Hamiltonien, on a décomposé les termes de couplage à l'environnement électronique en une partie statique indépendante du temps (H_M et H_Q) correspondant à la moyenne thermodynamique du système électronique et une partie dynamique correspondant aux fluctuations autour de cette moyenne thermodynamique (terme « fluctuations électroniques »).

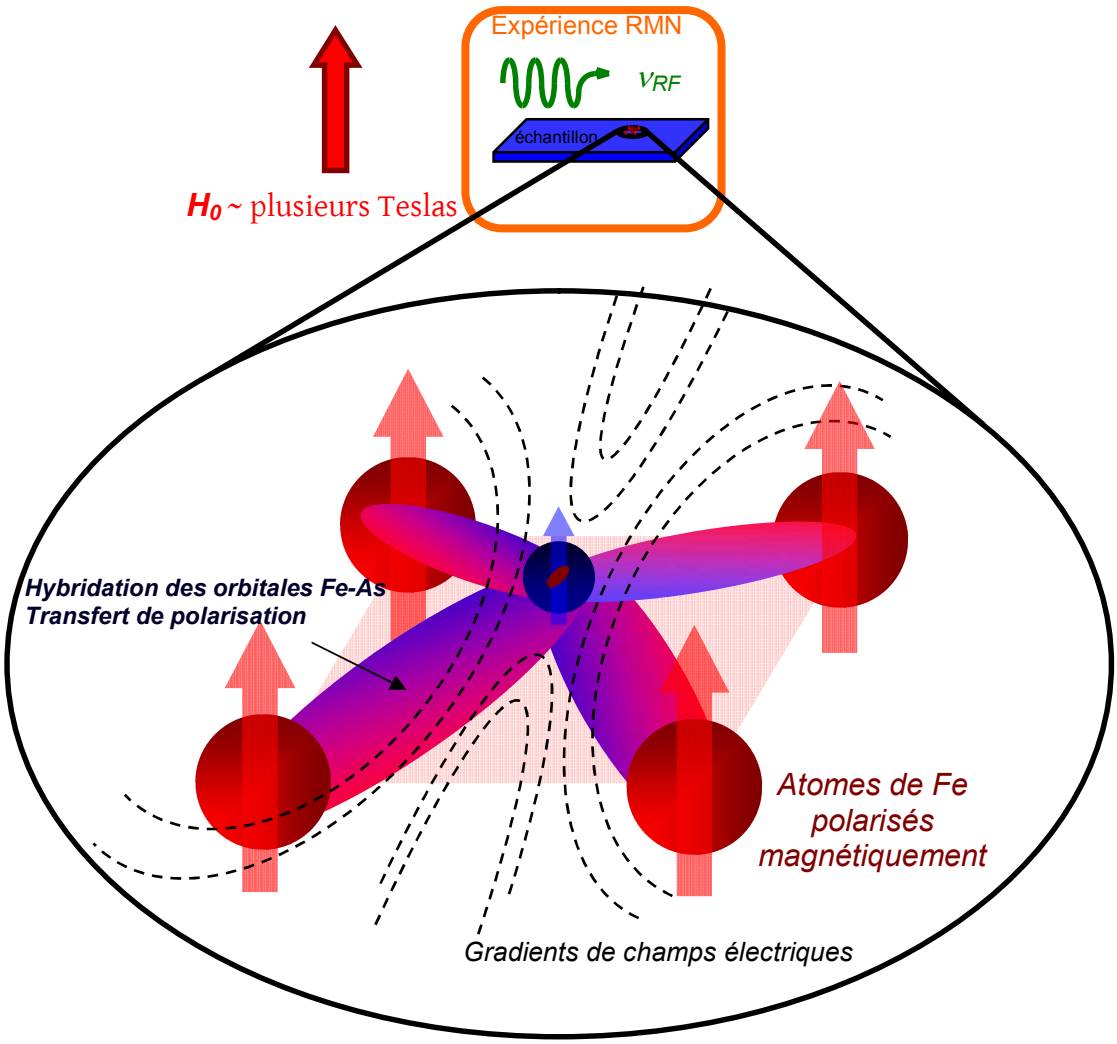


Figure II-1 : Schéma de principe de l'expérience RMN dans le contexte de notre étude (noyau ^{75}As couplé aux atomes de Fe environnants)

Dans un premier temps, on va s'intéresser à la façon dont est couplé un noyau unique avec son environnement électronique afin de mettre en évidence les deux quantités physiques que l'on peut extraire à partir de sa spectroscopie : la susceptibilité magnétique électronique locale et les gradients de champs électriques associés à la distribution de charge. On étudie successivement le Hamiltonien Zeeman et la partie statique des Hamiltoniens de couplage magnétique et quadrupolaires (M et Q respectivement) pour un site nucléaire *i* donné.

Dans un second temps, on s'intéresse au comportement statistique d'un ensemble de spins nucléaires qui est véritablement l'objet de la mesure RMN. On privilégie une description en termes de dynamique hors équilibre de l'aimantation nucléaire (dite « RMN pulsée ») tel qu'elle est pratiquée communément aujourd'hui dans les laboratoires et dans l'étude qui nous intéresse.

Dans une troisième partie, on présente le dispositif expérimental utilisé pour réaliser nos mesures.

Enfin, dans une dernière partie, on détaille quelques aspects spécifiques de la RMN relatifs à cette étude ainsi que les procédures expérimentales employées dans la synthèse et la préparation des échantillons en vue de leur mesure.

A. Interactions du noyau avec son environnement

Dans cette partie, on s'intéresse à l'interaction d'un point de vue statique d'un spin nucléaire avec le champ magnétique appliqué et à son couplage avec son environnement électronique local : les termes Zeeman $h\upsilon_0 I_z^i$, magnétiques H_M^i et quadrupolaires H_Q^i. Les degrés de libertés électroniques inclus dans les Hamiltoniens H_M^i et H_Q^i sont pris au sens de la moyenne thermodynamique indépendante du temps. On omet dans la suite de cette partie l'indice *i* du site nucléaire étudié. Le terme Zeeman est le terme principal qui contrôle les niveaux d'énergie du spin nucléaire dans l'expérience RMN (celui qui permet la résonance magnétique), les deux autres termes représentant généralement des perturbations par rapport à celui-ci mais évidemment d'une importance centrale car ce sont eux qui nous permettent de sonder la matière et que l'on désire mesurer.

1. Effet Zeeman et précession de Larmor

Le Hamiltonien Zeeman de couplage du noyau avec le champ magnétique $\boldsymbol{H_0} = H_0\mathbf{z}$ s'écrit :

$$H_{Zeeman} = -\gamma\hbar I_z H_0$$

$\boldsymbol{I}$ est le moment cinétique de spin du noyau (opérateur de composantes I_x, I_y et I_z satisfaisant les relations de commutation des moments cinétiques en mécanique quantique; $\boldsymbol{I^2}=I(I+1)$ et I_z a $2I+1$ valeurs propres $m=-I,-I+1,....I-1,I$; Cohen-Tannoudji 2007) et γ le facteur gyromagnétique du noyau.

Le champ magnétique RMN $\boldsymbol{H_0}$ lève la dégénérescence des niveaux d'énergie du moment cinétique de spin du noyau. On représente sur la fig le cas du spin 3/2 du noyau d'^{75}As dans le champ magnétique RMN :

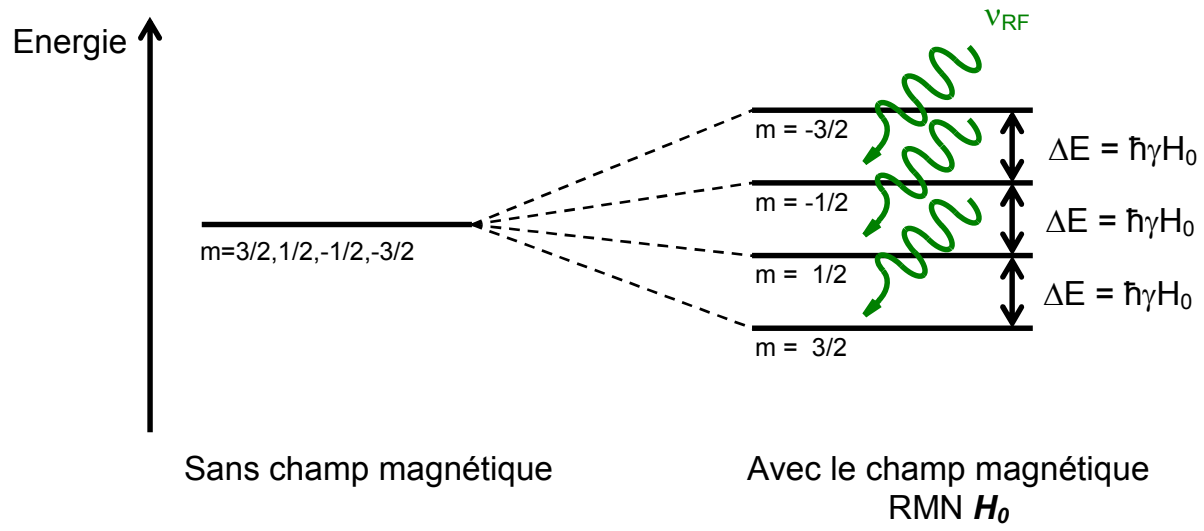


figure II-2 : Effet du champ magnétique RMN sur les niveaux d'énergie d'un spin nucléaire I=3/2

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire se traduit par l'absorption d'une onde harmonique à la fréquence $\nu_{RF} = \gamma H_0/2\pi = \Delta E/h$ correspondant à l'écart en énergie des différents niveaux. Cette onde harmonique correspond à un champ magnétique transverse au champ RMN $\boldsymbol{H_0}$ qui réalise des transitions dipolaires entre niveaux $m \leftrightarrow m \pm 1$. Avec les ordres de grandeurs typiques des facteurs gyromagnétiques nucléaires et des champs magnétiques RMN de quelques Teslas utilisés dans les expériences, la résonance nucléaire se situe dans le domaine des radiofréquences (RF).

Cette approche du phénomène de la résonance magnétique où l'on balaye la fréquence ν d'une onde harmonique et où l'on observe le phénomène d'absorption quand $\nu=\nu_{RF}$ est dite « RMN en onde continue » (« continuous wave NMR »). Elle caractérise d'un point de vue historique la découverte du phénomène de résonance magnétique en 1946 et de façon indépendante par des équipes recherche respectivement menées par Edward Purcell et Felix Bloch.

On peut également voir cet effet Zeeman d'un point de vue dynamique, et ceci est à la base des méthodes modernes de RMN dite « pulsée » qui sont celles que l'on va principalement présenter dans ce chapitre.

Considérons un spin nucléaire dans l'état quantique correspondant à m=1/2, il est possible à l'aide du champ magnétique radiofréquence transverse de modifier l'état de ce spin et de le basculer dans le plan transverse au champ magnétique appliqué en appliquant un « pulse » dit « $\pi/2$ » (application du champ radiofréquence à la fréquence ν_{RF} pour un intervalle de temps judicieusement choisi). Une fois dans le plan transverse, il précesse à la fréquence angulaire correspondant à l'éclatement Zeeman, appelée fréquence de Larmor. Ce phénomène, déjà connu en mécanique classique (phénomène de précession de Larmor), reste vrai en mécanique quantique comme on le voit sur l'évolution temporelle de l'état quantique du spin une fois dans le plan transverse (Figure II-3).

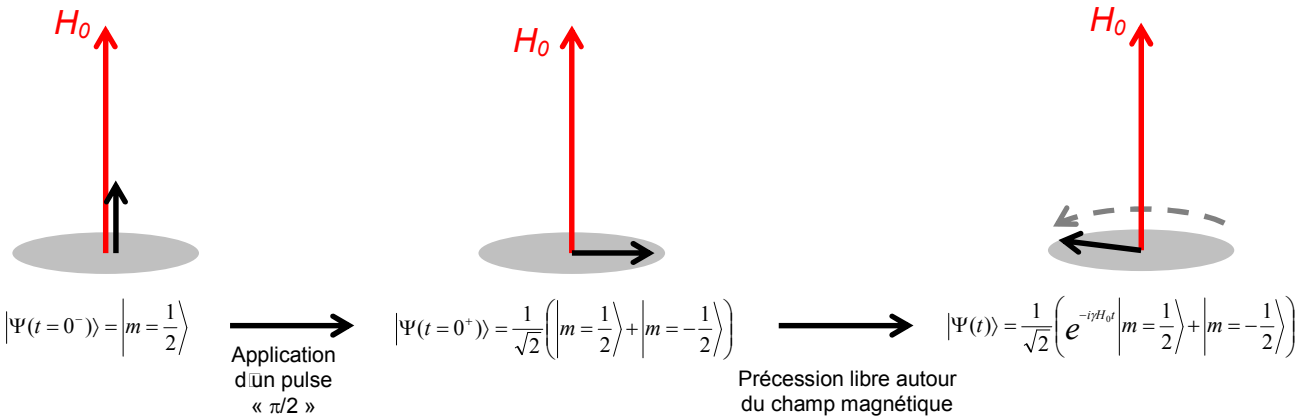


Figure II-3 : Le phénomène de précession de Larmor et l'évolution temporelle de l'état quantique correspondant

Cette précession de Larmor est la base de l'obtention des spectres RMN dans les méthodes RMN pulsées, ce que l'on va revoir par la suite. Le spectre RMN fait en effet l'histogramme des fréquences de Larmor distribuées au sein de l'échantillon et cette distribution traduit les « déplacements » de la résonance Zeeman par les différents environnements locaux. Dans la suite, on étudie tout d'abord ce qui provoque un tel déplacement (termes H_M^i et H_Q^i dans le Hamiltonien total).

2. Déplacement de la résonance du à environnement magnétique

On distingue dans cette partie deux types d'environnements magnétiques qui présentent des caractéristiques qualitativement différentes : un environnement « paramagnétique » et un environnement magnétiquement gelé. Dans le premier, la polarisation magnétique est proportionnelle au champ RMN appliqué. Dans le second, la polarisation magnétique est spontanée et généralement indépendante du champ. On met également l'accent sur le contexte dans lequel cette étude RMN est effectuée : la spectroscopie du noyau d'^{75}As qui sonde *indirectement* les électrons des atomes de Fe par l'intermédiaire de l'hybridation des orbitales Fe-As.

i. Environnement paramagnétique

La polarisation paramagnétique totale induite par le champ RMN $\boldsymbol{H_0}$ provient essentiellement des atomes de Fe (Figure II-1), ce que l'on mesure dans une expérience macroscopique de type SQUID par exemple. Le *transfert de polarisation* au niveau des orbitales de l'atome d'As se fait par l'intermédiaire de leur hybridation avec les orbitales des atomes de Fe. Les orbitales de l'atome d'As sont couplées au noyau ^{75}As par des *couplages hyperfins.* Par ce mécanisme, le noyau d'^{75}As sonde la susceptibilité magnétique des atomes de Fe.

Le déplacement de la résonance est caractérisé par le tenseur de shift $\overline{\overline{K}}$: $\upsilon = \frac{\gamma}{2\pi} * \left\| \overrightarrow{H_0}(1+\overline{\overline{K}}) \right\|$ (dans cette notation, $\overline{\overline{K}}$ est indépendant du champ magnétique) et le Hamiltonien d'interaction magnétique s'écrit : $H_M = -\gamma\hbar \vec{I} \overline{\overline{K}} \overrightarrow{H_0}$

Les moments paramagnétiques induits ont plusieurs origines, donnant lieu à différentes contributions dans le tenseur de shift $\overline{\overline{K}}$:

(a) Moment diamagnétique : le champ magnétique RMN $\boldsymbol{H_0}$ polarise diamagnétiquement les électrons des orbitales de cœur de l'atome d'As (polarisation de sens opposée au champ magnétique). Ce moment n'est en rien lié à la polarisation des atomes de Fe et caractérise la structure électronique des couches internes de l'atome d'As. Sa contribution au tenseur de shift, notée $\overline{\overline{K_{dia}}}$ est indépendante de la température et souvent faible. *Elle n'est pas pertinente dans l'étude de nos composés.*

(b) Moment paramagnétique orbital : le champ magnétique RMN $\boldsymbol{H_0}$ engendre des boucles de courant en modifiant le moment cinétique orbital $\boldsymbol{L}$ des électrons de valence de l'atome de Fe et de l'atome d'As. Dans le cas de l'atome de Fe, qui est un métal de transition *d*, le paramagnétisme orbital est un paramagnétisme Van-Vleck. Dans nos composés, la forte hybridation des orbitales du Fe et de l'As et la nature covalente de la liaison Fe-As (voir annexe A pour une présentation détaillée de la structure électronique) implique que la structure électronique des orbitales de valence de l'atome d'As (élément aux orbitales de valence de type *s-p* où le paramagnétisme de Van-Vleck est généralement faible) est fortement contrôlée par celle des orbitales du Fe : par ce mécanisme, le moment paramagnétique orbital de Van-Vleck des atomes de Fe est transféré sur le site As. Sa contribution au tenseur de shift est notée $\overline{\overline{K_{orb}}}$. Elle est indépendante de la température mais sa valeur peut être de l'ordre de grandeur du shift total, comme on le verra au chapitre III.

(c) Moment paramagnétique de spin : le champ magnétique RMN $\boldsymbol{H_0}$ induit un déséquilibre des populations de spin des électrons (paramagnétisme de Pauli dans un métal et de Curie dans un isolant par exemple). Cette polarisation de spin est transférée des atomes de Fe aux atomes d'As par l'intermédiaire de l'hybridation entre ces orbitales. Sa contribution peut dépendre de la température et elle est notée $\overline{\overline{K_{spin}}}(T)$.

On quantifie le transfert de polarisation des moments induits sur les atomes de Fe jusqu'au champ interne sur le noyau d'^{75}As ($\overrightarrow{H_0}(1+\overline{\overline{K}})$) par l'intermédiaire du tenseur de couplage hyperfin $\overline{\overline{A}}$ selon :

$$\overline{\overline{K_{orb}}} = \overline{\overline{A_{orb}}} * \overline{\overline{\chi_{orb}}} \Big/ N_A \mu_B$$

$$\overline{\overline{K_{spin}}}(T) = \overline{\overline{A_{spin}}} * \overline{\overline{\chi_{spin}}}(T) \Big/ N_A \mu_B$$

Du fait de la faible amplitude du champ interne induit sur le noyau vis-à-vis du champ magnétique RMN appliqué, seule la projection du champ interne selon l'axe du champ magnétique est pertinente dans le déplacement de la condition de résonance et l'on peut s'affranchir de la notation tensorielle du tenseur de shift pour écrire plus simplement le déplacement de la résonance comme :

$$\upsilon = \frac{\gamma}{2\pi} * \left\| \overrightarrow{H_0}(1 + \overline{\overline{K}}) \right\| = \upsilon_0 (1 + K_{zz})$$

ii. Environnement magnétique gelé

La remarque précédente n'est pas applicable de façon générale dans le cas d'un magnétisme gelé car les champs internes sur le noyau ont souvent une amplitude non négligeable par rapport au champ RMN $\boldsymbol{H_0}$. Dans ce cas, il est possible que le champ interne change l'axe de quantification des spins qui était initialement selon la direction du champ RMN.

La condition de résonance s'écrit : $\upsilon = \frac{\gamma}{2\pi} * \left\| \overrightarrow{H_0} + \overrightarrow{H_{\text{int}}} \right\|$ où $\overrightarrow{H_{\text{int}}}$ est le champ interne au niveau du noyau. Par ailleurs, ce champ interne est généralement indépendant du champ magnétique appliqué (il peut arriver cependant que l'amplitude et la direction du champ RMN modifient la structure de l'état magnétique et le champ interne associé au niveau du noyau par rapport à la situation en absence de champ RMN, comme c'est le cas par exemple dans les transitions de type « spin-flip »).

3. Déplacement de la résonance du à environnement de charge

Le noyau est également sensible aux *gradients de champs électriques* de son environnement. En effet, celui-ci, considéré comme une distribution de charge $\rho(r)$, interagit avec un potentiel électrostatique $V(r)$ selon :

$$U = \int \rho(r) V(r) d^3 r \quad \approx \quad ZeV_{r=0} + \sum_{i=x,y,z} P_i \left(\frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=x,y,z} Q_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{r=0} + \ldots$$

où $\boldsymbol{P}$ et $\overline{\overline{Q}}$ sont les moments respectivement dipolaire et quadrupolaire de la distribution de charge du noyau. Du fait de la symétrie centrale du noyau, le moment dipolaire $\boldsymbol{P}$ est toujours nul et le noyau n'est pas sensible au champ électrique (dérivée première du potentiel électrostatique). En revanche, les noyaux de spin $\boldsymbol{I} > 1/2$ (ce qui comprend le cas du noyau d'^{75}As qui possède un spin 3/2), ne possédant pas de symétrie sphérique, ont un moment quadrupolaire $\overline{\overline{Q}}$ non nul et interagissent par conséquent avec les gradients de

champs électriques caractérisés par le tenseur $\overline{\overline{V}}$ d'éléments $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j}\right)_{r=0}$ (dérivée seconde du potentiel électrostatique) : ils s'orientent dans le potentiel de façon à minimiser leur énergie électrostatique.

D'un point de vue quantique, cela revient à rajouter dans le Hamiltonien un terme d'interaction quadrupolaire H_Q qui s'écrit :

$$H_Q = \frac{h\upsilon_Q}{2}\left(I_Z^2 - \frac{I(I+1)}{3} + \frac{\eta}{6}\left(I_+^2 + I_-^2\right)\right)$$

Cet Hamiltonien est écrit dans la base propre du tenseur de gradients de champs électriques $\overline{\overline{V}}$ dont les axes *i=(X,Y,Z)* sont définis par la condition suivante sur les valeurs propres : $|V_{XX}| \le |V_{YY}| \le |V_{ZZ}|$ (avec $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$ qui satisfont la relation de Poisson). Dans ces notations, on définit la fréquence quadrupolaire $\upsilon_Q = \frac{3eQV_{ZZ}}{2I(2I-1)h}$ (Q est le moment quadrupolaire du noyau) ainsi que le paramètre d'asymétrie $\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$ $(0 \le \eta \le 1)$.

Dans l'expérience RMN, la fréquence RMN $\upsilon_0 = \frac{\gamma}{2\pi} * \left\|\overrightarrow{H_0}\right\|$ est telle que $\upsilon_0 >> \upsilon_Q$, ce qui permet un traitement en perturbation de l'Hamiltonien quadrupolaire H_Q par rapport à l'Hamiltonien Zeeman H_{Zeeman} : les transitions autres que la raie centrale subissent un déplacement au premier ordre en υ_Q (déplacement indépendant du champ H_0) alors que la raie centrale subit un déplacement au second ordre en $\frac{\upsilon_Q^2}{\upsilon_0}$ (déplacement inversement proportionnel au champ H_0). Ces déplacements dépendent de l'orientation du champ $\boldsymbol{H_0}$ vis-à-vis des axes propres du tenseur de gradient de champ. En plus de la modification des valeurs du Hamiltonien Zeeman, on voit que ce Hamiltonien mélange les états propres du Hamiltonien Zeeman dénotés par le bon nombre quantique *m* (par exemple dans le cas où η=0 et où l'axe du champ magnétique **z** est différent de l'axe propre **Z** du tenseur de gradients de champs électriques) : bien que *m* n'est plus à strictement parler un bon nombre quantique, ce mélange des états est faible et l'on continue de les dénoter comme auparavant.

Dans le paragraphe suivant, on récapitule le déplacement statique de la raie RMN pour un noyau soumis à la somme des trois Hamiltoniens que l'on vient de présenter (Hamiltonien Zeeman et Hamiltoniens associés aux environnements magnétique et quadrupolaire).

4. Effet combiné des trois Hamiltoniens

En faisant l'hypothèse simplificatrice selon laquelle les axes propres du tenseur de shift sont les mêmes que ceux du tenseur de gradients de champs électriques, on peut écrire la dépendance des différentes transitions m↔m ± 1 en fonction des angles d'Euler (θ,φ) du champ magnétique avec les axes propres du tenseur de gradients de champs électriques (Narti 1966, Creel 1974)[2]. Dans la convention utilisée, on a : $\theta = (\mathbf{Z}, \mathbf{z})$ et $\varphi = (\mathbf{X}$, projeté de $\mathbf{z}$ dans le plan $(\mathbf{X},\mathbf{Y}))$.

Les différentes raies subissent le même déplacement $\upsilon_0 K(\theta,\varphi)$ dû à l'interaction avec leur environnement paramagnétique. Dans un environnement quadrupolaire, la raie centrale est déplacée au second ordre alors que les autres transitions (dits « satellites quadrupolaires ») sont déplacés au premier ordre en l'Hamiltonien de couplage quadrupolaire. On a respectivement :

Pour la raie centrale : $\upsilon_{-1/2\leftrightarrow 1/2}(\theta,\varphi) = \upsilon_0(1+K(\theta,\varphi)) + \upsilon^{(2)}_{-1/2\leftrightarrow 1/2}(\theta,\varphi)$

Avec : $K(\theta,\varphi) = K_{XX} * \sin^2(\theta) * \cos^2(\varphi) + K_{YY} * \sin^2(\theta) * \cos^2(\varphi) + K_{ZZ} * \cos^2(\theta)$

Et : $$\upsilon^{(2)}_{-1/2\leftrightarrow 1/2}(\theta,\varphi) = -\frac{\upsilon_Q^2}{6\upsilon_0}\left(I(I+1)-\frac{3}{4}\right)\left(A(\varphi)\cos^4(\theta)+B(\varphi)\cos^2(\theta)+C(\varphi)\right)$$

$$\begin{cases} A(\varphi) = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta\cos(2\varphi) - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2(2\varphi) \\ B(\varphi) = \frac{30}{8} - 2\eta\cos(2\varphi) + \frac{3}{4}\eta^2\cos^2(2\varphi) - \frac{\eta^2}{2} \\ C(\varphi) = -\frac{3}{8} - \frac{1}{4}\eta\cos(2\varphi) - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2(2\varphi) + \frac{\eta^2}{3} \end{cases}$$

Pour les satellites quadrupolaires : $\upsilon_{m\leftrightarrow m-1}(\theta,\varphi) = \upsilon_0(1+K(\theta,\varphi)) + \upsilon^{(1)}_{m\leftrightarrow m-1}(\theta,\varphi)$

Avec : $K(\theta,\varphi) = K_{XX} * \sin^2(\theta) * \cos^2(\varphi) + K_{YY} * \sin^2(\theta) * \cos^2(\varphi) + K_{ZZ} * \cos^2(\theta)$

Et : $$\upsilon^{(1)}_{m\leftrightarrow m-1}(\theta,\varphi) = \frac{1}{2}\upsilon_Q\left(m-\frac{1}{2}\right)\left(3\cos^2(\theta)-1+\eta\sin^2(\theta)\cos(2\varphi)\right)$$

Ces formules sont à la base des simulations des spectres RMN présentées dans cette étude dans l'état paramagnétique (chapitre III) et dans l'état magnétique gelé (chapitre V). Dans ce dernier cas, on remplace dans les formules précédentes le déplacement paramagnétique par le déplacement dû à un environnement magnétique gelé[3] (voir paragraphe 2ii).

[2] Par ailleurs, l'intensité des 2*I* différentes raies RMN est dépendante du nombre quantique *m*, ce que l'on ne discute pas ici.

[3] Cela nécessite aussi de redéterminer les angles (θ,φ) lorsque l'axe de quantification du champ magnétique est modifié par un champ interne intense.

Sur la Figure II-4, on récapitule l'effet successif des Hamiltoniens Zeeman, paramagnétique et quadrupolaire sur les niveaux d'énergie d'un spin nucléaire 3/2 ainsi que les transitions observées en RMN dans le cas où l'axe du champ magnétique est selon l'axe **z** =**Z**.

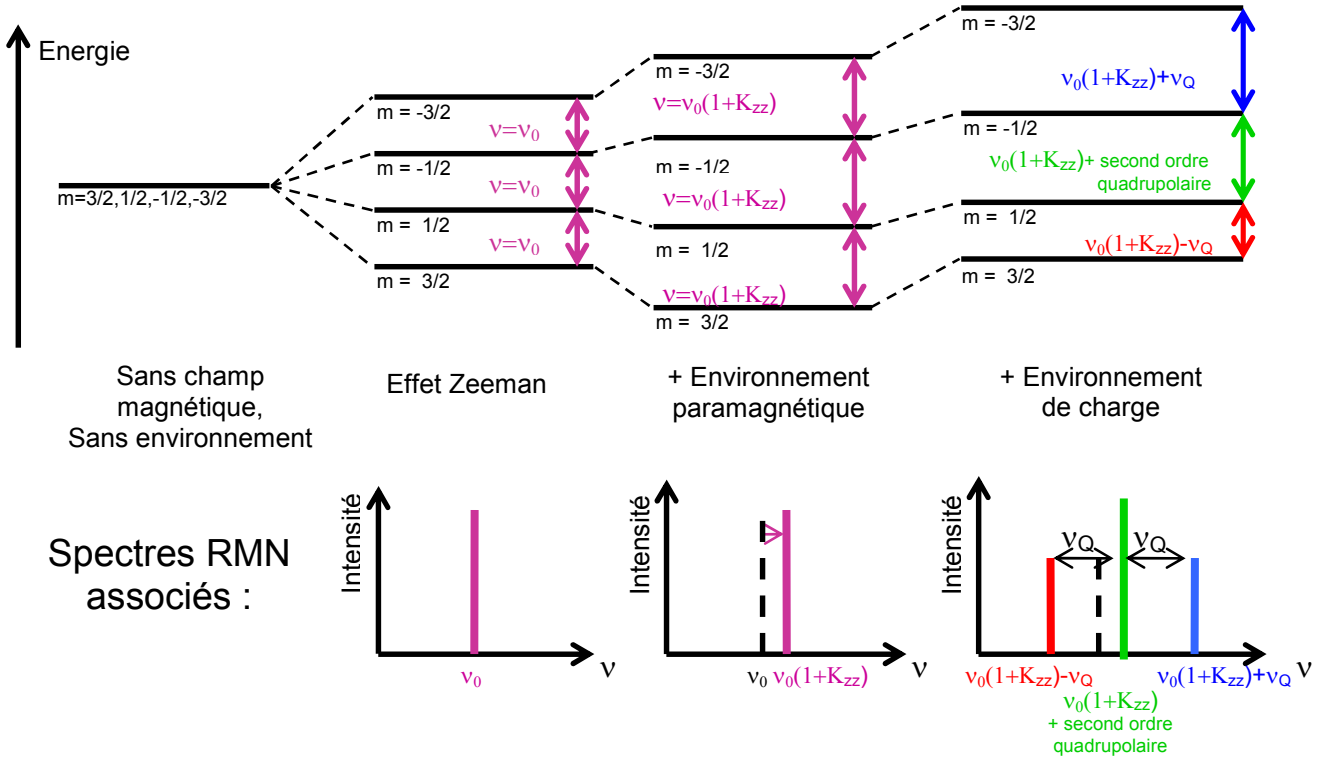


Figure II-4 : Effet combiné des trois Hamiltoniens sur les niveaux d'énergie d'un spin nucléaire 3/2 ainsi que les raies d'absorption observées en RMN dans le cas où le champ magnétique est selon l'axe Z du tenseur de gradients de champs électriques.

B. Comportement dynamique et relaxation

Dans cette partie, on traite du comportement d'un ensemble statistique de spins nucléaires qui est celui que l'on mesure lors d'une expérience RMN. On présente cela sous l'angle du comportement dynamique de l'aimantation nucléaire mise hors équilibre après l'application de pulses radiofréquences communément pratiquée dans les laboratoires.

Dans un premier temps, on évoque les caractéristiques de l'aimantation nucléaire à l'équilibre thermodynamique qui précède sa mise hors équilibre par les pulses RMN.

On étudie ensuite le comportement de cette aimantation hors équilibre en prenant en compte l'ensemble des environnements statiques (au sens de la moyenne thermodynamique électronique évoquée plus haut) des différents noyaux au sein de l'échantillon, correspondant aux termes suivants dans le Hamiltonien total :

$$H = h\upsilon_0 \sum_i I_z^i + \sum_i H_M^i + \sum_i H_Q^i$$

Enfin, on s'intéresse aux deux derniers termes du Hamiltonien total qui vont donner lieu à des phénomènes de relaxation transverse et longitudinale de l'aimantation nucléaire.

1. Equilibre thermodynamique nucléaire

Comme on l'a vu dans la première partie, le Hamiltonien statique total de l'ensemble des spins nucléaires est avant tout contrôlé par le terme H_{Zeeman} sur lequel est basé le principe de résonance magnétique, les termes H_M et H_Q de l'interaction du spin avec son environnement réalisant seulement une perturbation par rapport à celui-ci.

Ainsi, à l'ordre 0, l'équilibre thermodynamique d'un ensemble de N spins nucléaires est décrit par les populations des différents niveaux de cet Hamiltonien qui satisfont à la statistique de Maxwell-Boltzmann (niveau *m* peuplé selon $p_m \propto e^{-Em/kT}$, E_m= énergie du niveau) (Figure II-5).

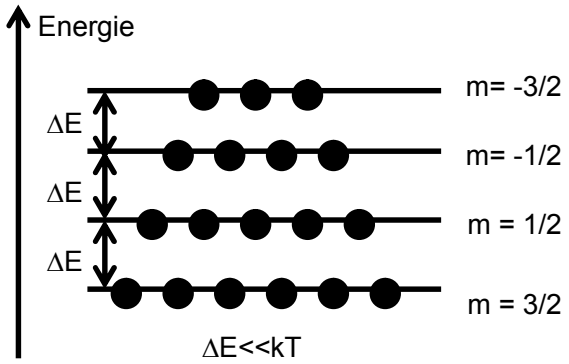


Figure II-5 : Représentation schématique de l'équilibre thermodynamique d'un ensemble de spins nucléaires soumis à la statistique de Maxwell-Boltzmann. Les ronds représentent les populations sur chacun des différents niveaux *m* du spin 3/2 : la différence de population est constante entre des niveaux adjacents dans la limite haute-température.

Pour un ensemble de spins dans un état paramagnétique à haute température ($\Delta E/k \sim mK \ll T \sim 4K\text{-}300K$), l'aimantation nucléaire à l'équilibre s'écrit :

$$\boldsymbol{M_0} \approx \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT}\boldsymbol{H_0} = \chi_0 \boldsymbol{H_0}$$

2. Spectre RMN statique par la méthode de l'écho de spin

L'aimantation nucléaire totale d'un ensemble de spins est composite et correspond à la somme des aimantations associées aux spins individuels dénotés *i* dans l'Hamiltonien d'interaction. Il en résulte généralement une distribution statistique des niveaux d'énergie et par conséquent des fréquences dans le spectre RMN. Cette distribution peut provenir d'inhomogénéités électroniques au sein de l'échantillon, de la dépendance angulaire du champ magnétique par rapport aux axes propres des tenseurs magnétique et quadrupolaire dans le cas d'un spectre de poudre ou encore d'une différenciation des différentes

transitions nucléaires dûe à l'Hamiltonien quadrupolaire comme évoqué à la partie précédente.

Quand on bascule l'aimantation nucléaire initialement à l'équilibre thermodynamique selon la direction du champ magnétique dans le plan transverse à celle-ci (application d'un pulse dit « π/2 »), les spins nucléaires vont précesser dans le plan transverse aux fréquences angulaires correspondantes et il en résulte une **défocalisation** de l'aimantation nucléaire (dit « Free induction decay » ou « FID »). L'amplitude du signal électrique mesuré en fonction du temps et induit par la précession de l'ensemble des spins nucléaires est directement reliée à la distribution des fréquences angulaires que l'on peut alors obtenir par transformée de Fourier du signal temporel.

De façon pratique, cette défocalisation a généralement lieu sur un temps inférieur au temps minimum expérimentalement accessible pour observer l'aimantation nucléaire après le pulse initial « π/2 » (« temps mort » de détection). Les couplages donnant lieu à cette distribution étant indépendants du temps, on peut « refocaliser » l'ensemble des spins nucléaires en réalisant un « écho de spin » [4] avec l'application d'un pulse « π» radiofréquence après un délai τ (Figure II-6).

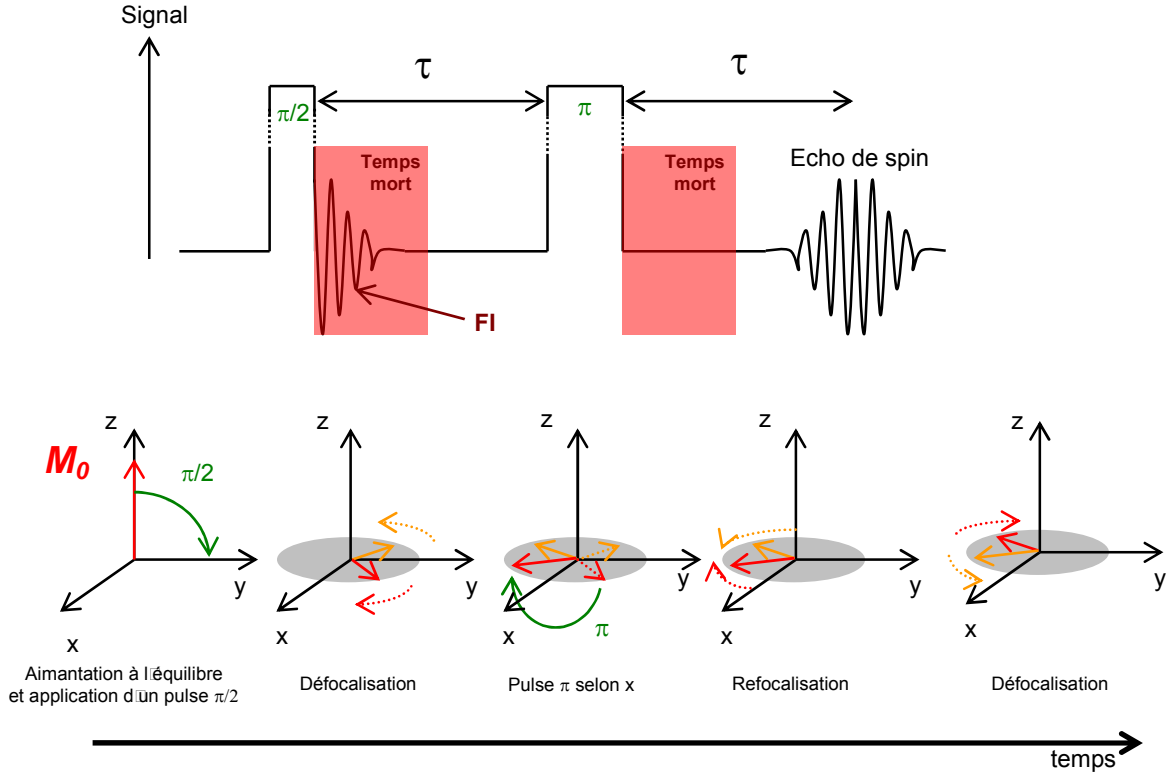


Figure II-6 : Principe de mesure du spectre RMN par la méthode de l'écho de spin (l'aimantation est représentée dans le référentiel tournant à la fréquence d'irradiation)

[4] L'aspect statique des couplages est une condition nécessaire mais non suffisante. La condition supplémentaire à la refocalisation est que la composante essentielle des états propres des spins est celle provenant des états propres de bon nombre quantique m de l'Hamiltonien Zeeman proportionnel à I_z (l'Hamiltonien quadrupolaire ne se diagonalise pas dans la même base que l'Hamiltonien Zeeman dans le cas général mais il est une perturbation faible à celui-ci). On peut ainsi agir avec un champ radiofréquence transverse ($\propto I_+$) afin de manipuler ces états propres d'une façon similaire à ce que l'on ferait avec des spins dans un champ magnétique en l'absence de couplage avec un environnement quadrupolaire : l'effet de l'environnement quadrupolaire réside principalement dans la modification des fréquences de précession, pas dans la nature des états de spin qui précessent.

En effectuant la transformée de Fourier de l'écho de spin, on obtient le spectre RMN statique qui fait l'histogramme des fréquences associées aux différents environnements de l'ensemble des spins nucléaires. Cette technique sonde ainsi dans le volume de l'échantillon les environnements électroniques locaux des spins nucléaires. L'étude du spectre RMN permet dans certains cas de déterminer l'ensemble des quantités apparaissant dans le tenseur de shift RMN et le tenseur des gradients de champs électriques présentées plus haut, ce qui délivre des informations essentielles sur la susceptibilité magnétique et la distribution de charge des électrons.

3. Relaxation de l'aimantation nucléaire : T_2 et T_1

La mesure RMN sur l'ensemble des spins nucléaires décrite dans la partie précédente correspond à un aspect statique des choses. L'aimantation possède également un comportement dynamique qui traduit une relaxation inhérente à tout ensemble thermodynamique composé d'un grand nombre de degrés de liberté. On présente sur la Figure II-7 l'évolution temporelle de l'aimantation nucléaire dans le référentiel tournant associé à la fréquence d'irradiation après sa mise hors équilibre par application d'un pulse « $\pi/2$ ».

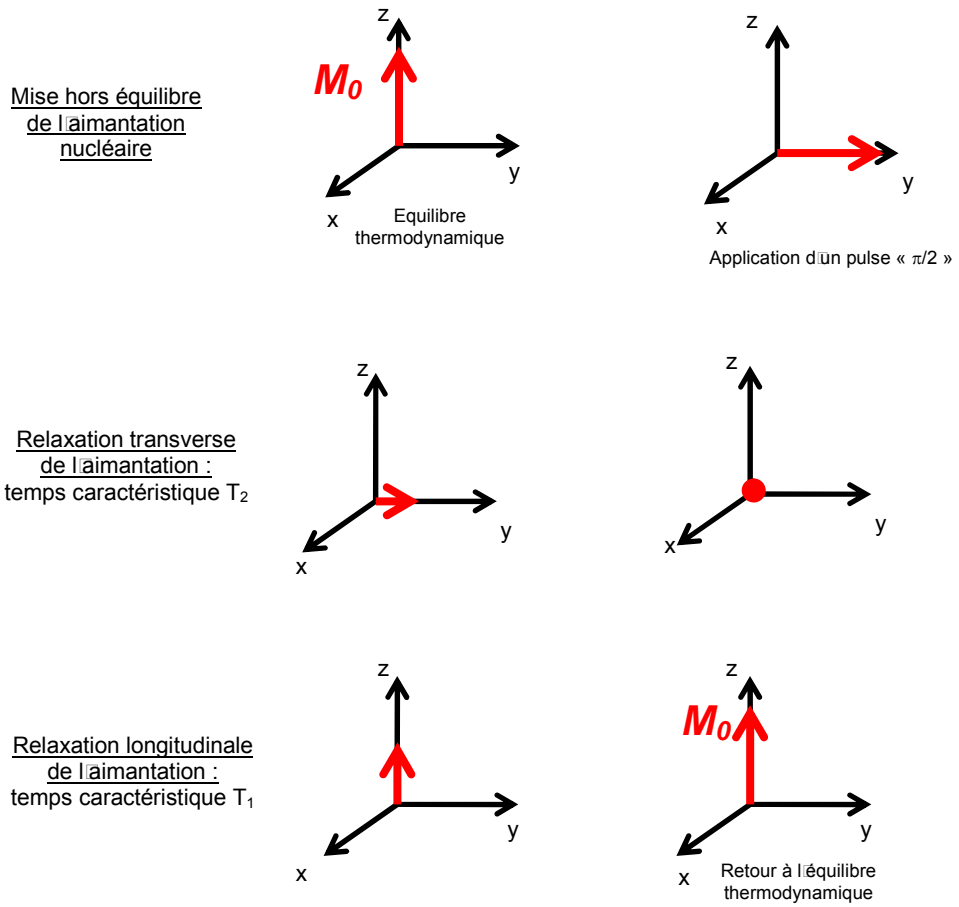


Figure II-7 : Evolution temporelle de l'aimantation nucléaire et les temps caractéristiques associés (l'aimantation est représentée dans le référentiel tournant à la fréquence d'irradiation)

On observe la relaxation transverse de l'aimantation nucléaire sur un temps caractéristique appelé T_2 et la relaxation longitudinale de celle-ci sur un temps caractéristique appelé T_1 avant son retour à l'équilibre thermodynamique. Dans l'étude qui nous intéresse, et plus généralement en RMN des solides, on observe une séparation de ces deux échelles de temps : $T_2 << T_1$ (dans notre étude, on a typiquement T_2~100µs et T_1~10ms-1s), qui est liée à la nature des processus physiques mis en jeu dans les deux cas et que l'on discute dans la suite.

i. Relaxation transverse de l'aimantation

Cette relaxation traduit la présence de fluctuations magnétiques longitudinales au champ RMN appliqué. Ces fluctuations modifient de façon dynamique les fréquences de précession des spins nucléaires et empêchent de refocaliser pleinement l'écho de spin présenté précédemment (Figure II-8).

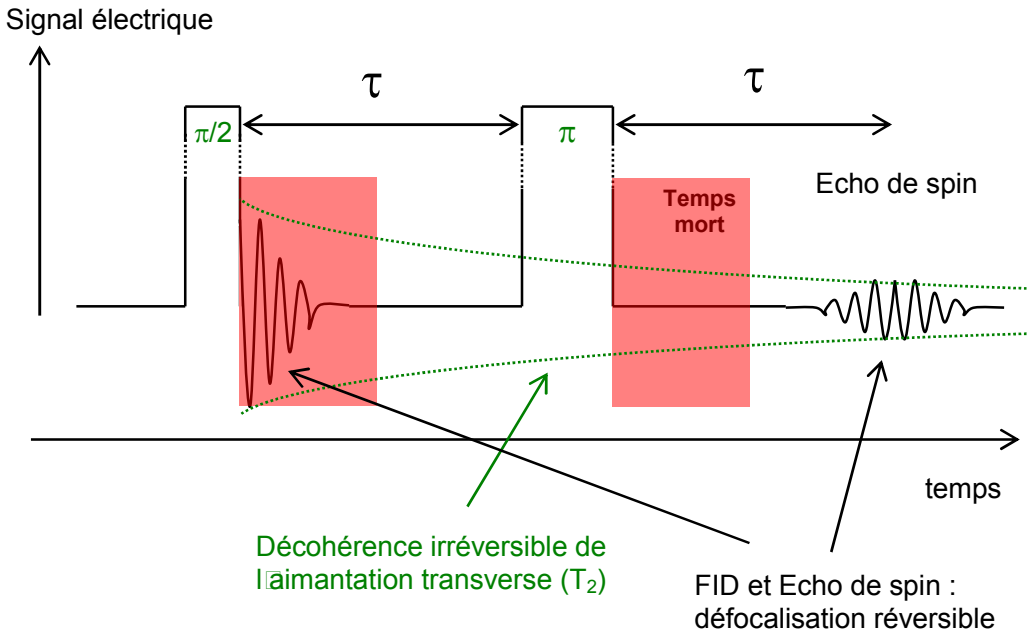


Figure II-8 : Relaxation de l'aimantation nucléaire transverse qui empêche une refocalisation complète de l'écho de spin (amplitude de l'écho de spin)

Elle a principalement pour origine l'existence de l'ensemble thermodynamique des spins nucléaires et de leurs interactions mutuelles, caractérisées par le terme suivant dans le Hamiltonien total :

$$H = \sum_{i,j} \vec{I^i} \overline{\overline{K_{ij}}} \vec{I^j}$$

Ce terme contient des processus flip-flop aléatoires dans lesquels les spins nucléaires échangent un quantum de moment cinétique de spin tout en conservant l'aimantation longitudinale totale, ce qui diminue la cohérence de phase de l'aimantation transverse. Physiquement, cette décohérence de l'aimantation transverse correspond à l'établissement d'une « température de spin » au sein de l'ensemble thermodynamique des spins nucléaires,

laquelle peut être différente de la température « électronique » que l'on discute dans la suite. L'origine de ce terme d'interaction peut être une interaction dipolaire directe entre spins nucléaires ou bien une interaction indirecte par l'intermédiaire d'une polarisation des électrons, comme c'est le cas de l'effet RKKY dans les métaux.

Il peut aussi arriver que les fluctuations magnétiques longitudinales donnant lieu à la relaxation de l'aimantation transverse aient une origine électronique (terme « fluctuations électroniques » du Hamiltonien total, sous entendu magnétiques et longitudinales dans le cas qui nous intéresse ici). C'est ce qui arrive par exemple dans les solides présentant de la diffusion ionique donnant lieu au phénomène de « motional narrowing ».

ii. Relaxation longitudinale de l'aimantation

Au contraire de la relaxation transverse précédente qui conserve la projection M_z de l'aimantation suivant l'axe du champ magnétique appliqué, la relaxation longitudinale ne conserve pas cette quantité et elle engendre le retour à l'équilibre thermodynamique de l'aimantation nucléaire sur un temps caractéristique T_1.

Une des origines de cette relaxation réside dans la présence de champs magnétiques transverses au champ magnétique appliqué et fluctuants à la fréquence de Larmor ω_0. Ces fluctuations viennent du terme « fluctuations électroniques » de l'Hamiltonien total, sous entendu magnétiques et transverses dans le cas qui nous intéresse ici. En utilisant le théorème de fluctuation-dissipation, il est possible de relier la relaxation nucléaire à la susceptibilité de spin des électrons selon :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{\mu_B^2} kT \sum_q \left| A_\perp(q) \right|^2 \frac{\chi''_\perp(q,\omega_0)}{\omega_0}$$

Le temps de relaxation spin-réseau T_1 mesure par conséquent la susceptibilité de spin dynamique et transverse des électrons à très basse énergie (~μeV) en intégrant dans toute la zone de Brillouin à travers le facteur de forme $A_\perp(q)$. Ce facteur de forme peut le cas échéant filtrer une partie des excitations de spin suivant leur vecteur d'onde dans l'espace réciproque.

Une autre origine de la relaxation nucléaire, plus rare, provient des fluctuations électroniques de charge associées à l'Hamiltonien quadrupolaire (terme « fluctuations électroniques » de l'Hamiltonien total, sous entendu fluctuations de charge ici).

En pratique, il existe différentes procédures pour mesurer la relaxation longitudinale de l'aimantation. On présente sur la Figure II-9 la méthode utilisée dans cette étude, dite « saturation-recovery ».

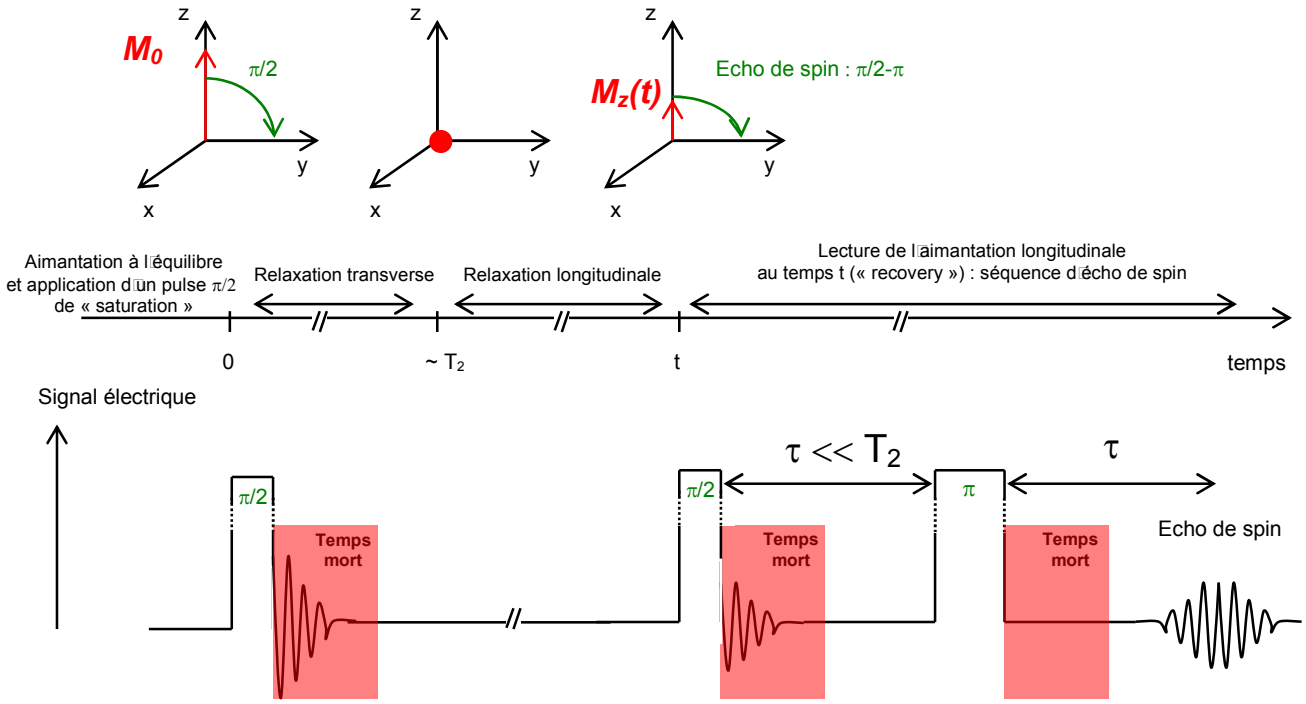


Figure II-9 : Principe de mesure du T_1 par la méthode dite « saturation-recovery »

La dépendance temporelle de l'aimantation $M_z(t)$ varie suivant la nature du processus de relaxation (relaxation d'origine magnétique et/ou quadrupolaire) et de la transition irradiée dans la mesure « saturation-recovery ». Dans le cas d'un spin I=3/2 soumis à des fluctuations magnétiques et dont la transition irradiée est la raie centrale, on a :

$$\frac{M_z(t)}{M_0} = 1 - 0.1 * e^{-t/T_1} - 0.9 * e^{-6t/T_1}$$

C. Dispositif expérimental

On présente dans cette partie le dispositif expérimental utilisé pour mettre en œuvre la mesure RMN.

Le champ magnétique statique Dans notre étude nous avons utilisé deux types de dispositifs produisant un champ magnétique statique suivant la nature de la mesure que l'on voulait réaliser.

- un champ magnétique fixe de H_0~7.5T : ce champ est créé par une bobine supraconductrice qui est en permanence maintenue à la température de l'Helium liquide. Le champ étant fixe, on doit balayer la fréquence en accordant la tête

RMN (voir ci après) afin de réaliser un spectre RMN. Cette bobine possède une très grande homogénéité (~1ppm) et l'on connaît très précisément sa référence qui ne dérive pas au fil des années (elle est utilisée dans notre équipe depuis plus de 20ans). Elle est par conséquent très adaptée pour réaliser des mesures de shift RMN et des spectres RMN lorsqu'ils ne sont pas trop larges en fréquence.

- un champ magnétique variable entre 0 et 14T : ce champ est créé par une bobine supraconductrice maintenue à très basse température par un circuit fermé de type « cryocooler ». On peut faire varier le champ entre 0 et 14T avec une résolution de l'ordre du Gauss. Cette bobine est particulièrement utile lorsque les spectres RMN sont très larges en fréquence car elle ne nécessite pas d'accord de la tête RMN : la fréquence d'irradiation reste la même pendant toute l'expérience. Ainsi, la qualité de l'accord de la tête RMN est indépendante de la fréquence dans le spectre RMN et par ailleurs cela ne nécessite pas de changer de bobine dans l'espace échantillon comme c'est le cas lorsque l'on balaye en fréquence des spectres larges.

Dispositif électronique et tête de mesure Ce dispositif (Figure II-10) comporte des chaînes électroniques contrôlant l'émission des pulses et la réception du signal RMN, la tête de mesure RMN ainsi qu'un étage de contrôle et d'acquisition des données intégré dans un ordinateur :

- l'étage d'émission assure la synthèse des pulses (génération de la radiofréquence et découpage rectangulaire de son amplitude) ainsi que leur amplification. La qualité de l'amplification est très importante afin de ne pas dénaturer la mise en forme du pulse RMN avant son arrivée au niveau de l'échantillon.

- la tête de mesure transmet l'impulsion amplifiée au niveau de la bobine dans laquelle est situé l'échantillon. Cette bobine est orientée dans la direction transverse du champ magnétique statique RMN. Elle génère un champ magnétique radiofréquence dont la direction est également transverse au champ magnétique statique RMN et permet ainsi de réaliser les transitions entre niveaux nucléaires. Du point de vue électronique, elle représente une inductance L en série avec une résistance r (on réalise cette bobine avec du fil de cuivre généralement) : son facteur de qualité est $Q=L\omega/r$ (Q~100). Elle intègre un circuit « bouchon » constitué d'une capacité variable C avec laquelle elle est en parallèle et une capacité variable C' en série avec ces deux. Ce circuit permet à la fois de réaliser une adaptation d'impédance (R=50Ω) avec le reste du circuit électronique ainsi que d'accorder la résonance du circuit à la fréquence d'irradiation. La bobine assure un double rôle de transmission des impulsions radiofréquences au niveau de l'échantillon et d'émission du signal nucléaire vers le circuit électronique de réception. Alors qu'un facteur de qualité important de la bobine est très appréciable pour maximiser le rapport signal/bruit et diminuer la durée des pulses dont l'intensité est d'autant plus grande que le facteur de qualité est grand, il peut cependant devenir un inconvénient car il réduit la gamme fréquentielle transmise au niveau de l'échantillon et augmente le temps mort de détection. Il faut souvent trouver un compromis entre la sensibilité absolue du signal et la plage fréquentielle sondée.

- l'étage de réception se compose d'un préamplificateur bas-bruit (crucial pour optimiser le signal/bruit juste à la sortie de la tête RMN avant tout le circuit électronique de réception en aval), de filtres et d'amplificateurs haute et basse fréquence (HF et BF), ainsi que des éléments de démodulation (démodulation à la fréquence d'irradiation) et de déphasage afin de récupérer un signal à basse fréquence en phase (0°) et en quadrature de phase (90°).

- on échantillonne ensuite ces deux signaux (0° et 90°) à l'aide d'une carte d'acquisition (échantillonnage de l'ordre de 1MHz à 10MHz) intégrée dans un ordinateur que l'on utilise également pour réaliser le traitement des données (transformées de Fourier, etc...) ainsi que le contrôle automatisé de l'expérience (contrôle de la valeur du champ magnétique, des pulses, etc..).

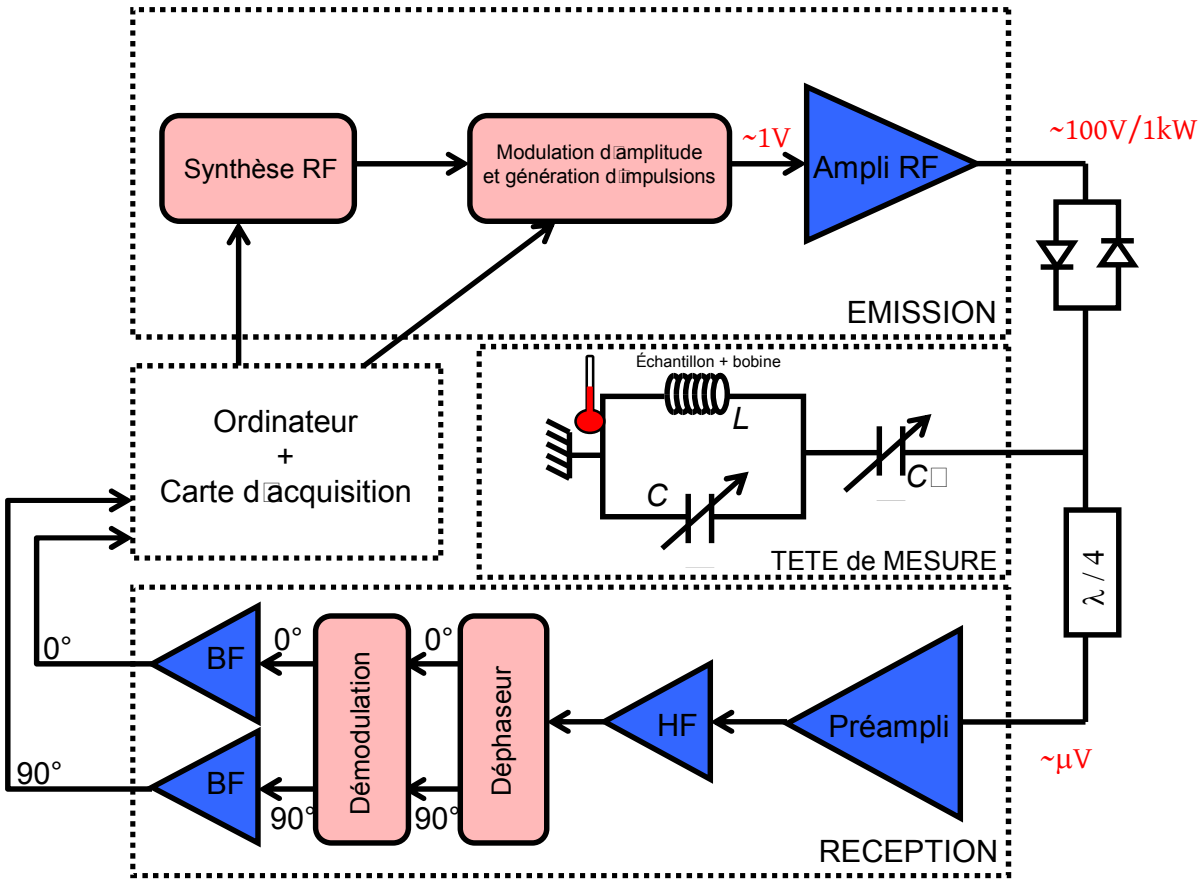


Figure II-10 : Dispositif expérimental utilisé dans cette étude

Cryogénie La tête de mesure est placée dans un cryostat afin d'effectuer des études en température de l'échantillon. La température est mesurée directement dans l'espace échantillon par une sonde placée à côté de la bobine dans laquelle est situé l'échantillon. Pour les études en température comprises entre 80K et 300K, on fait circuler de l'azote gazeux dans le cryostat, ce qui permet d'éviter les problèmes de claquage électrique de la bobine dans les vapeurs d'Helium ayant lieu à ces mêmes températures. Pour les études entre 4K et 80K, on fait circuler de l'Helium gazeux dans le crysotat. On régule la température à partir d'une résistance chauffante placé dans le cryostat et d'un dispositif

électronique qui permet l'asservissement de la température sur une consigne donnée par l'utilisateur.

D. Aspects spécifiques et procédures expérimentales de l'étude

On détaille dans cette partie les caractéristiques spécifiques de la RMN du noyau d'^{75}As dans les composés étudiés ainsi que les procédures expérimentales liées à la synthèse des échantillons et à leur préparation en vue de l'étude RMN.

La synthèse et la caractérisation des échantillons de $BaFe_2As_2$ dopés au Co et au Ru ont été intégralement réalisées par Dorothée Colson et Anne Forget (CEA-SPEC, Saclay) et avec la collaboration de Gaston Collin (LPS, Orsay) pour les affinements rayons X des poudres dopées au Ru et de Florence Rullier-Albenque (CEA-SPEC, Saclay) pour la caractérisation et les mesures de transport.

1. Spécificités de la RMN de l'^{75}As dans les pnictures

Dans toute cette étude, on a réalisé la RMN du noyau d'^{75}As. Ce choix repose avant tout sur le fait que l'on ne peut pas effectuer la RMN du ^{56}Fe, i.e. l'isotope du Fe naturellement abondant, car il ne possède pas de spin. Au contraire, le noyau d'^{75}As qui est présent avec 100% d'abondance naturelle possède un spin 3/2 dont on peut réaliser la spectroscopie. Par ailleurs, ce noyau est suffisamment bien couplé aux propriétés électroniques des atomes de Fe pour sonder la physique des supraconducteurs à base de Fe. Dans les échantillons dopés au Co et au Ru, la substitution s'effectue en site Fe : la non substitution du site As permet une comparaison directe des spectres RMN aux différents taux de substitution au sein d'une même famille. On ne peut pas directement comparer les spectres RMN entre composés au Co et au Ru du fait que ces échantillons sont respectivement des cristaux et des poudres, ce qui donne lieu à des formes spectrales qualitativement différentes dans les deux cas.

On présente sur la Figure II-11 des spectres typiques des composés dopés au Co et au Ru.

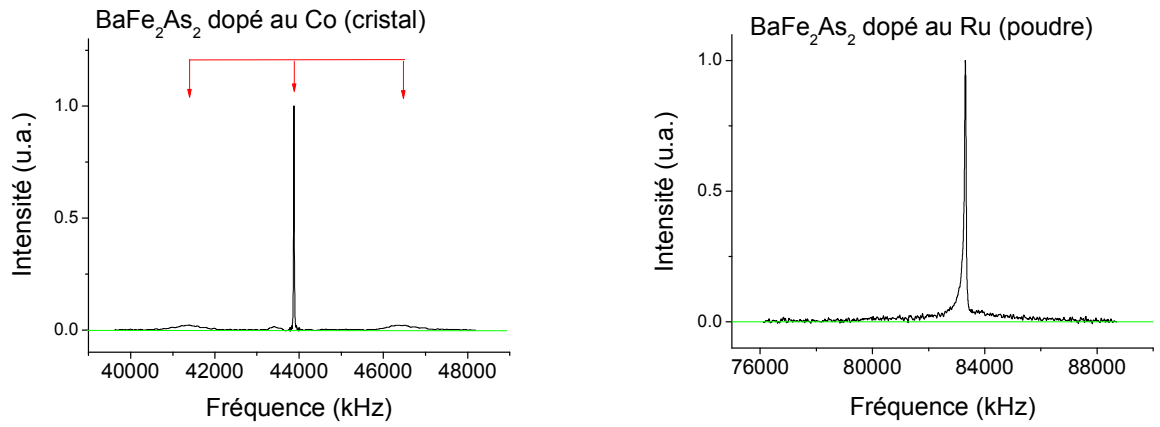


Figure II-11 : Spectres typiques des cristaux dopés au Co (Co6%, T=50K, H_0//c) et des poudres dopées au Ru (Ru 35%, T=290K).

Dans le cas du Co, le spectre RMN présente trois transitions (la raie centrale et les deux satellites quadrupolaires indiqués par les flèches rouges sur la Figure II-11) espacées en fréquence dans l'état normal et couvrant environ 8MHz au total, comme attendu pour un spin nucléaire 3/2. On peut orienter les axes cristallographiques du composé par rapport à la direction du champ magnétique appliqué (voir « Préparation et alignement des échantillons pour l'étude RMN »). Dans le cas du Ru, les axes cristallographiques sont distribués de manière isotrope dans tout l'angle solide (quasi-isotrope en fait, voir « Orientation partielle des poudres dans le champ magnétique ») et l'intensité du spectre RMN est distribuée de manière continue sur une plage de l'ordre de 15MHz.

Problèmes liés aux distributions quadrupolaires

La plage spectrale importante couverte par les spectres est liée à la valeur importante du paramètre quadrupolaire[5] ν_Q et à sa distribution induite par la présence des atomes dopants. Par conséquent, l'obtention d'un spectre complet peut prendre plusieurs heures à plusieurs jours suivant le temps de répétition utilisé qui est fonction du temps de relaxation longitudinale T_1, dépendant lui-même de la température. Ces temps de mesure sont d'autant plus importants que l'on va à basse température et qu'il est nécessaire d'augmenter le taux de répétition (plus d'un ordre de grandeur généralement) dû à la relaxation plus lente des spins nucléaires (T_1 plus grand). Typiquement, la répétition de l'écho de spin est comprise entre quelques dizaines de millisecondes (état paramagnétique) et jusqu'à quelques secondes (états à basse température : magnétisme et supraconductivité).

Si cette fréquence quadrupolaire dans les composés de la famille *122* (~3MHz) engendre un étalement important des spectres RMN, elle n'est pas suffisamment grande pour pouvoir réaliser des études RQN dans cette famille (contrairement au cas de la famille 1111 où ν_Q~10MHz ; Grafe 2009), ce qui est généralement privilégié dans l'état supraconducteur par exemple pour éviter l'apparition de vortex du à l'application d'un champ en RMN et aux phénomènes liés à l'hystérésis magnétique et à la dynamique des vortex.

Problèmes liés à l'usage de petits monocristaux métalliques

Comparativement, le rapport signal/bruit des échantillons étudiés ici au Co et au Ru est très différent : il est entre 10 à 100 fois plus grand dans les échantillons au Ru (d'où un nombre d'acquisitions nécessaires variant globalement d'un ordre de grandeur ou plus entre les deux types de composés). Une première raison à cela vient de la masse des échantillons utilisés : les échantillons au Co sont des cristaux de quelques milligrammes seulement alors que les poudres au Ru ont une masse de l'ordre de la centaine de milligrammes. Une seconde raison réside dans l'effet de peau électromagnétique : la longueur de pénétration de la radiofréquence est de quelques dizaines de micromètres dans ces composés métalliques, ce qui la rend comparable aux épaisseurs typiques des cristaux alors qu'elle pénètre mieux dans les grains de poudre qui ont des tailles plus réduites.

Cet effet de peau se traduit également dans les échantillons au Co par une tendance à l'échauffement de l'échantillon qui dépend du taux de répétition de la séquence d'échos de spin (température de l'échantillon qui augmente quand le taux de répétition diminue). Ainsi, en plus d'utiliser un taux de répétition qui assure un retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire dans les mesures qui l'exigent (fraction paramagnétique en fonction

[5] Dans la phase tétragonale haute température du composé non dopé $BaFe_2As_2$, les axes a et b sont équivalent (ce qui implique $\eta=0$) et le paramètre quadrupolaire $\nu_c=\nu_Q \approx 2900$kHz à 290K (Kitagawa 2008).

de la température, mesure de T_1, obtention d'un spectre RMN sans effet de contraste dynamique, etc...), on doit s'assurer que le taux de répétition est suffisamment grand pour éviter l'échauffement de l'échantillon.

Problèmes liés à la mise en ordre magnétique ou à la supraconductivité

Les difficultés d'obtention d'un bon signal dans le cas des échantillons au Co sont par ailleurs exacerbées dans les phases magnétique et supraconductrice à basse température. L'établissement de la phase magnétique engendre l'apparition de champs internes intenses qui distribuent l'intensité du spectre sur une grande gamme en fréquence. L'intensité intégrée totale du spectre étant conservée (en prenant en compte le paramagnétisme nucléaire de Curie), cela résulte en une diminution importante du rapport signal/bruit à une fréquence donnée et un temps d'acquisition consécutivement plus long pour suivre en température le spectre dans l'état gelé. Par ailleurs, l'apparition de l'état supraconducteur qui coexiste avec cet état magnétique gelé, engendre des problèmes de pénétration de la radiofréquence très importants qui se traduisent par une diminution notable de l'intensité totale intégrée ainsi que des temps de relaxation plus grands qui obligent à répéter plus lentement la séquence d'écho de spin (temps de répétition de quelques secondes). Typiquement, le spectre de la raie centrale à basse température (T<20K), réalisé en balayant la fréquence plutôt que le champ magnétique pour éviter les effets liés à l'hystérésis du champ dû à la présence des vortex dans l'état supraconducteur, peut prendre plusieurs dizaines d'heures pour chaque température.

Problèmes liés aux mesures d'intensité

La mesure de la dépendance en température des fractions paramagnétiques dans les deux types d'échantillons requiert une attention particulière. Elle nécessite d'utiliser une séquence de pulses qui soit adaptée aux effets dynamiques T_2 et T_1 : refocaliser l'écho de spin à un temps le plus proche possible du temps minimal accessible expérimentalement pour observer un signal (temps mort du détecteur, de l'ordre de 10μs) et utiliser un taux de répétition suffisamment long pour permettre à l'aimantation de revenir à son équilibre thermodynamique avant l'acquisition suivante. Par ailleurs, il faut s'assurer à toute température que le pulse de l'écho de spin maximise l'aimantation nucléaire dans le plan transverse pour ne pas perdre artificiellement de l'intensité RMN (réalisation d'un véritable pulse « $\pi/2$ - π»). La condition du « $\pi/2$ », liée à l'intensité du champ radiofréquence transverse créé par la bobine dans laquelle est situé l'échantillon, peut grandement varier en fonction de la température si son facteur de qualité $Q=L\omega/r(T)$ ($r(T)$ =résistance de la bobine à la température T) varie avec celle-ci, ce qui est le cas lorsque la bobine est réalisée avec du fil de cuivre. Pour limiter cela, on ajoute du fil résistif en série avec la bobine qui contrôle la valeur de la résistance totale et ne varie pas en fonction de la température : $Q=L\omega/(r(T)+R)\approx L\omega/R$ avec $R>>r(T)$.

2. Procédures expérimentales liées aux cristaux de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$

i. Méthodes de synthèse

La synthèse des monocristaux de $BaFe_2As_2$ dopés est réalisée à partir de la méthode dite d'auto-flux (« self flux method »). Elle consiste à faire croître le cristal dans un flux de FeAs (Fe + As sous 800°C) et CoAs (Co + As sous 700°C) plutôt qu'un flux d'étain (Sn) utilisé dans les synthèses initiales des supraconducteurs à base de Fe pour lequel il a été montré la modification importante des propriétés physiques intrinsèques des échantillons dû à l'introduction de désordre provenant de l'intercalation des atomes de Sn dans la structure (Sun 2011). La composition nominale Ba:FeAs:CoAs, riche en flux FeAs et CoAs (proportions relatives : 1:4-x:x), est réalisée dans un tube de quartz scellé sous vide. Le mélange est d'abord porté à 1180°C pendant 4 heures puis refroidit de 5°C par heure jusqu'à 1000°C avant de le ramener à température ambiante à une vitesse de 200°C par heure. On extrait ensuite mécaniquement les cristaux de leur gangue de flux. Le dopage indiqué dans le diagramme de phase présenté à plusieurs reprises dans ce mémoire (réalisé par des mesures de transport sur des échantillons provenant des mêmes synthèses : Rullier-Albenque 2009) a été déterminé à l'aide d'une micro-sonde à électrons donnant lieu à une incertitude absolue de 0.5% sur la valeur du dopage (on verra que notre étude RMN permet de contraindre bien plus le dopage et sa distribution).

ii. Préparation et alignement des échantillons pour l'étude RMN

Hormis pour le composé dopé au Co à 6%, les mesures RMN présentées dans ce mémoire ont été réalisées sur des monocristaux uniques.

L'étude RMN poussée du composé dopé au Co 6% (étude du magnétisme et de la supraconductivité, voir chapitres III, IV et V) a nécessité une attention toute particulière pour cet échantillon. L'apparition d'un état magnétique gelé avec des champs internes intenses et une intensité RMN consécutivement réduite dans l'état gelé ainsi que l'apparition d'un état supraconducteur engendrant des problèmes de pénétration de la radiofréquence dans l'échantillon nous ont conduit à réaliser l'étude sur un même cristal divisé en plusieurs cristaux clivés individuellement afin d'augmenter la surface de pénétration de la radiofréquence et le rapport signal/bruit de l'expérience. Ces différents cristaux qui se présentent sous forme de plaquettes très fines, individuellement pesées et mesurées, ont ensuite été alignés magnétiquement dans une colle epoxy sous un champ magnétique de 7.5T. Cela nous a permis d'améliorer grandement la qualité de l'alignement par rapport à un alignement mécanique jusqu'à ne plus distinguer de différences avec un monocristal unique comme on va le montrer.

Afin d'aligner les axes *c* des différents monocristaux, on ne peut pas réaliser une procédure d'alignement classique en mettant simplement l'échantillon dans le champ magnétique car leur axe de facile aimantation est selon les plans *ab* : cela conduit à une dispersion des axes c selon le plan transverse au champ magnétique (Figure II-12)

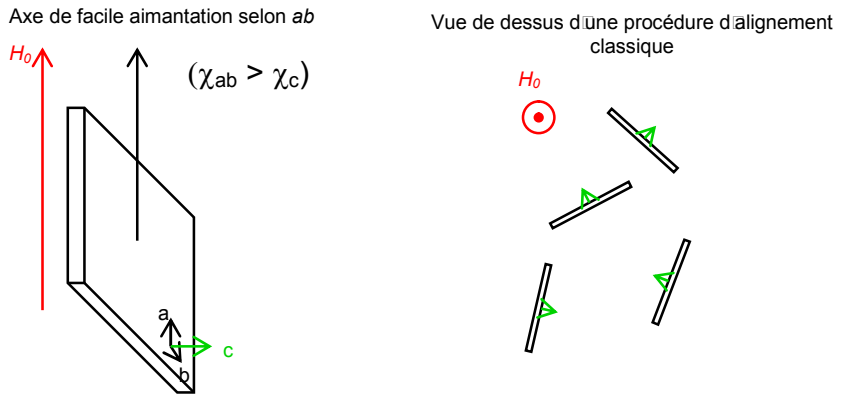


Figure II-12 : Procédure d'alignement classique dans une colle epoxy sous champ magnétique pour un axe de facile aimantation selon les plans ab

Pour forcer l'alignement des axes *c* dans de telles circonstances, on met en œuvre une procédure d'alignement développée dans notre groupe qui consiste à faire tourner l'échantillon selon un axe de rotation transverse au champ magnétique $\boldsymbol{H_0}$ pendant la prise de la colle epoxy (Figure II-13).

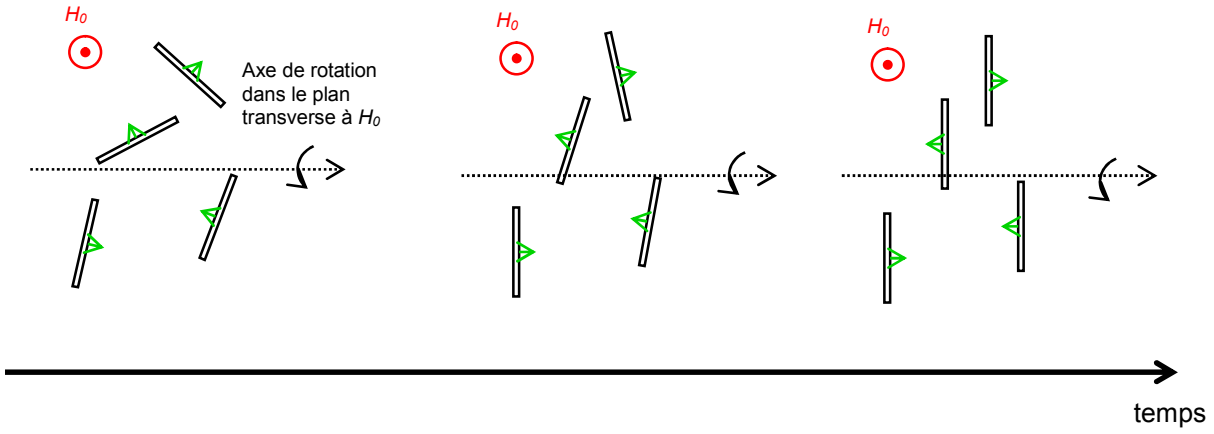


Figure II-13 : Procédure d'alignement utilisée pour aligner les axes *c* des cristaux dopés au Co à 6%

Dans une telle procédure, on voit que les seuls cristaux qui à *tout moment* ont leur axe de facile aimantation selon $\boldsymbol{H_0}$ lorsque le système de rotation agit sont ceux qui ont leur axe *c* orientés selon l'axe de rotation. Ainsi, en fonction du temps et de la prise lente de la colle epoxy, cela favorise l'alignement des axe *c* selon l'axe de rotation.

On vérifie par RMN la qualité de cet alignement et le fait que l'échantillon est indiscernable d'un monocristal unique : on présente sur la Figure II-14 la comparaison entre notre échantillon composé de plusieurs cristaux alignés magnétiquement et un cristal unique ainsi que la dépendance angulaire de la raie RMN en fonction de l'angle entre le champ magnétique et l'axe *c*.

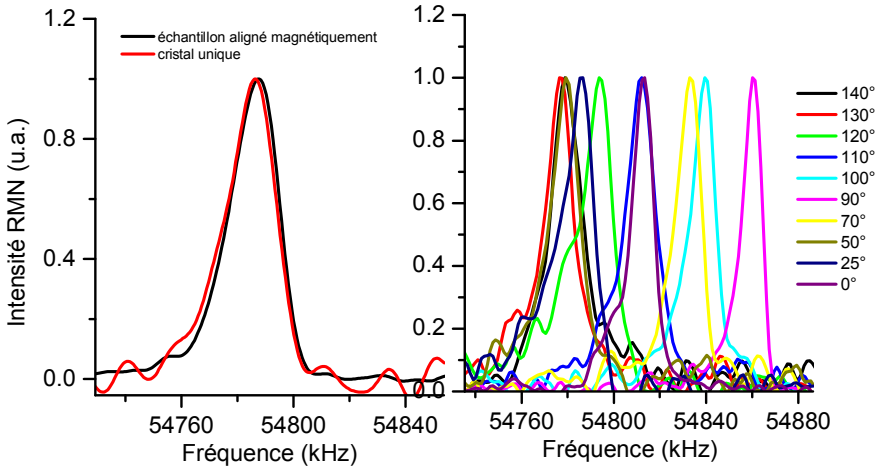


Figure II-14 : <u>Gauche :</u> comparaison entre l'échantillon aligné magnétiquement et un cristal unique du même batch (H_0//c, T=90K) <u>Droite :</u> Dépendance de la fréquence de résonance de la raie centrale en fonction de l'angle θ entre le champ magnétique et l'axe *c* (T=290K)

La position de la raie RMN dépend fortement de l'angle du champ magnétique avec l'axe *c* des cristaux. La comparaison entre notre échantillon aligné magnétiquement et un cristal unique du même batch indiquant une raie RMN de largeur et de forme spectrale identique (mais avec un meilleur rapport signal/bruit) démontre que les axes *c* des différents cristaux sont tous alignés entre eux et que l'alignement a réussi.

Par ailleurs, l'alignement des échantillons de cette étude (dénoté « selon *c* » ou « selon *ab* » dans ce mémoire) a été réalisé en cherchant les extremums de la position de la raie autour de 0° et de 90° in-situ pour chaque série de mesure. Les flans de la raie étant très raides, cela permet de repérer immédiatement par RMN lorsque la position de celle-ci n'est pas extrémale. On estime les incertitudes sur les alignements dits « selon *c* » ou « selon *ab* » à ~5° et ~3° respectivement.

iii. Mesure du T_1

Dans les expériences menées sur l'échantillon dopé au Co à 6%, la dépendance temporelle de la relaxation longitudinale de l'aimantation nucléaire ne suit généralement pas la dépendance théorique attendue pour une mesure de type « saturation-recovery » effectuée sur la raie centrale du spectre d'^{75}As :

$$\frac{M_z(t)}{M_0} = 1 - 0.1 * e^{-t/T_1} - 0.9 * e^{-6t/T_1}$$

Cela peut avoir différentes origines physiques : processus de relaxation non canoniques dans l'état magnétique gelé et dans l'état supraconducteur en présence de vortex, distribution des T_1 magnétiques, contributions quadrupolaires à la relaxation, etc...

Dans de telles circonstances, plusieurs procédures ont été successivement utilisées pour étudier l'évolution de T_1 en fonction de la température. On peut par exemple laisser

libres les coefficients des différentes contributions exponentielles de la formule ci-dessus (0.1 et 0.9) ou bien réaliser un ajustement à partir de formules comportant des exposants qui reproduisent presque systématiquement toutes les formes de relaxation (formules dites « stretched exponential »). La procédure privilégiée ici pour extraire la dépendance en température de $1/T_1T$ consiste à comparer relativement entre elles les relaxations dans une représentation où l'abscisse est le temps*Température. Dans cette représentation, la constante de temps de la relaxation observée est proportionnelle à T_1T. Cela permet de contourner en parti les difficultés liées aux relaxations non canoniques et à leur évolution en température. On voit sur la Figure II-15 que dans cette représentation, la comparaison des courbes de relaxation, en dehors de tout modèle d'ajustement des données selon une loi particulière, permet d'extraire la variation relative de $1/T_1T$ en fonction de la température (la valeur absolue est déterminée à plus haute température selon la loi canonique qui s'ajuste aux points expérimentaux dans la limite des barres d'erreurs expérimentales).

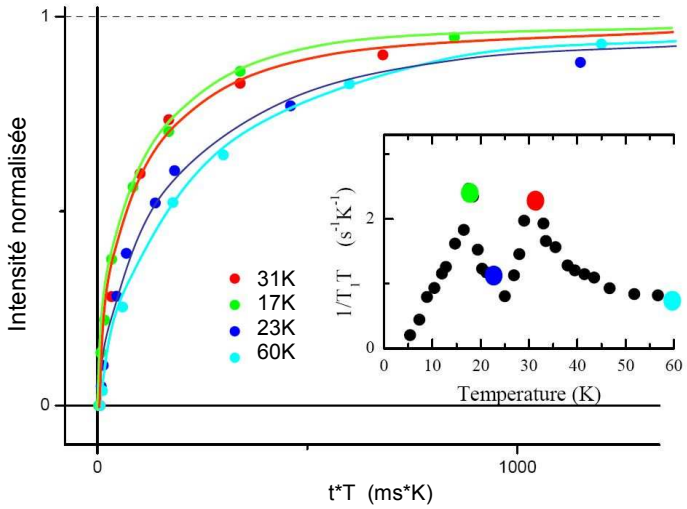


Figure II-15 : Intensité normalisée du signal RMN en fonction de t*T (t=temps et T=température) dans une mesure de T_1

Il n'est pas possible de pousser plus loin l'analyse quantitative du T_1 dans le cadre des mesures effectuées dans cette étude. La difficulté d'obtention du signal dans les cristaux dopés au Co empêche d'ajuster de manière rigoureuse l'ensemble des relaxations selon une loi donnée et qui plus est valable à toute température.

3. Procédures expérimentales liées aux poudres de $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$

i. Méthodes de synthèse

La synthèse des poudres est également sous auto-flux et similaire à celle des échantillons dopés au Co quant à la mise en œuvre expérimentale. Le profil de cuisson est par contre différent : le mélange est porté aux alentours de 1000°C pendant 24 à 36 heures puis refroidit de 200°C par heure jusqu'à 600°C avant de couper le four. Les synthèses initiales pouvaient parfois présenter des séparations de phase macroscopiques observées dans les affinements des structures aux rayons X. Des synthèses ultérieures réalisées en

modifiant légèrement les conditions de synthèse et en effectuant des recuits ont permis d'améliorer la qualité des échantillons jusqu'à constater la disparition des séparations de phase aux rayons X, échantillons sur lesquels cette étude RMN a été réalisée.

ii. Orientation partielle des poudres dans le champ magnétique RMN

Contrairement au cas des échantillons dopés au Co, les poudres substituées en Ru n'ont pas été alignées dans une colle placée dans un champ magnétique. Ce choix provient de l'observation que les formes spectrales dans l'état normal sont peu sensibles à une orientation des axes cristallographiques : elles sont en effet principalement contrôlées par le désordre quadrupolaire qui distribue les axes des gradients de champs électriques vis-à-vis des axes cristallographiques. Les spectres des grains de poudre au Ru dans l'état normal, laissés libres dans le porte échantillon, ne révèlent pas d'orientation particulière des grains dans le champ magnétique. Les études spectrales dans l'état magnétique gelé des échantillons révèlent cependant une orientation partielle des grains dans le champ magnétique selon leur axe de facile aimantation (selon les plans *ab*). On peut déterminer cette distribution à partir du spectre du composé $BaFe_2As_2$ dans l'état gelé, dont on sait qu'il possède un ordre antiferromagnétique commensurable avec le réseau d'atomes de Fe (Kitagawa 2008, Huang 2008). On reproduit le spectre de poudre expérimental lorsque la distribution angulaire des axes cristallographiques n'est pas tout à fait isotrope, ce qui correspond à introduire une distribution de probabilité P[cos(θ)] pour l'angle θ entre l'axe c et l'axe du champ magnétique (Figure II-16).

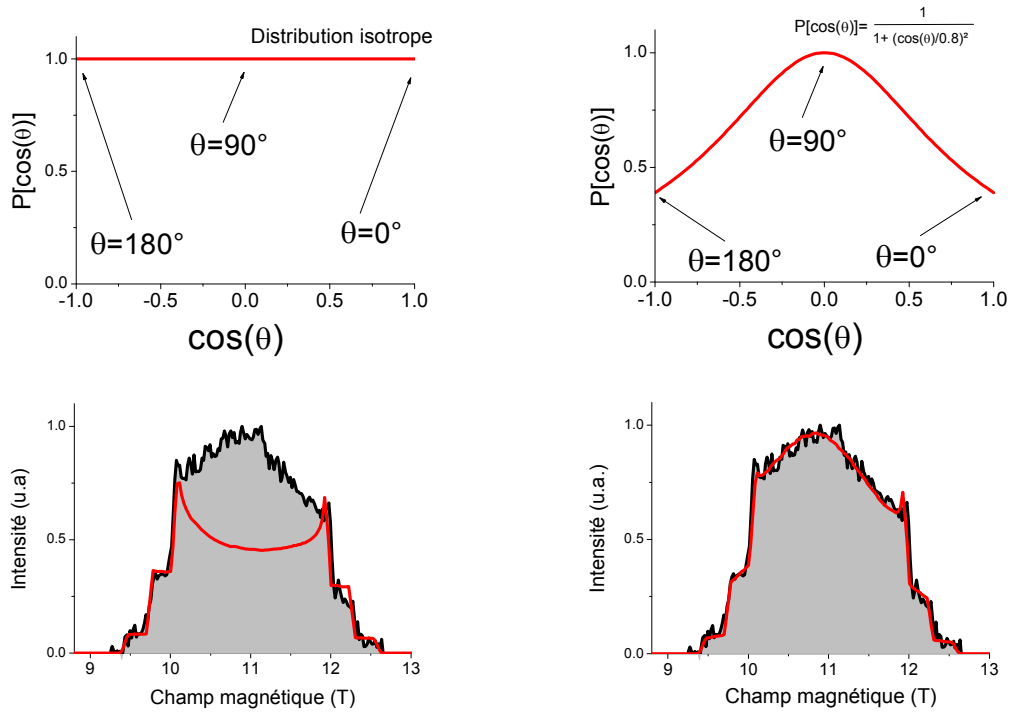


Figure II-16 : <u>Gauche :</u> simulation (ligne rouge) du spectre expérimental de $BaFe_2As_2$ dans l'état magnétique gelé (ligne noire, T=110K) pour une distribution angulaire isotrope des axes cristallographiques (gauche-haut) <u>Droite :</u> simulation du spectre expérimental pour la distribution non isotrope présentée dans le panneau de droite-haut

On a utilisé la distribution angulaire associée à cette orientation partielle dans les simulations des spectres des composés dopés à 5% et 15% au Ru du chapitre V.

Chapitre III

Etat normal

Nous allons nous intéresser ici aux propriétés caractéristiques de l'état normal, en particulier la présence éventuelle de corrélations magnétiques et le rôle des atomes dopants. Les corrélations peuvent se manifester à travers des quantités que peut sonder la RMN, comme la susceptibilité de spin ou le temps de relaxation spin-réseau. La RMN permet également par son aspect local de mieux comprendre le rôle des atomes dopants (Alloul 2009). Ces atomes créent-ils un désordre local ? L'état métallique des pnictures est-il homogène du point de vue électronique ? Autant de questions essentielles pour mieux comprendre l'effet du dopage. Il a par exemple été proposé théoriquement que c'est le désordre introduit par les atomes dopants qui contrôle le diagramme de phase des supraconducteurs à base de Fe (Wadati 2010). Dans ce chapitre, on va donc caractériser l'évolution en température et en dopage de la susceptibilité magnétique des plans FeAs mesurée localement par RMN de l'Arsenic, ainsi que la présence éventuelle d'inhomogénéités induites par les atomes dopants.

Dans une première partie (A), on s'intéressera à l'évolution en dopage de la susceptibilité magnétique des plans FeAs. Cela nous permettra de déterminer la nature des modifications électroniques homogènes que les atomes dopants induisent dans les plans FeAs.

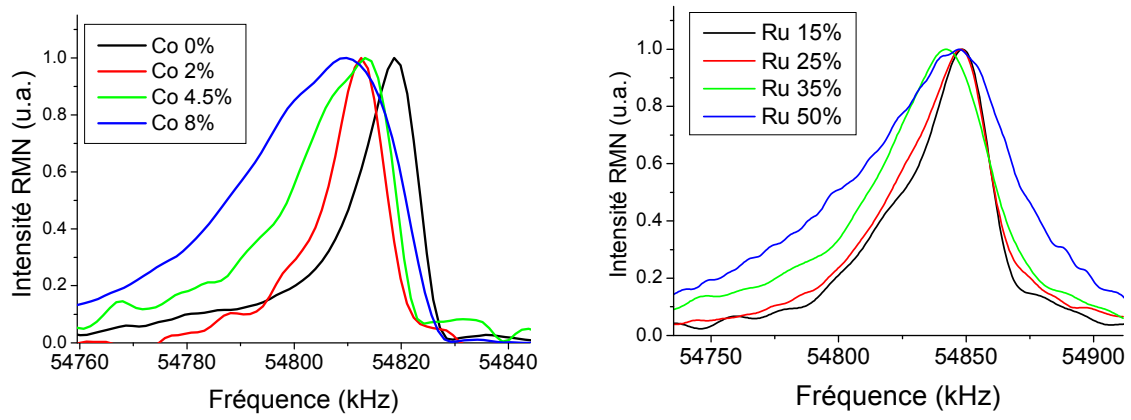
Dans une seconde partie (B), nous étudierons la dépendance en température de la susceptibilité magnétique de nos composés pour chercher une éventuelle signature des corrélations électroniques et la présence ou non d'une phase de PseudoGap dans ces composés supraconducteurs.

Dans une dernière partie (C), on cherchera à déterminer les inhomogénéités induites par la présence des atomes dopants. On étudiera successivement les inhomogénéités de charge et les inhomogénéités paramagnétiques.

A. Le rôle du dopage sur la susceptibilité magnétique des plans FeAs

On constate à partir des diagrammes de phase des composés de la famille 122 dopés au Ru et au Co que les phases à basse température (magnétisme, supraconductivité et métal paramagnétique) sont obtenues pour des taux différents de substitution dans les deux cas. Par exemple, une température de transition supraconductrice optimale similaire est obtenue avec 8% de Co (T_c=25K) ou bien 35% de Ru (T_c=21K) : ceci met en évidence le rôle différent joué par les deux types d'atomes substituants dans le but d'induire ces phases. Il est par conséquent important de caractériser l'effet de chacun des dopants sur les propriétés physiques des plans FeAs. Dans cette partie, on cherche à déterminer ce qui résulte de ces substitutions pour la susceptibilité magnétique des plans FeAs. Pour cela, on s'intéresse au shift RMN de la raie centrale qui mesure leur susceptibilité magnétique intrinsèque.

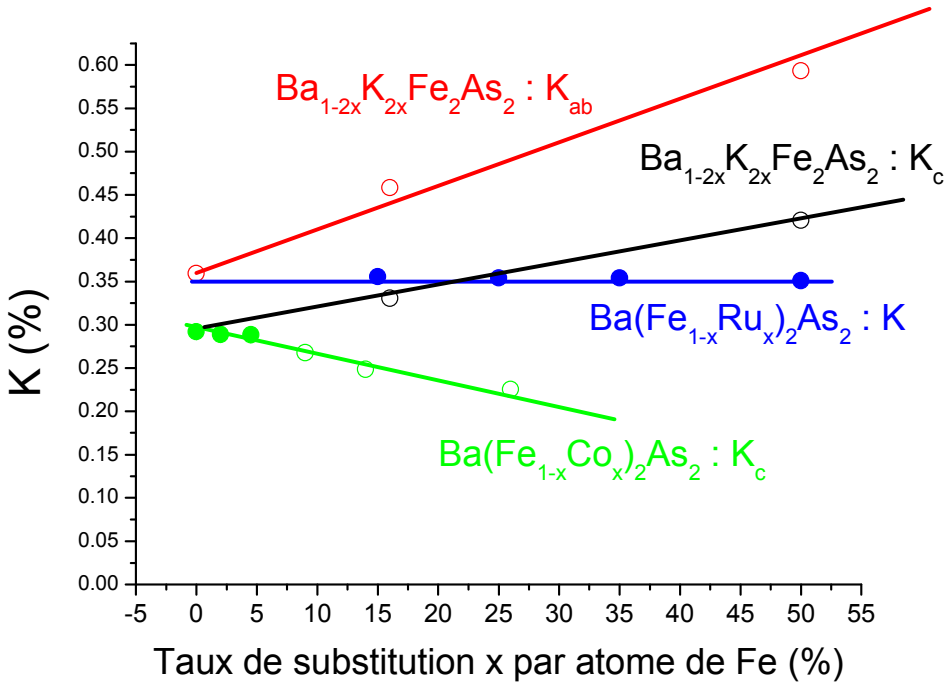
On présente sur la FigureIII-1 les spectres RMN des raies centrales à différents dopages des échantillons dopés en Co et en Ru à 290K. Le shift RMN est déterminé à partir de la position du maximum d'intensité de la raie (on ne discute pas ici des largeurs de raies RMN qui sera l'objet de la partie C sur le désordre introduit par les substitutions). Les échantillons au Co sont orientés selon l'axe c. Les échantillons au Ru sont des poudres non orientées : il n'est pas possible dans ce cas de déterminer les shifts selon les différentes directions cristallographiques c et ab.



FigureIII-1 : Spectres RMN de la raie centrale des échantillons dopés au Co (monocristaux de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=0% x=2% x=4.5% et x=8%, ^{75}As, champ fixe H_0=7.5T, H_0//c, T=290K) et au Ru (spectres de poudre de $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=15% x=25% x=35% et x=50%, ^{75}As, champ fixe H_0=7.5T, T=290K). Le champ magnétique appliqué H_0=7.5T correspond à la fréquence RMN ν_0= 54643 kHz.

L'évolution du shift en fonction du taux de substitution n'est pas la même dans les deux cas : on observe une diminution du shift pour des taux croissants de substitution en Co alors qu'il est indépendant du dopage dans le cas du Ru dans la limite des barres d'erreurs expérimentales. Il existe donc une corrélation entre l'évolution du shift RMN en fonction du taux de substitution et la nature de l'atome substituant.

Pour mettre en évidence cette corrélation, on a répertorié sur la FigureIII-2 différentes études RMN effectuées sur des échantillons de la famille 122 dopés au Co, K et Ru.



FigureIII-2 : Shifts RMN de la raie centrale en fonction du taux de substitution déterminé dans différentes études pour les échantillons substitués en Co (0%, 2%, 4.5% : cette étude ; 9%, 14%, 26% : Ning 2010), en K (0% : Kitagawa 2008, 16% : Li 2011 , 50% : Zhang 2010) et en Ru (cette étude). K_i représente le shift pour un champ RMN appliqué selon la direction *i*. Dans le cas du Ru, *K* est le shift d'un spectre de poudre. (^{75}As, T=200K) [6]

Le shift est indépendant du taux de substitution dans le cas du Ru, alors qu'il diminue dans le cas du Co et qu'il augmente dans le cas du K.
On peut relier ces différentes dépendances au type de dopage à priori attendu à partir d'un simple comptage de valence ionique des différents atomes en respectant l'électro-neutralité de la charge des structures cristallines (on prend les valences suivantes qui tiennent comptent des positions relatives des atomes dans le tableau périodique : Ba^{2+}, K^{+}, Fe^{2+}, Co^{3+}, Ru^{2+}, As^{3-}). On trouve alors que :

- la substitution en Co réalise un dopage de type électron avec 1 électron injecté par Co substitué.

- la substitution en K réalise un dopage de type trou avec 0.5 trous injectés par K substitué.

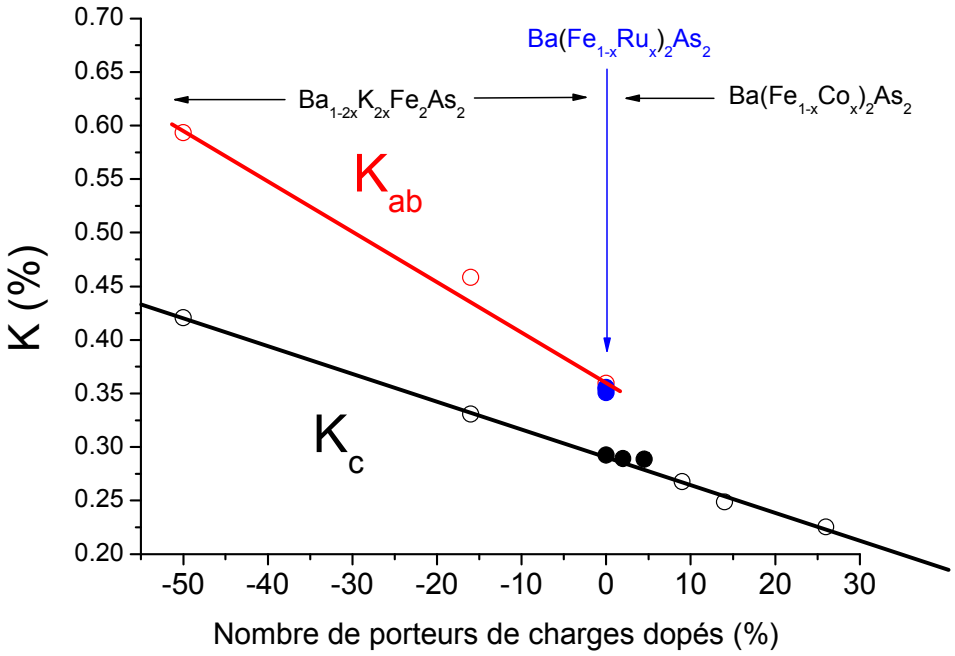
- la substitution en Ru ne réalise aucun dopage, dans le sens où elle n'introduit pas de porteurs de charge (on dit aussi « dopage isovalent »).

Des études d'ARPES semblent par ailleurs valider ce raisonnement (Brouet 2009, Brouet 2010, Dhaka 2011). Pour les échantillons dopés au Co et K, la structure électronique est celle d'une structure de bande rigide dans laquelle on vient rajouter des électrons ou des

[6] pour des raisons de cohérence entre les différentes études de la littérature, le shift est déterminé à 200K, excepté le shift selon ab du composé dopé au K à 50% qui est déterminé à 40K mais qui est indépendant de la température comme le montre sa dépendance en température selon l'axe c (Zhang 2010)

trous suivant que l'on dope en Co ou en K. Au contraire, le dopage en Ru préserve le caractère semi-métallique (même nombre d'électrons et de trous) du composé non dopé : il ne réalise donc pas d'introduction de porteurs de charges.

On peut alors reporter les shifts RMN en fonction du nombre x d'électrons (x>0) et de trous (x<0) dopés dans les plans FeAs (FigureIII-3) :



FigureIII-3 : Shifts RMN de la raie centrale reportés en fonction du nombre de porteurs de charge dopés dans les plans FeAs (x>0 : dopage en électrons ; x<0 dopage en trous) d'après les études RMN citées à la FigureIII-2. Le nombre de porteurs de charge est déterminé à partir d'un comptage de valence ionique en respectant l'électro-neutralité de la charge (voir texte). (^{75}As, T=200K)

On démontre ainsi que les shifts RMN sont liés au dopage électron-trou x des plans FeAs selon les formules phénoménologiques :

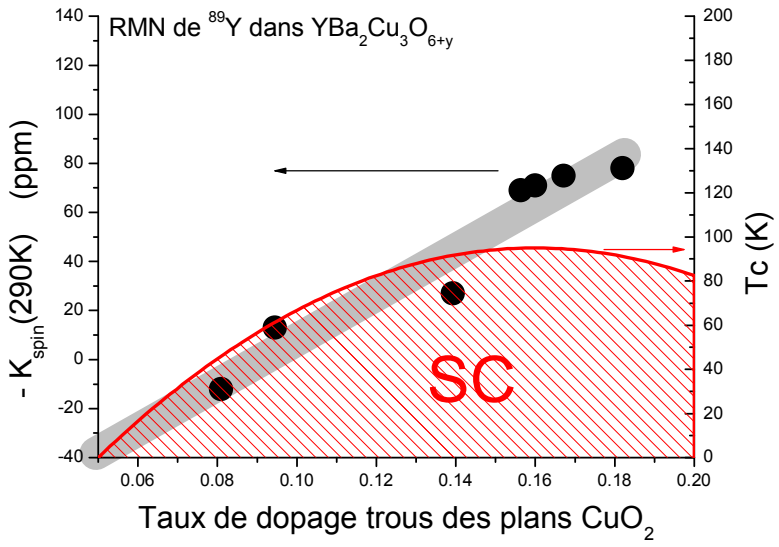
$$K_c(x) = 0{,}30(1)\ \% \ - 0{,}0026(1) * x$$

$$K_{ab}(x) = 0{,}36(2)\ \% \ - 0{,}0045(5) * x \ \text{(valable pour } x<0 \text{ seulement)}$$

Le shift RMN permet donc de déterminer la nature du dopage réalisé au sein des plans FeAs par l'atome substituant. Cette étude nous permet également de tirer une information sur le shift pointé à partir des spectres de poudre des composés au Ru : celui-ci est indépendant du taux de dopage en Ru et sa valeur est identique à celle du composé non dopé selon la direction ab, ce qui indique que *le shift des composés au Ru mesure ~K_{ab}.*

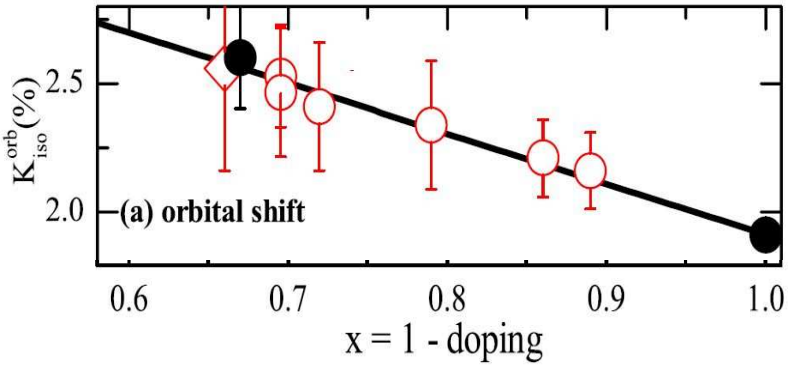
La variation du shift avec le dopage peut provenir de l'un et/ou l'autre des shifts $K_{orb}(x)$ et $K_{spin}(x)$ qui composent le shift total $K(x) = K_{orb}(x) + K_{spin}(x)$ Les quantités physiques sensibles à l'effet du dopage sont différentes dans les deux cas :

- dans le cas où c'est $K_{spin}(x)$ qui est responsable de la dépendance en dopage : c'est la densité d'états au niveau de Fermi à travers le remplissage des bandes électroniques induit par le dopage qui varie. $K_{spin}(x)$ étant proportionnel à cette densité d'états, il varie de la même façon. Cette situation se rencontre dans les cuprates supraconducteurs par exemple (Bobroff 1997), comme on peut le voir sur la FigureIII-4 :



FigureIII-4 : Dépendance en dopage du shift de spin de l'^{89}Y dans $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ (compilation d'études, d'après Bobroff communication privée)

- dans le cas où c'est $K_{orb}(x)$ qui est responsable de la dépendance en dopage : c'est le remplissage des niveaux de champ cristallin t_{2g}-e_g par les porteurs de charge qui change, entraînant une modification de la susceptibilité orbitale de Van-Vleck et par conséquent de $K_{orb}(x)$. Cette situation se rencontre dans les cobaltates au Sodium et misfits par exemple (FigureIII-5, Bobroff 2007) :



FigureIII-5 : Dépendance en dopage du shift orbital du ^{59}Co dans les cobaltates au Sodium et misfits (d'après Bobroff 2007)

Dans nos composés, il n'est pas possible d'extraire directement les contributions du shift de spin et du shift orbital lors de la mesure d'un shift RMN. Il est nécessaire de réaliser une analyse plus approfondie des susceptibilités et des couplages hyperfins, ce que l'on fait dans la suite. A partir de différentes études de la littérature, on va monter que l'on peut extraire les contributions du shift orbital et du shift de spin au shift total pour les dopages négatifs (dopages en trous).

De manière générale, le shift RMN total s'écrit comme la somme d'un terme orbital et d'un terme de spin reliés aux susceptibilités correspondantes selon[7] :

$$K^{ab}(x) = A^{ab}_{orb} * \chi^{ab}_{orb}(x) / N_A\mu_B + A^{ab}_{spin} * \chi_{spin}(x) / N_A\mu_B$$
$$K^{c}(x) = A^{c}_{orb} * \chi^{c}_{orb}(x) / N_A\mu_B + A^{c}_{spin} * \chi_{spin}(x) / N_A\mu_B$$

Les couplages hyperfins de spin A^{c}_{spin} et A^{ab}_{spin} ont été déterminés à partir de la dépendance en température du shift RMN (Kitagawa 2008). On va déterminer les couplages hyperfins orbitaux A^{c}_{orb} et A^{ab}_{orb} qui ne sont pas connus en résolvant cette équation à dopage nul. Pour cela, il est nécessaire de connaître la valeur des susceptibilités orbitales et de spin qui composent la susceptibilité magnétique totale selon :

$$\chi^{c}_{\exp}(x=0) = \chi^{c}_{orb}(x=0) + \chi_{spin}(x=0)$$
$$\chi^{ab}_{\exp}(x=0) = \chi^{ab}_{orb}(x=0) + \chi_{spin}(x=0)$$

Les susceptibilités $\chi^{ab}_{\exp}(x=0)$ et $\chi^{c}_{\exp}(x=0)$ ont été déterminées expérimentalement (Kitagawa 2008). Il s'agit donc d'un système de 2 équations et l'on dispose de 3 inconnues : $\chi^{ab}_{orb}(x=0)$, $\chi^{c}_{orb}(x=0)$ et $\chi_{spin}(x=0)$. Afin de réduire le nombre d'inconnues, on peut utiliser le résultat d'une étude théorique qui indique que l'anisotropie des susceptibilités orbitales est relativement indépendante du dopage et telle que $\chi^{ab}_{orb}(x) \approx 2 * \chi^{c}_{orb}(x)$ (Su 2011). Les 3 inconnues se réduisent maintenant à seulement 2 inconnues. On peut alors extraire les valeurs des susceptibilités orbitales et de spin à partir des susceptibilités totales déterminées expérimentalement. Elles valent respectivement à 290K :

$$\chi^{c}_{orb}(x=0) \approx 3.3*10^{-4}\, emu/mole$$
$$\chi^{ab}_{orb}(x=0) \approx 6.6*10^{-4}\, emu/mole$$
$$\chi_{spin}(x=0) \approx 3.9*10^{-4}\, emu/mole$$

A ce stade, on remarque que les différentes susceptibilités sont du même ordre de grandeur à dopage nul. La susceptibilité orbitale des électrons de conduction n'est donc pas négligeable dans ces composés, ce qui est caractéristique des effets de champ cristallin auxquels sont sensibles les multiples orbitales *d* des éléments de transition comme le Fe.

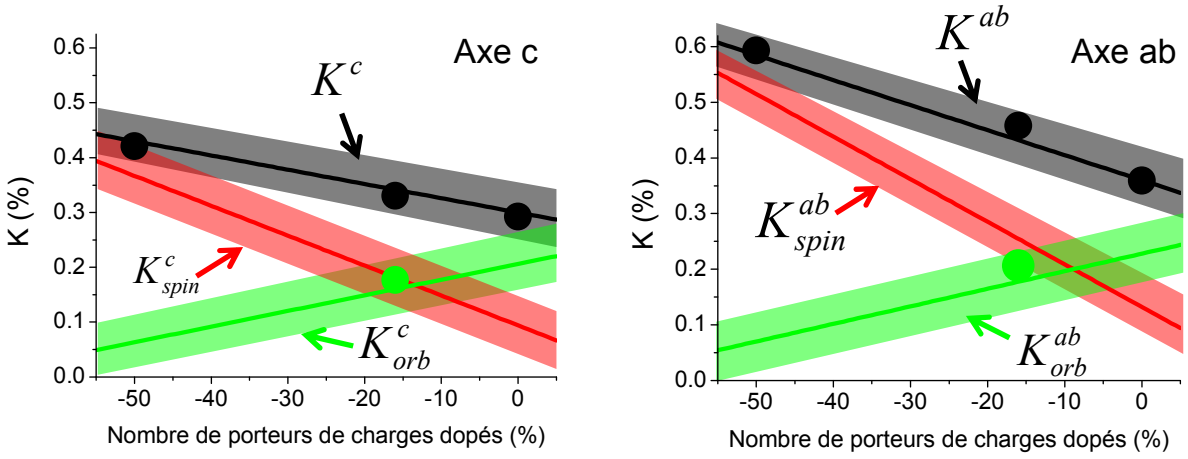
[7] on ne s'intéresse pas ici à la dépendance en température du shift RMN qui est l'objet de la partie B : on a donc omis la dépendance en température dans le terme de spin

Connaissant ces différentes susceptibilités, on dispose maintenant de 2 équations (on utilise pour $K^{ab}(x=0)$ et $K^{c}(x=0)$ les valeurs de la FigureIII-3) et l'on peut déterminer les 2 couplages hyperfins orbitaux inconnus. On connait désormais l'ensemble des couplages hyperfins[8] du noyau d'^{75}As avec la susceptibilité magnétique des plans FeAs :

$$A^{c}_{orb} \approx 8{,}5T/\mu_B \qquad A^{ab}_{orb} \approx 4{,}7T/\mu_B \qquad A^{c}_{spin} \approx 1.9T/\mu_B \qquad A^{ab}_{spin} \approx 2.6T/\mu_B$$

On remarque que les couplages hyperfins sont anisotropes selon les directions cristallines *c* et *ab*. Dans le cas du couplage hyperfin orbital, cela traduit un transfert des effets de champs cristallins de l'atome de Fe sur l'atome d'As au travers de l'hybridation forte de leurs orbitales et une nature plutôt covalente des liaisons dans ces composés. Dans le cas du couplage hyperfin de spin, cela indique que le transfert de la polarisation magnétique de spin des atomes de Fe sur le site ^{75}As se fait à travers des orbitales de l'atome d'As qui sont anisotropes et donc autres qu'une orbitale de symétrie *s*, même s'il est possible qu'une composante *s* soit présente néanmoins. Cela est cohérent avec les calculs de structure de bandes qui indiquent l'absence d'orbitales de type *s* et la présence d'orbitales de symétrie *p* au niveau de Fermi (Singh 2008).

Aux autres dopages (dopages en trous seulement) on dispose de 2 équations ($K^{ab}(x)$ et $K^{c}(x)$ de la FigureIII-3) et de 3 inconnues[9] ($\chi^{ab}_{orb}(x)$, $\chi^{c}_{orb}(x)$ et $\chi_{spin}(x)$) que l'on peut réduire une nouvelle fois à seulement 2 inconnues en utilisant une anisotropie des susceptibilités orbitales indépendante du dopage ($\chi^{ab}_{orb}(x) \approx 2 * \chi^{c}_{orb}(x)$; Su 2011). On est alors en mesure de déterminer les contributions respectives au shift total du shift de spin et du shift orbital ainsi que leurs dépendances en dopage pour les dopages en trous (FigureIII-6) :



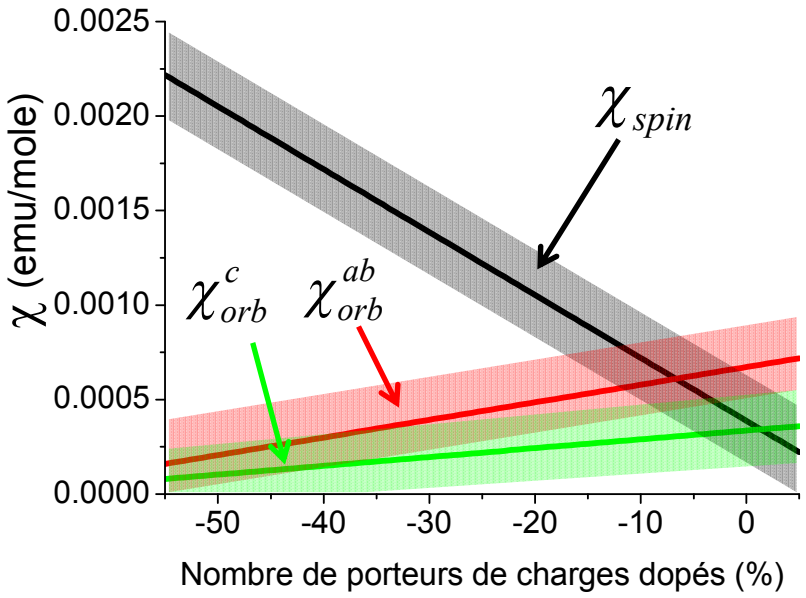
FigureIII-6 : Dépendance en dopage pour les dopages en trous des contributions au shift RMN total (ligne noire) du shift de spin (ligne rouge) et du shift orbital (ligne verte) à 200K ainsi que leurs incertitudes (trait épais de la couleur correspondante). On présente également les shifts expérimentaux à 200K de la FigureIII-3 (ronds noirs) ainsi que le shift à basse température dans l'état supraconducteur du composé dopé au K à 16% (rond vert) qui représente le shift orbital (voir texte).

[8] On rappelle que les couplages hyperfins de spin ont été déterminés expérimentalement : Kitagawa 2008.
[9] On fait l'hypothèse que les couplages hyperfins sont indépendants du dopage

Sur la FigureIII-6, on présente également la valeur du shift à basse température dans l'état supraconducteur du composé au K dopé à 16% (Li 2011). Dans l'état supraconducteur, le shift de spin tend à s'annuler à basse température dans le cas d'une symétrie de type s du paramètre d'ordre supraconducteur (ce qui semble être le cas dans les supraconducteurs à base de Fer, on reviendra sur ce point dans les chapitres IV et V). Le shift RMN correspond alors au shift orbital qui est lui indépendant de la température : on voit qu'il y a un très bon accord entre le shift orbital expérimental déterminé dans l'état supraconducteur et le shift orbital déterminé à partir de notre analyse dans les deux directions cristallographiques.

La variation du shift RMN en fonction du dopage présenté à la FigureIII-3 provient donc des variations couplées du shift orbital et du shift de spin, ces deux ayant le même ordre de grandeur dans toute la gamme des dopages en trous. Cela indique que le dopage modifie à la fois les degrés de libertés orbitaux à travers le remplissage des niveaux de champs cristallins de l'atome de Fe ainsi que les degrés de libertés de spin à travers la modification de la densité d'états au niveau de Fermi.

A partir de la variation en dopage des shifts RMN et des couplages hyperfins ainsi déterminés, on peut calculer les valeurs absolues de la susceptibilité de spin et des susceptibilités orbitales (FigureIII-7):

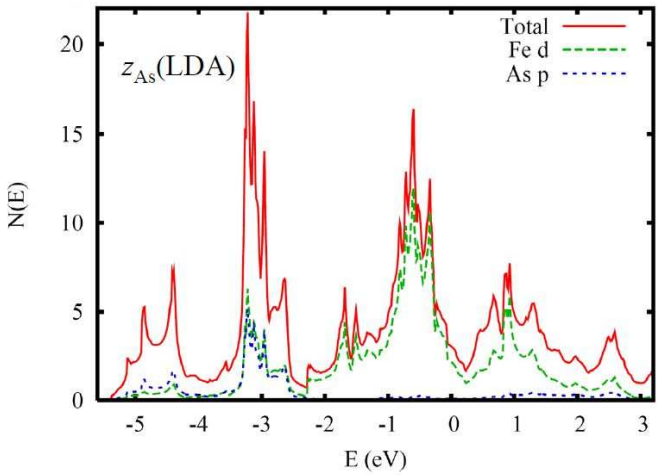


FigureIII-7 : Dépendance en dopage des valeurs absolues de la susceptibilité de spin (ligne noire) et des susceptibilités orbitales (lignes rouge et verte) pour les dopages en trous à 200K, ainsi que leurs incertitudes (traits épais de la couleur correspondante)

On remarque que c'est la susceptibilité de spin qui possède la plus forte dépendance en dopage. A dopage nul, les différentes susceptibilités ont le même ordre de grandeur, ce que l'on avait déjà vu précédemment, alors qu'à fort dopage en trous c'est la susceptibilité de spin qui est la principale composante de la susceptibilité magnétique totale.

On peut comprendre simplement cette forte augmentation de la susceptibilité de spin lorsque l'on dope en trous à partir de la dépendance en énergie de la densité d'états de $BaFe_2As_2$ (FigureIII-8): la densité d'états ayant une pente négative à énergie nulle, la diminution du niveau de Fermi par le dopage en trous dans un contexte de structure

électronique rigide entraîne l'augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi et par conséquent de la susceptibilité de spin qui lui est proportionnelle.



FigureIII-8 : Densité d'états calculée par DFT (LDA) de $BaFe_2As_2$ (Singh 2008)

La dépendance en dopage de la susceptibilité orbitale n'est pas aussi triviale à expliquer et cela requiert une étude plus détaillée du remplissage des niveaux de champs cristallins de l'atome de Fe avec le dopage.

Dans ce contexte, on arrive à une conclusion importante quant à la nature du dopage en Ru : le Ru ne semble pas modifier les niveaux de champs cristallins des orbitales *d* et leur remplissage, ni entraîner de modification de la densité d'états au niveau de Fermi à travers une réorganisation des bandes électroniques. En d'autres termes, celui-ci ne semble pas modifier fondamentalement la structure électronique du composé non dopé $BaFe_2As_2$, un point sur lequel on reviendra par la suite.

Cette analyse nous permet de montrer que le noyau d'^{75}As est bien couplé aux propriétés électroniques des plans FeAs : ce noyau nous permet de sonder les modifications de la structure électronique à travers leurs conséquences sur le magnétisme orbital et le magnétisme de spin.

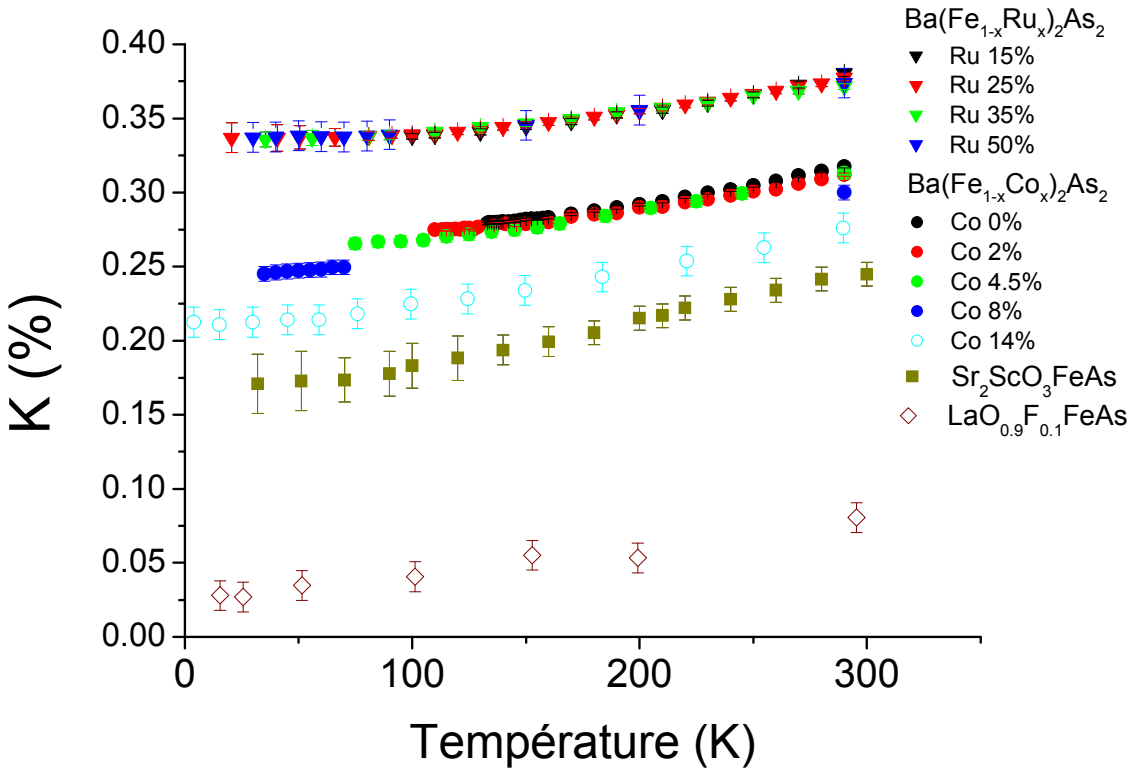
Dans la suite, on va sonder l'état normal des plans FeAs à travers la dépendance en température du shift RMN qui provient uniquement de la dépendance en température de la susceptibilité de spin : on va tenter de déterminer si l'état normal révèle des propriétés électroniques « anormales » qui permettent de comprendre l'origine des phases à basse température.

B. Dépendance en température de la susceptibilité de spin : l'absence de « Pseudogap » de spin

On s'intéresse dans cette partie à l'évolution en température de la susceptibilité de spin intrinsèque des plans FeAs mesurée par le shift RMN. La façon dont la susceptibilité de spin évolue en température dans l'état normal est une information essentielle qui renseigne sur les caractéristiques physiques d'un matériau : on attend une susceptibilité de Pauli faible et indépendante de la température pour un métal standard, une susceptibilité de type

Curie-Weiss faible pour un métal corrélé et importante dans le cas de moments magnétiques localisés, etc.... On va notamment chercher à déterminer si nos composés présentent les caractéristiques d'un état métallique anormal similaire au « PseudoGap » dans les cuprates supraconducteurs : cela nous permettra d'apporter des éléments d'information quant à la présence systématique ou non de cette phase dans des composés présentant une supraconductivité non conventionnelle.

On a représenté sur la FigureIII-9 l'évolution du shift RMN en fonction de la température dans différents pnictures de Fe :



FigureIII-9 : Evolution en température du shift RMN de ^{75}As dans différents composés (<u>Ru poudre :</u> cette étude / <u>Co (H_0//c) :</u> 0%, 2%, 4.5%, 8% : cette étude ; 14% : Ning 2010 / <u>Sr_2ScO_3FeAs poudre :</u> cette étude / <u>$LaO_{0.9}F_{0.1}FeAs$ poudre:</u> Grafe 2009)

On remarque tout d'abord que les shifts provenant de différentes familles d'échantillons n'ont pas la même valeur à température ambiante. Ceci n'est pas étonnant pour les échantillons au Ru et Co, puisque l'on a montré dans la partie précédente que le shift des poudres au Ru mesure ~K_{ab} alors que celui du Co représenté ici mesure K_c. Pour le Sr_2ScO_3FeAs et le $LaO_{0.9}F_{0.1}FeAs$, s'agissant de composés structuralement différents de la famille 122, il n'est pas surprenant que les valeurs de leurs shifts en soient différentes également car on a vu à la partie précédente que la valeur absolue du shift était très sensible à la structure électronique du composé (sensible à la densité d'états au niveau de Fermi et aux niveaux de champs cristallins).

On constate cependant que tous ont une dépendance semblable en température : le shift RMN diminue lorsque la température diminue. Ce résultat est en fait très général pour l'ensemble des supraconducteurs à base de Fe étudiés à ce jour : le shift RMN possède toujours cette même dépendance en température dans les zones sous-dopées, optimalement dopées et surdopées des diagrammes de phase.[10]

On a translaté sur la Figure III-10 l'axe des ordonnées pour les différents composés de façon à comparer leur dépendance en température :

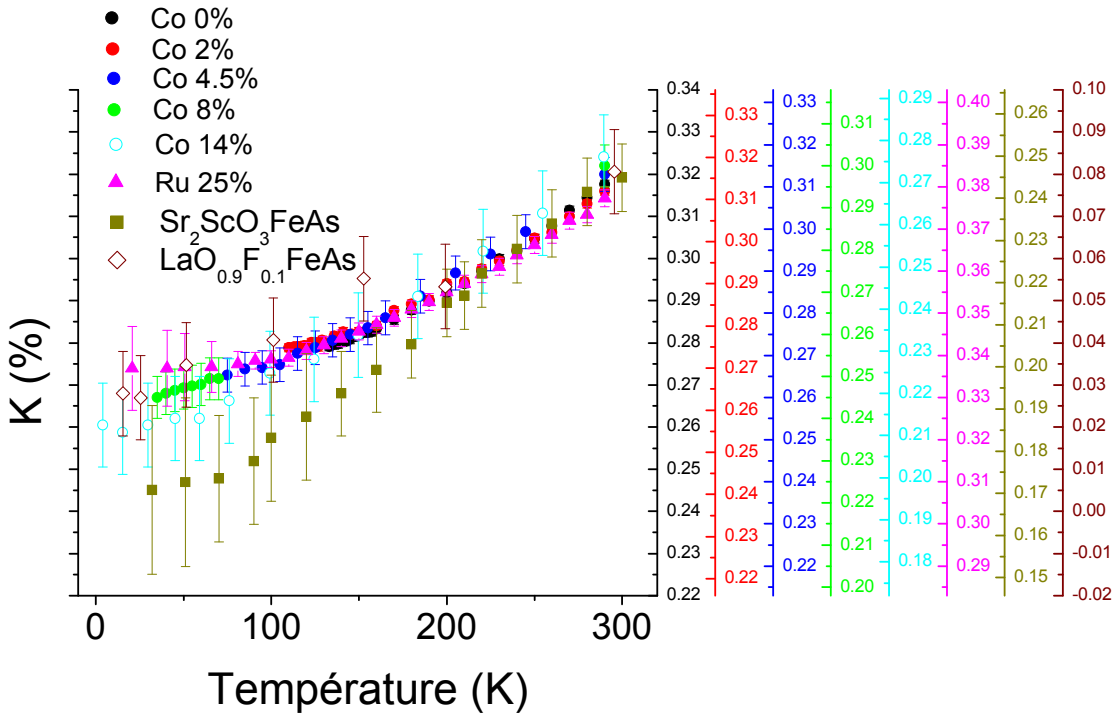


Figure III-10 : Comparaison de la dépendance en température des shifts RMN des composés de la FigureIII-9 après translation des axes des ordonnées. Pour la lisibilité de la figure, nous avons seulement indiqué le shift du Ru 25%, les autres dopages au Ru se superposant à celui-ci.

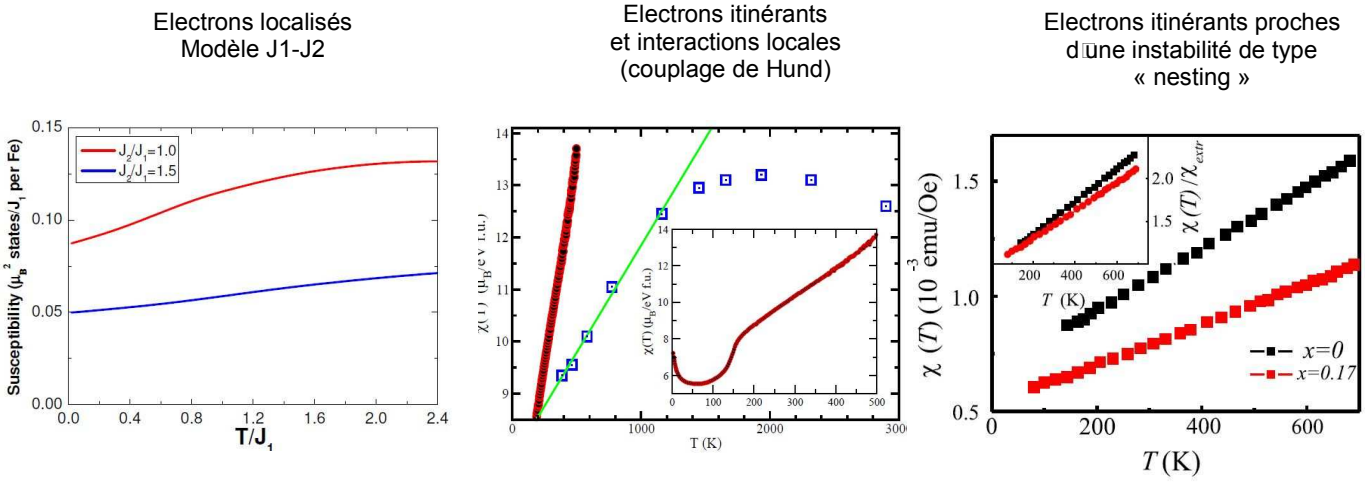
Dans la limite des barres d'erreurs expérimentales, on observe que la diminution du shift des échantillons de la famille 122 et de la famille 1111 est la même. Le Sr_2ScO_3FeAs possède quant à lui une dépendance en température légèrement plus marquée.

Peut-on comprendre cette dépendance à priori universelle du shift en fonction de la température dans les supraconducteurs à base de Fe ?

[10] Les exceptions à cette règle sont des composés « exotiques » très loin des phases supraconductrices et antiferromagnétiques dans le diagramme de phase. Ils présentent par exemple des instabilités ferromagnétiques et un shift qui présente un comportement type Curie-Weiss, comme dans le LaOCoAs (Yanagi 2008), mais la physique en jeu est différente de celle que l'on étudie ici.

Dans le cas d'un métal non corrélé conventionnel, la susceptibilité de spin est une susceptibilité de Pauli à priori indépendante de la température. Le shift RMN est par conséquent lui aussi indépendant de la température et proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi qui ne varie pas. Il semble difficile d'expliquer dans ce cadre l'augmentation du shift avec la température observée expérimentalement à la Figure III-10. Il est néanmoins possible d'observer des variations en température du shift RMN dans un métal non corrélé si la densité d'états au niveau de Fermi varie avec la température : cela est possible lorsque le niveau de Fermi change avec la température afin de satisfaire l'électro-neutralité du composé. Cela est en effet assez fréquent dans les métaux de transitions non corrélés ou faiblement corrélés (White 2007). Cela peut se produire aussi dans les métaux qui possèdent des singularités dans la densité d'états, donnant lieu à une activation thermique de ces états et l'évolution du niveau de Fermi en fonction de la température. Notamment, il a été observé par ARPES la présence de singularités de van-Hove près du niveau de Fermi dans le composé $BaFe_2As_2$ (Nakashima 2011). La présence de ces singularités pourrait donc être à l'origine de la variation du shift en fonction de la température observée ici. Cependant, la dépendance en température similaire dans des composés structurellement différents comme $LaO_{0.9}F_{0.1}FeAs$, $Ba(Fe_{1-x}(Co/Ru)_x)_2As_2$ et Sr_2ScO_3FeAs, dont les topologies des surfaces de Fermi et la densité d'états sont par conséquent différentes, est difficilement explicable dans un tel contexte : il faudrait la présence systématique de singularités de van-Hove dans la densité d'états à des énergies comparables par rapport au niveau de Fermi pour expliquer la similitude des dépendances en température, ce qui semble peu probable. L'origine de la variation en fonction de la température de la susceptibilité de spin possède donc très certainement un caractère plus universel dans ces matériaux : un mécanisme physique plus universel pour expliquer cela est celui des interactions entre électrons.

Différentes études théoriques tentent de comprendre dans ce contexte la variation linéaire de la susceptibilité de spin observée à haute température. Ces études nous montrent que cette variation pourrait avoir comme origine des mécanismes physiques très différents (FigureIII-11) : une interaction entre électrons dans une vision purement itinérante d'un magnétisme proche d'une instabilité de type « nesting » (Korshunov 2009), une interaction entre électrons dans un modèle de type Heisenberg pour des électrons localisés (Zhang 2009) et/ou une vision intermédiaire où la susceptibilité des électrons itinérants est contrôlée par un mécanisme local de l'interaction (couplage de Hund, Skornyakov 2011).



FigureIII-11 : Dépendance linéaire en température de la susceptibilité de spin selon des mécanismes physiques très différents (de gauche à droite : Zhang 2009, Skornyakov 2011 et Korshunov 2009)

Pour un choix judicieux des paramètres contrôlant les interactions, les différentes études rendent compte de la dépendance linéaire de la susceptibilité de spin en fonction de la température : rapport J_1/J_2 dans le modèle des électrons localisés, valeur du couplage de Hund dans le modèle des électrons itinérants interagissant par ce mécanisme local et topologie des surfaces de Fermi dans le scénario itinérant.

Cela nous montre que la simple augmentation de la susceptibilité de spin avec la température ne discrimine pas la nature des interactions et des corrélations du liquide électronique, puisque celle-ci peut être expliquée à partir de mécanismes physiques divers et de nature opposée. Il va nous falloir étudier de manière plus précise la dépendance en température de cette susceptibilité et notamment son évolution en dopage au sein du diagramme de phase afin de déterminer si son évolution est corrélée ou non aux phases à basse température. On va donc se concentrer dans la suite sur l'étude des échantillons de la famille 122 dopés au Co et au Ru pour lesquels une analyse dans l'ensemble de leurs diagrammes de phase est réalisable.

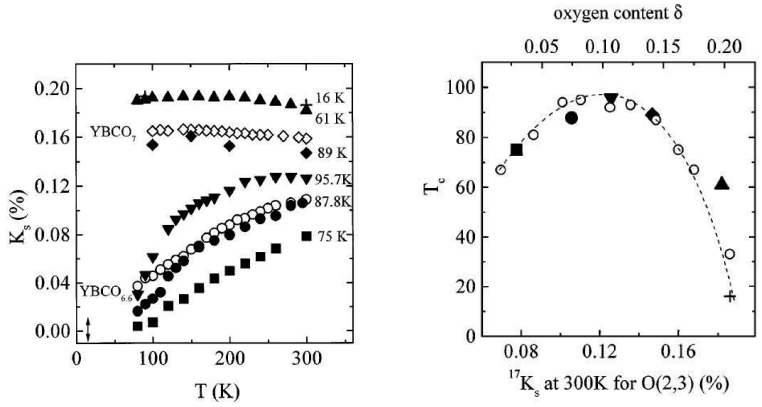
Rappelons que le shift RMN possède deux contributions :

$$K^i(x,T) = K^i_{orb}(x) + A^i_{spin} * \chi_{spin}(x,T) / N_A \mu_B \quad (i = \text{c ou ab})$$

Comme on l'a montré à la partie précédente, l'évolution en dopage du décalage des courbes de shift de la Figure III-10 dans les échantillons au Co qui réalisent un dopage électron peut provenir du terme orbital $K_{orb}(x)$ et/ou du terme de spin $K_{spin}(x,T)$. Il ne nous est cependant pas possible de déterminer les contributions respectives de $K_{orb}(x)$ et $K_{spin}(x,T)$ au shift total en fonction du dopage pour les composés dopés électrons (voir partie A).

La superposition de l'évolution en température du shift RMN nous indique néanmoins que *la diminution de la susceptibilité de spin $\chi_{spin}(x,T)$ avec la température est la même dans l'ensemble des diagrammes de phases des échantillons dopés au Co et au Ru de la famille 122, quelque soit la zone du diagramme de phase considérée et que la phase à basse température soit un ordre antiferromagnétique, supraconducteur ou un métal paramagnétique.*

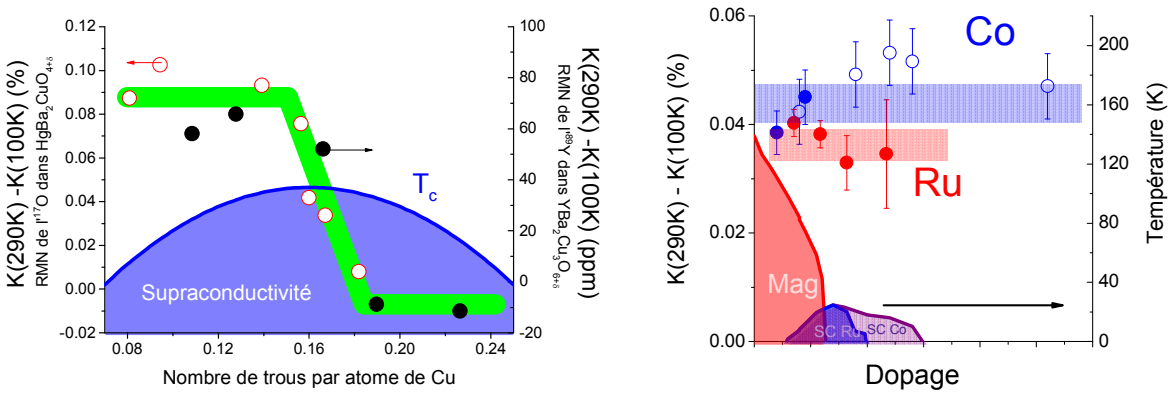
Il en est tout autrement dans les cuprates supraconducteurs à haute température critique qui présentent une phase dite de « PseudoGap » (FigureIII-12).



FigureIII-12 : <u>Gauche :</u> Dépendance en température et en dopage du shift de spin de l'^{17}O dans $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (symboles pleins ; la T_c supraconductrice est également indiquée) ainsi que du shift de spin de l'^{89}Y dans $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($\delta = 0.6$ et 1) <u>Droite :</u> correspondance entre le T_c supraconductrice et le dopage (contenu en oxygène δ) dans $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (d'après Bobroff 1997)

La dépendance en température de la susceptibilité dans l'état normal varie sensiblement dans leur diagramme de phase. On observe que la susceptibilité de spin s'écroule lorsque la température diminue et s'extrapole à zéro à des températures finies pour les composés allant des zones sous dopées aux zones optimalement dopées du diagramme de phase (composés dénotés par leur température critique supraconductrice T_c de 75K, 87.8K et 95K sur la FigureIII-12). Quand on passe le dopage pour lequel T_c est maximum et qu'on va vers les zones sur-dopées du diagramme de phase (T_c de 89K et 16K), la susceptibilité redevient indépendante de la température. Ce comportement de la susceptibilité de spin depuis les zones sous-dopées jusqu'à optimalement dopées révèle un état métallique anormal et cette phase est appelée phase de « Pseudogap » (Alloul 1989).

Afin de comparer les deux types de supraconducteurs, on a reporté sur la FigureIII-13 l'évolution de *K(290K) - K(100K)* en fonction du dopage[11] dans leurs diagrammes de phase respectifs. Cette quantité est indépendante de $K_{orb}(x)$ et mesure la diminution du shift de spin $K_{spin}(x,T)$ en fonction de la température, ce qui nous permet de contourner la difficulté de la détermination de $K_{orb}(x)$ dans nos composés.



FigureIII-13 : <u>Haut :</u> K(290K)-K(100K) dans $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (ronds blancs) et $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (ronds noirs) en fonction du dopage en trous des plans CuO_2 au niveau du dôme supraconducteur (Alloul 1989, Bobroff 1997, Bobroff 2002) <u>Bas :</u> K(290K)-K(100K) en fonction du dopage dans l'ensemble des diagrammes de phase des composés dopés au Co et au Ru (Mag = phase magnétique / SC=supraconductivité ; l'échelle des dopages est réajustée pour faire coïncider la phase magnétique des deux diagrammes de phase / <u>Ru :</u> cette étude / <u>Co :</u> 2%, 4.5% (ronds bleus) : cette étude ; autres dopages (ronds blancs) : Ning 2010) ; Les traits épais vert, bleu et rouge sont des guides pour indiquer la dépendance de K(290K)-K(100K) en fonction du dopage.

Dans les cuprates, *la différence de shift entre 290K et 100K varie de façon très rapide au niveau du dôme supraconducteur* et tend à s'annuler dès que l'on passe le dopage optimal pour retrouver le comportement d'un métal plus standard dans les zones sur-dopées caractérisées par une susceptibilité magnétique indépendante de la température.

Au contraire, dans les composés au Co et au Ru, *la différence de shift est très peu dépendante du dopage dans l'ensemble de leurs diagrammes de phases*, depuis la phase magnétique jusqu'à la phase métallique paramagnétique à fort dopage.

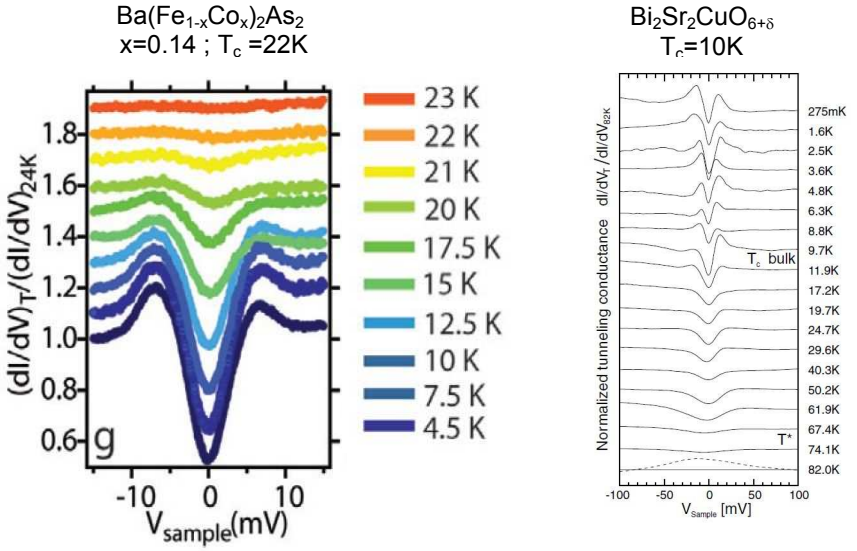
Cela traduit un comportement très différent de la susceptibilité de spin dans les deux types de supraconducteurs.

[11] Dans le cas de la substitution au Co, il s'agit bien d'un dopage électron. Dans le cas de la substitution au Ru, il s'agit d'un dopage « isovalent », sans introduction de porteurs de charge dans les plans FeAs.

Dans les supraconducteurs à base de Fe, le composé dopé au Co à 26% est un composé métallique très peu corrélé dans lequel le shift K et le T_1 suivent la loi de Korringa usuelle des métaux ($1/(T_1T^*K^2)$ est constant en température) (Ning 2010). On peut faire l'hypothèse raisonnable que le composé au Ru 50% est également un composé métallique peu corrélé car étant surdopé et loin de la phase magnétique tout comme le Co 26%, on s'attend à l'absence de fluctuations de spin au vecteur antiferromagnétique. Ainsi, la diminution du shift en fonction de la température à ces dopages est celle de métaux peu corrélés.

En se déplaçant vers les zones optimalement dopées et sous dopées, la variation de la différence de shift reste sensiblement la même dans les barres d'erreurs expérimentales que celle des composés métalliques peu corrélés des forts dopages. Dans l'hypothèse de la présence d'un PseudoGap au sens des cuprates dans ces systèmes, on s'attendrait à une variation bien plus importante à bas dopage **:** *il n'y a pas de suppression supplémentaire de la susceptibilité de spin en fonction de la température à bas dopage.* On conclut donc à **l'absence de PseudoGap dans la susceptibilité de spin dans les échantillons de la famille 122 dopés au Co et au Ru.**

Ce résultat est en accord avec une étude STM dans les échantillons dopés au Co qui indique l'absence de gap dans la densité d'états au-delà de la température critique supraconductrice (Masse 2010), contrairement à ce qui est observé dans les cuprates où un gap résiduel (le « PseudoGap ») persiste pour des températures comprises entre T_c et $T^*>T_c$ (FigureIII-14) :

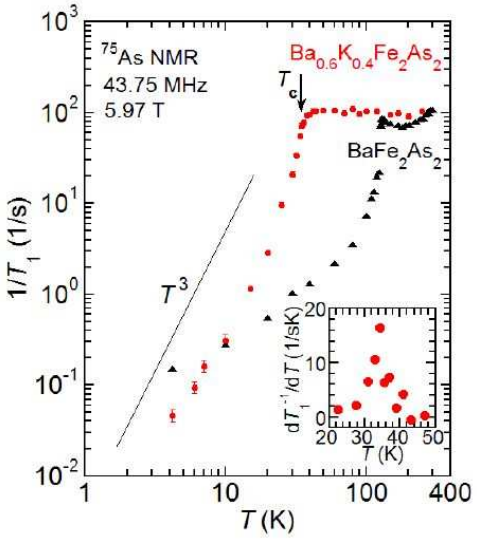


FigureIII-14 : Comparaison des conductances STM dans un supraconducteur à base de Fe (gauche, Massee 2010) et un cuprate supraconducteur (droite, Kugler 2001).

La situation est moins claire dans d'autres composés supraconducteurs à base de Fe. Certaines études indiquent en effet qu'elles observent en fonction de la température une suppression des excitations de basse énergie et elles attribuent cela à la présence d'une phase de PseudoGap. Cela nous amène à nous interroger plus généralement sur la nature des excitations de basse énergie dans les supraconducteurs à base de Fe et leurs similitudes avec la phase de PseudoGap des cuprates supraconducteurs.

Dans $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ (T_c=38K), il est reporté la présence d'un gap persistant jusqu'à une température T*~120K dans les excitations électroniques des surfaces de Fermi connectées par le vecteur d'onde antiferromagnétique $q=(\pi, \pi)$(Xu 2011). Cette suppression des excitations semble également observée dans les mesures de conductivité optique (Kwon

2010). En revanche, dans les mêmes composés, la RMN constate à partir de mesures de temps de relaxation spin réseau T_1 que la suppression des excitations de spin de basse énergie n'a lieu qu'à la température critique supraconductrice T_c, et non au delà. (FigureIII-15, Fukuzawa 2009)



FigureIII-15 : Mesure de T_1 dans le composé $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$: la supression des excitations de spin de basse énergie n'apparaît qu'à la température critique supraconductrice (Fukuzawa 2009).

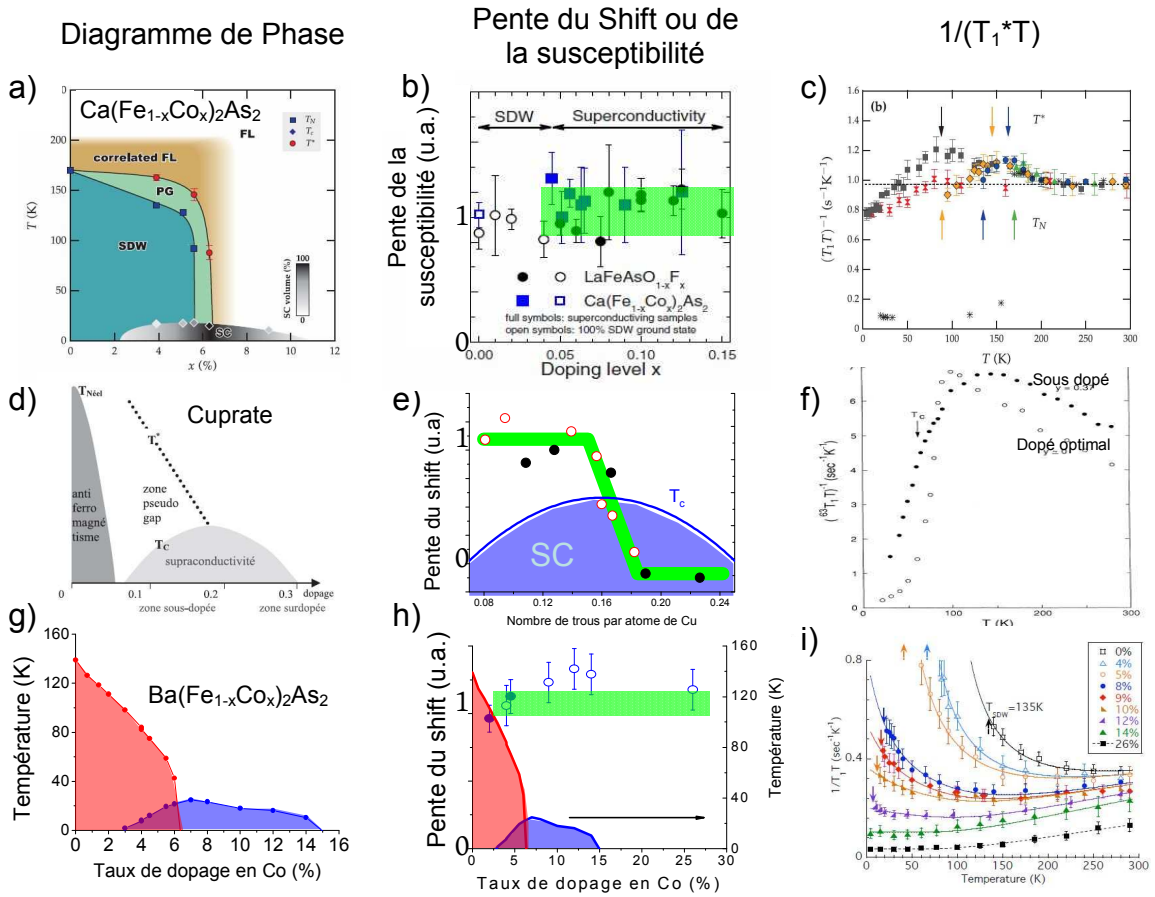
Cela peut traduire le fait que les différentes techniques expérimentales qui ne sondent pas le même type d'excitations (excitations de charge pour les mesures d'ARPES et d'optique et de spin pour les mesures RMN) et qui sondent ces excitations à des énergies différentes (ω~ meV minimum pour l'ARPES et l'optique, ω =0 pour le shift de spin RMN et ω~µeV pour la T_1) et à des vecteurs d'onde différents dans l'espace réciproque (résolue en q pour l'ARPES, q=(0,0) pour l'optique, q=(0,0) pour le shift de spin RMN et intégré dans tout l'espace réciproque pour les mesures de T_1) observent des comportement différents en température suivant la nature des excitations qui se « gappent ».

Cela contraste avec la phase de PseudoGap dans les cuprates supraconducteurs qui est observée par de nombreuses techniques expérimentales très différentes (RMN, ARPES, conductivité optique, diffusion de neutrons, diffusion thermique, transport, etc... ; Schrieffer 2007).

Par ailleurs, lorsque qu'une étude RMN semble établir la présence d'un Pseudogap dans le $Ca(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ à travers des mesures de T_1 (Baek 2011), on voit que l'évolution en température des excitations de basse énergie est très différente de celle que l'on observe dans les cuprates (FigureIII-16), révélant une nature et/ou une intensité différentes de la phase de Pseudogap dans ces deux types de matériaux.

Dans $Ca(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, les auteurs de l'étude observent un maximum de $1/(T_1*T)$ (FigureIII-16c) fonction de la température dans les zones sous-dopées jusqu'aux zones optimalement dopées du diagramme de phase ce qui traduit une suppression des excitations de spin de basse énergie en dessous d'une température T* qui disparaît dès le dopage optimal dépassé. Cette suppression des excitations en fonction du dopage n'est pas observée dans les mesures de susceptibilité (FigureIII-16b) qui indiquent que la variation de la susceptibilité de spin est relativement indépendante du dopage : cela indique que les excitations qui se « gappent » sont principalement au vecteur antiferromagnétique $q=(\pi, \pi)$

puisqu'elles sont observées dans les mesures de T_1 mais pas dans les mesures de susceptibilité uniforme.



FigureIII-16 : Comparaison de l'évolution en température et en dopage des excitations de basse énergie dans $Ca(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (haut, Klingeler 2010, Baek 2011), $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (milieu, Alloul 1989, Bobroff 2002, Takigawa 1991) et $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (bas, cette étude et Ning 2010).

La situation est différente dans les cuprates (FigureIII-16d,e,f) : la suppression des excitations en fonction de la température et sa dépendance en dopage est observée à la fois dans les mesures de shift et de T_1. Par ailleurs l'intensité de cette suppression mesurée par le T_1 est bien plus importante que celle observée dans $Ca(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (FigureIII-16c,f).

Sur la FigureIII-16, on présente également les mesures de shift et de T_1 du composé $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. On a déjà constaté l'absence de Pseudogap de spin dans ces composés à travers des mesures statiques du shift RMN (FigureIII-13, FigureIII-16h) et l'on voit ici que les mesures de T_1 (FigureIII-16i) ne présentent pas quelque soit le dopage de suppression particulière des excitations de spin de basse énergie en dessous d'une température T* comme c'est le cas dans $Ca(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, ce qui confirme l'absence d'ouverture d'un gap en fonction de la température à quelque vecteur d'onde que ce soit dans ces échantillons.

On peut tirer deux conclusions importantes à partir de cette comparaison entre les échantillons supraconducteurs à base de Fe et les cuprates.

Tout d'abord, la présence d'une phase où les excitations de basse énergie sont supprimées en fonction de la température n'est pas systématique dans les supraconducteurs à base de Fe. En revanche, le PseudoGap semble apparaître comme une caractéristique universelle de la physique des cuprates : il est observé à la fois dans des composés structurellement différents et dont la composition chimique varie (PseudoGap observé dans les plans CuO_2 à «simple-couche » $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (Bobroff 1997) et double couche $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (Alloul 1989), ainsi que des échantillons comme $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (Ohsugi 1991)).

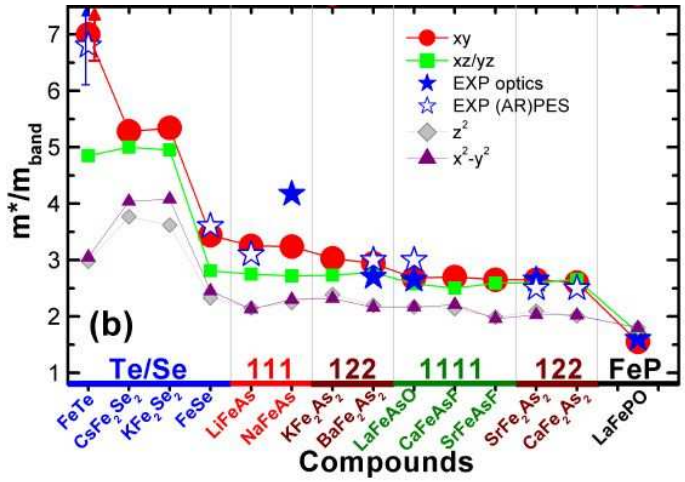
Par ailleurs, si quelques supraconducteurs à base de Fe présentent des évidences d'une suppression d'un certain type d'excitations de basse énergie en fonction de la température, l'intensité de cette suppression et la nature des excitations supprimées semblent être relativement différentes de ce qui est observé dans les cuprates : la dépendance en température des excitations de spin uniformes au vecteur d'onde $q=(0,0)$ mesurées par le shift RMN est la même à tous les dopages et ne subit pas de suppression particulière dans les zones sous-dopées des diagrammes de phases, ce qui est pourtant une caractéristique essentielle de la phase de PseudoGap dans les cuprates.

Dans les supraconducteurs à base de Fe, il convient donc d'être prudent sur la dénomination de « PseudoGap » (au sens des cuprates) de phases électroniques présentant des signes d'une suppression de certaines excitations de basse énergie dont les caractéristiques sont différentes et moins prononcées.

Dans les cuprates, la nature de la phase de PseudoGap et sa relation avec la phase supraconductrice est un débat toujours non tranché à l'heure actuelle : le PseudoGap pourrait être un état précurseur de la phase supraconductrice (la manisfestation dans l'état normal des fluctuations de phase supraconductrices) ou bien le reflet des très fortes corrélations électroniques dans ces matériaux considérés comme étant des isolants de Mott dopés (Lee 2006).

La présence non systématique dans les supraconducteurs à base de Fe d'une phase électronique qui présente éventuellement certaines similitudes avec la phase de PseudoGap des cuprates indique que l'origine de la supraconductivité à haute température ne réside pas dans l'existence d'une phase de PseudoGap (au sens des cuprates) dans ces matériaux.

Cette question du lien entre PseudoGap, corrélations électroniques et supraconductivité est cependant susceptible d'être tranchée dans le contexte des supraconducteurs à base de Fe. En effet, ces matériaux balayent un large spectre des corrélations électroniques, comme on peut le voir à partir de la renormalisation des masses effectives des électrons sur la FigureIII-17 , depuis des matériaux faiblement corrélés comme LaFePO jusqu'à des matériaux proches d'une transition de Mott comme FeTe.



FigureIII-17 : Intensité des corrélations électroniques dans les supraconducteurs à base de Fe. La renormalisation de la masse de bande (m^*/m_{bande}) calculée par LDA+DMFT possède une grande variation au sein des supraconducteurs à base de Fe. (d'après Yin 2011)

Ainsi, la comparaison systématique de l'évolution en température et en dopage des excitations de basse énergie, de la présence ou non d'une phase de PseudoGap dans les matériaux très corrélés comme FeTe, de la température critique supraconductrice et des fluctuations supraconductrices dans l'état normal pourrait potentiellement permettre de clore ce débat.

Dans cette partie, on a cherché à caractériser en température et en dopage l'évolution du shift RMN dans les échantillons dopés au Co et au Ru de la famille 122. Ce shift pointé à partir de la raie RMN mesure les propriétés électroniques homogènes des plans FeAs. On va maintenant s'intéresser aux largeurs des raies RMN qui reflètent les inhomogénéités induites dans les plans FeAs par l'introduction des atomes dopants.

C. Impact de l'atome dopant sur l'homogénéité électronique des plans FeAs

Un atome substitué au sein d'un composé introduit généralement un désordre de charge et de spin. En effet, en brisant l'invariance par translation du réseau cristallin, il crée une perturbation à laquelle le liquide électronique va répondre, par exemple en créant des oscillations de Friedel dans les canaux de charge et/ou de spin. Le désordre introduit par les atomes dopants est une question centrale dans les systèmes corrélés (Alloul 2009). Dans les cuprates supraconducteurs par exemple, la substitution n'a pas le même impact si elle est réalisée hors des plans CuO_2 ou au sein même de celui-ci. Lorsqu'elle est effectuée au sein des plans, elle entraîne une polarisation des électrons qui créent un moment local autour de l'atome. Une substitution hors des plans peut quant à elle provoquer des variations locales de dopage dans les plans CuO_2 (Wise 2009).

Le dopage dans nos composés est réalisé à partir de la substitution d'atomes de Fe par des atomes de Co et Ru directement au sein des plans FeAs. C'est souvent pour les substitutions réalisées au sein des plans électroniquement actifs que les effets de désordre sont les plus marqués. Il est par conséquent important de caractériser dans nos systèmes l'impact de la substitution d'un atome sur l'homogénéité des plans FeAs.

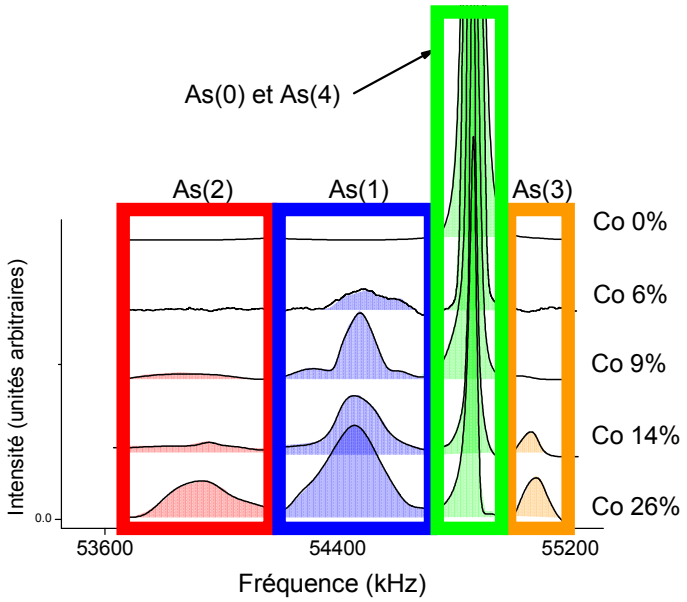
La RMN est une sonde très appropriée pour étudier cela. Le noyau étant couplé à son environnement local à l'échelle de la maille élémentaire, on peut observer les variations des propriétés électroniques avec une résolution spatiale atomique. Un désordre électronique se traduira par des variations spatiales de la charge et/ou du spin, c'est-à-dire des environnements locaux inéquivalents pour les noyaux RMN et une distribution des paramètres RMN.

1. Inhomogénéités de charge : un effet local

i. Le cas du Co

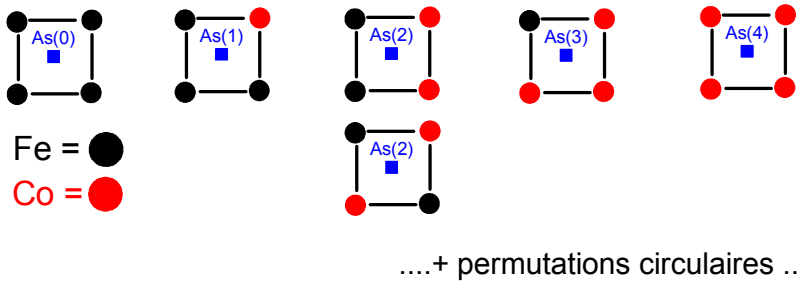
On veut dans cette partie déterminer l'effet de la substitution en Co sur le désordre de charge induit dans son environnement. On va pour cela analyser la distribution des paramètres quadrupolaires dans les spectres RMN qui sont sensibles aux gradients de champ électrique. Afin de déterminer la distribution de la fréquence quadrupolaire ν_Q, on analyse les satellites quadrupolaires dont le déplacement est proportionnel cette fréquence et la raie centrale pour laquelle le déplacement est en ν_Q^2/ν_0. (voir chapitre II)

Une étude de Ning & al. (2010) de la raie centrale des échantillons dopés au Co montre l'apparition d'environnements inéquivalents pour les noyaux d'^{75}As avec le taux de dopage (FigureIII-18). On note ces différents sites *As(i)* (*i* = 0 à 4).



FigureIII-18 : Raie centrale selon l'axe c dans la phase tétragonale en fonction du taux de dopage en Co (0%, 6% : cette étude (H_0≈7.5T, H_0//c, T=290K) ; autres dopages : Ning 2010 (9% : 20K, 14% et 26% : 4.2K, mesuré en champ variable à ν_0=56555kHz et reporté en fréquence à ν_0=54645kHz, H_0//c). *As(i)* correspond à la raie centrale des sites ^{75}As ayant *i* atomes de Co premiers voisins (voir texte). (^{75}As, H_0//c)

Les intensités des raies RMN associées sont proportionnelles aux probabilités des différents environnements locaux présentés à la FigureIII-19 (Ning 2010). La raie *As(i)* est associée aux noyaux d'^{75}As possédant *i* atomes de Co premiers voisins[12].



FigureIII-19 : Environnements locaux inéquivalents du site ^{75}As suivant le nombre de Co premiers voisins.

La loi de distribution du Co utilisée est aléatoire et reproduit bien les intensités expérimentales des raies associées aux différents sites, ce qui montre qu'il n'y a pas de ségrégation ni d'ordre structural particulier entre les atomes de Co comme c'est le cas dans d'autres systèmes comme l'ordre du Sodium dans les colbaltates au Sodium (Alloul 2008).

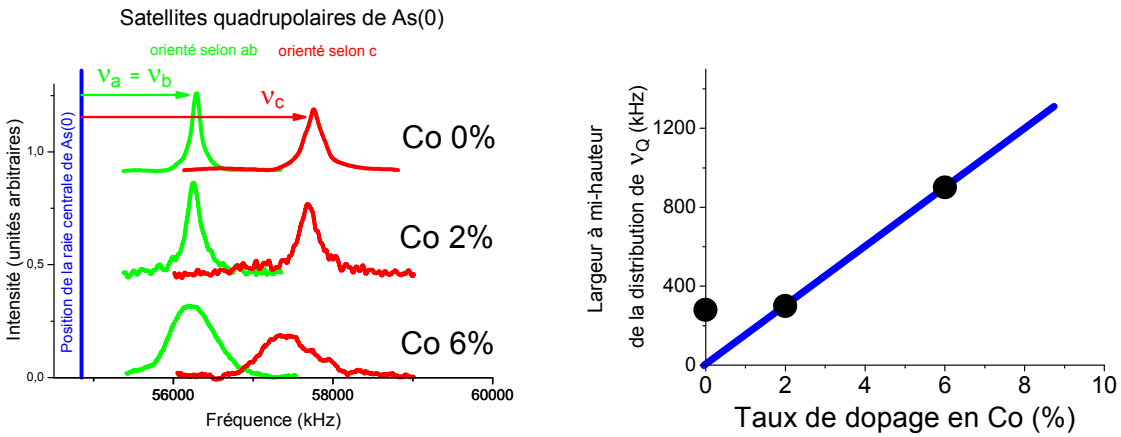
Les sites As(1), As(2) et As(3) voient un gradient de champ électrique modifié par rapport à As(0) : hormis la raie centrale *As(0)* qui ne subit pas de shift quadrupolaire suivant l'axe c, les autres raies sont décalées de celle-ci par un shift quadrupolaire second ordre en ν_Q^2/ν_0. On veut pouvoir déterminer ou estimer la fréquence quadrupolaire et sa distribution pour l'ensemble des sites. Dans le cas du site *As(0)*, on détermine la fréquence quadrupolaire et sa distribution en analysant ses satellites quadrupolaires (voir plus loin). Dans le cas des sites *As(1)*, *As(2)* et *As(3)*, leur intensité n'est pas suffisante pour observer expérimentalement leurs satellites quadrupolaires : on en réalise une estimation à partir des déplacements de leurs raies centrales (ci-après).

Les shifts des raies *As(1)*, *As(2)* et *As(3)* sont respectivement : - 400kHz, - 940kHz et 230kHz. On peut seulement déterminer une borne inférieure pour le paramètre quadrupolaire ν_Q dans les 3 situations. En prenant la situation la pire du coefficient le plus grand devant ν_Q^2/ν_0 aboutissant aux shifts quadrupolaires second ordre les plus importants (voir chapitre II), on trouve que ν_Q vaut respectivement pour les *As(1)*, *As(2)* et *As(3)* : 5700kHz, 9000kHz et 5800kHz. Les distributions du paramètre quadrupolaire sont également importantes comme en témoignent les largeurs de raies comparativement au décalage subi (ces distributions empêchent la résolution expérimentale des satellites quadrupolaires des *As(1)*, *As(2)* et *As(3)*). On peut dans les cas de l'*As(1)* attribuer une borne inférieure à cette distribution : on trouve que ν_Q possède une distribution de 2000kHz autour de sa valeur moyenne de 5700kHz, ce qui représente une distribution relative de 35%.

[12] En toute rigueur, les deux environnements présentés pour le site As(2) devraient correspondre à deux raies distinctes. Ainsi, l'analyse de Ning 2010 qui associe ces deux environnements à une seule raie (FigureIII-18) est discutable et cela remet peut être en cause l'assignement de la raie As(3). La suite de notre analyse ne se base que sur la raie As(1) pour laquelle il n'y a pas de doute possible sur la validité de l'assignement : c'est la première à apparaître en fonction du dopage, comme il est attendu du point de vue statistique dans le cas d'un dopage aléatoire.

Pour déterminer ν_Q et sa distribution dans le cas de l'*As(0)* dont la raie centrale ne subit pas de shift quadrupolaire, on s'interesse à ses satellites quadrupolaires qui sont les seuls que l'on peut observer expérimentalement.

On présente sur la FigureIII-20 les satellites quadrupolaires de *As(0)* en fonction du taux de dopage en Co selon les orientations c et ab :

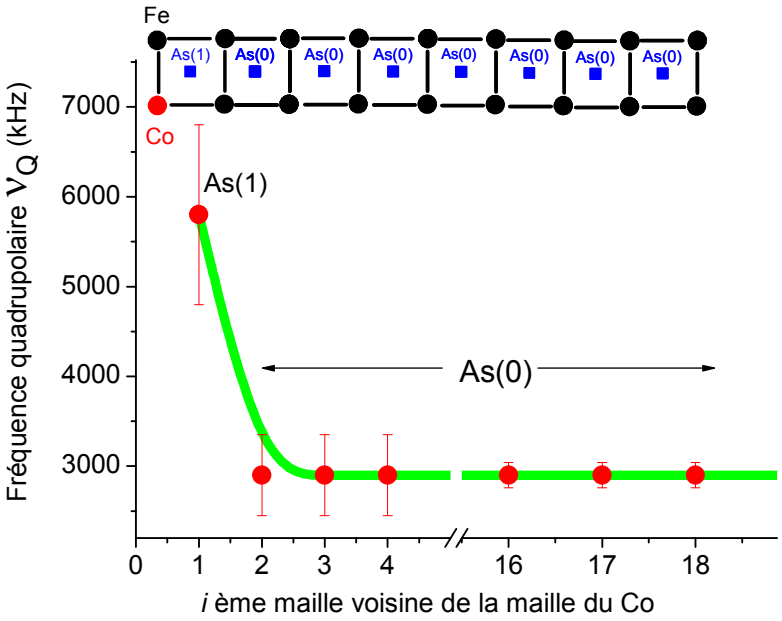


FigureIII-20 : <u>Gauche :</u> Spectres RMN du satellite quadrupolaire de plus haute fréquence selon les directions c et ab (2%, 6% : T=290K, cette étude ; 0% : T=141K, Kitagawa 2008) <u>Droite :</u> Largeurs à mi-hauteur des distributions de la fréquence quadrupolaire en fonction du taux de dopage en Co.

Les sites As(0) voient une distribution de charge qui possède la symétrie tétragonale du réseau. On remarque en effet que l'on obtient un seule satellite quadrupolaire selon la direction parallèle aux plans FeAs (la direction dite « ab »), ce qui montre que les axe a et b possèdent la même fréquence quadrupolaire : en moyenne, $|\nu_a| = |\nu_b| = |\nu_c|/2 \approx 1450$kHz et le paramètre d'asymétrie $\eta \approx 0$. Ceci était déjà le cas à 290K dans le composé non dopé $BaFe_2As_2$ (Kitagawa 2008) : la phase est tétragonale et les axes a et b sont équivalents. Un premier résultat important est donc que l'introduction de Co ne brise pas cette symétrie pour les sites *As(0)* ayant 4 atomes de Fer premiers voisins.

L'introduction de Co accroit cependant la distribution du paramètre quadrupolaire ν_Q, ce qui indique que le Co a un impact sur les atomes d'As(0) qui possèdent 4 atomes Fer premiers voisins et qu'il provoque un désordre de la charge sur des distances plus grandes que la maille élémentaire où il se situe. La largeur à mi hauteur selon l'axe c donne directement accès à la distribution du paramètre quadrupolaire ν_Q puisqu'avec cette symétrie $\nu_c = \nu_Q$: elle passe de 280kHz dans le composé non dopé à 900kHz dans le composé dopé à 6%, soit un facteur 3 fois plus grand dans le composé dopé. On note également que la largeur à mi hauteur selon ab n'est pas deux fois plus petite que la largeur selon c, comme l'on s'y attendrait si $\eta = 0$, ce qui indique que ce paramètre n'est nul qu'en moyenne et qu'il possède une distribution, cependant difficile à quantifier : cela traduit la présence de sites ^{75}As dont l'environnement de charge brise légèrement la symétrie tétragonale.

On peut maintenant tracer la valeur du paramètre quadrupolaire ν_Q et sa distribution en fonction du numéro de maille voisine de la maille où réside l'atome de Co (FigureIII-21 ; on rappelle que le paramètre quadrupolaire de l'*As(1)* et sa distribution ne sont que des bornes inférieures).



FigureIII-21 : Fréquence quadrupolaire et sa distribution (largeur à mi-hauteur) en fonction du numéro de la maille voisine de l'atome de Co[13].

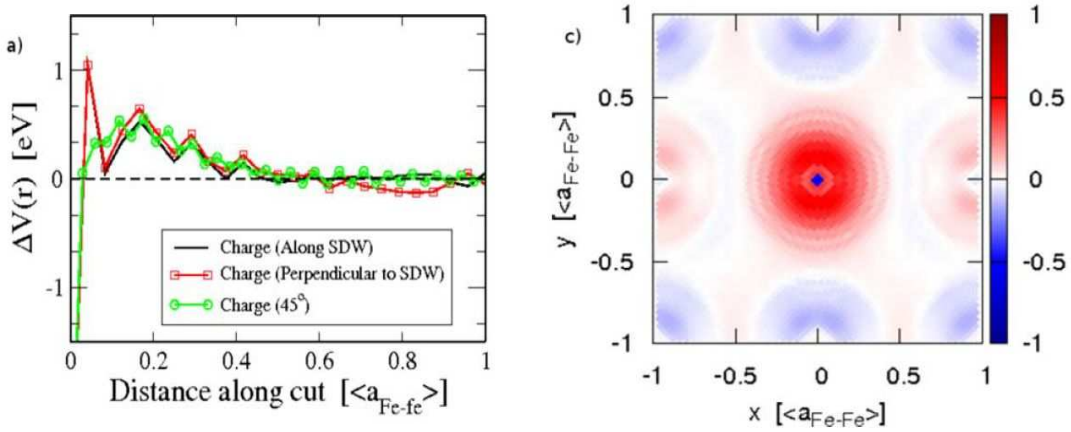
On voit que l'effet du Co sur les noyaux d'*As(0)* au-delà des seconds voisins est plus faible comparé aux *As(1)* premiers voisins du Co : dès la deuxième maille voisine du Co, le paramètre quadrupolaire ν_Q retrouve la valeur qu'il a dans le composé non dopé (mailles 16, 17, et 18 de la FigureIII-21) alors que celle ci est plus forte d'un facteur 2 pour l'*As(1)* premier voisin du Co.

On explique ces fortes modifications du gradient de champ électrique pour l'*As(1)* par l'effet Coulombien induit par la valence différente du Co^{3+} qui a donné un électron supplémentaire aux bandes électroniques comparé au Fe^{2+} (voir discussion parties précédentes) et une hybridation des orbitales Co-As qui peut être également différente par rapport à l'hybridation Fe-As. La valeur élevée du facteur de Sternheimer du noyau d'^{75}As (-200 dans sa configuration As^{3-}, d'après Chihara) implique que de petites variations de ces deux facteurs peuvent entraîner une forte variation de la fréquence quadrupolaire.

Le fait de pouvoir distinguer les environnements locaux du Co cités ci-dessus dans tout le diagramme de phase montre que **le Co a un impact local**. Si le Co avait un impact à plus longue portée, il y aurait trop d'environnements inéquivalents pour qu'on puisse identifier les différentes raies. On attendrait également une distribution quadrupolaire des *As(0)* plus importante (d'autant plus après la remarque faite plus haut sur le facteur de Sterneihmer élevé du noyau d'As) et l'on perdrait très certainement la symétrie tétragonale de la densité de charge loin d'un atome de Co, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Ce résultat est en accord avec une étude théorique qui montre par des calculs de structure de bande DFT que le Co a un impact seulement local du point de vue de la charge dans les plan FeAs (FigureIII-22, Kemper 2009).

[13] Le numéro de maille à laquelle cette échelle est coupée est quelque peu arbitraire. Cette coupure marque simplement une distinction entre la distribution de la fréquence quadupolaire des sites premiers voisins et la distribution plus faible des sites à plus grande distance de l'atome de Co.



FigureIII-22 : <u>Gauche :</u> Différence entre le potentiel électrostatique créé par un atome de Co (situé à l'origine) et le potentiel électrostatique sans cet atome de Co (remplacé par un atome de Fe) au sein du plan FeAs, pour différentes directions de coupes et en unités de la distance Fe-Fe. <u>Droite :</u> représentation bidimensionnelle de la différence entre ces deux potentiels électrostatiques (avec et sans Co) à l'aide d'une échelle de couleurs et en unités de la distance Fe-Fe. (d'après Kemper 2009)

On voit en effet le potentiel électrostatique supplémentaire créé par un atome de Co dopé dans la structure est localisé sur le site du Co. Dès le premier atome de Fe voisin, le potentiel retrouve la valeur du potentiel électrostatique du composé non dopé.

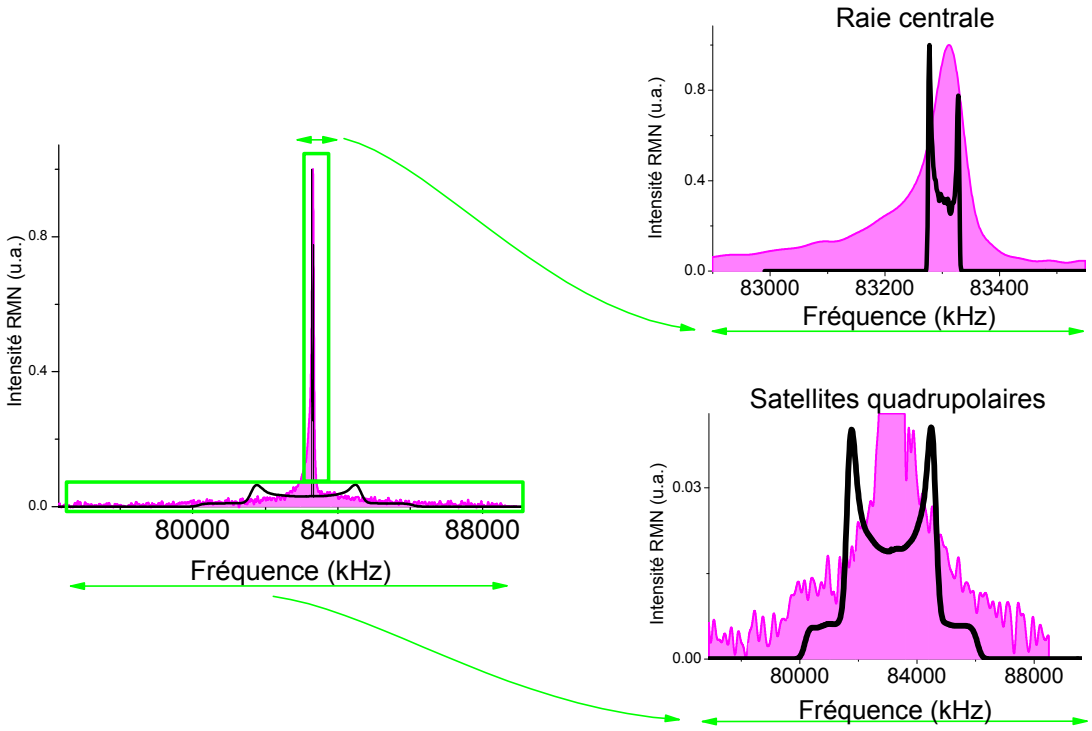
On vient donc de montrer dans cette partie à travers les mesures des gradients de champs électriques en RMN qu'un atome de Co dopé dans les plans FeAs ne modifie pas fortement le potentiel électrostatique à longue portée, ce qui indique que l'atome de Co n'engendre pas d'inhomogénéités à longue portée de la charge dans l'état normal mais que ces inhomogénéités sont au contraire concentrées sur le site du Co uniquement.

Dans la suite, on va chercher à déterminer ce qu'il en est de la portée spatiale des inhomogénéités de charge dans le cas du dopage en Ru.

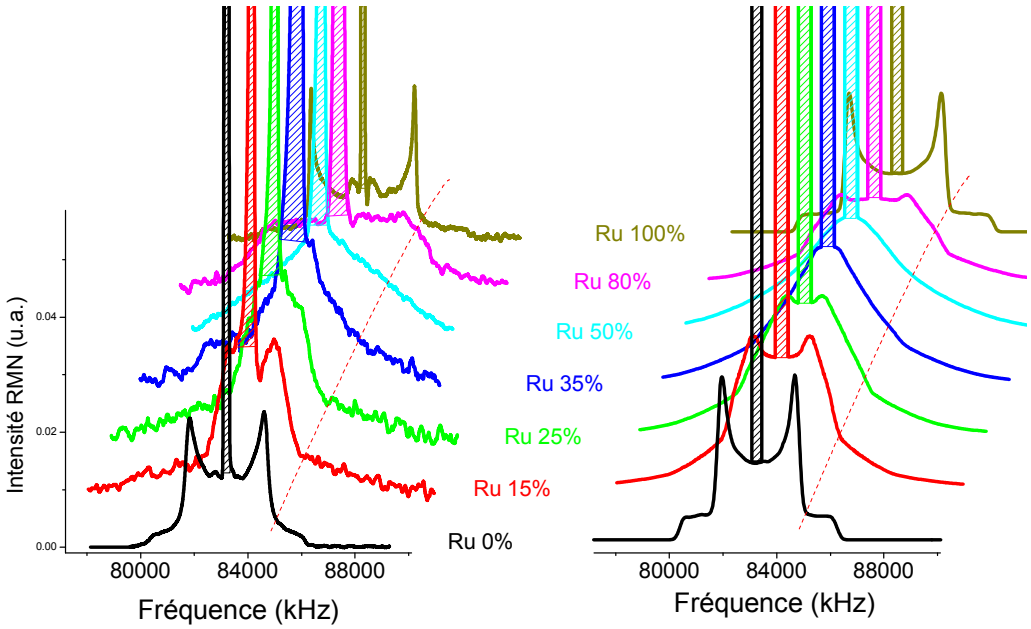
ii. Le cas du Ru

Les spectres RMN témoignent également dans ce cas d'une distribution des paramètres quadrupolaires induite par la substitution au Ru. On va montrer dans cette partie que l'on est capable de suivre l'apparition des sites *As(1), As(2)* et *As(3)* en fonction du dopage ce qui nous permet d'affirmer que l'effet du Ru sur les gradients de champ électrique est local, tout comme dans le cas du Co.

Dans les spectres de poudre, comme c'est le cas des composés au Ru, on s'attend à observer des singularités dont la position est liée à la valeur du paramètre quadrupolaire ν_Q : leur absence dans les spectres expérimentaux du Ru35% indique que ce paramètre est distribué dans les échantillons dopés en Ru. Cette distribution du paramètre quadrupolaire se traduit par une disparition des singularités à la fois sur la raie centrale et les satellites quadrupolaires, comme le montre une comparaison avec un spectre de poudre simulé pour une fréquence quadrupolaire bien définie et égale à celle du composé non dopé (ν_Q = 2900kHz) (FigureIII-23).



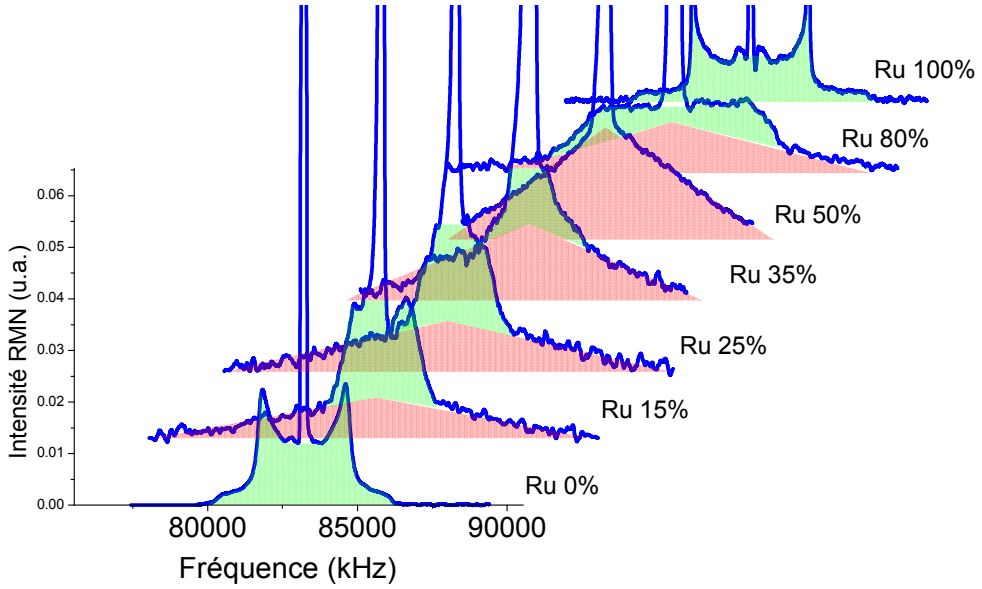
FigureIII-23 : Spectre RMN expérimental du composé dopé au Ru à 35% (rose) et simulation avec la fréquence quadrupolaire du composé non dopé (noir) <u>Gauche :</u> Spectre complet (raie centrale + satellites quadrupolaires) <u>Droite :</u> Agrandissement de la raie centrale (haut) et agrandissement des satellites quadrupolaires (bas)



FigureIII-24 : <u>Gauche :</u> Evolution du fond quadrupolaire expérimental en fonction du taux de dopage en Ru <u>Droite :</u> Simulation des spectres expérimentaux en distribuant les paramètres quadrupolaires comme indiqué dans la suite du texte ; La raie centrale est hachurée dans les deux cas ; La ligne en pointillés rouge indique la position des singularités quadrupolaires à 0% et 100% de dopage en Ru et leur disparition progressive pour les dopages intermédiaires.

On ne peut pas extraire directement à partir des spectres RMN les distributions quadrupolaires car ce sont des spectres de poudre : se rajoute aux distributions du paramètre quadrupolaire la distribution angulaire des axes cristallographiques de façon isotrope dans tout l'angle solide. On a besoin de réaliser des simulations pour les déterminer. Sur la FigureIII-24, on présente l'évolution en dopage du fond quadrupolaire[14] ainsi que le résultat des simulations. On détaille dans la suite du texte la procédure utilisée pour réaliser les simulations et les distributions quadrupolaires correspondantes que l'on a pu déterminer à partir de celles-ci.

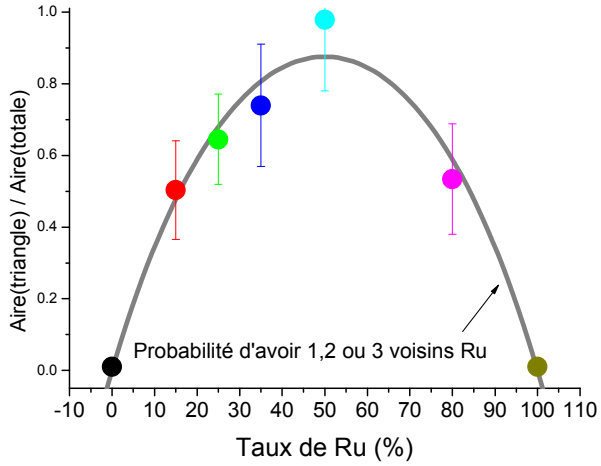
Les spectres des simulations sont la superposition de deux composantes spectrales qui évoluent avec le dopage dont l'une correspond aux sites *As(1)*, *As(2)*, et *As(3)* et l'autre aux sites *As(0)* et *As(4)*. On justifie cela à partir de la décomposition spectrale présentée à la FigureIII-25 :



FigureIII-25 : Décomposition du fond quadrupolaire en deux composantes spectrales distinctes : 1) un fond triangulaire large associé aux sites *As(1)*, *As(2)* et *As(3)* (aire triangulaire rose) 2) une composante plus étroite associée aux sites *As(0)* et *As(4)*(aire verte) (voir texte pour détails) ; La raie centrale correspond à l'aire non coloriée.

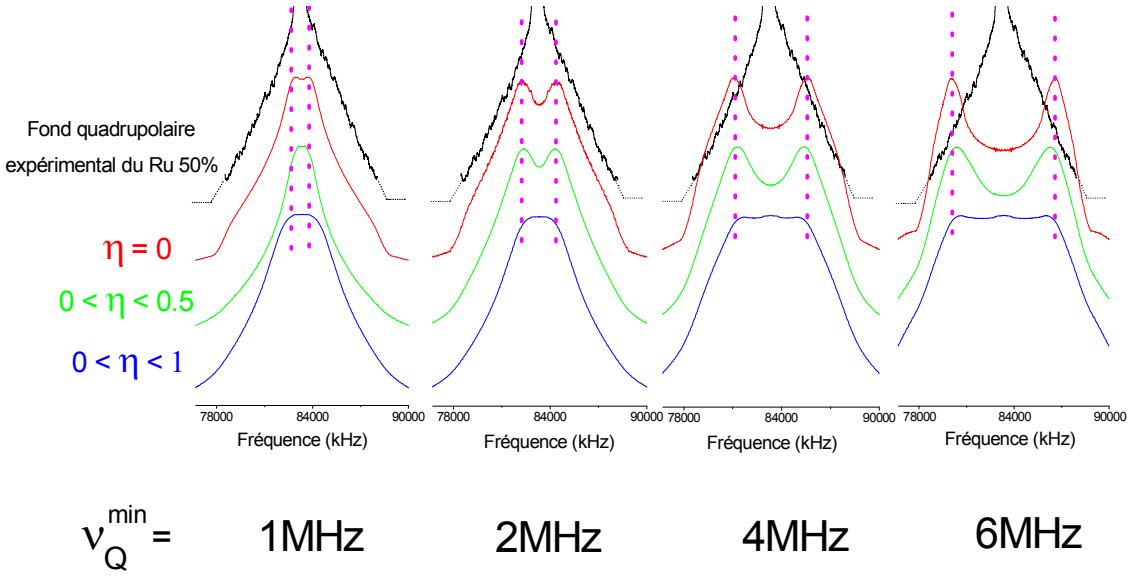
La première composante est un fond très large (~15Mhz) de forme triangulaire que l'on attribue aux *As(1)*, *As(2)* et *As(3)* (aire triangulaire rose sur la FigureIII-25). En effet, relativement à l'aire totale, son aire évolue comme la probabilité d'avoir 1, 2 ou 3 voisins Ru pour le noyau d'^{75}As dans son environnement local suivant une loi de distribution aléatoire du Ru dans l'échantillon (FigureIII-26).

[14] Dans la suite de ce mémoire, on parlera indifféremment de « satellites quadrupolaires » ou de « fond quadrupolaire » pour évoquer les spectres associées à ces transitions dans le cas du Ru.



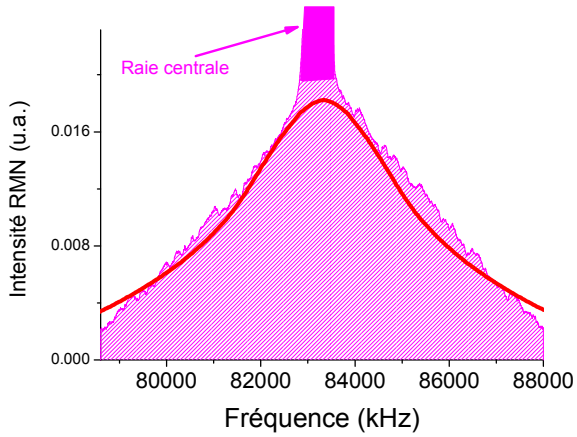
FigureIII-26 : Evolution en fonction du dopage du rapport entre l'aire du fond triangulaire et l'aire totale du fond quadrupolaire de la FigureIII-25 (ronds de couleur). La ligne noire représente la probabilité théorique d'avoir 1,2 ou 3 atomes de Ru premiers voisins dans l'environnement local d'un site ^{75}As suivant une loi de distribution aléatoire du Ru dans l'échantillon.

Afin de déterminer la distribution du paramètre quadrupolaire ν_Q de cette composante, on a besoin de comparer des simulations avec le spectre du fond quadrupolaire du Ru 50% qui contient exclusivement ces environnements à 1,2 et 3 voisins (FigureIII-26). Les spectres expérimentaux donnent la borne supérieure ν_Q^{max} ~ 10Mhz. On réalise ensuite un jeu de simulations où l'on distribue de façon uniforme la fréquence quadrupolaire entre ν_Q^{min}=1MHz, 2MHz, 4MHz, 6MHz et ν_Q^{max} . Le paramètre η est pris égal à 0 ou bien distribué de façon uniforme dans les intervalles [0 ; 0.5] et [0 ;1].



FigureIII-27 : Simulation du fond quadrupolaire triangulaire expérimental associé aux sites *As(1)*, *As(2)* et *As(3)* (correspondant au fond quadrupolaire du Ru 50%) avec une distribution uniforme de la fréquence quadrupolaire entre ν_{Qmin}= 1Mhz, 2Mhz, 3Mhz et 4MHz et ν_{Qmax}=10Mhz. η est pris égal à 0 ou distribué uniformément dans l'intervalle [0 ; 0.5] et [0;1] . Les lignes pointillées roses indiquent la présence de singularités à ν_{Qmin}.

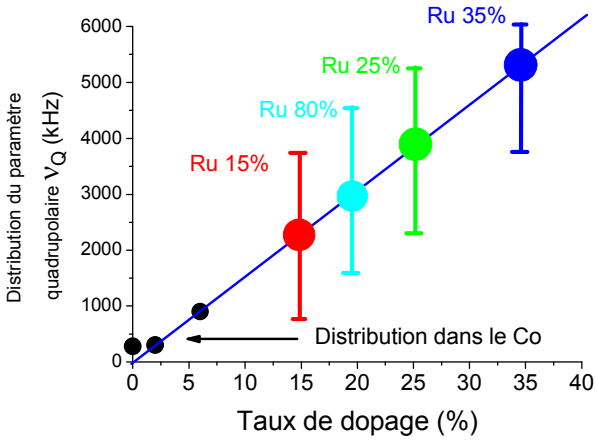
On voit que dans le cas où ν_Q^{min} est de 4MHz ou plus, on perd la forme triangulaire du fond pour toutes les valeurs de η : il apparaît soit des singularités soit un plateau que l'on ne voit pas expérimentalement. La forme triangulaire est approchée pour les petites valeurs de ν_Q^{min} : 1MHz et 2MHz. On détermine donc à partir des simulations que ν_Q^{min} est entre compris entre 1MHz et 2MHz. On voit par ailleurs que dans ces cas là on ne possède pas la sensibilité expérimentale pour déterminer la gamme de variation de η. Le fond quadrupolaire associé aux sites *As(1), As(2)* et *As(3)* retenu dans la suite de l'analyse est le fond avec ν_Q^{min}=1MHz et 0< η <0.5 , présenté sur la FigureIII-28 :



FigureIII-28 : Comparaison entre fond quadrupolaire triangulaire expérimental associé aux sites *As(1), As(2)* et *As(3)* (hachuré en rose; il s'agit du fond quadrupolaire expérimental du Ru 50% qui ne contient que ces environnements locaux) et la simulation retenue correspondant à une distribution uniforme de la fréquence quadrupoalire entre 1MHz et 10Mhz et un paramètre d'asymétrie η ou distribué uniformément dans l'intervalle [0 ; 0.5] ; La raie centrale à laquelle on ne s'intéresse pas ici est coloriée en rose.

La forme retenue s'approche de la forme triangulaire sans toutefois s'ajuster parfaitement à celle-ci : cela provient très certainement de la distribution uniforme utilisée. La distribution réelle est donc différente, mais il est délibéré de notre part d'utiliser une telle distribution de façon à avoir un nombre restreint de paramètres libres dans la simulation (seulement les bornes extrèmes des paramètres quadrupolaires) pour pouvoir expliquer semi-quantitativement les spectres expérimentaux.

La seconde composante spectrale est plus résolue et plus étroite (~3Mhz) et correspond aux *As(0)* et *As(4)* (aire verte sur la FigureIII-25). Sa forme spectrale présente à 15% et 80% des singularités réminiscentes de celles des composés à 0% et 100% mais elle se convolue de plus en plus lorsque l'on atteint les dopages intermédiaires (25%, 35% et 50%). D'après ce que l'on a vu sur la distribution des paramètres induits par la présence du Co, on sait que ν_Q a la même valeur que dans le composé non dopé (2900kHz pour le $BaFe_2As_2$) mais que sa distribution augmente avec le taux de dopage tout en conservant en moyenne la symétrie tétragonale : $\eta \approx 0$. On choisit donc dans nos simulations une valeur de η strictement nulle de façon à limiter encore un fois le nombre de paramètres libres. On prend pour les distributions de ν_Q les valeurs issues de l'extrapolation des distributions du Co, que l'on représente sur la FigureIII-29 (pour le Ru 80%, qui est le composé dopé à 20% en Fe de $BaRu_2As_2$, on prend la valeur ν_Q=3800kHz de $BaRu_2As_2$ et une distribution pour un taux de dopage de 20%).



FigureIII-29 : Distributions quadrupolaires utilisées pour la composante spectrale associée aux sites *As(0)* et *As(4)* (ronds de couleur) ainsi que la gamme de variation des distributions compatibles avec les spectres expérimentaux de la FigureIII-24 (barres d'erreurs de la couleur correspondante). Les distributions utilisées sont l'extrapolation des distributions quadrupolaires du Co (ronds noirs) aux dopages correspondants en Ru. La distribution du Ru 80% est équivalente à ce que serait celle d'un Ru 20%.

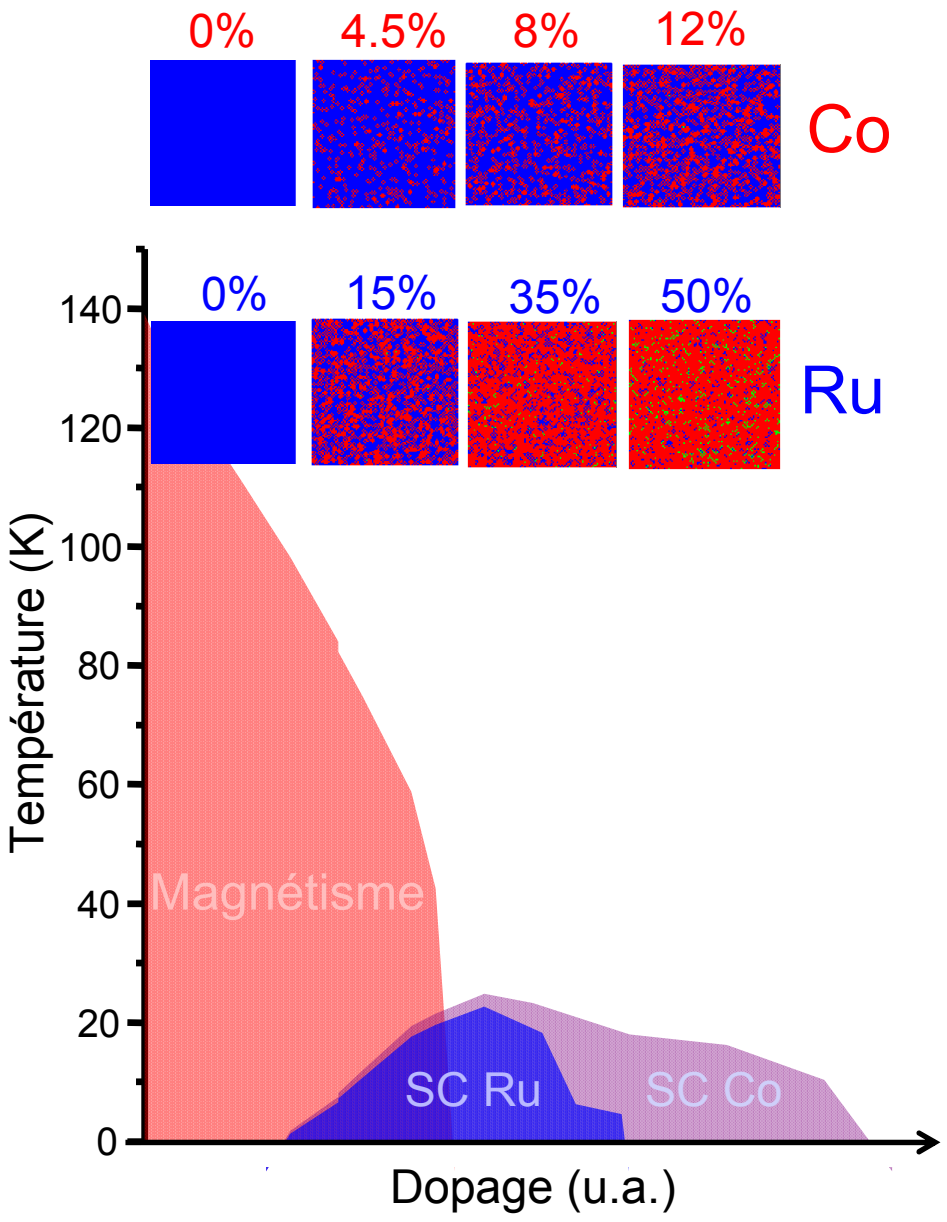
On remarque un bon accord qualitatif entre les spectres expérimentaux et les simulations de la FigureIII-24 malgré les contraintes imposées aux simulations sur la restriction au maximum du nombre de paramètres libres. On retrouve la disparition progressive des singularités de la composante associées aux sites *As(0)* et *As(4)* quand augmente le dopage jusqu'à 50%. Cela provient de la distribution croissante du paramètre quadrupolaire pour ces sites et de l'augmentation de la composante associée aux *As(1)*, *As(2)* et *As(3)*. Le composé à 80% recommence à faire apparaître ces singularités. La disparition et la réapparition conjointes de ces singularités à des mêmes taux de dopage entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux montre que la composante des *As(0)* et *As(4)* est convoluée du bon ordre de grandeur à chaque dopage : cela justifie à postériori l'utilisation des distributions quadrupolaires extrapolées à partir des distributions du Co.

Ainsi, comme dans le cas du Co, on peut suivre en fonction du dopage l'apparition des différents sites inéquivalents du noyau d'^{75}As. Cela démontre par conséquent que **l'effet du Ru sur son environnement est local** et qu'il n'existe que 5 types de sites ^{75}As suivant le nombre de Ru premiers voisins. On remarque ici aussi que le Ru affecte légèrement les sites ^{75}As seconds voisins puisque l'on peut corréler l'apparition des sites *As(1)*, *As(2)* et *As(3)* avec la convolution de plus en plus importante de la composante spectrale associée aux sites *As(0)* et *As(4)*. Les distributions quadrupolaires utilisées étant soit similaires à celles du Co (cas du fond triangulaire associé aux sites *As(1)*, *As(2)* et *As(3)*) soit extrapolées à partir de celles du Co aux taux de dopages correspondants en Ru (cas du spectre des sites *As(0)* et *As(4)*), on conclue que **l'inhomogénéité de la charge induite dans son environnement par un atome de Ru est du même ordre de grandeur que celle induite par un atome de Co.**

Ainsi, puisque le désordre de charge introduit par les atomes de Co et de Ru est local et du même ordre de grandeur dans les deux cas, l'intensité du désordre introduit est directement proportionnelle au taux de dopage des échantillons. Il est donc plus important

dans les échantillons au Ru qui sont nettement plus dopés que les échantillons au Co pour une même température de transition magnétique ou supraconductrice.

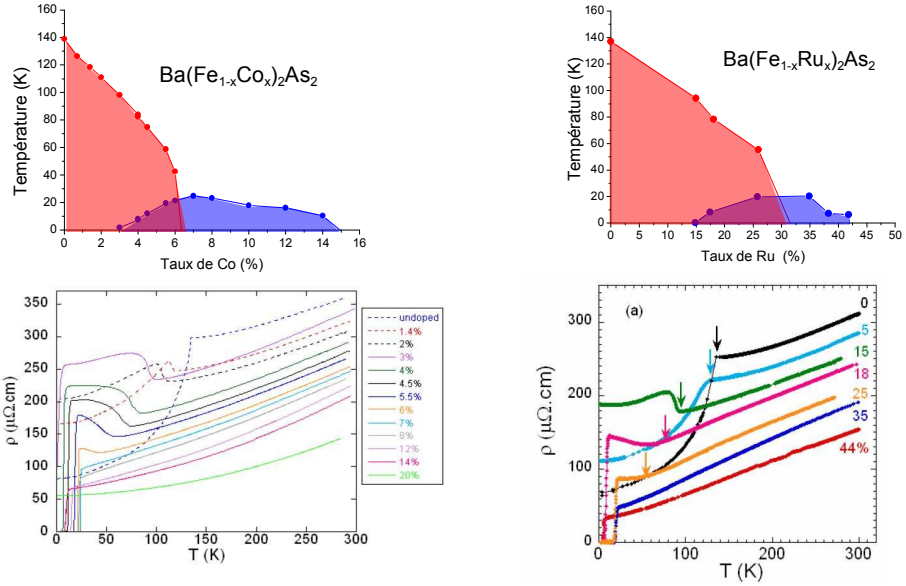
On représente schématiquement sur la FigureIII-30 le désordre introduit dans les plans FeAs en fonction du taux de dopage dans les diagrammes de phases des composés au Co et au Ru dont les échelles des dopages ont été réajustées afin de faire coïncider la phase magnétique. Dans cette représentation, les échelles de dopage en Co et Ru ont été réajustées par un facteur ~4.



FigureIII-30 : Représentation schématique du désordre de charge local introduit par les atomes de Co et de Ru (carrés de 100*100 sites ^{75}As ; site bleu : *As(0)* ; site rouge : *As(1)*, *As(2)* et *As(3)*; site vert : *As(4)*) en fonction du taux de dopage et des phases à basse température correspondantes (Magnétisme et Supraconductivité : SC). Le dopage est réajusté afin de faire coïncider la phase magnétique du diagramme de phase des composés au Co et au Ru.

Malgré la phase supraconductrice du Ru qui semble disparaître prématurément au-delà de 35% en comparaison du Co, ce qui signale peut être l'apparition d'un impact du désordre de charge sur les propriétés électroniques à ces dopages importants, on observe que les températures des transitions macroscopiques des phases à basse température ne sont pas affectées par le désordre ~4 fois plus important dans les composés au Ru jusqu'à des taux de dopage de l'ordre de 35% en Ru. **Cela indique que les électrons qui donnent naissance à ces instabilités sont très peu sensibles au désordre de charge introduit par les atomes dopants dans les plans FeAs. Cela confirme le mécanisme purement électronique des transitions de phase où ce sont les interactions électron-électron qui jouent un rôle primordial dans ces matériaux et qui sont peu affectées par les interactions entre les électrons et les impuretés dopantes : le temps de vie des électrons est principalement contrôlé par les interactions électron-électron et non par le temps de vie provenant de la diffusion sur les impuretés des plans FeAs.**

Ceci est complètement cohérent avec les mesures de transport qui représentent une mesure directe du temps de vie des électrons : elles indiquent que les courbes de résistivité sont très similaires dans les composés dopés au Co et au Ru et qu'elles caractéristent à la fois par leur valeur absolue et leur dépendance en température la nature de l'état à basse température sans présenter les signes d'une sensisibilité aux taux de dopage différents dans les deux cas (FigureIII-31).



FigureIII-31 : Mesures de transport en fonction du dopage dans les composés dopés au Co (gauche) et au Ru (droite) ainsi que leurs diagrammes de phases respectifs. (Rullier-Albenque 2009, Rullier-Albenque 2010)

2. Inhomogénéités paramagnétiques : l'absence de distribution de la susceptibilité de spin

Nous nous intéressons maintenant à l'impact des atomes dopants sur le désordre de spin introduit dans les plans FeAs. Ce désordre se traduit par une distribution du shift RMN K^i (i=direction cristallographique considérée) et une largeur paramagnétique pour la raie

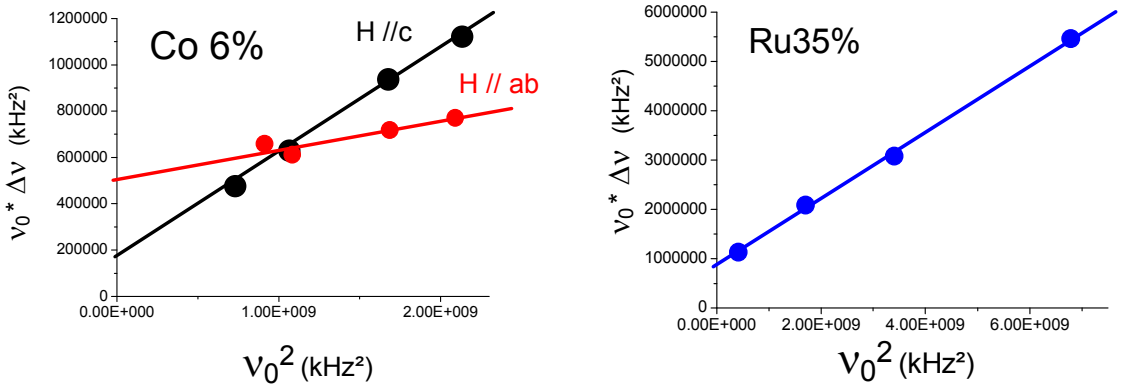
centrale de nos spectres RMN. On veut ici déterminer l'évolution en dopage de cette largeur et en comprendre son origine.

De manière générale, la largeur de la raie centrale possède deux contributions qu'il est nécessaire de séparer : l'une provenant de la distribution du shift K^i (qui nous intéresse ici) et l'autre du paramètre quadrupolaire ν_Q. La dépendance en champ de la largeur nous permet d'en extraire leurs contributions respectives :

- la distribution associée au déplacement paramagnétique $K^i*\nu_0$ est proportionnelle à la fréquence RMN ν_0

- la distribution associée au déplacement quadrupolaire en $\nu_Q^2/\ \nu_0$ est inversement proportionnelle à la fréquence RMN ν_0

On présente ci-dessous (FigureIII-32) la dépendance en fonction du carré du champ de la largeur à mi hauteur $\Delta\nu$ des raies centrales des échantillons au Co 6% et au Ru 35%.



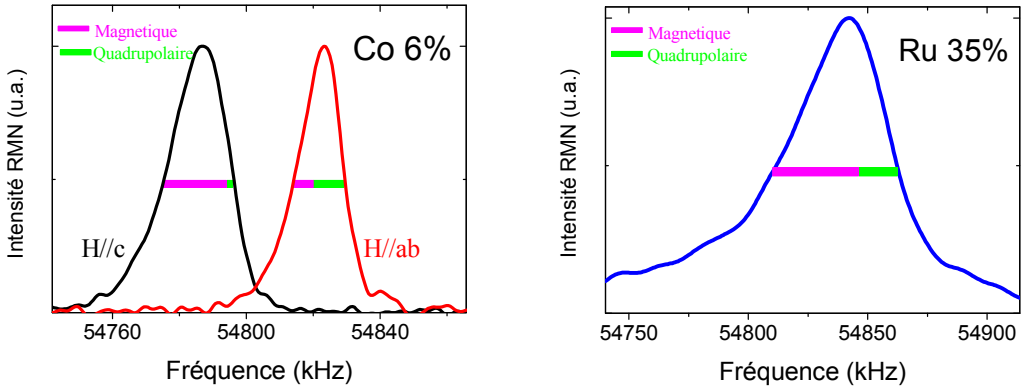
FigureIII-32 : Dépendance en carré du champ de la largeur à mi hauteur $\Delta\nu$ des raies centrales des composés au Co 6% et Ru 35%. La représentation utilisée est $\Delta\nu*\nu_0$ en fonction de ν_0^2 où ν_0 est la fréquence RMN. Dans le cas du Ru, s'agissant d'un spectre de poudre (voir FigureIII-23), les directions cristallographiques sont distribuées de façon isotrope dans tout l'angle solide et l'on ne peut sélectionner une direction particulière pour l'orientation du champ RMN.

Dans la représentation utilisée, on remarque que la quantité $\Delta\nu*\nu_0$ suit une dépendance linéaire en ν_0^2, ce qui montre que $\Delta\nu = a/\nu_0 + b*\nu_0$ (a est l'ordonnée à l'origine et b est la pente de la droite). On peut alors extraire expérimentalement les quantités $\Delta Q = a/\nu_0$ et $\Delta M = b*\nu_0$ qui sont respectivement les largeurs quadrupolaire et paramagnétique de la raie centrale.

Dans le cas des échantillons ci-dessus, les largeurs paramagnétique ΔM et quadrupolaire ΔQ ramenées à H_0=7.5T valent :

Co 6%		Ru 35%
axe c	axe ab	
ΔM = 25 kHz $^{+}/_{-}$ 2 kHz ΔQ = 2 kHz $^{+}/_{-}$ 1 kHz	ΔM = 6 kHz $^{+}/_{-}$ 2 kHz ΔQ = 9 kHz $^{+}/_{-}$ 2 kHz	ΔM = 36 kHz $^{+}/_{-}$ 3 kHz ΔQ = 16 kHz $^{+}/_{-}$ 2 kHz

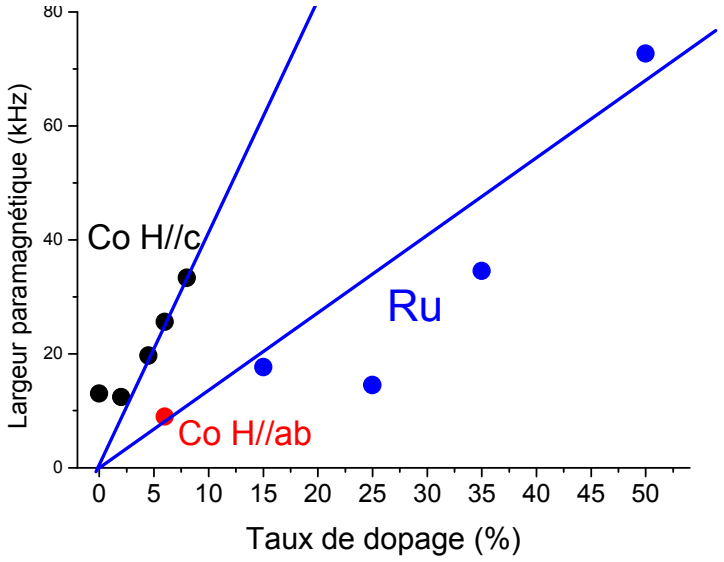
On schématise ci-dessous (FigureIII-33) les contributions respectives des deux types de largeurs à la largeur totale (il ne faut pas tenir compte de la position des deux types de largeurs au niveau de la raie car celles-ci sont en réalité convoluées au sein du spectre).



FigureIII-33 : Représentation des contributions respectives des largeurs paramagnétique et quadrupolaire aux largeurs totales dans les échantillons au Co 6% ($Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=6%, ^{75}As, champ fixe H_0=7.5T, T=90K) et Ru 35% ($Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=35%, ^{75}As, champ fixe H_0=7.5T, T=290K). Les deux types de largeurs se convoluent l'une et l'autre au sein du spectre et il ne faut pas tenir compte de leur position relative présentée ici.

La contribution de la largeur quadrupolaire à la largeur totale est différente dans les 3 cas et elle est notamment très faible dans le cas du Co 6% selon l'axe c (elle représente moins de 10% la largeur totale). Cela n'est pas surprenant car elle correspond aux sites *As(0)* qui conservent en moyenne la symétrie tétragonale de la charge (voir partie précédente) et qui ne sont par conséquent pas sensibles selon l'axe c aux paramètres quadrupolaires et à leurs distributions. Sa présence traduit par ailleurs l'existence de sites *As(0)* possédant une légère asymétrie de charge compatible avec les spectres quadrupolaires de la partie précédente. Celle-ci reste toutefois faible et non significative. On pourra donc déterminer la largeur paramagnétique du Co selon l'axe c comme étant la largeur totale de la raie selon cette direction, ce qui entraîne une incertitude d'au maximum 2kHz associée à la présence de la faible contribution quadrupolaire. Dans les autres cas, les raies possèdent des contributions quadrupolaires non négligeables et il est nécessaire de réaliser des études en champ pour déterminer la largeur paramagnétique.

On présente sur la FigureIII-34 l'évolution en dopage des largeurs paramagnétiques dans les composés dopés au Co et au Ru :



FigureIII-34 : Largeur paramagnétique en fonction du taux de dopage pour les échantillons au Co ($Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=0% x=2% x=4.5% et x=8% : T=290K, x=6% T=90K) et au Ru ($Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=5% x=25% x=35% et x=50% : T=290K)

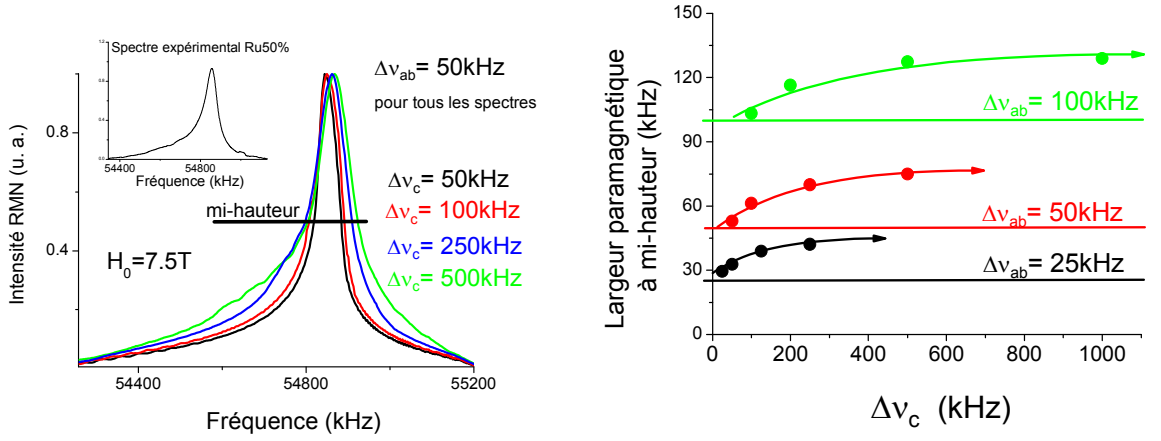
Pour les deux types de substitution, la largeur paramagnétique croît avec le dopage, ce qui montre que le dopage crée un désordre paramagnétique au sein des plans FeAs. Si l'on réalise une extrapolation linéaire des largeurs du Co selon l'axe c, on voit que les largeurs des spectres de poudre du Ru sont très inférieures à ce que l'on attendrait et que leurs valeurs viennent plutôt se placer sur une extrapolation à fort dopage des largeurs du Co selon l'axe ab. On peut envisager les deux explications suivantes :

- si la largeur paramagnétique des spectres de poudre du Ru mesure la distribution paramagnétique selon l'axe c, alors le taux de désordre introduit par substitution du Ru est trois plus faible que celui du Co.

- si la largeur paramagnétique des spectres de poudre du Ru mesure la distribution paramagnétique selon l'axe ab, alors le taux de désordre introduit par substitution du Ru est similaire à celui du Co.

Dans ces deux scénarios, les conclusions physiques quant à l'intensité du désordre introduit par les deux types de substitutions sont différentes.

Pour trancher, on a recours à des simulations des raies centrales des spectres du Ru à partir desquelles on va montrer que *la largeur à mi hauteur des raies du Ru mesure la largeur paramagnétique selon l'axe ab* (FigureIII-35). Pour simuler les spectres, on utilise la distribution quadrupolaire déterminée à la partie précédente (FigureIII-28) et on rajoute à cela des distributions paramagnétiques de largeurs respectives $\Delta\nu_c$ et $\Delta\nu_{ab}$ selon les axes c et ab.



FigureIII-35 : <u>Gauche :</u> Simulation du spectre RMN de Ru 50% (spectre expérimental en insert : $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=50%, ^{75}As, champ fixe H_0=7.5T)) à partir des distributions quadrupolaires de la FigureIII-28, pour différentes valeurs des largeurs paramagnétiques selon l'axe c et pour une largeur paramagnétique selon ab de 50kHz. <u>Droite :</u> Largeurs à mi hauteur des spectres simulés en fonction de la largeur paramagnétique selon l'axe c pour différentes valeurs de largeurs paramagnétiques selon ab.

On remarque tout d'abord que l'on reproduit bien la forme non canonique du spectre de poudre du Ru 50% à partir des distributions quadrupolaires de la FigureIII-28, ce qui est une confirmation supplémentaire que l'on comprend bien l'ensemble du spectre RMN (raie centrale et satellites quadrupolaires) à partir des distributions quadrupolaires déterminées à la partie précédente.

On trouve ensuite que la largeur paramagnétique à mi-hauteur est peu affectée par l'augmentation de $\Delta\nu_c$ comme le montre la FigureIII-35. Par exemple, pour une largeur $\Delta\nu_{ab}$= 50kHz, la largeur à mi hauteur des simulations varie entre 50 kHz et 76kHz lorsque $\Delta\nu_c$ varie entre 50kHz et 500kHz : cela démontre une faible dépendance de la largeur à mi-hauteur par rapport à $\Delta\nu_c$ et que la largeur à mi-hauteur déterminée expérimentalement mesure essentiellement $\Delta\nu_{ab}$. Dans le composé Ru 50%, dont on a déterminé expérimentalement une largeur à mi-hauteur paramagnétique de 75kHz, on estime donc que la distribution $\Delta\nu_{ab}$ est comprise entre 50kHz et 75kHz suivant la valeur de la distribution $\Delta\nu_c$ qu'on ne connaît pas.

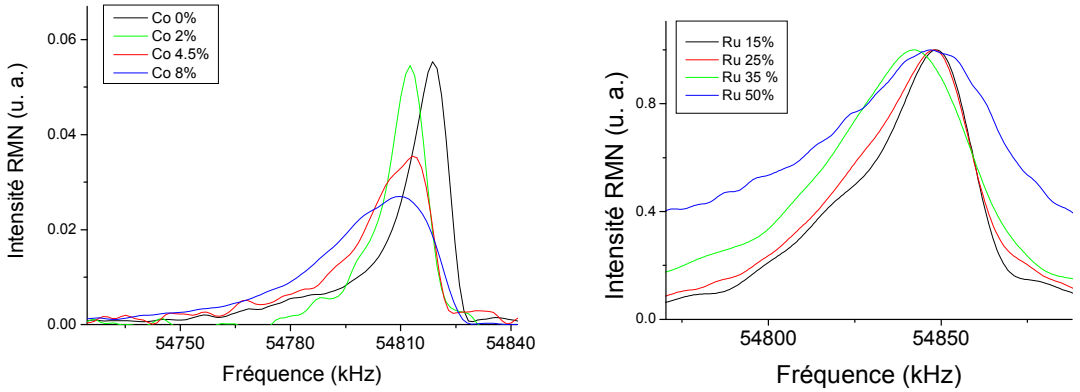
Cela veut dire que l'on doit comparer la largeur paramagnétique des spectres de poudre du Ru avec celle du Co selon l'axe ab. Ainsi, l'extrapolation de la FigureIII-34 de la largeur paramagnétique selon les axes ab aux forts dopages est valide et l'on conclue que le désordre paramagnétique introduit par un atome de Ru est du même ordre de grandeur que celui introduit par un atome de Co. **Le désordre introduit dans l'état normal n'est pas fonction du dopant mais du taux de dopage pour ces deux types de substitutions.**

On s'interroge maintenant sur l'origine physique de ces distributions paramagnétiques. On veut déterminer si elles ont pour origine des inhomogénéités électroniques au sein des plan FeAs à travers la distribution de la susceptibilité de spin χ_{spin}. Le shift RMN est relié à la susceptibilité de spin selon :

$$K^c = K^c_{orb} + A^c_{spin} * \chi_{spin} / N_A \mu_B$$
$$K^{ab} = K^{ab}_{orb} + A^{ab}_{spin} * \chi_{spin} / N_A \mu_B$$

On peut envisager différentes origines pour la distribution du shift RMN :

(a) <u>une distribution du dopage au sein des échantillons :</u> si le shift varie avec le dopage, alors une distribution de dopage entraîne une distribution du shift et la largeur de la raie est corrélée à la distribution de dopage.



FigureIII-36 : <u>Gauche :</u> Spectres RMN des composés au Co selon l'axe c normalisés par leur aire ($Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=0% x=2% x=4.5% et x=8%, ^{75}As, champ fixe H_0=7.5T, T=290K) <u>Droite :</u> Spectres RMN de poudre des composés au Ru normalisés à leur sommet ($Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=15% x=25% x=35% et x=5%, ^{75}As, champ fixe H_0=7.5T, T=290K)

Cette situation est exclue dans le cas du Ru car le shift est indépendant du dopage (FigureIII-2) : la largeur de raie serait insensible à toute distribution de dopage et aurait la même valeur à toutes les compositions, ce qui n'est pas le cas car on a vu qu'elle dépendait du taux de substitution en Ru. Dans le cas du Co, où le shift dépend du dopage, le chevauchement important des raies à différents dopages sur la FigureIII-36 impliquerait une distribution très grande de dopage : un composé nominalement dopé à 4.5% contiendrait des phases allant de 0% à 8% ce qui représente une inhomogénéité de dopage très importante au sein de l'échantillon. On ne peut cependant pas trancher à partir des spectres ci-dessus et il faut réaliser un mesure de temps de relaxation spin-réseau T_1 car le T_1 est très sensible au taux de dopage et varie de façon très importante entre des zones sous-dopées et optimalement dopées du diagramme de phase (Figure III-37).

Si l'on avait une distribution de +/- 4% de dopage comme indiqué par les spectres RMN de la FigureIII-36, alors le T_1 devrait au moins varier d'un facteur 3 sur la raie RMN à 50K, ce qui n'est pas le cas comme l'indique la Figure III-37 : la variation de T_1 n'est que d'environ 20% dans les deux directions c et ab. Cette mesure nous indique donc que le dopage est très faiblement distribué dans les échantillons au Co (on rediscutera de cela dans le chapitre « Diagramme de phase »).

On conclue par conséquent que les distributions de dopages ne sont pas à l'origine des largeurs de raies magnétiques dans le Ru et le Co.

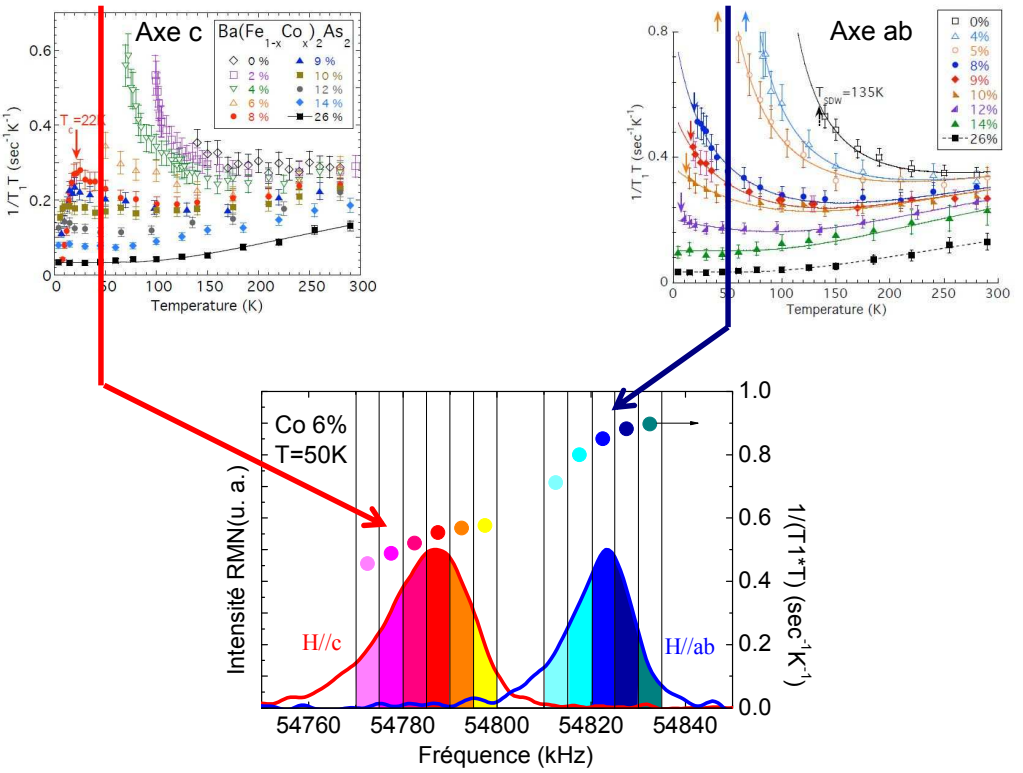
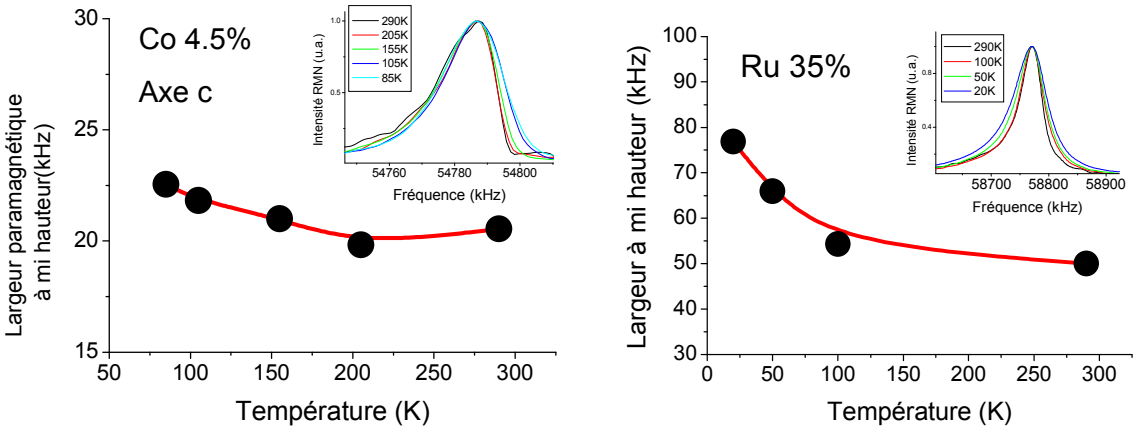


Figure III-37 : Mesure du temps de relaxation spin-réseau T_1 le long de la raie RMN du composé au Co 6% à T=50K selon les directions c et ab (Figure du bas/ $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=6%,^{75}As, champ fixe H_0=7.5T, T=50K) et comparaison avec les mesures de T_1 à différents dopages à T=50K selon les directions c (figure du haut-gauche, Ning 2009) et ab (figure du haut-droite, Ning 2010)

(b) une modification locale de la susceptibilité de spin autour de l'atome dopant : par la perturbation qu'il crée, l'atome dopant peut modifier dans son voisinage immédiat la densité d'états électronique et par conséquent la susceptibilité de spin. C'est le cas dans des cuprates supraconducteurs comme $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ par exemple où la spectroscopie STM observe de fortes variations spatiales de la densité d'états locale à une échelle nanométrique qui sont corrélées à la position des atomes dopants. (Parker 2010)
Dans cette situation, on s'attend à ce que la distribution de shift soit liée à la distribution de la susceptibilité de spin selon : $\Delta K^i = A^i_{spin} * \Delta\chi_{spin} / N_A\mu_B$ (i = c ou ab). La susceptibilité de spin étant isotrope dans nos composés (Wang 2009), le rapport des largeurs magnétiques selon les deux directions est alors égal au rapport des couplages hyperfins : $\Delta\upsilon^{ab}/\Delta\upsilon^c = \Delta K^{ab}/\Delta K^c = A^{ab}_{spin}/A^c_{spin}$. Dans le cas du Co 6%, on a trouvé $\Delta\upsilon^{ab}/\Delta\upsilon^c = 0.24$ alors que $A^{ab}_{spin}/A^c_{spin} = 1.4$ (Kitagawa 2008) : ceci invalide l'hypothèse de largeurs de raies ayant pour origine une distribution de la susceptibilité de spin dans les échantillons au Co. On ne peut rien dire dans le cas du Ru car on ne connaît pas l'anisotropie des largeurs de raies paramagnétiques.

(c) une polarisation de spin de type RKKY induite par un moment magnétique localisé sur le site du dopant comme c'est le cas par exemple dans les cuprates (Alloul 2009). On s'attend alors à une largeur de raie qui varie avec la température en $1/T^\alpha$ (avec $\alpha > 1$) (Bobroff 1997). On présente sur la FigureIII-38 les largeurs de raies en fonction de la température des composés au Co et Ru.



FigureIII-38 : <u>Gauche :</u> Largeur paramagnétique à mi hauteur en fonction de la température de l'échantillon Co 4.5% (insert : spectres expérimentaux/ $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=4.5%,^{75}As, champ fixe H_0=7.5T) <u>Droite :</u> Largeur à mi hauteur en fonction de la température de l'échantillon Ru 35% (insert : spectres expérimentaux/ $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=35%,^{75}As, champ fixe H_0=8T)

La dépendance de la largeur de raie en température est faible : entre 300K et 100K, la largeur augmente respectivement de 6% et 9% dans le Co et le Ru, alors que la dépendance en température d'une polarisation RKKY devrait faire varier au moins d'un facteur 3 ces largeurs. Cela montre qu'il n'y a pas de polarisation RKKY dans ces composés et par conséquent que les atomes dopants ne portent pas de moment local. Ce résultat est en accord avec la dépendance en température du shift du ^{59}Co (Ning 2008) qui est celle de la susceptibilité intrinsèque des plans FeAs mesurée par l'^{75}As (diminution du shift lorsque la température diminue) et non celle d'une susceptibilité de Curie-Weiss comme c'est le cas lors de la présence d'un moment paramagnétique local sur ce site.

(d) <u>une distribution du shift orbital $K_{orb}(x)$:</u> celui-ci étant estimé entre 0.12% et 0.2% dans les composés dopés électrons suivant les études RMN (Ning 2009, Takigawa 2008), il représente entre 30% et 60% du shift total, ce qui est non négligeable. Il peut par conséquent être à l'origine des distributions paramagnétiques.

(e) <u>une distribution du couplage hyperfin A_{hf} :</u> la substitution en site Fe d'atomes dopants comme le Co ou le Ru entraîne à l'échelle macroscopique des variations des paramètres de mailles et à l'échelle locale des distorsions structurales qui peuvent modifier localement les couplages hyperfins avec les noyaux d'^{75}As. Il est à noter que ces distorsions doivent être anisotropes pour expliquer l'anisotropie des largeurs de raie selon les directions c et ab dans les composés dopés au Co.

Parmi ces différentes hypothèses, les seules qui soient cohérentes avec les résultats expérimentaux pour expliquer les largeurs de raies paramagnétiques dans les échantillons dopés au Co sont la distribution du shift orbital et/ou du couplage hyperfin. Dans les deux cas, l'origine physique de ces distributions provient de la réorganisation des orbitales de l'atome dopant et de l'atome d'As due à une hybridation différente comparée à l'hybridation avec les atomes de Fe. Les propriétés de spin des plans FeAs ne sont cependant pas affectées par les substitutions (Laplace 2010). On ne peut pas être aussi affirmatif dans le cas du Ru

car on ne connaît pas l'anisotropie des largeurs de raies. On peut seulement dire que si l'origine des largeurs de raies est la même que dans le cas du Co (ce qui semble justifié par le fait que le désordre introduit semble indépendant de la nature de l'atome dopant, voir discussion plus haut), alors elle ne réside pas dans une distribution de la susceptibilité de spin.

Dans cette partie C consacrée à l'étude des inhomogénéités de charge et des inhomogénéités paramagnétiques introduites par les atomes de Co et Ru, on a montré que le désordre introduit était uniquement fonction du taux de dopage et non de la nature de l'atome substituant. Cela indique que le désordre introduit ne peut pas expliquer *à lui seul* la disparition de la phase magnétique et l'apparition de la phase supraconductrice, comme il a été proposé théoriquement (Wadati 2010), sans quoi les effets d'une même concentration de Co et de Ru seraient identiques.

Puisque ce n'est pas le désordre qui contrôle le diagramme de phase des composés supraconducteurs, on va chercher dans la suite à comprendre le mécanisme par lequel les atomes dopants déstabilisent la phase magnétique et induisent la phase supraconductrice, un mécanisme dont la nature ou l'efficacité sont à priori différentes dans le cas des composés dopés au Co et au Ru comme on le constate à partir de leur diagrammes de phase (les taux de dopages nécessaires pour éliminer le magnétisme et induire la phase supraconductrice sont très différents dans les deux cas). On s'intéresse à cette question dans le chapitre suivant, consacré à l'étude des phases à basse température d'un point de vue local : on verra que l'étude de l'homogénéité des phases magnétique et supraconductrice révèle la nature des modifications engendrées par les atomes dopants sur la structure électronique.

Résumé du chapitre III

Dans ce chapitre, on s'est intéressé aux caractéristiques de l'état normal du point de vue de la susceptibilité magnétique, au rôle du dopage et du désordre introduit par celui-ci dans les plans FeAs pour des échantillons dont le composé parent est $BaFe_2As_2$.

On a montré que l'on est capable de distinguer l'effet des substitutions hétérovalentes (qui introduisent des porteurs de charge dans les plans FeAs) et des substitutions isovalentes (absence d'introduction de porteurs de charge) sur la susceptibilité magnétique des plans FeAs mesurée par la shift RMN.

Par ailleurs, on a mis en évidence le caractère local des inhomogénéités de charge engendré par l'introduction des atomes dopants (inhomogénéités localisées sur le site des atomes de Co et Ru) et l'absence de distribution de la susceptibilité de spin dans les composés dopés au Co. Le désordre introduit par chaque type d'atome dopant est du même ordre de grandeur dans le cas du Co et du Ru, que ce soit pour les inhomogénéités de charge ou des inhomogénéités paramagnétiques : le désordre total résultant est uniquement

proportionnel au taux de dopage, ce qui indique que le désordre introduit ne peut pas expliquer *à lui seul* la disparition de la phase magnétique et l'apparition de la phase supraconductrice, comme il a été proposé dans certaines études. Ce désordre introduit par les dopants est remarquablement faible par rapport à d'autres supraconducteurs non conventionnels comme les cuprates qui sont au contraire très sensibles aux substitutions intraplan (Alloul 2009).

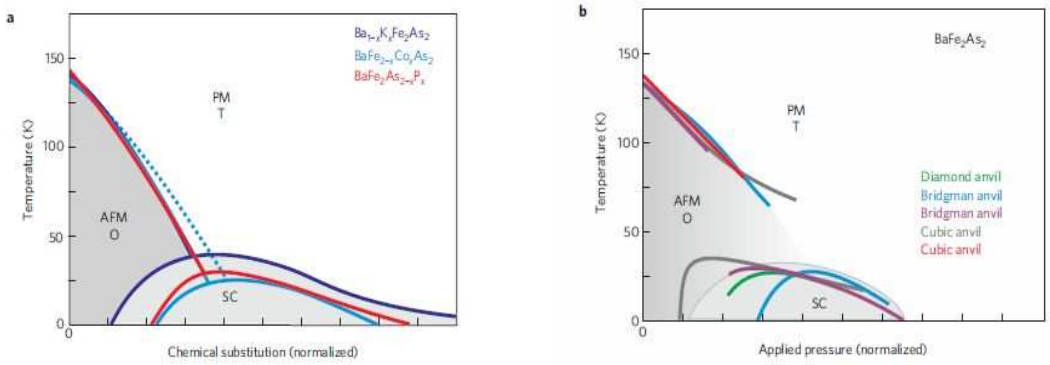
Enfin, on s'est intéressé à la dépendance en température de la susceptibilité de spin au sein des diagrammes de phases des composés dopés au Co et au Ru et on a mis en évidence l'absence d'une phase de PseudoGap dans les excitations de spin contrairement à ce qui est observé par RMN dans les cuprates supraconducteurs (Alloul 1989).

Chapitre IV

Diagramme de phase

Une des caractéristiques fascinante des supraconducteurs au Fer est la possibilité d'induire la phase supraconductrice en utilisant des moyens très variés : application de pression ou substitutions atomiques de nature différente (Paglione, 2010). Dans le cas des échantillons qui ont pour composé parent le $BaFe_2As_2$, on peut stabiliser la supraconductivité en agissant avec de la *pression* (FigureIV-1-b) ou en réalisant des *substitutions atomiques* au niveau des 3 types de sites cristallographiques disponibles (FigureIV-1-a):

- site Ba (substitution inter plan) : substitution du Ba par du K (Rotter, 2008)
- site As (substitution intra plan) : substitution de l'As par du P (Jiang, 2009)
- site Fe (substitution intra plan) : substitution du Fe par du Co (Ni, 2008) ou du Ru (Sharma, 2010)

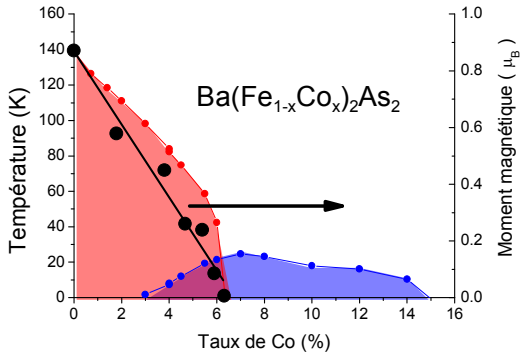


FigureIV-1 : a) diagrammes de phase des échantillons de la famille de $BaFe_2As_2$ substitués au K, Co et P. b) diagramme de phase de $BaFe_2As_2$ sous pression avec différents types de cellules. Les axes des abscisses sont renormalisés pour faire coincider la phase magnétique. (d'après Paglione 2010)

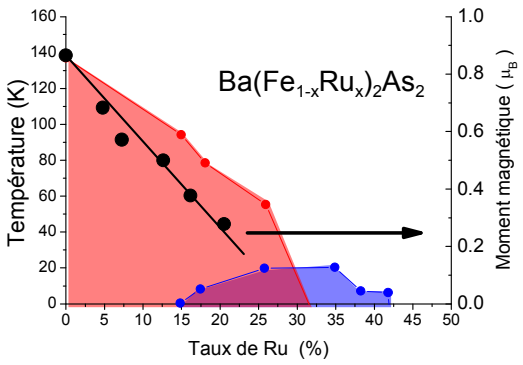
L'effet des différentes substitutions sur les propriétés électroniques de ces matériaux est différent mais a toujours pour conséquence d'affaiblir le magnétisme en diminuant sa température de transition et d'induire la phase supraconductrice. Cela pose la question de savoir si les mécanismes physiques à l'origine de la disparition du magnétisme et de

l'apparition de la supraconductivité sont les mêmes dans les différents cas. Ceci n'est pas encore tranché expérimentalement. Pour tenter de mieux comprendre le rôle de l'atome substituant dans l'établissement des phases à basse température, il est nécessaire de s'intéresser à la façon dont ces phases s'établissent à une échelle locale. L'atome dopant peut en effet induire des inhomogénéités électroniques qui se révèlent dans les propriétés physiques des états à basse température. On va par conséquent traiter la question des inhomogénéités des phases magnétique et supraconductrice induites par la nature de l'atome substituant.

On a pour cela étudié des échantillons dopés au Co et au Ru. On a vu dans la première partie que ces deux types de substitutions avaient un rôle différent sur les propriétés électroniques des plans FeAs : le Co réalise un dopage électron alors que le Ru réalise un dopage isovalent (pression chimique). Ceci explique en particulier les taux de substitution différents qu'il faut réaliser pour supprimer le magnétisme et induire la supraconductivité (FigureIV-2 et FigureIV-3). Leurs diagrammes de phase sont qualitativement similaires du point de vue de mesures macroscopiques comme le montrent les propriétés de transport et les mesures de diffusion de neutrons : en augmentant le taux de substitution, la température de gel ainsi que le moment magnétique diminuent et l'on stabilise la phase supraconductrice à une température critique optimale du même ordre de grandeur dans les deux cas (T_c=25K pour le Co et T_c=21K pour le Ru).



FigureIV-2 : Diagramme de phase de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. Températures de transition établies par des mesures de transport (Rullier-Albenque 2009) et moment magnétique à température nulle (Fernandes 2010)



FigureIV-3 : Diagramme de phase de $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$. Températures de transition établies par des mesures de transport (Rullier-Albenque 2010) et moment magnétique à température nulle (Kim 2011)

Les inhomogénéités électroniques induites par l'atome dopant sont difficilement identifiables dans les mesures macroscopiques. Comme on va le voir, la RMN est très utile pour caractériser localement l'homogénéité électronique des phases à basse température.

Dans une première partie (A), on s'intéresse à l'homogénéité des phases magnétique et supraconductrice en étudiant la façon dont ces phases s'établissent à l'échelle locale.

Dans une seconde partie (B), on caractérisera la nature de la coexistence des phases magnétique et supraconductrice aux dopages où les mesures macroscopiques semblent établir une telle coexistence.

A. Homogénéité électronique des phases magnétique et supraconductrice

Dans cette partie, on va chercher à caractériser l'homogénéité électronique des échantillons au Co et au Ru et tenter de comprendre le rôle de l'atome dopant sur l'homogénéité électronique des plans FeAs. On réalise cela en étudiant les transitions des phases magnétique et supraconductrice par RMN et par SQUID.

1. Sonder localement l'homogénéité électronique grâce à la RMN

En tant que sonde locale, la RMN est très utile pour déterminer la présence d'inhomogénéités électroniques quand elles se révèlent à basse température par une coexistence de phase inhomogène (FigureIV-4), en particulier lorsqu'il s'agit d'une coexistence inhomogène entre un état ordonné magnétiquement et un état paramagnétique et/ou supraconducteur.

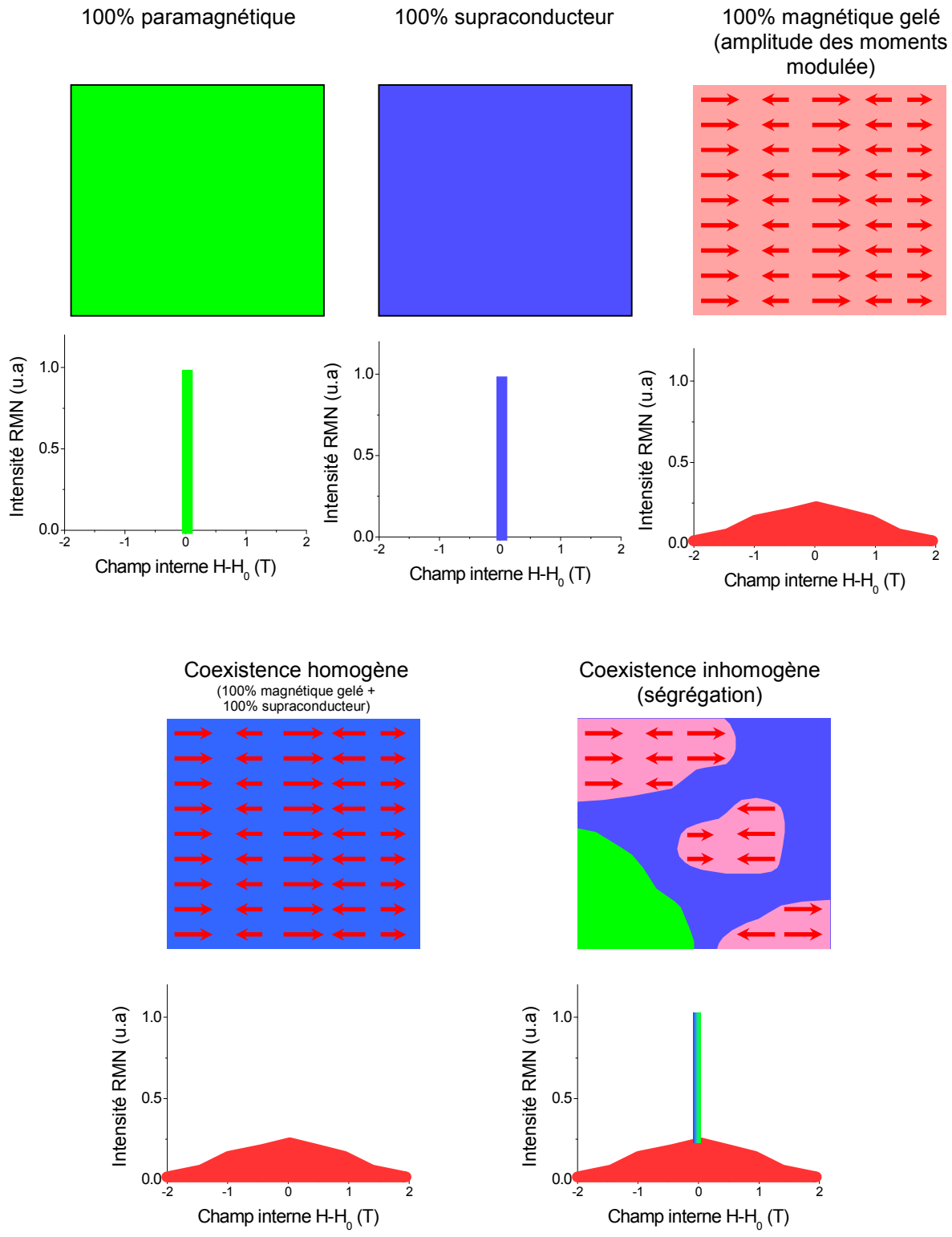
Sur la FigureIV-4, on représente schématiquement les phases électroniques que l'on peut être amené à rencontrer dans nos échantillons et les spectres RMN associés.

On détaille dans ce qui suit la manière dont la RMN observe un ordre magnétique gelé au sein d'un échantillon. On montre que la RMN est très utile lorsqu'il s'agit de déterminer l'homogénéité d'une phase magnétique car elle est sensible à la présence de moments magnétiques jusqu'à une échelle atomique et dont l'amplitude peut aller jusqu'à 0,01 μ_B.

Le spectre RMN fait l'histogramme des champs internes vus par le noyau d'^{75}As au sein de l'échantillon. Si l'échantillon n'a pas totalement transité magnétiquement, alors le spectre RMN possède deux composantes (FigureIV-4):

- une raie fine qui provient des zones non gelées magnétiquement. Sa condition de résonance s'écrit : $\upsilon = \frac{\gamma}{2\pi} * \left\| \overrightarrow{H_0}(1+\overline{\overline{K}}) \right\|$ ($\overrightarrow{H_0}$ est le champ RMN appliqué, $\overline{\overline{K}}$ est le tenseur de shift RMN). Les zones non gelées magnétiquement peuvent être paramagnétiques et/ou supraconductrices.

- un spectre qui s'étend sur une gamme fréquentielle beaucoup plus grande dû à la modification de la condition de résonance en présence d'un champ interne $\overrightarrow{H_{\text{int}}}$ dans les zones magnétiquement gelées : $\upsilon = \frac{\gamma}{2\pi} * \left\| \overrightarrow{H_0} + \overrightarrow{H_{\text{int}}} \right\|$ (Le détail de la forme spectrale de la composante gelée magnétiquement est reportée au chapitre V, où l'on verra que son analyse nous permet d'extraire la distribution des champs internes dans l'échantillon). Les zones gelées magnétiquement peuvent être ou non supraconductrices.



FigureIV-4 : représentation schématique de différentes phases électroniques et les spectres RMN associés. Les échelles des axes des spectres RMN sont arbitraires.

Le couplage du noyau d'^{75}As avec son environnement magnétique est double :

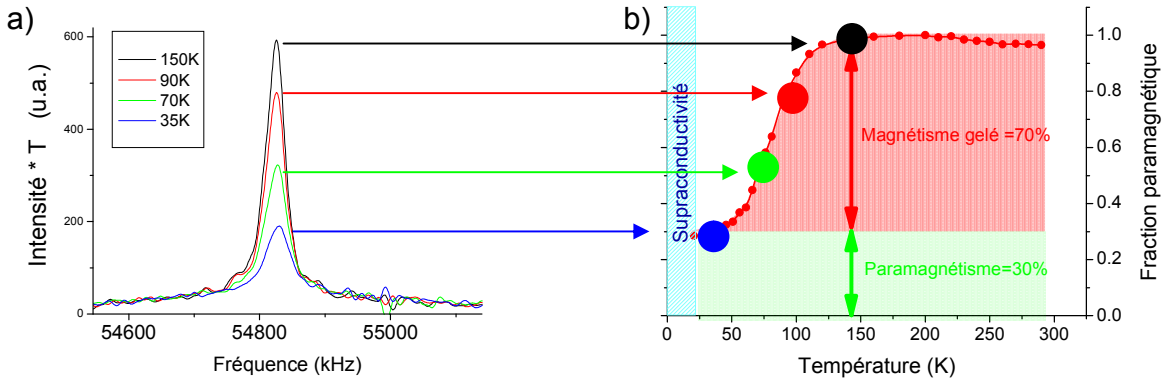
- un couplage hyperfin avec les moments magnétiques présents sur les atomes de son environnement immédiatement local (ses quatre atomes de Fe premiers voisins) qui provient de l'hybridation de ses orbitales avec celles des atomes environnants

- un couplage dipolaire à longue portée avec tout moment magnétique présent dans le matériau

Dans le cas des phases magnétiques des composés qui nous intéressent, il a été montré (Kitagawa, 2008) que l'interaction dipolaire est bien trop faible pour pouvoir expliquer l'intensité des champs internes présents sur le site ^{75}As. Il en résulte donc un couplage provenant essentiellement de ses quatre atomes de Fe premiers voisins, ce qui fait de lui une sonde locale à l'échelle de la maille élémentaire. La RMN possède par conséquent une meilleure résolution spatiale par rapport à d'autres techniques locales comme la µSR, qui sont sensibles au magnétisme sur une échelle de plusieurs nanomètres dû à la nature dipolaire du couplage avec le muon.

Dans les spectres RMN, les aires relatives des deux composantes sont proportionnelles au nombre de sites ^{75}As associées aux environnements magnétiques gelés / non magnétiques gelés. En fonction de la température, l'aire totale du spectre varie comme l'inverse de la température, traduisant le fait que l'aimantation nucléaire suit une loi de Curie.

Par conséquent, l'aire de la raie fine multipliée par la température est proportionnelle à la fraction de l'échantillon qui n'a pas transité magnétiquement[15]. (FigureIV-5)



FigureIV-5 : a) raie centrale des spectres RMN d'un échantillon magnétique. L'intensité brute est renormalisée par la température pour tenir compte de la loi de Curie nucléaire b) aire de la raie centrale des spectres en a) en fonction de la température, ce qui correspond à la fraction paramagnétique de l'échantillon

[15] Dans la suite, les figures expérimentales déterminant la fraction non gelée magnétiquement seront présentées au-delà de la température critique d'apparition de la supraconductivité. Les zones non gelées magnétiquement sont donc paramagnétiques. Les figures présenteront la « fraction paramagnétique » en fonction de la température.

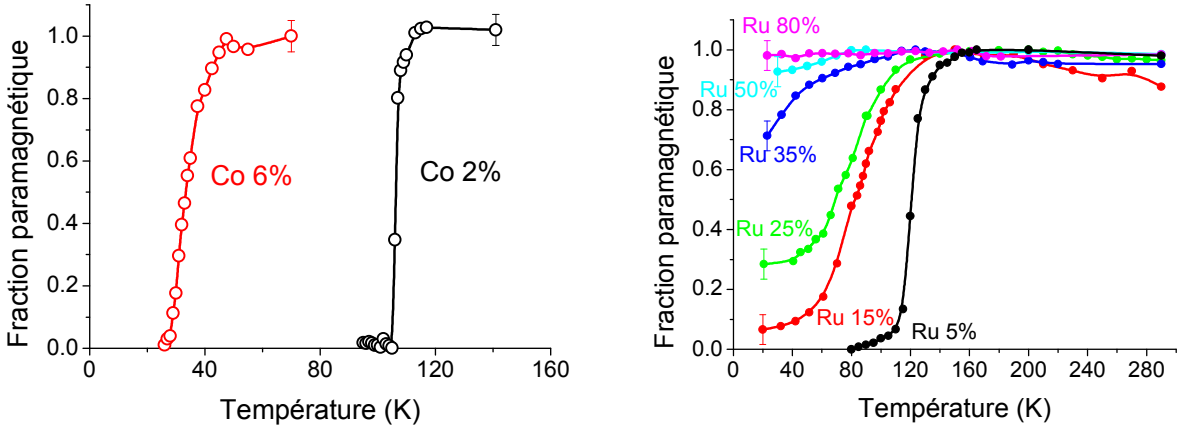
L'intégration de la raie paramagnétique se faisant sur une plage en fréquence d'au maximum 200kHz (cas du Ru), ce qui correspond à un champ interne de l'ordre de 300G au niveau du site ^{75}As, on peut par conséquent détecter la présence de magnétisme gelé sur les atomes de Fe jusqu'à 0,01μ_B d'après les couplages hyperfins du noyau d'^{75}As. (Kitagawa, 2008). C'est un autre avantage de la RMN par rapport à une technique comme la Mössbauer, qui ne détecte le magnétisme que lorsque les moments magnétiques correspondent à des champs locaux qui excèdent plusieurs milliers de Gauss.

La résolution spatiale atomique ainsi que la détection d'un magnétisme gelé très faible confèrent à la RMN une position de choix afin de déterminer l'homogénéité d'un échantillon lors d'une transition magnétique en fonction de la température.

Une première façon de sonder l'homogénéité électronique dans le cas d'un échantillon où un magnétisme ordonné apparaît est donc d'étudier la façon dont le magnétisme s'établit : l'évolution de sa fraction paramagnétique en fonction de la température et la composante gelée à basse température.

2. Les transitions magnétiques comme sondes de l'homogénéité électronique

On présente ci-dessous les fractions paramagnétiques en fonction de la température des échantillons substitués en Co et en Ru (FigureIV-6).

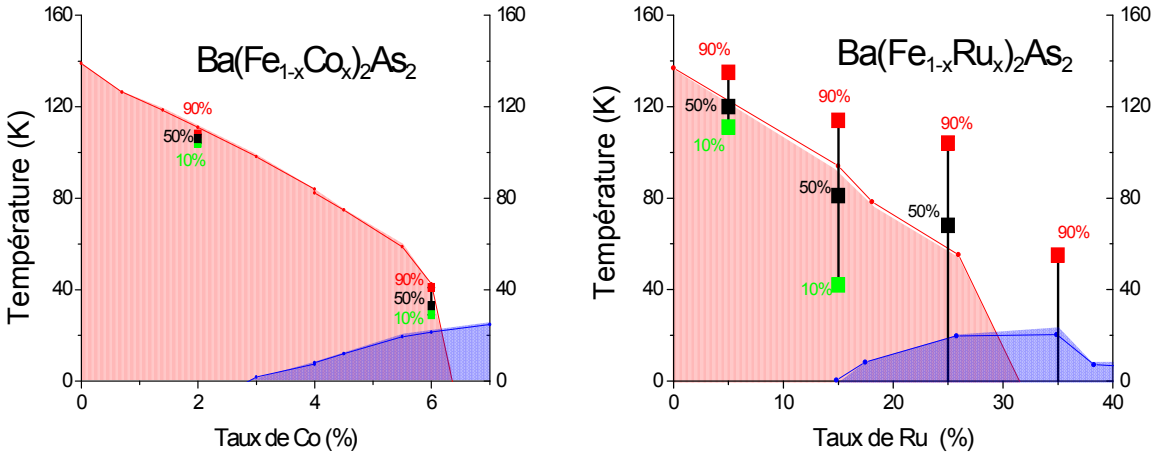


FigureIV-6 : Fractions paramagnétiques en fonction de la température des échantillons substitués au Co (monocristaux : $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=2% et x=6%,^{75}As, champ fixe H_0=7.5T) et au Ru (poudres : $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=5%, x=15%, x=25%, x=35%, x=50%, x=80%,^{75}As, champ fixe H_0=7.5T) déterminées par intégration de la raie centrale des spectres RMN.

Les transitions magnétiques sont qualitativement différentes dans les deux types de composés. Dans le cas des échantillons au Co, l'ensemble de l'échantillon transite magnétiquement en quelques Kelvins : **l'apparition du magnétisme se fait de manière homogène dans les échantillon dopés au Co**. Dans les échantillons au Ru, les composés à 15%, 25%, 35% et 50% sont inhomogènes spatialement : ils ne sont ni totalement paramagnétiques ni totalement magnétiquement gelés à basse température. On constate la présence de magnétisme dans les échantillons à 35% et 50% où il n'est pas censé y en avoir

d'après les mesures de transport et de diffusion de neutrons et des fractions paramagnétiques résiduelles dans les composés à 15% et 25% qui sont considérés comme totalement magnétiques d'après les mêmes mesures (Rullier-Albenque 2010, Kim 2011). Par ailleurs, les transitions ont lieu sur une large gamme en température, indiquant que le magnétisme ne se développe pas à la même température dans les différentes parties de l'échantillon. **Le magnétisme s'établit de manière inhomogène dans les échantillons dopés au Ru.**

Afin de comparer plus précisément les largeurs des transitions magnétiques, on a reporté sur la FigureIV-7 le diagramme de phase établi par des mesures de transport (Rullier-Albenque 2009, Rullier-Albenque 2010) ainsi que les températures correspondantes aux fractions paramagnétiques de 90% (onset de la transition magnétique), 50% (milieu de la transition magnétique) et 10% (offset de la transition magnétique) observées en RMN.



FigureIV-7 : diagrammes de phase des composés au Co et Ru établis par des mesures de transport (Rullier-Albenque 2009, 2010) ainsi que les températures correspondantes aux fractions paramagnétiques de 90%, 50% et 10% de la FigureIV-6.

Malgré des diagrammes de phase qualitativement similaires du point de vue des mesures macroscopiques, les diagrammes de phase établis par RMN sont très différents dans les deux types de composés.

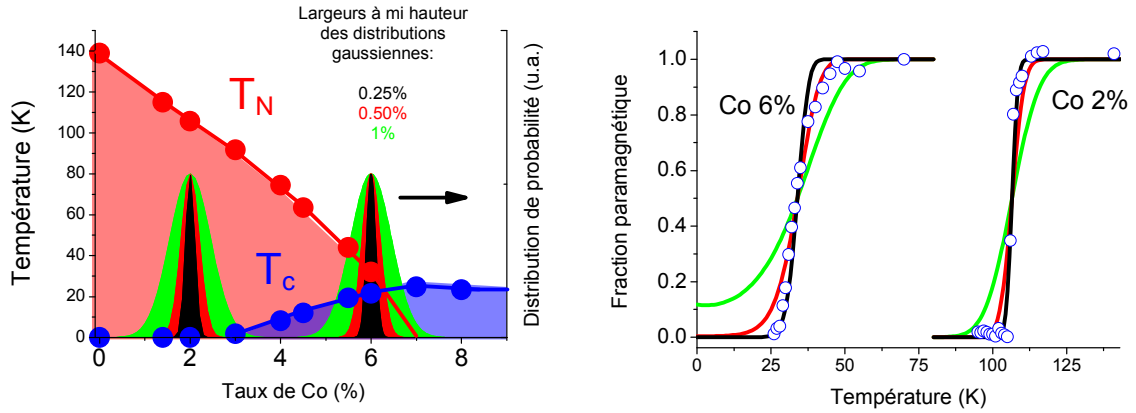
La distribution des températures de transition et la largeur de la transition magnétique associée trouvent leur origine dans les distributions de dopages de ces composés non stœchiométriques induites par la présence d'atomes substituants. On va montrer par la suite qu'elles dépendent de la nature de l'atome substituant : la distribution de dopage est faible dans le cas du Co et très marquée dans le cas du Ru.

3. Dopage au Co : un cas d'homogénéité électronique

Dans le cas du Co, le diagramme de phase établi à partir de nos mesures locales de RMN est en accord avec celui établi par les mesures de transport : l'ensemble de l'échantillon transite à une température que l'on peut définir à quelques Kelvins près et cette température diminue lorsque le taux de dopage en Co augmente.

A partir de la connaissance du diagramme de phase des échantillons au Co établis par des mesures de transport (Rullier-Albenque, 2009), on est capable de simuler la fraction paramagnétique en fonction de la température pour une distribution de dopage donnée.

Sur la FigureIV-8, on compare les fractions paramagnétiques en fonction de la température expérimentales et simulées pour trois distributions gaussiennes de largeur à mi hauteur : 0.25%, 0.5% et 1%.



FigureIV-8 : a) Diagramme de phase (Rullier-Albenque, 2009) et distributions de dopages gaussiennes de largeur à mi hauteur 0.25%, 0.5% et 1% (respectivement noire, rouge et verte) pour des échantillons de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=2% et x=6% (^{75}As, champ fixe H_0=7.5T) b) comparaison des fractions paramagnétiques en fonction de la température expérimentales (cercles vides) et simulées à partir des distributions présentées en a) (lignes pleines, mêmes codes couleurs)

Pour le Co 2%, la transition magnétique est bien décrite par la distribution de largeur 0.25% à mi hauteur. Pour le Co 6%, la fraction paramagnétique expérimentale est contrainte entre les distributions à 0.25% et 0.5% de largeur à mi-hauteur.

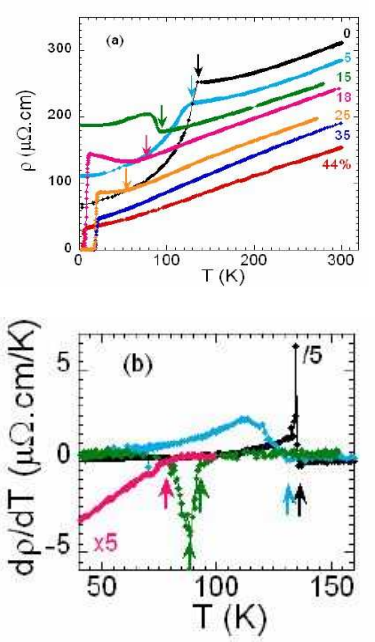
Dans l'échantillon au Co 6%, la raideur de la transition magnétique est assez remarquable car on se situe à un endroit du diagramme de phase qui est critique pour les propriétés d'homogénéité : la température de transition magnétique évolue très rapidement avec le dopage dans cette zone et une distribution de dopage de largeur à mi hauteur de seulement 1% entraîne une fraction paramagnétique résiduelle à basse température qui n'est pas observée expérimentalement. Dans cet échantillon, le dopage est donc très bien défini : il est compris au plus entre 5.8% et 6.2% autour de sa valeur moyenne de 6%.

Malgré un taux de substitution pouvant aller jusqu'à 6%, ces échantillons sont remarquablement homogènes du point de vue du dopage et par conséquent du point de vue des propriétés électroniques : la phase magnétique se développe de façon homogène sur tout l'échantillon.

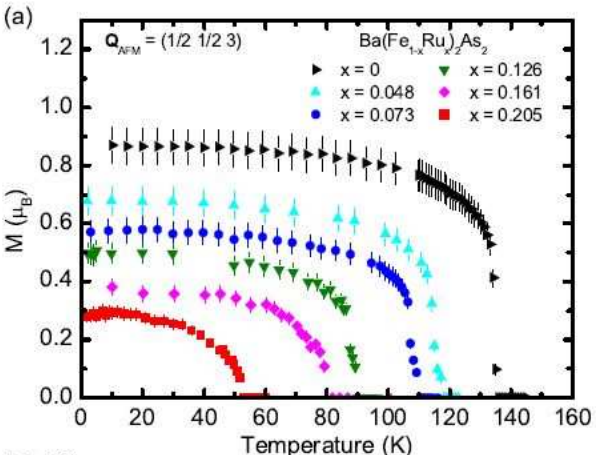
4. Dopage au Ru : un cas d'inhomogénéités électroniques locales

Le diagramme de phase du Ru établi par RMN est par contre en en désaccord avec les mesures macroscopiques de transport et de diffusion de neutrons (FigureIV-9 et FigureIV-10): en effet, celles-ci n'indiquent pas la présence d'inhomogénéités dans l'établissement du magnétisme. Le critère utilisé pour définir la température de transition dans les mesures de transport (cassure de la dérivée première de la résistivité en fonction de la température, Rullier-Albenque 2010) n'établit pas la présence de la distribution des

températures de transition que l'on observe en RMN. De même pour les mesures de diffusion de neutrons qui voient apparaître un moment magnétique à une température bien définie. Par ailleurs, ces mesures n'indiquent pas la présence de magnétisme dans les échantillons à 35% et 50%, tout comme la fraction paramagnétique résiduelle de 30% dans l'échantillon Ru dopé à 25%.



FigureIV-9 : mesures de transport (Rullier-Albenque, 2010) a) resistivité en fonction de la température et la température de transition magnétique indiquée par une flèche b) critère utilisé pour définir la température de transition



FigureIV-10 : mesures de diffusion de neutrons (Kim, 2011). Le moment magnétique apparaît à une température bien définie et l'on ne note pas la présence d'inhomogénéités dans l'établissement du magnétisme.

La contradiction apparente entre les mesures macroscopiques (transport, diffusion de neutrons) et nos mesures locales de RMN ne peut être expliquée que si ces inhomogénéités dans l'apparition du magnétisme (et donc les inhomogénéités de dopage) ont lieu à une échelle locale à laquelle est sensible la RMN mais pas les autres techniques. On va chercher dans la suite à déterminer l'échelle spatiale sur laquelle ces inhomogénéités interviennent et tenter de réconcilier les différentes mesures.

A l'aide de simulations, on va mettre en évidence la façon dont les inhomogénéités de dopage peuvent apparaître à une échelle locale. La comparaison des simulations avec les résultats expérimentaux nous donnera accès à l'échelle spatiale de ces inhomogénéités.

On suppose une distribution aléatoire du Ru dans l'échantillon[16] : dans une matrice de *N*N* sites atomiques, on associe au site de coordonnées *(i,j)* le nombre $n_{i,j}$ qui vaut 0 si le site correspond à un atome de Fe et 1 s'il correspond à un atome de Ru.

[16] Cette hypothèse est cohérente avec l'analyse du fond quadrupolaire dans l'état normal du chapitre III. Elle est par ailleurs justifiée par le fait qu'une ségrégation du Ru entre des zones sous-dopées et sur-dopées sur des échelles macroscopiques, et donc une distribution non aléatoire du Ru, se traduirait dans les mesures macroscopiques par une distribution des paramètres physiques associés (distribution du paramètre de maille en diffraction des rayons X, distribution de la température de transition en diffusion de neutrons, etc...), ce qui n'est pas observé expérimentalement (Rullier-Albenque 2010, Kim 2010).

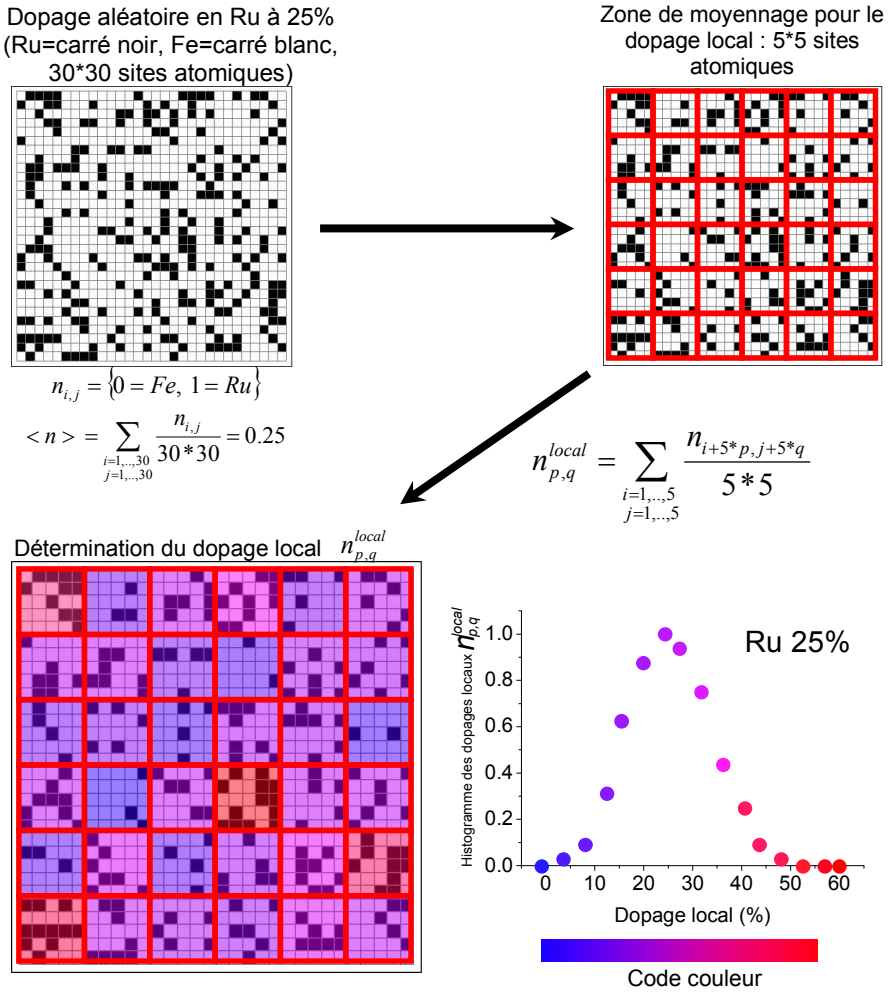
Le dopage moyen est donc de : $< n > = \sum_{\substack{i=1,..,N \\ j=1,..,N}} \frac{n_{i,j}}{N*N}$

Même dans le cas d'une distribution aléatoire du Ru, il y a des zones où le Ru est plus concentré et des zones où il est moins concentré. Pour préciser cela quantitativement, on définit la notion de *dopage local* : c'est le dopage que l'on détermine dans une zone spatiale délimitée par une extension de moyennage que l'on choisit. On subdivise donc la matrice initiale en sous matrices de *M*M* sites atomiques et le dopage local dans la zone correspondant à la sous matrice de coordonnées *(p,q)* s'écrit :

$$n_{p,q}^{local} = \sum_{\substack{i=1,..,M \\ j=1,..,M}} \frac{n_{i+M*p,j+M*q}}{M*M}$$

L'histogramme de l'ensemble des dopages locaux $n_{p,q}^{local}$ correspond à la distribution des dopages locaux dans l'échantillon pour l'extension *M*M* choisie pour le moyennage.

On présente à la FigureIV-11 l'exemple d'un dopage local sur un composé au Ru dopé à 25% pour une extension du moyennage sur 5*5 sites atomiques (*M*=5) dans une matrice de 30*30 sites atomiques (*N*=30).

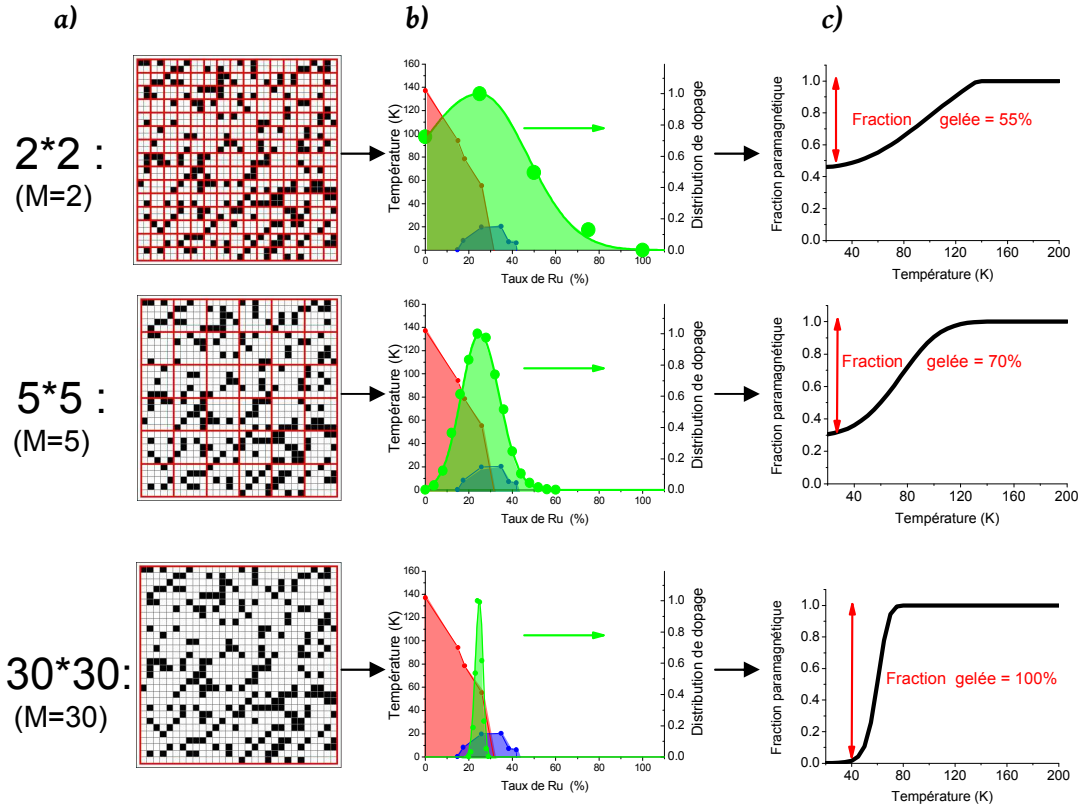


FigureIV-11 : représentation schématique de la notion de dopage local. Distribution aléatoire de 25% de Ru dans une matrice de 30*30 sites atomiques (Ru=carrés noirs, Fe=carrés blancs) et moyennage sur 5*5 sites pour définir le dopage local. En surbrillance, la couleur associé au dopage local de l'échelle des abscisses de l'histogramme des dopages locaux.

Dans les codes couleurs de cette figure, on voit qu'il y a un grand nombre de zones en violet (maximum de l'histogramme, situé au niveau du dopage moyen de 25%) et moins de zones qui sont en rouges et bleu (ailes de la distribution de dopage).

Le nombre fini de dopages locaux déterminés (par opposition à un continuum de valeurs) provient de la nature du moyennage effectué. En effet, en moyennant sur une zone de 5*5 sites atomiques, il n'y a qu'un nombre fini de dopages locaux possibles : 26 dans ce cas (5*5+1). On s'attend en réalité à un continuum de valeurs pour les dopages locaux (ce qui est justifié expérimentalement par la continuité des courbes des fractions paramagnétiques en fonction de la température). Dans la suite de cette étude, les distributions utilisées seront donc extrapolées entre les valeurs discrètes déterminées avec ce type de moyenne.

La gamme en dopages sur laquelle s'étend la distribution des dopages locaux est fonction du paramètre *M* choisi pour réaliser le moyennage. L'extension de la distribution des dopages locaux dans le diagramme de phase va consécutivement déterminer la largeur de la transition magnétique. Sur la FigureIV-12, on montre les distributions obtenues pour différentes extensions de moyennage au sein du diagramme de phase et les fractions paramagnétiques en fonction de la température déterminées à partir du diagramme de phase[17], tout comme on l'avait fait dans le cas du Co.

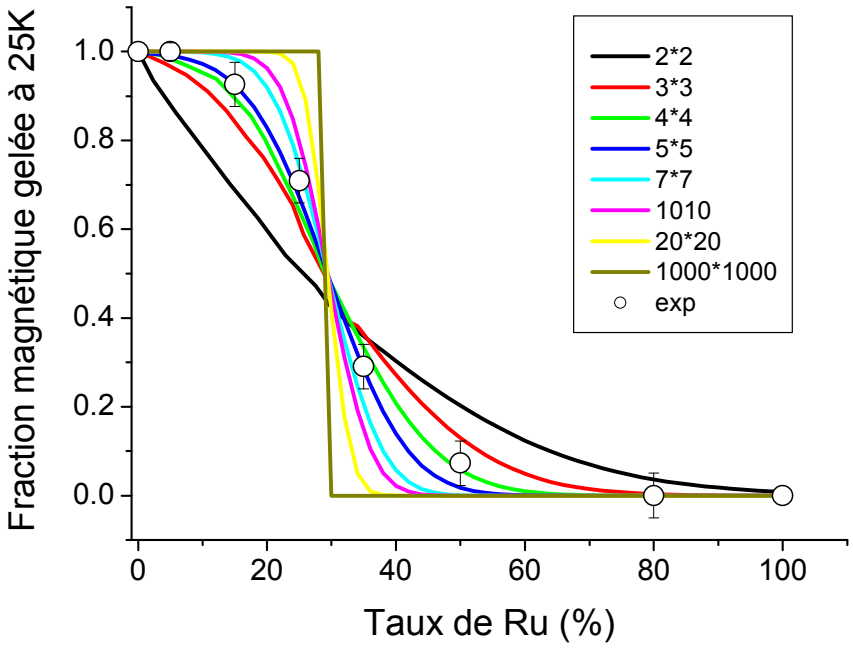


FigureIV-12 : a)simulation d'une distribution aléatoire de Ru à 25% (Ru=carrés noirs, Fe=carrés blancs) dans une matrice de 30*30 atomes et extension spatiale de la zone de moyennage qui définit le dopage local (carrés rouges de 2*2 (*M*=2), 10*10 (*M*=10) et 30*30 (*M*=30)) b) distribution de dopage local associée au moyennage choisi (courbe verte) représentée dans le diagramme de phase du Ru c) simulation de la fraction paramagnétique en fonction de la température et détermination de la fraction gelée à 25K.

[17] La dépendance en dopage de la température de mise en ordre magnétique (T_N) est extrapolée entre les points expérimentaux déterminés par les mesures de transport (FigureIV-3)

On voit dans cet exemple que la fraction gelée à basse température est très dépendante de l'extension *M* choisie pour déterminer la distribution des dopages locaux : plus l'extension *M* pour le moyennage est grande et plus la distribution de dopage est piquée autour de sa valeur moyenne, par conséquent la fraction gelée tend vers une fraction de 100% pour un échantillon « magnétique » au sens du diagramme de phase établi par les mesures de transport. Réciproquement, plus l'extension *M* pour le moyennage est faible et plus la distribution s'étend sur une grande partie du diagramme de phase jusque dans les zones paramagnétiques, diminuant ainsi la fraction gelée de l'échantillon à basse température. La fraction gelée à basse température est donc un bon critère pour déterminer la distribution des dopages locaux dans nos échantillons. On va calculer dans les simulations la fraction gelée à basse température en fonction du dopage pour différentes extensions *M* de la zone de moyennage afin de la comparer aux fractions gelées expérimentales.

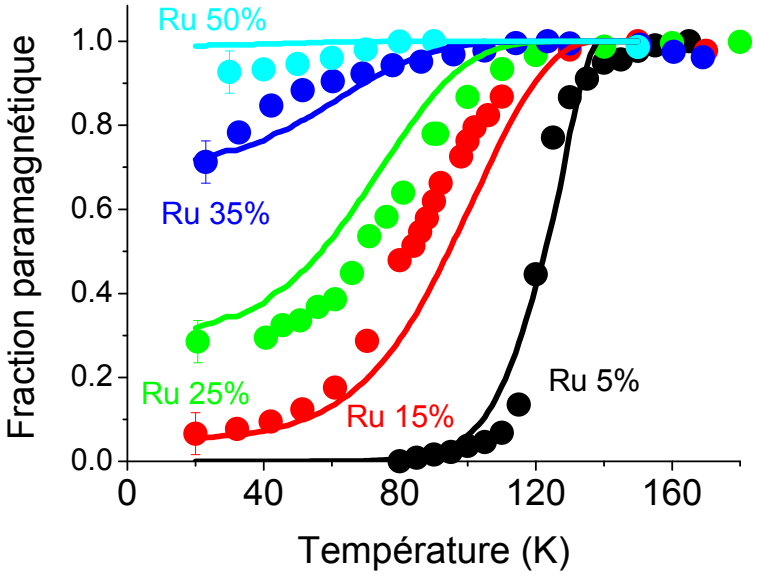
On compare ci-dessous les fractions gelées expérimentales à 25K avec les fractions déterminées à 25K à partir des simulations pour différentes extensions *M* de moyennage (FigureIV-13) :



FigureIV-13 : comparaison entre les fractions magnétiques gelées expérimentales à 25K et les fractions gélées à 25K issues des simulations pour différentes extensions *M* de moyennage réalisées sur une matrice de 1000*1000 sites atomiques (N=1000). (Ru 100% : Dey 2011 ; Ru 0% : pas de raie paramagnétique en dessous de 110K, voir chapitre V, FigureV-13)

Ainsi, la dépendance en dopage des fractions gelées observées expérimentalement peut être expliquée lorsque le dopage local est distribué et que l'extension de la zone qui définit la distribution des dopages locaux est de $M = 5(1)$. Avec les paramètres de maille du matériau, cela représente des zones dont l'étendue spatiale est comprise entre 1nm² et 2nm². Le dopage local varie par conséquent à une échelle nanométrique et de façon corrélée induit des inhomogénéités dans l'apparition du magnétisme à cette même échelle : la taille typique des domaines magnétiques qui apparaissent en fonction de la température est par conséquent de l'ordre du nm².

Sur la FigureIV-14, on présente une comparaison de la dépendance en température des fractions paramagnétiques expérimentales et simulées avec l'extension *M*=5 précédemment déterminée.

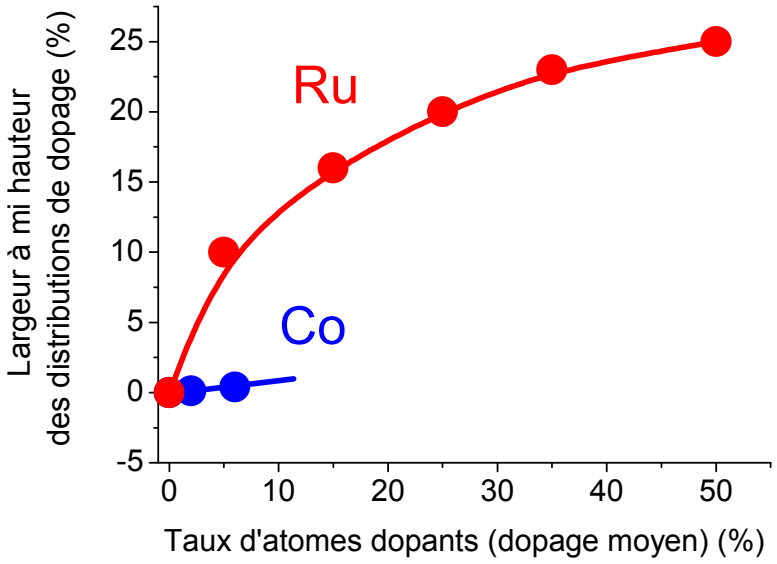


FigureIV-14 : Comparaison des fractions paramagnétiques en fonction de la température expérimentales (ronds/ $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=5%, x=15%, x=25%, x=35%, x=50%, ^{75}As, champ fixe H_0=7.5T) et simulés (traits pleins). Les simulations sont effectuées pour une extension M=5 déterminée à partir à la FigureIV-13.

L'accord est assez remarquable entre les courbes expérimentales et les courbes simulées *dans l'ensemble du diagramme de phase en utilisant une unique valeur M=5 pour l'extension de la zone de moyennage du dopage local* : on comprend à la fois l'origine de la fraction gelée à basse température mais aussi la dépendance en température des fractions paramagnétiques et leurs largeurs importantes.

Les désaccords qu'il existe entre les courbes simulées et expérimentales peuvent avoir comme origine l'incertitude sur la valeur absolue des fractions paramagnétiques expérimentales (de l'ordre de 10%, ce qui correspond à la valeur typique du désaccord observé) ou bien l'incertitude sur la dépendance précise en dopage de la température de mise en ordre magnétique (T_N). En effet, il est nécessaire de connaître la dépendance en dopage de T_N afin de déterminer la dépendance en température des fractions paramagnétiques à partir des distributions de dopage : on a donc du extrapoler entre les dopages du diagramme de phase de la FigureIV-3. La dépendance particulière en dopage de la T_N utilisée peut par conséquent expliquer le faible désaccord entre les courbes expérimentales et simulées.

Par ailleurs, les largeurs à mi hauteur des distributions de dopage ainsi obtenues dans le cas du Ru sont un ordre de grandeur plus important que dans le cas des échantillons au Co (FigureIV-15).



FigureIV-15 : comparaison des largeurs à mi hauteur des distributions de dopage local dans les échantillons au Co et au Ru. Les largeurs des distributions dans le cas du Co ont été déterminées à la FigureIV-8. Les largeurs des distributions dans le cas du Ru sont déterminées pour des distributions de dopage local correspondant à l'extension spatiale de M=5 pour le moyennage qui a été contrainte par la comparaison expérimentale de la FigureIV-13.

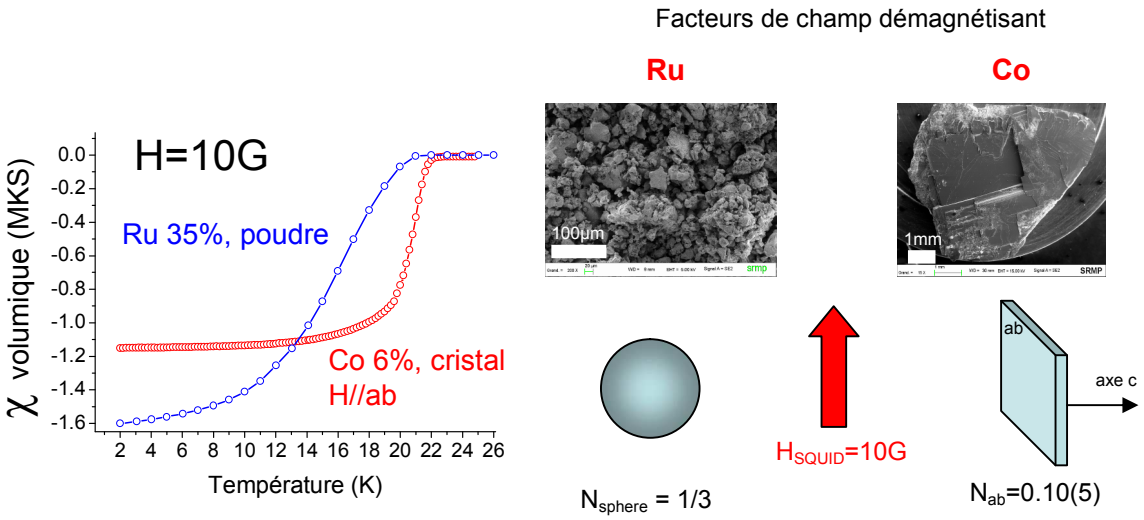
Dans le cas du Ru, les largeurs de ces distributions proviennent d'un dopage local que l'on doit définir à une échelle nanométrique (M=5). Pour expliquer les très faibles largeurs des distributions de dopage dans le cas du Co, cela nécessite de moyenner le dopage sur des distances très grandes de l'ordre de la centaine de nanomètre ou plus (M > 200; on peut montrer que la largeur de la distribution de dopage évolue en $1/M$) : dans les composés au Co, le dopage varie donc à une échelle au moins mesoscopique.

La différence très marquée entre Co et Ru sur la FigureIV-15 semble indiquer que cet effet est intrinsèquement lié à la nature du dopant, et non aux taux de dopage importants utilisés pour induire les phases à basse température dans le cas du Ru comparé au Co. Cela pointe vers un rôle fondamentalement différent des deux types d'atomes sur les propriétés électroniques des plans FeAs. On reviendra sur ce point lors de la discussion à la fin de cette partie.

5. Homogénéités comparées entre Co et Ru pour la phase supraconductrice

Cette différence fondamentale entre les distributions de dopage dans les échantillons au Ru et les échantillons au Co se traduit par des transitions magnétiques qualitativement différentes dans les deux types composés qui nous ont permis de caractériser les inhomogénéités électroniques présentes dans les échantillons. On cherche à déterminer ici si le caractère homogène/inhomogène des propriétés électroniques se reflète aussi dans l'apparition de la phase supraconductrice que l'on détermine à partir des transitions supraconductrices mesurées en SQUID.

Sur la FigureIV-16, on présente les transitions supraconductrices non corrigées des facteurs de champ démagnétisant pour des échantillons au Co et au Ru proches des dopages où la supraconductivité est optimale :



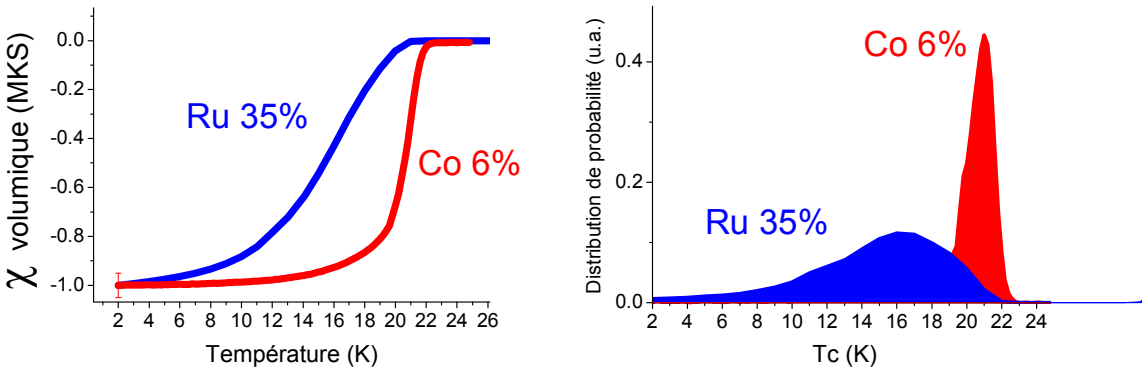
FigureIV-16 : Gauche : transitions supraconductrices mesurées par SQUID non corrigées des facteurs de champ démagnétisant. Droite : facteurs de champ démagnétisant utilisés. On approxime les poudres au Ru par des grains sphériques ; le facteur de champ démagnétisant selon ab pour le Co est déterminé à partir des dimensions du cristal.

Les dimensions du cristal dopé au Co permettent de déterminer le facteur pour corriger du champ démagnétisant selon l'axe ab. Le cas du Ru est plus subtil car il s'agit de poudres : l'observation au microscope montre des grains sans forme particulière (pas de plaquettes comme dans le cas des cristaux) et qui s'orientent dans toutes les directions. On a donc choisi de prendre un facteur de champ démagnétisant moyen de 1/3, soit sa valeur dans le cas d'une sphère. Dans les deux cas, la fraction supraconductrice corrigée du champ démagnétisant tend vers 100% à basse température (FigureIV-17). Dans le cas du Ru, malgré la grande incertitude sur le facteur de champ démagnétisant à utiliser, la fraction volumique brute de -1.6 à basse température indique que l'échantillon possède une fraction supraconductrice importante.

L'échantillon au Co transite presque totalement en quelques Kelvins alors que la transition supraconductrice est plus large en température dans le cas du Ru.

Dans l'hypothèse où les largeurs des transitions seraient uniquement dues à une distribution des températures critiques supraconductrices, on peut estimer la distribution des températures critiques en effectuant la dérivée des courbes expérimentales (FigureIV-17).

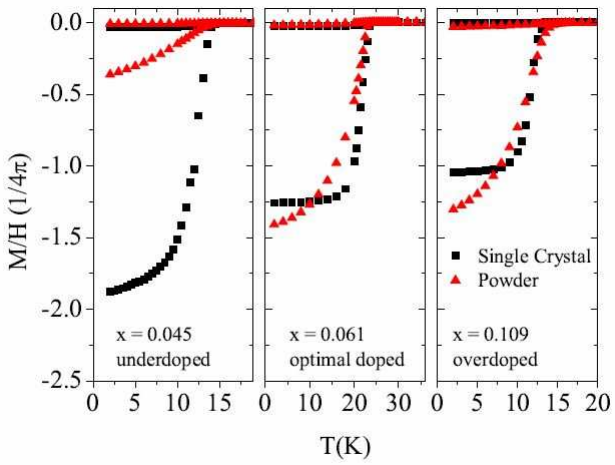
Dans ce cas, la distribution des températures critiques est plus importante dans les composés au Ru que dans ceux au Co : la largeur à mi hauteur de la distribution des températures critiques est de 9K dans le cas du Ru alors qu'elle est inférieure à 2K dans le cas du Co.



FigureIV-17 : comparaison de deux échantillons complètement supraconducteurs (Ru35% et Co6%). Gauche : transitions supraconductrices après correction des facteurs de champ démagnétisant ; Droite : dérivées des courbes expérimentales de transition supraconductrice qui donnent la distribution de probabilité des températures critiques dans les deux cas.

Il est à noter que les largeurs des transitions peuvent avoir d'autres origines bien moins évidentes à quantifier qu'une simple distribution de températures critiques. Dans le cas particulier des poudres, les transitions peuvent être élargies par exemple du fait de l'apparition de supraconductivité dans les joints de grain ou bien si la taille des grains devient de l'ordre de la longueur de pénétration de London. De plus, si l'apparition de la supraconductivité est inhomogène au sein d'un grain et apparaît localement comme semble le suggérer notre étude des inhomogénéités des phases magnétiques dans les échantillons au Ru, les zones supraconductrices peuvent être couplées au moyen d'un effet Josephson, ce qui complique d'autant l'analyse de la transition supraconductrice.

Il semble en effet difficile de comparer les largeurs des transitions supraconductrices dans des poudres et dans des cristaux comme le montre une étude sur le $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (FigureIV-18, Chu 2009)



FigureIV-18 : comparaison des transitions supraconductrices dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ entre des cristaux (carrés noirs) et les mêmes cristaux broyés en poudre (carrés rouges) (d'après Chu 2009)

On remarque des transitions supraconductrices plus larges en température dans les poudres que dans les cristaux : cela peut signifier une détérioration de la qualité des échantillons lorsque les poudres sont obtenues par broyage ou bien des transitions supraconductrices propres à la physique complexe de la supraconductivité dans les poudres.

Il n'est donc pas possible de pousser plus loin cette analyse et de remonter à la distribution de dopage associée aux largeurs des transitions supraconductrices comme on l'avait fait dans le cas des transitions magnétiques.

On peut dire cependant que les largeurs des deux transitions sont cohérentes avec les distributions de dopage évoquées plus haut. Dans le cas du Co où la transition est raide, cela montre la bonne homogénéité du cristal et la faible distribution de dopage dans celui-ci: comme on l'a évoqué, de nombreux effets peuvent élargir une transition supraconductrice (longueur de pénétration, géométrie du cristal, etc...) et la transition étroite en température indique par conséquent une remarquable homogénéité de phase supraconductrice dans l'échantillon. Dans le cas du Ru, l'analyse est plus compliquée et la largeur pourrait provenir ou bien de la forte distribution de dopage déjà évoquée ou bien d'une physique de poudre : on ne peut pas conclure simplement à partir de cette analyse SQUID sur la présence d'inhomogénéités électroniques de la phase supraconductrice dans l'échantillon. On verra cependant dans la partie « Coexistence entre magnétisme et supraconductivité » (partie B) qu'une analyse des fractions supraconductrices en fonction du dopage montre que la supraconductivité s'établit de manière inhomogène dans les échantillons au Ru (les fractions supraconductrices ne sont pas de 100% dans les échantillons autres que le Ru 35%), ce qui confirme la présence des inhomogénéités de dopage dans ces composés.

6. Origine de la différence entre dopages en Co et en Ru

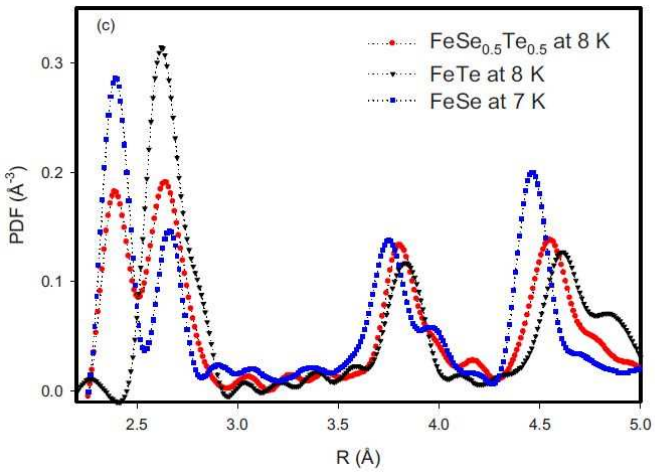
On vient de voir que les échantillons au Co et au Ru sont fondamentalement différents du point de vue de l'homogénéité électronique. Le dopage en Co réalise un état électronique homogène : les distributions de dopages sont très faibles et les phases magnétiques et supraconductrices s'établissent de manière homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Le dopage en Ru réalise un état électronique très inhomogène à une échelle locale : le magnétisme apparaît de manière inhomogène spatialement et en fonction de la température et les distributions de dopage sont très grandes. Dans le cas du Ru, on a montré que la taille typique des domaines magnétiques est de l'ordre du nanomètre. On a également montré que ces inhomogénéités étaient un effet intrinsèque lié au dopant utilisé et non au taux de dopage.

On cherche dans cette partie à comprendre l'origine de cette différence entre les deux types de dopants. On va notamment montrer que le Ru a un effet local sur les propriétés électroniques alors que le Co engendre des modifications homogènes des propriétés électroniques sur l'ensemble du cristal.

Dans le cas des échantillons au Co, la structure électronique est celle d'une structure de bande rigide indépendante du taux de dopage en Co. Il a été montré par des mesures d'ARPES que le Co libère un électron supplémentaire vis-à-vis du Fe qui va remplir des états électroniques vides au niveau de Fermi (Brouet 2009). Par conséquent, cet électron a un caractère itinérant et se délocalise sur l'ensemble du cristal : il réalise un état électronique homogène. Un état électronique inhomogène se traduirait par une distribution de dopage dans l'échantillon : ceci est réfuté par nos expériences dans l'état normal (voir chapitre III) et l'état magnétique gelé qui montrent que le dopage est très homogène dans ces échantillons (distribution inférieure à 0.4% pour un dopé à 6%). Il est naturel que cet état

électronique homogène à haute température donne lieu à un état électronique homogène à basse température : par conséquent, le magnétisme et la supraconductivité apparaissent de manière homogène dans les échantillons au Co.

Dans le cas du Ru, les résultats de nos expériences indiquent que l'atome a un impact à une échelle nanométrique sur les propriétés électroniques. On sait par ailleurs que cet atome réalise un dopage isovalent (voir chapitre III) et ne libère pas de porteurs de charge au sein des plans FeAs (Brouet 2010, Dhaka 2011). Ayant un rayon ionique plus grand que l'atome de Fe, il réalise une pression chimique au sein du matériau en modifiant les paramètres de maille a,b et c (a et b multipliés par un facteur 1.02 et c par un facteur 0.97 entre le composé non dopé et le composé dopé à 50% en Ru ; Rullier-Albenque, 2010). Cette modification des paramètres de maille a, b et c est un effet macroscopique moyen mais le mécanisme physique par lequel s'effectue cette pression chimique possède certainement un caractère local : la modification par le Ru des distances interatomiques avec ses atomes plus proches voisins. En effet, il a été montré dans d'autres supraconducteurs à base de Fe dans lesquels on fait varier les propriétés électroniques par un mécanisme de pression chimique que les modifications de la structure cristallographique engendrées par l'atome substituant ont un caractère local (Louca 2010). Dans le composé $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ dans lequel la substitution du Se par du Te induit une pression chimique, les auteurs montrent que l'atome de Fe possède deux environnement différents : l'un associé à la coordination tétraédrique avec le Se et l'autre avec Te (FigureIV-19). Ainsi, il n'y a pas d'environnement « moyen » pour l'atome de Fe, mais bien deux environnements locaux distincts, avec des liaisons de longueurs différentes, des angles différents avec ses atomes voisin, etc..



FigureIV-19 : Fonction de paire de densité de neutrons (PDF) en fonction de la distance R par rapport à l'atome de Fe. Les pics indiquent les distances avec les atomes voisins. La PDF de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ n'interpole pas celles de FeSe et FeTe mais est la superposition de ces deux, indiquant deux environnements cristallographiques locaux différents : l'un associé à Fe-Se et l'autre à Fe-Te. (d'après Louca 2010)

Les mesures de diffraction de rayons X sont insensibles à la présence de ces environnements locaux et les paramètres de maille qu'ils déterminent interpolent entre les paramètres de maille des composés stœchiométriques purs (Loi de Vegard). On voit donc que le mécanisme de pression chimique est local au sens où il modifie les distances interatomiques à l'échelle d'une maille élémentaire seulement mais qu'il se reflète dans les mesures macroscopiques par une modification des paramètres de mailles moyens.

Ce mécanisme est donc très certainement à l'œuvre dans les échantillons au Ru, ce qui permet d'expliquer la nature locale de leur effet sur les propriétés électroniques. L'effet

le plus immédiat de la modification des distances interatomiques peut être une modification locale des corrélations électroniques au niveau du Ru ce qui a des répercutions sur l'établissement des phases électroniques comme le magnétisme et la supraconductivité.

Des mesures d'ARPES montrent en effet que la structure électronique est très peu affectée par le dopage en Ru jusqu'à des dopages de 50% (Dhaka 2011) alors que les propriétés électroniques à basse température évoluent grandement dans cette gamme de dopage : le matériau passe successivement d'une phase magnétique à supraconductrice et enfin métallique. Pour expliquer cela, les auteurs de l'étude proposent que le Ru « dilue » les corrélations magnétiques sans affecter la structure de bande du matériau : ses orbitales étant moins corrélées que celles du Fe, son introduction diminue en moyenne les corrélations comme par exemple le facteur de Stoner qui est responsable de l'instabilité magnétique.

L'origine physique des différences entre les phases homogène/inhomogène au sein des échantillons de Co et de Ru est donc très certainement le mécanisme par lequel ils modifient la structure électronique : soit de manière homogène avec la libération d'un électron itinérant dans le cas du Co, soit de manière inhomogène avec la modification locale des distances interatomiques et des corrélations qui leurs sont étroitement liées.

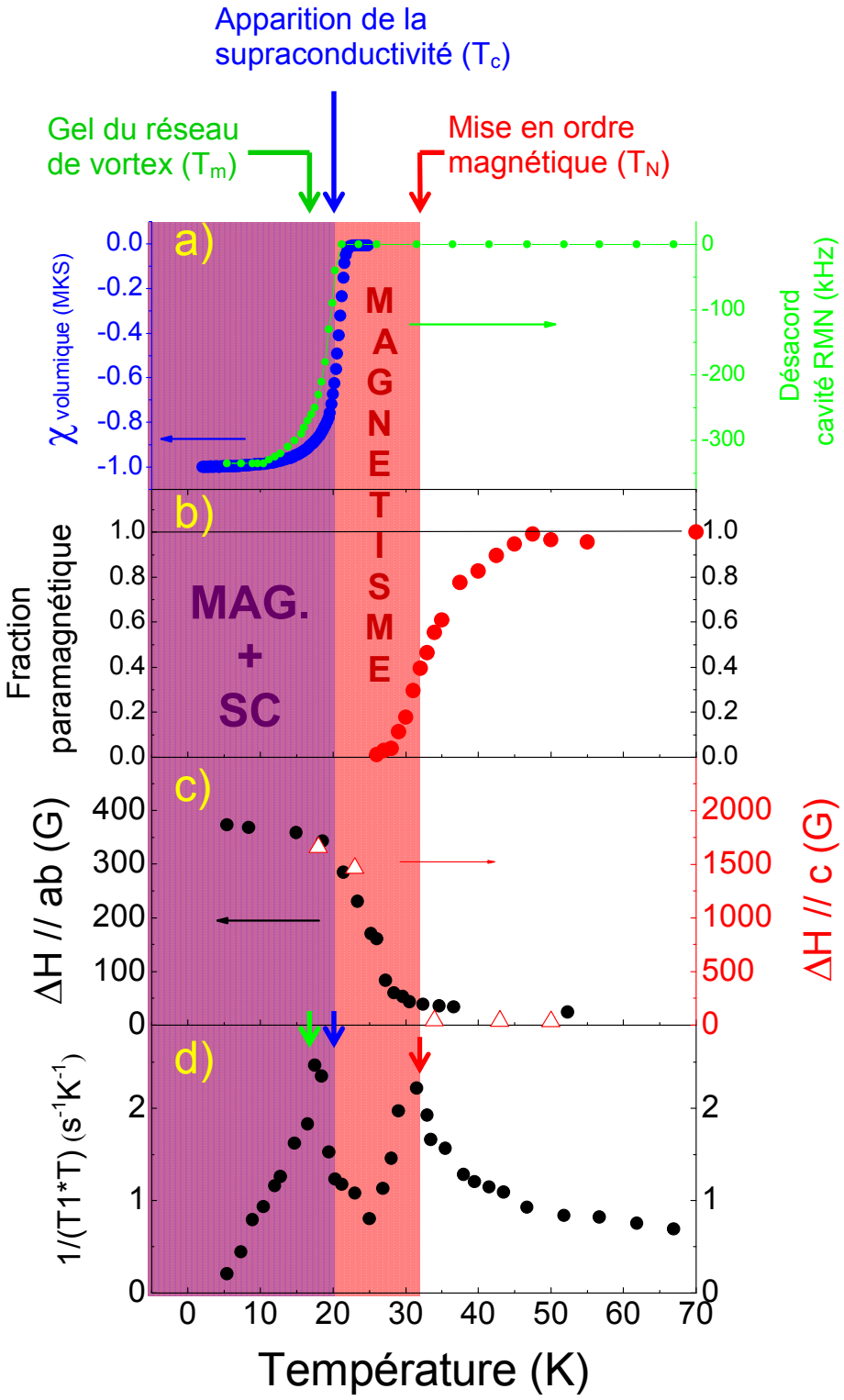
On remarque également la nature fondamentalement différente du mécanisme de déstabilisation du magnétisme au profit de la supraconductivité. Dans le cas du cas du Co, on déstabilise la phase magnétique à partir de modifications homogènes de la structure de bande du matériau (ce point sera discuté plus en détail dans le chapitre V : « Nature de l'ordre magnétique»). Dans le cas du Ru, on déstabilise ce magnétisme localement, un peu comme une dilution magnétique. Malgré cette différence essentielle, la supraconductivité apparaît au sein des deux matériaux.

Dans ce contexte, on va chercher à comprendre plus en détail la façon dont cette supraconductivité apparaît une fois le magnétisme déstabilisé dans les deux cas. D'après les mesures macroscopiques, la supraconductivité s'établit avant que le magnétisme ait totalement disparu et elle coexiste même avec celui-ci dans les échantillons au Co et au Ru (FigureIV-2 et FigureIV-3). Cependant, la nature de la coexistence entre ces deux phases ne peut pas être déterminée à partir de mesures macroscopiques. La RMN va nous permettre de préciser la nature de cette coexistence et de déterminer si ces phases sont ségrégées ou bien si elles coexistent à une échelle locale.

B. Coexistence entre magnétisme et supraconductivité

1. Le cas du Co : coexistence atomique et homogène

Sur la FigureIV-20, on présente nos mesures à la fois macroscopiques et locales par RMN qui démontrent l'apparition de magnétisme (T_N = 31K) et de supraconductivité (T_c=21K) sur l'ensemble de l'échantillon, et de fait leur coexistence homogène jusqu'à une échelle atomique. Les signatures de la présence de ces deux phases se voient à la fois à travers des mesures statiques (panneaux a, b et c) et dynamiques (panneau d).



FigureIV-20 : Quantités reflétant l'apparition du magnétisme et la supraconductivité en fonction de la température dans : $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=6%,^{75}As, champ fixe H_0=7.5T a) susceptibilité magnétique volumique corrigée des facteurs de champ démagnétisant mesurée par SQUID sous 10G après refroidissement en champ nul (points bleus) et désaccord de la cavité RMN signalant l'apparition de supraconductivité in situ sous 7.5T (points verts) b) fraction paramagnétique présentée à la partie précédente c) largeurs à mi-hauteur des spectres RMN selon les directions c (triangles) et ab (points) traduisant l'apparition d'un champ interne sur le noyau d'^{75}As et proportionnelles au moment magnétique moyen présent sur les atomes de Fe (une analyse détaillée des largeurs sera effectuée dans le chapitre « Nature de l'ordre magnétique ») d) $1/(T_1T)$ mesurée selon ab (T_1 est le temps de relaxation spin-réseau) présentant des maximums signalant les transitions magnétique et supraconductrice

à T = T_N = 31K : développement du magnétisme gelé

On suit l'apparition du magnétisme en fonction de la température à partir de la fraction paramagnétique (panneau b) déterminée en intégrant les spectres RMN suivant l'axe c sur une fenêtre spectrale délimitée par la raie à haute température (voir partie précédente). On peut également suivre le développement du moment magnétique sur les atomes de Fe par le champ interne induit sur le site ^{75}As et les largeurs de raie correspondantes des spectres RMN (panneau c). Ces largeurs sont directement proportionnelles au moment magnétique moyen présent sur les atomes de Fe. (Une analyse plus détaillée des largeurs de raies et des distributions de champ interne sera effectuée dans le chapitre « Nature de l'ordre magnétique »).

La fraction paramagnétique en fonction de la température indique une transition magnétique qui s'établit sur une gamme en température de l'ordre de 10K autour de T≈30K, compatible avec une très faible distribution de dopage dans l'échantillon comme on l'a montré à la partie précédente (+/- 0.2% pour cet échantillon dopé en Co à 6%).

Dans le même temps, on observe l'augmentation des largeurs de raie selon les deux directions c et ab d'application du champ magnétique.

La température à laquelle les raies s'élargissent correspond au maximum du taux de relaxation $1/(T_1T)$ à T_N=31K. Ce maximum traduit le ralentissement critique des fluctuations de spin qui précède l'apparition d'un magnétisme statique. Avec notre résolution expérimentale en température, les températures du pic de $1/(T_1T)$ et d'apparition du champ interne dans les spectres se confondent car la RMN est sensible aux fluctuations de très basse énergie (~ μeV) qui sont maximales près de la transition magnétique.

On observe par conséquent l'apparition d'un magnétisme statique sur l'ensemble de l'échantillon à $T<T_N$=31K.

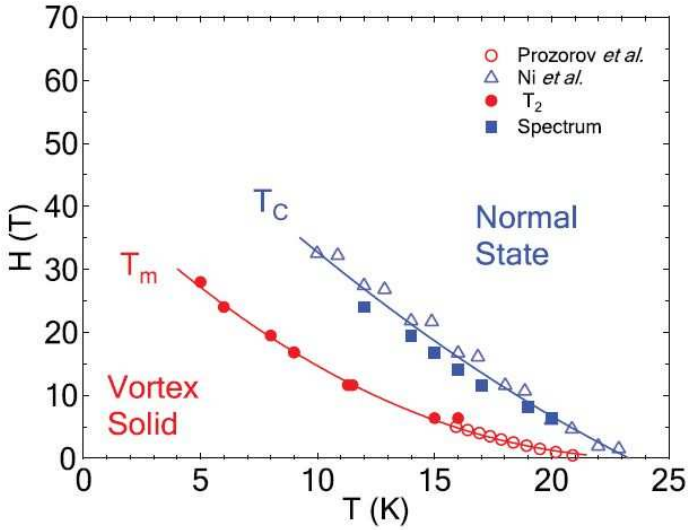
à T = T_c = 21K : apparition de la supraconductivité

L'apparition de la supraconductivité a elle aussi été déterminée de plusieurs manières. Tout d'abord avec la mesure de la susceptibilité magnétique volumique par SQUID déjà présentée à la partie précédente (panneau a). Cette mesure a été réalisée sous 10G selon la direction des plans ab après refroidissement en champ nul. La susceptibilité magnétique volumique brute tend vers -1.15emu/cm^3 à basse température (FigureIV-16) ce qui correspond à une fraction supraconductrice de plus de 95% après correction des facteurs de champ démagnétisant. Comme on l'a montré à la partie précédente, l'ensemble de l'échantillon transite en 2K (largeur à mi hauteur de la distribution des températures critiques), ce qui démontre la remarquable homogénéité de l'échantillon.

Dans l'expérience RMN, l'échantillon est placé dans un champ magnétique d'environ 7.5T. Afin de déterminer la température d'apparition de la supraconductivité, on mesure le désaccord de la cavité RMN en fonction de la température : cela est équivalent à faire une mesure de susceptibilité magnétique alternative à une fréquence d'environ 50MHz. On remarque que l'effet du champ sur la température d'apparition de la supraconductivité est faible puisque l'onset de la température critique diminue d'1K seulement.

à T = T_m = 17K : irréversibilité du réseau de vortex

A 17K, soit 4K en dessous de la température d'apparition de la supraconductivité dans l'expérience RMN, on constate un second maximum de la relaxation nucléaire ($1/(T_1T)$, panneau d). Ce maximum est corrélé à la présence de l'état supraconducteur : dans le cas d'échantillons purement magnétiques, on ne constate pas de tel phénomène et $1/(T_1T)$ devient indépendant de la température une fois le magnétisme établi (Kitagawa, 2008). On peut expliquer ce maximum par le ralentissement de la dynamique du réseau de vortex dans l'échantillon à une température plus basse que la température d'apparition de la supraconductivité et correspondant à la température d'irréversibilité du réseau de vortex. On s'attend en effet à ce qu'un ralentissement de cette dynamique entraîne un pic de relaxation nucléaire induit par le ralentissement des fluctuations du champ hyperfin sur le site ^{75}As. Un diagramme de phase des vortex a été établi dans un échantillon supraconducteur dopé au Co à 7% (FigureIV-21) (Oh 2011). Dans un champ magnétique de 7T, la supraconductivité apparaît à T_c=20K et l'irréversibilité du réseau de vortex se manifeste à T_m=15K, ce qui est pleinement cohérent avec les valeurs trouvées dans notre cas pour l'apparition de la supraconductivité et le maximum de $1/(T_1T)$.



FigureIV-21 : Diagramme de phase des vortex dans un échantillon dopé au Co à 7% (Oh 2011). Il est établi à partir de mesures de T_2 et de largeurs de raie de spectres RMN. Sont également reportés des points expérimentaux provenant de deux autres études (Ni 2008, Prozorov 2008). La température T_c caractérise la transition supraconductrice sous champ. La température T_m caractérise la ligne d'irréversibilité du réseau de vortex.

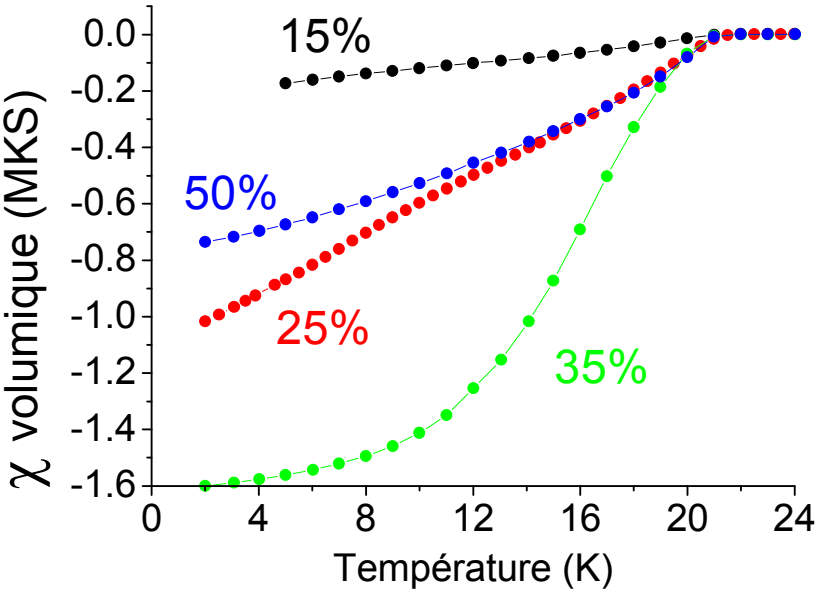
Ce second maximum de la relaxation nucléaire traduit par conséquent la présence de l'état supraconducteur au niveau des mêmes sites Fe qui voyaient auparavant la transition magnétique à T_N=31K (premier maximum de relaxation nucléaire). L'ensemble des sites restent par ailleurs magnétiques lorsque s'établit la supraconductivité comme l'attestent les champs internes présents sur l'ensemble de la raie RMN et la non réapparition d'une raie paramagnétique en dessous de la température critique supraconductrice.

Ainsi, à partir des mesures statiques (transition supraconductrice mesurée par SQUID, fraction magnétique gelée de 100% et développement homogène de champs internes sur la raie RMN, panneaux a, b et c), on démontre la coexistence homogène jusqu'à une échelle atomique (échelle de résolution spatiale de la RMN) de magnétisme et de supraconductivité sur tout l'échantillon en dessous de 21K. Cette coexistence est par

ailleurs confirmée par des mesures dynamiques ($1/T_1T$, panneau d) qui signalent la présence des deux ordres au niveau des mêmes sites Fe.

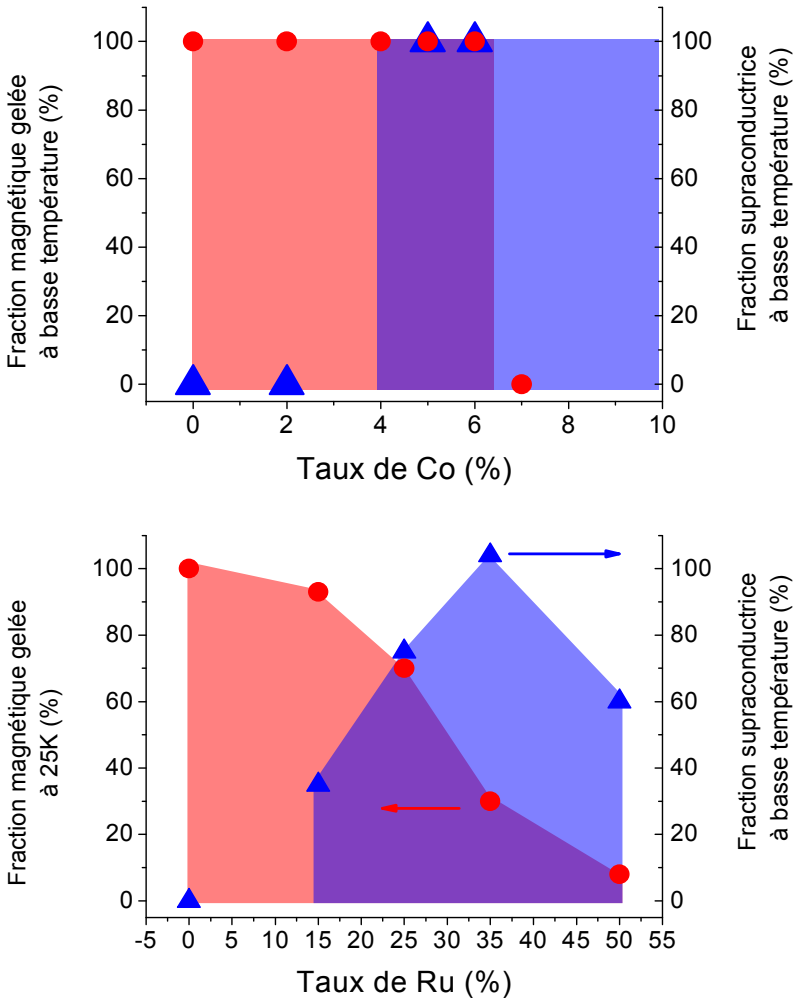
2. Le cas du Ru : coexistence inhomogène et ségrégation de phase

La situation est différente dans le cas du Ru. On présente sur la FigureIV-22 la susceptibilité magnétique volumique en fonction de la température pour les échantillons au Ru dopés à 15%, 25%, 35% et 50%.



FigureIV-22 : susceptibilité magnétique volumique non corrigée des facteurs de champ démagnétisant en fonction de la température pour les échantillons au Ru dopés à 15%, 25%, 35% et 50%. On constate la présence de supraconductivité dans tous les échantillons et une température d'onset identique (21K) pour toutes les transitions.

On constate la présence de supraconductivité dans tous les échantillons et une température critique « d'onset » (démarrage de la transition) identique quelque soit le dopage. Dans le cas des poudres au Ru, on peut corriger ces mesures des facteurs de champ démagnétisant en prenant comme facteur de champ démagnétisant moyen celui d'une sphère (1/3) (voir partie précédente). On détermine alors la fraction supraconductrice extrapolée à basse température (0K) en fonction du taux de Ru. Sur la FigureIV-23, on présente en fonction du taux de Ru les fractions supraconductrices extrapolées à basse température et les fractions magnétiques gelée à 25K, ainsi que les fractions magnétiques et supraconductrices à basse température des composés au Co.



FigureIV-23 : fractions supraconductrices corrigées des facteurs de champ démagnétisant et fractions magnétiques dans les échantillons au Co et au Ru. Les échantillons de cette étude sont : $BaFe_2As_2$ non dopé (voir chapitre «Nature de l'ordre magnétique»), Co 6%, Ru 15%, 25%, 35% et 50%. Les valeurs expérimentales correspondant aux autres composés sont extraites de la littérature (Kitagawa 2008, Ning 2009, Julien 2009, Oh 2011).

Cette figure comparative indique que la nature de la coexistence entre le magnétisme et la supraconductivité est différente dans les deux types de composés : elle est homogène dans les échantillons au Co (ce que l'on a vu à la partie précédente) et inhomogène dans ceux au Ru. La coexistence homogène se définit en effet par un échantillon qui est à la fois 100% magnétique et 100% supraconducteur : les composés à 5% (Julien 2009) et 6% (Laplace 2009) au Co présentent donc une coexistence homogène[18]. Dans les échantillons au Ru, aucun composé n'est simultanément complètement magnétique et supraconducteur : ces deux phases coexistent donc au sein de l'échantillon de manière inhomogène.

[18] La borne inférieure de la zone de coexistence sur la FigureIV-23 dans les échantillons au Co est relativement arbitraire, car les seuls composés dans lesquels la coexistence homogène a été démontrée sont ceux à 5% et 6%. On spécule cependant que cela traduit une caractéristique intrinsèque de ces échantillons et par conséquent que la coexistence homogène est présente des l'apparition de la supraconductivité à plus faible dopage que 5%.

Comme dans le cas du développement inhomogène des phases magnétiques, on attribue cette coexistence inhomogène à la distribution du dopage local dans les échantillons au Ru. Dans le cas des phases magnétiques, on a montré qu'il fallait définir un dopage local à une échelle de l'ordre du nm^2. Cela correspond par conséquent à la taille typique des domaines pour laquelle on doit définir les transitions de phases dans ces échantillons. Cette analyse est compatible avec l'apparition de supraconductivité pour des domaines de taille similaire puisque la longueur de cohérence des paires de Copper dans les échantillons de la famille 122 est de 2-3nm (Yin, 2009). Il n'est cependant pas possible à partir de nos mesures de déterminer plus précisément la taille typique des domaines supraconducteurs.

Du point de vue de la coexistence spatiale des deux phases dans les composés au Ru, une analyse des fractions permet de montrer qu'elles peuvent coexister sur les mêmes sites Fe dans certains cas. Ainsi, dans le Ru 15%, la fraction supraconductrice est de 30% quand l'échantillon est presque totalement gelé magnétiquement (95%) : les zones supraconductrices s'établissent donc au niveau des zones déjà magnétiquement gelées. A l'inverse, dans le Ru 35%, la fraction magnétique de 30% dans un échantillon complètement supraconducteur montre qu'il existe des zones de l'échantillon qui sont uniquement supraconductrices.

Dans le cas des échantillons dopés au Ru, on a donc une coexistence à une échelle nanométrique de zones uniquement magnétiques, de zones où magnétisme et supraconductivité coexistent sur les mêmes sites Fe, de zones uniquement supraconductrices et de zones paramagnétiques.

On vient de voir que **la coexistence entre magnétisme et supraconductivité est de nature différente dans les composés au Co et au Ru : elle est homogène sur l'ensemble des sites Fe dans le cas du Co et ségrégée à une échelle nanométrique dans le cas du Ru.** Afin de comprendre cette différence fondamentale, on doit s'interroger sur la manière dont ces instabilités apparaissent et la raison pour laquelle elles peuvent coexister.

3. La supraconductivité non conventionnelle et sa relation avec le magnétisme

La question de la coexistence entre magnétisme et supraconductivité est fondamentalement liée à la nature non conventionnelle de la supraconductivité : dans le cas des supraconducteurs BCS conventionnels, il est connu que le magnétisme est défavorable à la supraconductivité par le fait qu'une impureté magnétique a pour effet de détruire les paires de Cooper (Abrikosov 1961). Dans ce contexte, il n'est pas envisageable d'avoir une coexistence homogène entre un état magnétique et un état supraconducteur. Dans le cas des supraconducteurs non conventionnels comme les supraconducteurs à base de Fer, les cuprates, les supraconducteurs organiques ou les fermions lourds, la relation entre magnétisme et supraconductivité reste sujette à débat. Dans tous ces systèmes, la proximité systématique de la phase supraconductrice avec la phase magnétique semble suggérer que la phase magnétique possède un rôle prépondérant dans l'apparition de la supraconductivité, mais qu'elle est aussi par certains aspects défavorable à celle-ci notamment lorsque le magnétisme est trop fort. Cette observation a été à l'origine de nombreux travaux à la fois théoriques et expérimentaux pour tenter de comprendre si ces phases sont en compétition ou si elles peuvent coexister et sous quelles conditions.

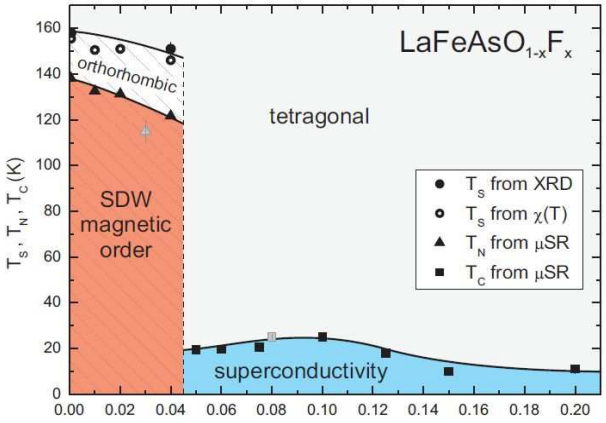
Dans cette partie, on va tenter de mieux comprendre la relation entre magnétisme et supraconductivité dans les supraconducteurs à base de Fe. On va pour cela détailler la nature de la coexistence dans les différents composés et évoquer des mécanismes physiques pour expliquer la coexistence entre magnétisme et supraconductivité.

i. La nature de la coexistence dans les supraconducteurs à base de Fe

Dans la suite, on traitera uniquement des composés pour lesquels les phases magnétique et supraconductrice ont toutes les deux pour origine une instabilité due aux électrons des atomes de Fe[19]. On va détailler la nature de la coexistence dans les différentes familles de supraconducteurs à base de Fe, en essayant de présenter les caractéristiques générales de la coexistence dans chacunes des familles, sans pour autant être exhaustif sur l'ensemble des types d'échantillons qui composent la famille, les différents dopants, etc... On va également mettre en évidence que la qualité des échantillons est un aspect crucial pour déterminer la véritable nature de la coexistence : des études réalisées sur des composés similaires peuvent en effet mener à des conclusions différentes quant à la nature de la coexistence.

Dans les composés de la famille 1111, on peut observer l'absence totale de coexistence ($LaFeAsO_{1-x}F_x$ en fonction du dopage en F) ou bien une coexistence inhomogène avec ségrégation de phase à une échelle nanométrique ($CeFeAsO_{1-x}F_x$, $SmFeAsO_{1-x}F_x$ et $LaFeAsO_{0.945}F_{0.055}$ sous pression).

Dans le $LaFeAsO_{1-x}F_x$, il n'existe pas de dopages en F pour lesquels le magnétisme et la supraconductivité coexistent au sein du même échantillon comme l'indique le diagramme de phase établi à partir de mesures locales de μSR (Luetkens, 2008).

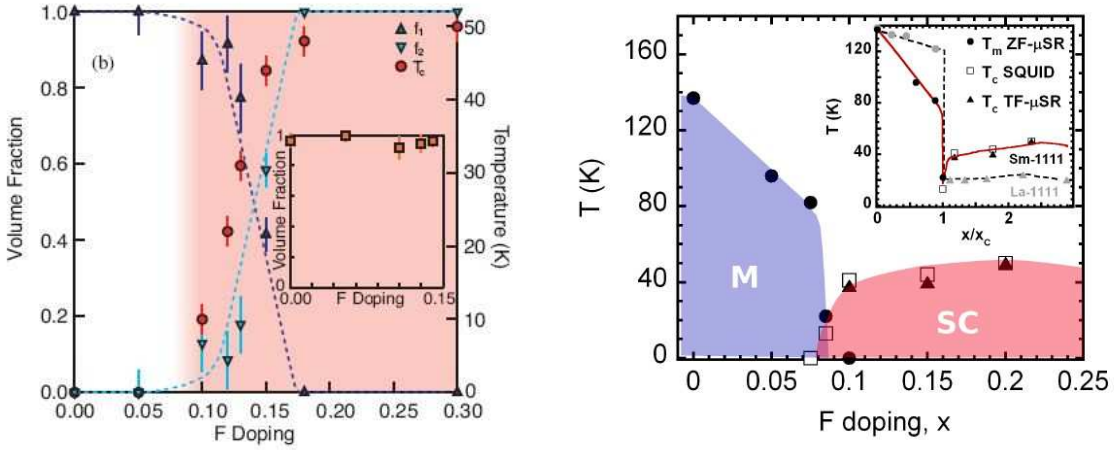


FigureIV-24 : diagramme de phase du $LaFeAsO_{1-x}F_x$ établi par de mesures locales de μSR (d'après Luetkens 2008). On constate l'absence de dopages en F où le magnétisme et la supraconductivité sont simultanément présents dans l'échantillon.

[19] Dans $Eu(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ par exemple, les électrons de l'ion Eu situé entre les plans FeAs s'ordonnent magnétiquement à basse température et peuvent coexister avec les électrons supraconducteurs des atomes de Fe (Blachowski 2011). Cependant, la coexistence homogène des échantillons au Co et inhomogène des échantillons au Ru est d'une nature différente de celle que l'on peut trouver dans ce type de composés. Dans notre cas, ce sont uniquement les électrons du Fe qui sont responsables de l'apparition du magnétisme et de la supraconductivité.

Il est cependant possible d'avoir une coexistence sous forme d'une ségrégation des phases magnétique et supraconductrice dans $LaFeAsO_{0.945}F_{0.055}$ lorsqu'on y applique de la pression (Khasanov 2011) : pour des pressions croissantes, le volume magnétique diminue au profit du volume supraconducteur qui augmente. La supraconductivité semble cependant se développer dans les régions spatiales où le magnétisme a disparu, renforçant l'idée que ces deux phases ne peuvent coexister spatialement sur les mêmes sites Fe dans ce composé.

Dans le $SmFeAsO_{1-x}F_x$, deux études de μSR reportent des conclusions contradictoires quant au diagramme de phase dans la zone de coexistence, soulignant l'importance de la qualité des échantillons quand il s'agit de déterminer la nature des phases aux dopages où le magnétisme et la supraconductivité sont susceptibles de coexister (Drew, 2008 ; Sanna 2009). La première étude observe la présence d'un magnétisme statique qui coexiste de manière inhomogène avec la supraconductivité dans une gamme relativement étendue en dopage (Drew 2008) (FigureIV-25) : dans la zone de coexistence, le magnétisme statique disparaît progressivement en fonction du dopage alors que s'établit dans le même temps la phase supraconductrice. Ceci contraste avec le cas du $LaFeAsO_{1-x}F_x$ où la coexistence au sein du même échantillon n'est pas observée. Au contraire, la seconde étude observe que la région de coexistence est très réduite en fonction du dopage, ce qui semble suggérer un comportement unique des échantillons de la famille 1111 dans lesquels la présence des deux phases ne serait pas possible au sein d'un même échantillon (Sanna 2009) (FigureIV-25). Les auteurs font cependant état d'un dopage particulier où les phases coexistent de manière ségrégée à une échelle nanométrique, avec néanmoins des paramètres d'ordre très réduits, indiquant la forte compétition des deux types d'instabilités.



FigureIV-25 : <u>Gauche :</u> fraction volumique du magnétisme en fonction du taux de dopage en F dans $SmFeAsO_{1-x}F_x$(Drew 2008). f_1 représente la fraction volumique de magnétisme statique. La supraconductivité existe aux dopages indiqués par le rectangle rose. Dans la zone de coexistence, le magnétisme statique n'est pas présent dans tout l'échantillon indiquant une coexistence inhomogène avec la supraconductivité. <u>Droite :</u> Diagramme de phase du $SmFeAsO_{1-x}F_x$ (Sanna 2009) . La région de coexistence est réduite à un seul dopage et le diagramme est très similaire à celui du $LaFeAsO_{1-x}F_x$

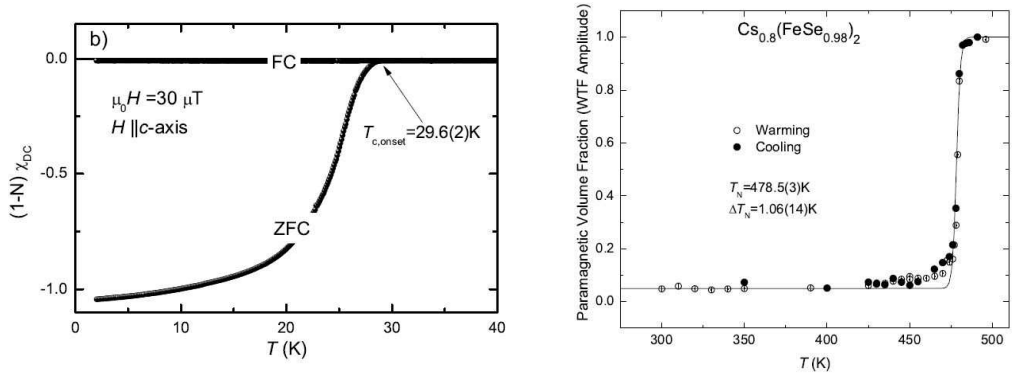
Lorsque la coexistence ségrégée est observée sur une gamme étendue en dopage dans $SmFeAsO_{1-x}F_x$, cela pourrait provenir d'une distribution de dopage en F au sein des échantillons et ne révèle pas la nature intrinsèque de la coexistence des deux phases. La région de coexistence est en réalité bien plus réduite, suggérant que de façon intrinsèque le magnétisme et supraconductivité ont tendance à ne pas coexister au sein d'un même échantillon.

Dans le $CeFeAsO_{1-x}F_x$, la coexistence inhomogène de magnétisme et de supraconductivité à une échelle nanométrique est observée par μSR (Shiroka 2011). Les auteurs de l'étude observent une modification très importante de l'état supraconducteur lorsque le magnétisme est presque totalement développé sur tout l'échantillon. Cela reflète une fois encore la compétition qu'il existe entre les deux types d'ordre, malgré le fait qu'ils peuvent coexister simultanément au sein d'un même échantillon.

Il semble donc que dans les échantillons de la famille 1111, la supraconductivité et le magnétisme sont en très forte compétition et que de manière générale ils n'ont pas tendance à être présents simultanément au sein d'un même échantillon. Cela peut cependant arriver pour certains dopages particuliers, la gamme en dopage de la zone de coexistence étant très réduite. Dans le cas où ils coexistent au sein d'un même échantillon, les deux phases semblent s'exclure mutuellement et se ségréger spatialement.

Dans la famille 111, il n'y a pas de coexistence homogène non plus. LiFeAs est totalement supraconducteur (T_c=18K) sans la présence de magnétisme ordonné (Tapp 2008). Le cas de NaFeAs est plus controversé : l'ensemble de l'échantillon est magnétique (Kitagawa 2011) mais les différentes études arrivent à des conclusions contradictoires sur la température de transition magnétique et la présence de supraconductivité. Cela souligne la sensibilité particulière de ce composé aux conditions stœchiométriques (Li, 2009). Lorsque de la supraconductivité est observée, elle est de nature filamentaire et sa fraction est très faible (inférieure à 2%) (Ma 2011).

Dans des familles « non stoechiométrique » (généralement plans FeSe possédant des lacunes et des métaux alcalins au niveau interplan), la situation n'est pas encore tranchée expérimentalement et dépend des composés. Dans certains d'entre eux, il est suspecté une coexistence atomique de supraconductivité avec des moments magnétiques très importants (plusieurs μ_B) apparaissant à haute température (supérieure à 400K). Une étude μSR reporte la coexistence à une échelle locale de magnétisme et de supraconductivité dans $Cs_{0.8}(FeSe_{0.98})_2$ (Shermadini 2011, FigureIV-26)



FigureIV-26 : <u>Gauche :</u> fraction magnétique volumique corrigée des facteurs de champ démagnétisant : la fraction supraconductrice est de 100% à basse température ; <u>Droite :</u> fraction paramagnétique en fonction de la température : plus de 95% de l'échantillon se gèle en dessous de 480K. (Shermadini 2011)

Une étude de Mössbauer démontre la présence de moments de l'ordre de $3\mu_B$ sur plus de 80% des sites Fe du composé $K_{0.85}Fe_{1.83}Se_{2.09}$ (Ryan 2011) qui possède par ailleurs une fraction supraconductrice de plus de 60% (Hu 2011). Ces résultats semblent suggérer une coexistence inattendue entre un magnétisme très intense et de la supraconductivité.

Dans la famille 122, la nature de la coexistence est variable suivant l'atome dopant ou l'ion séparateur des plans FeAs.

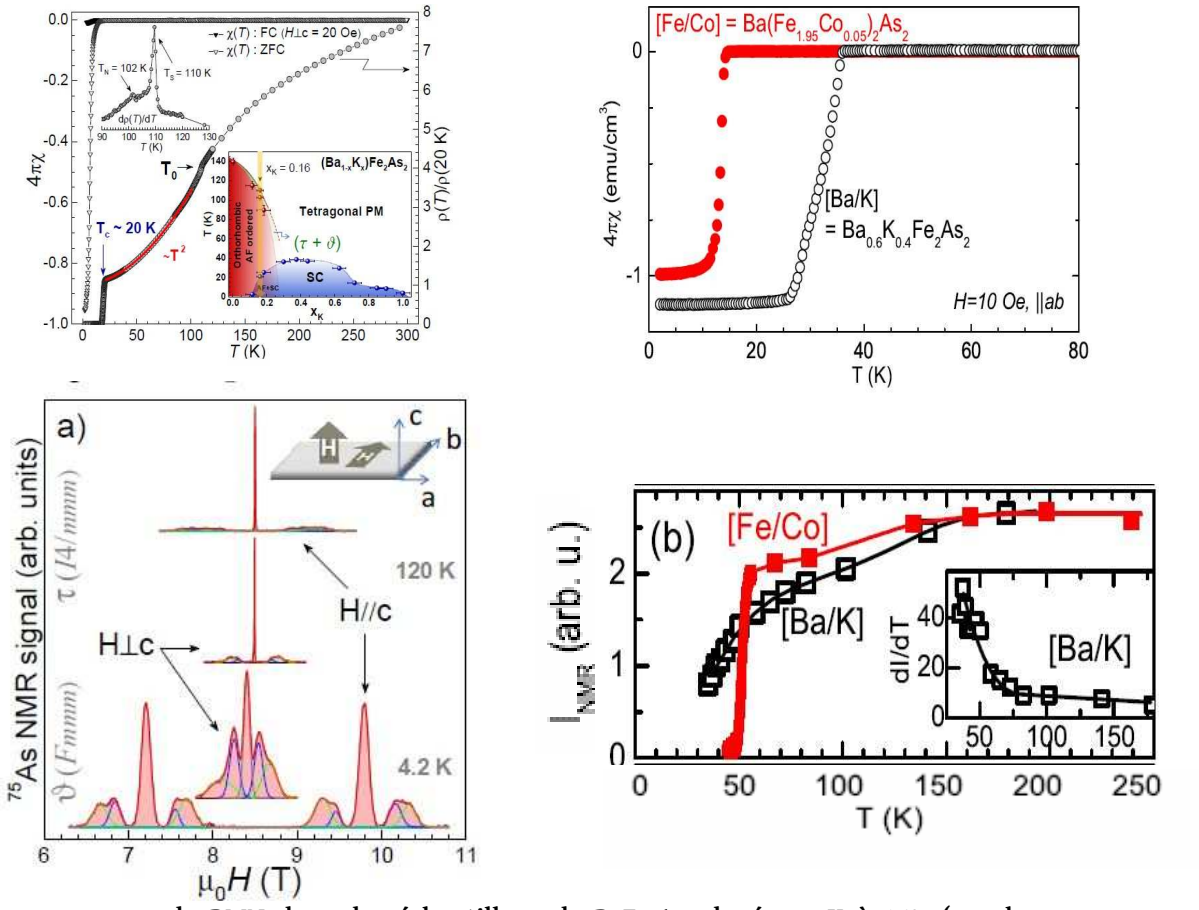
Dans le cas du $SrFe_2As_2$ sous pression, une étude RMN conclue à un état électronique hybride antiferromagnétique – supraconducteur (Kitagawa 2009). Le spectre RMN met en évidence la présence des deux phases qui s'excluent spatialement dans l'échantillon. Dans le cas où ces phases seraient ségrégées à une échelle macroscopique, on s'attend à ce que la relaxation des spins nucléaires soit différente pour la composante magnétique et la composante supraconductrice. Or, la dynamique unique de ces deux composantes semble suggérer qu'elles sont couplées au travers d'effets de proximité. Il s'agirait par conséquent d'une ségrégation nanoscopique de magnétisme et de supraconductivité. Cette ségrégation est d'une nature intrinsèque car elle apparaît dans un composé stœchiométrique sans présence de désordre.

Dans le cas des échantillons dopés ayant comme composé parent $BaFe_2As_2$, cela dépend de la nature de l'atome dopant. On a vu que la coexistence est homogène dans le cas du Co et inhomogène dans le cas du Ru. Dans le cas de $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, des études contradictoires sont reportées. Dans deux études RMN différentes, la coexistence homogène est reportée dans le composé dopé au K à 16% (Urbano 2010) alors qu'elle est inhomogène dans un composé dopé à 40% (Julien 2009) (FigureIV-27).

Dans le composé dopé à 16%, la supraconductivité (fraction volumique proche de 100% ; FigureIV-27, panneau gauche du haut) coexiste avec un ordre antiferromagnétique sur l'ensemble des atomes de Fe comme le montre l'absence de raie paramagnétique résiduelle dans les spectres RMN à 4.2K (FigureIV-27, panneau gauche du bas).

Dans le composé dopé à 40%, la supraconductivité (fraction volumique de 100% ; FigureIV-27, panneau droit du haut) coexiste avec un magnétisme ordonné en dessous de 37K mais la fraction paramagnétique est finie et non nulle à la température d'apparition de la supraconductivité indiquant une coexistence inhomogène de ces phases dans l'échantillon. (FigureIV-27, panneau droit du bas : carrés noirs représentants la fraction paramagnétique en fonction de la température ; le signal est perdu à la transition supraconductrice). Un échantillon dopé au Co à 5% est aussi présenté : la disparition complète du signal paramagnétique ainsi que la fraction supraconductrice de 100% indiquent une coexistence homogène des deux phases dans cet échantillon.

On peut considérer raisonnablement que la coexistence homogène est une propriété intrinsèque des échantillons dopés au K, mais que le composé dopé à 40% est particulier en ce sens qu'il se situe à un endroit critique du diagramme de phase où les propriétés électroniques varient rapidement avec le dopage : la moindre distribution de dopage entraîne alors des inhomogénéités dans les propriétés électroniques à basse température. Cela indique une nouvelle fois que la grande qualité des échantillons est un aspect crucial dans l'étude des zones de coexistence entre magnétisme et supraconductivité.



FigureIV-27 : mesures de RMN dans des échantillons de $BaFe_2As_2$ dopés au K à 16% (gauche ; $_{1-x}K_xs_p$ e x=16%,^{75}As, ν_0=62.2MHz : Urbano 2010) et à 40% (droite ; $_{1-x}K_xs_p$ e x=40%,^{75}As : Julien 2009).

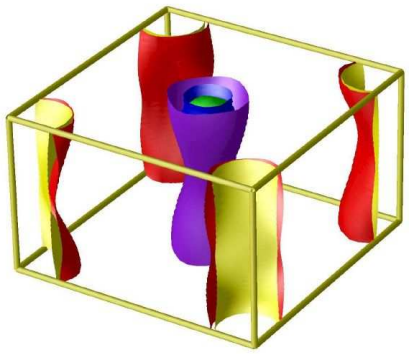
A travers ces quelques exemples et ces traits généraux quant à la nature de la coexistence dans les différentes familles de supraconducteurs à base de Fe, on voit que la coexistence homogène et atomique mise en évidence par RMN dans l'échantillon au Co à 6% n'est pas une caractéristique universelle commune à tous ces échantillons supraconducteurs. Ces composés présentent plutôt une coexistence ségrégée de magnétisme et de supraconductivité, comme dans le cas des échantillons au Ru, et cette ségrégation peut par ailleurs avoir lieu à une échelle locale ou macroscopique.

Ainsi, la coexistence homogène de magnétisme et de supraconductivité que nous avons mise en évidence pour la première fois dans l'échantillon au Co 6% est d'une nature inattendue. Cette preuve expérimentale de la coexistence permet de mieux comprendre la relation entre magnétisme et supraconductivité et la nature de la phase supraconductrice non conventionnelle dans les supraconducteurs à base de Fe.

ii. Origine de la coexistence homogène

Les supraconducteurs à base de Fe possèdent une structure multibande complexe avec en général 4 ou 5 bandes qui croisent le niveau de Fermi. La présence de ces nombreuses poches au caractère orbital différent et la topologie particulière de la surface de Fermi peuvent entraîner l'apparition de différentes instabilités électroniques telles que

le magnétisme et la supraconductivité. On présente sur la FigureIV-28 la surface de Fermi du composé $BaFe_2As_2$ dopé électron à 10%.



FigureIV-28 : Surface de Fermi calculée par DFT du composé $BaFe_2As_2$ dopé électron à 10% . (Mazin, 2009). Elle est composée de trois poches de trous (violet, bleu et vert) en centre de zone au point Γ (k=(0,0)) et de deux poches d'électrons en coin de zone au point M (k=(π,π)) (voir annexe A pour une présentation plus détaillée de la structure électronique)

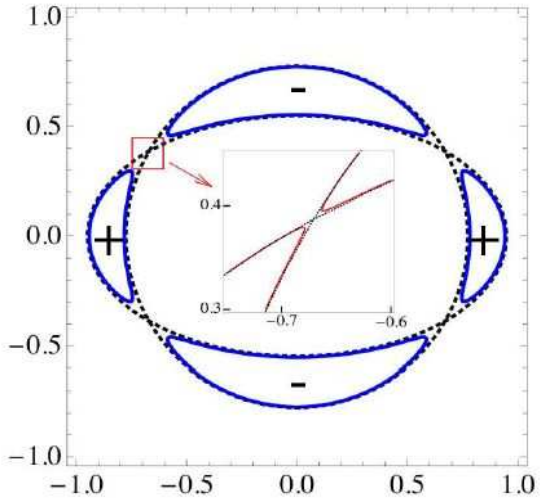
Cette surface de Fermi et sa structure électronique associée sont caractéristiques des supraconducteurs au Fe : on note la présence de 2 (ou plus) poches de trous en centre de zone au point Γ et de deux poches d'électrons en coin de zone au point M.

Dans une vision purement itinérante du magnétisme (la nature du magnétisme est discutée dans le chapitre « Nature de l'ordre magnétique»), la phase magnétique provient d'une instabilité de type onde de densité de spin (dite « SDW » pour Spin Density Wave) provoquée par un bon emboîtement entre une poche de trous et une poche d'électrons. Cette instabilité ouvre alors un gap sur tout ou partie des surfaces de Fermi associées aux poches concernées. La supraconductivité peut ensuite se développer sur les surfaces de Fermi des poches non impliquées par l'onde de densité de spin (il en reste 3), ou bien sur les surfaces de Fermi résiduelles non gappées par celle-ci comme on va le voir par la suite. Cette pluralité des instabilités peut en particulier se traduire par l'existence de plusieurs gaps supraconducteurs, comme semble l'indiquer une étude d'ARPES dans $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ (Ding, 2008).

Il est donc concevable dans un système multibande tel que celui-ci qu'une partie des surfaces de Fermi soit impliquée dans l'instabilité magnétique et une autre partie dans l'instabilité supraconductrice. Dans cette vision itinérante des instabilités où les électrons concernés sont des électrons itinérants délocalisés sur l'ensemble du cristal, on s'attend à ce que les deux types d'ordre s'établissent et coexistent de façon homogène sur l'ensemble des atomes de Fe, ce qui est compatible avec nos résultats.

Il est également possible d'envisager des scénarios de coexistence où le magnétisme et la supraconductivité sont en compétition sur les mêmes parties des surfaces de Fermi, comme il semble être observé expérimentalement par spectroscopie Raman (Chauvière 2010), dans un modèle à deux bandes où sont impliquées une poche d'électrons et une poche de trous seulement (Parker, 2009). L'onde de densité de spin gappe alors certaines parties de la surface de Fermi et la supraconductivité peut s'établir sur les parties restantes (gappées ou non suivant l'intensité du couplage supraconducteur). La topologie des poches est cruciale dans ce modèle car il nécessite qu'il n'y ait pas d'emboîtement parfait entre celles-ci afin que l'onde de densité de spin ne gappe pas toute la surface de Fermi, rendant alors impossible l'établissement de l'état supraconducteur. Sur la FigureIV-29, on présente les surfaces de Fermi des poches d'électrons et de trous dans l'état paramagnétique

satisfaisant le critère d'un emboîtement non optimal et leur reconstruction dans la phase onde de densité de spin.



FigureIV-29 : Surfaces de Fermi de la poche d'électrons (ellipse pointillée horizontale) et de la poche de trous (ellipse pointillée verticale) de la phase paramagnétique représentées dans la zone de Brillouin réduite correpondant à la maille antiferromagnétique élémentaire. La surface de Fermi dans la phase onde de densité de spin pour une constante de couplage G=E_F/12 est représentée par la ligne continue bleue : l'onde de densité de spin n'ouvre des gaps que sur une partie seulement des surfaces de Fermi de l'état paramagnétique. Insert : reconstruction des surfaces de Fermi dans l'état onde de densité de spin pour une constante de couplage 10 fois plus faible (G/10). (Parker 2009)

Il est ainsi possible d'envisager une phase hybride où les électrons provenant des mêmes poches participent aux instabilités magnétique et supraconductrice. Encore une fois, la nature itinérante de cet état fondamental se traduirait par la coexistence homogène de supraconductivité et de magnétisme sur tous les atomes de Fe.

iii. Variabilité de la nature de la coexistence entre les différents composés

Dans ces scénarios, la nature de la coexistence est liée de façon étroite à la topologie de la surface de Fermi et à la structure électronique du matériau, et par conséquent variable d'une famille à l'autre mais aussi au sein d'une même famille en fonction de l'atome dopant et des modifications particulières qu'il induit sur la structure électronique.

Dans le cas des échantillons au Co et Ru, on a discuté du fait que le dopage au Co réalise un état électronique homogène alors que le Ru a un effet local sur les propriétés électroniques. Il n'est pas donc étonnant d'observer une coexistence homogène dans le premier cas et inhomogène dans le second. Dans ce cas précis, c'est donc par le caractère local ou non de la modification de la structure électronique à haute température que va se traduire la nature de la coexistence à basse température.

Certains travaux théoriques tentent d'expliquer l'origine de la coexistence homogène ou de l'absence totale de coexistence (comme c'est le cas dans $LaO_{1-x}F_xFeAs$) en déterminant la phase énergétiquement favorisée à partir des différentes instabilités potentielles de la surface de Fermi. Cela peut être entrepris au moyen d'un modèle microscopique itinérant des instabilités électroniques (Vorotsov 2009) ou d'une analyse de type Ginzburg-Landau (Vavilov 2009). Ces études montrent que la nature de la coexistence dépend de paramètres divers comme l'ellipticité des poches d'électrons et de trous, la

qualité d'emboîtement de celles-ci, etc... Il est cependant difficile de déterminer précisément ces quantités à partir des mesures d'ARPES afin de confronter les expériences aux modèles.

Le rapport T_N/T_c est aussi un paramètre susceptible de jouer un rôle important : on passe d'une absence totale de coexistence quand ce rapport est petit à une coexistence homogène lorsqu'il devient grand. Ce modèle réussit bien à prédire la coexistence homogène dans le cas du Co mais échoue à expliquer celle du K et la non coexistence observée dans le $LaO_{1-x}F_xFeAs$. Dans le cas du $LaO_{1-x}F_xFeAs$, on s'attendrait en effet à observer une coexistence du fait des températures de transition similaires à celles des échantillons 122 dopés au Co, ce qui n'est pas le cas comme l'indique la FigureIV-24. Cela semble indiquer que l'on ne peut pas expliquer la nature de la coexistence simplement à partir du rapport T_N/T_c, et que la topologie particulière des surfaces de Fermi dans chaque cas joue un rôle important.

De façon générale, il semble que les propriétés électroniques des supraconducteurs à base de Fe soient très sensibles aux particularités des topologies des surfaces de Fermi qui sont variables d'un matériau à l'autre (Liu 2011).

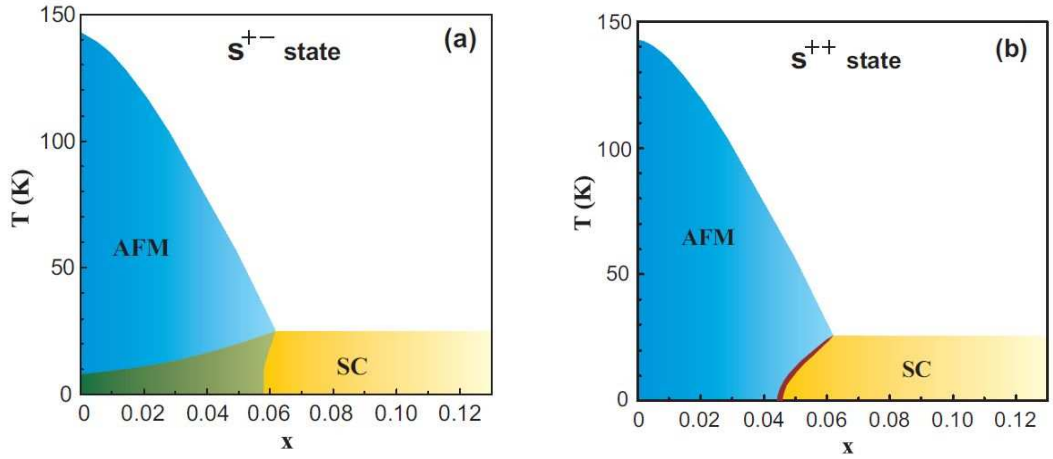
Par ailleurs, aucun modèle théorique ne tente de rendre compte de la ségrégation de phase à une échelle nanométrique alors que celle-ci semble posséder un caractère intrinsèque dans le cas du $SrFe_2As_2$ sous pression ou dans les échantillons de la famille 122 dopés au Ru.

iv. Implications de la coexistence homogène sur la nature de l'état supraconducteur

L'existence d'une coexistence homogène a des conséquences très importantes sur la structure de l'état supraconducteur. En effet, dans une vision itinérante où les instabilités magnétique et supraconductrice sont en compétition pour les mêmes états électroniques des surfaces de Fermi, les structures de ces deux instabilités sont nécessairement très liées et celles-ci ne peuvent coexister qu'en imposant des fortes contraintes à l'instabilité concurrente. En particulier, la question de la structure du gap supraconducteur est une question centrale dans la physique des supraconducteurs à base de Fe. Il n'y a à ce jour pas de consensus sur la symétrie du gap supraconducteur dans ces systèmes, d'autant plus que la symétrie pourrait varier d'une famille à l'autre suivant les topologies particulières des surfaces de Fermi. Dans les échantillons de la famille 122 dopés au Co, les expériences menées à ce jour ne sont pas sensibles à la phase du paramètre d'ordre dans l'espace réciproque. On va voir que la coexistence de l'ordre magnétique avec la supraconductivité permet d'imposer des contraintes sur la symétrie du gap supraconducteur.

Une étude théorique montre que la coexistence entre le magnétisme et la supraconductivité n'est possible que si la symétrie du gap est s+/s- (Fernandes 2010). Dans le cas d'une symétrie s+ /s+, l'état magnétique disparaît à la transition supraconductrice alors qu'il coexiste avec l'état supraconducteur dans le cas d'une symétrie s+ /s- (FigureIV-30).

Ce modèle se base sur une approche itinérante des instabilités électroniques traitées en champ moyen. Les auteurs dérivent, à partir d'un modèle microscopique des interactions, des fonctionnelles de l'énergie libre dans lesquels les paramètres d'ordre des deux instabilités sont couplés et peuvent ou non coexister simultanément.



FigureIV-30 : Diagrammes de phase de la coexistence pour des instabilités de type antiferromagnétique et supraconductrice : l'état magnétique ne peut coexister de manière homogène qu'avec une supraconductivité de type s+ /s- (d'après Fernandes 2010).

Les auteurs précisent par ailleurs que l'intérêt de cette étude repose sur le fait que ses conclusions quant à la coexistence ou l'exclusion mutuelle du magnétisme et de la supraconductivité sont peu dépendantes des paramètres du modèle, comme la topologie particulière des surfaces de Fermi par exemple. Les conclusions sont donc assez robustes pour considérer que ce modèle possède une validité importante et qu'il est applicable à nos composés.

Cette étude permet de mettre des contraintes fortes sur la symétrie du gap supraconducteur à partir simplement d'une étude du diagramme de phase et de la nature de la coexistence entre l'ordre magnétique et la supraconductivité. Nos résultats RMN sur la coexistence homogène de magnétisme et de supraconductivité dans l'échantillon dopé au Co à 6% permettent donc de renforcer le scénario d'une supraconductivité de type s+ /s-.

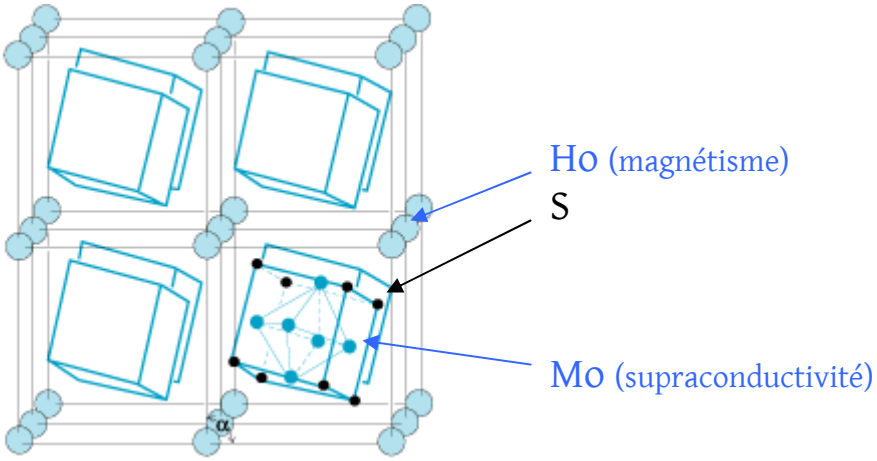
A noter que même si la coexistence entre magnétisme et supraconductivité impose la symétrie s+ /s- de l'état supraconducteur, la réciproque n'est pas vraie (Fernandes 2010) : l'état supraconducteur peut posséder une symétrie de type s+ /s- et refuser de coexister avec un état magnétique. Cette observation peut permettre d'expliquer la nature différente de la coexistence (coexistence ou exclusion mutuelle) dans les différents composés supraconducteurs à base de Fe sans pour autant interdire d'avoir un paramètre d'ordre supraconducteur de type s+ /s- universel à tous les supraconducteurs à base de Fe.

On vient de voir comment il est possible d'expliquer dans le contexte particulier de la structure électronique des supraconducteurs à base de Fe la coexistence entre une phase magnétique et une phase supraconductrice et on a mis en évidence le mécanisme par lequel les mêmes électrons participent d'une façon originale aux deux types d'instabilités dans ces matériaux.

Peut-on étendre ces conclusions à d'autres familles de supraconducteurs non conventionnels ? Y'a-t-il un mécanisme physique plus général et plus universel quant à la coexistence entre magnétisme et supraconductivité dans les systèmes corrélés ? On va discuter de cela en s'intéressant à la nature de la coexistence dans d'autres familles de supraconducteurs non conventionnels.

v. La coexistence dans les supraconducteurs non conventionnels

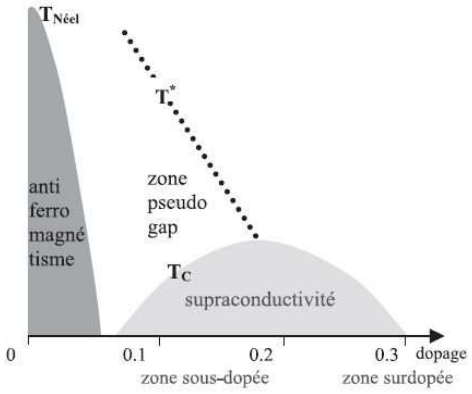
Historiquement, les phases de Chevrel, découvertes en 1971 (Chevrel 1971), sont les premiers matériaux à avoir présenté la coexistence d'un ordre magnétique à longue portée avec de la supraconductivité. On présente la structure cristallographique de la phase de Chevrel $HoMo_6S_8$ comme exemple sur la FigureIV-31. Dans ces systèmes, l'instabilité magnétique provient des électrons *f* localisés des terres rares (comme Ho sur la FigureIV-31) alors que la phase supraconductrice provient des électrons *d* mobiles de l'atome Mo. S'agissant d'une supraconductivité BCS conventionnelle, cette coexistence n'est possible que parce que les deux types d'électrons sont très peu couplés, autrement le magnétisme à longue portée ne pourrait apparaître sans la destruction de l'état supraconducteur (Abrikosov 1961).



FigureIV-31 : Structure cristallographique de la phase de Chevrel $HoMo_6S_8$. L'ordre magnétique provient des électrons *f* des terres rares (Ho ici) et la supraconductivité provient des électrons *d* de Mo.

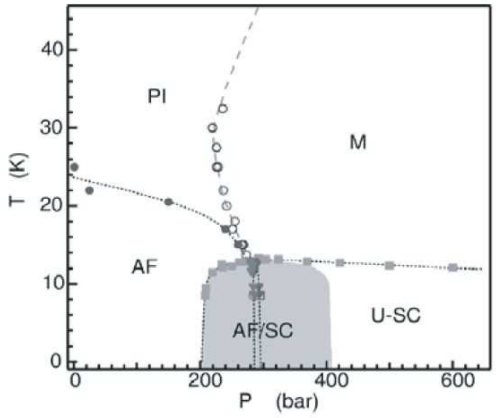
Ces matériaux sortent un peu du cadre de cette discussion qui traite de la coexistence entre magnétisme et supraconductivité dans les supraconducteurs non conventionnels, où ce sont très souvent les mêmes électrons qui participent aux deux instabilités comme on va le voir.

Dans les cuprates supraconducteurs à haute température critique, suivant la famille considérée, il peut ou non y avoir la présence simultanée de magnétisme et de supraconductivité au sein d'un même échantillon. Lorsque le magnétisme et la supraconductivité sont présents simultanément, les deux phases semblent se ségréger à une échelle nanométrique. Par exemple, des études de µSR dans YBCO (Miller 2009, Sanna 2004) concluent à la présence des deux phases ségrégées à une échelle nanométrique (échelle de résolution spatiale des muons) sur l'ensemble de l'échantillon. Les mesures de diffusion de neutrons indiquent par ailleurs la présence d'un ordre de charge et de spin organisés en structures 1D (« stripes ») (Mook 2002). Leurs diagrammes de phase ne font pas apparaître de zone de coexistence entre magnétisme et supraconductivité sur une gamme étendue en dopage comme c'est le cas dans les supraconducteurs à base de Fe (FigureIV-32), suggérant que de manière générale ces deux phases refusent d'être simultanément présentes dans les échantillons sauf peut être à certains dopages très particuliers.



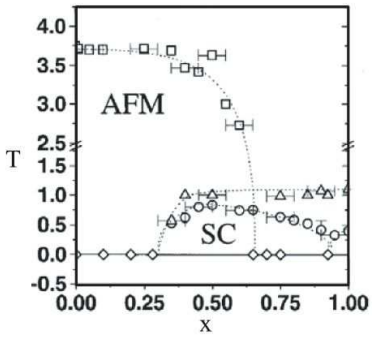
FigureIV-32 : Diagramme de phase générique des cuprates supraconducteurs en fonction du dopage (d'après Bobroff 2005)

Dans les supraconducteurs organiques, les composés peuvent présenter une région de leur diagramme de phase en fonction de la pression où le magnétisme et la supraconductivité sont simultanément présents dans l'échantillon (FigureIV-33) mais s'établissent dans des zones spatialement distinctes comme cela a été mis en évidence par RMN du proton dans [κ – $(ET)_2Cu[N(CN)_2]$. Cette nature ségrégée de la coexistence semble caractériser de façon générale les supraconducteurs organiques, puisqu'elle est se retrouve dans d'autres matériaux comme par exemple dans $(TMTSF)_2PF_6$: dans ce composé, la phase magnétique et la phase supraconductrice ne peuvent coexister dans les mêmes régions spatiales (Lee 2005). Elles sont ségrégées macroscopiquement. En jouant sur des paramètres comme la pression, le champ magnétique et la température, on peut modifier les fractions volumiques relatives des différentes phases (magnétique, supraconductrice et métallique) mais elles restent spatialement exclusives, ce qui indique que les transitions entre ces différentes phases sont du premier ordre.



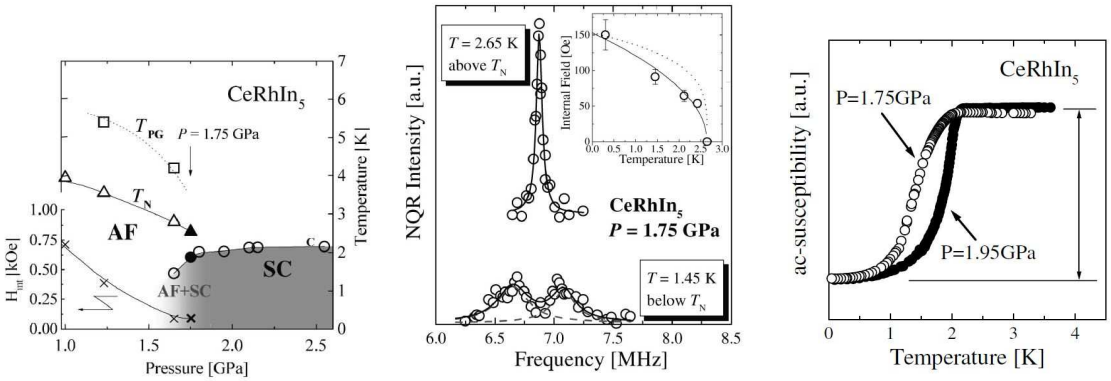
FigureIV-33 : Diagramme de phase du composé organique [κ – $(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ sous pression établi par RMN du proton (Lefebvre 2000) (PI : isolant paramagnétique, M : métal, AF : antiferromagnétisme, U-SC : supraconductivité non conventionelle, AF/SC : coexistence ségrégée de magnétisme et de supraconductivité)

Dans les fermions lourds, les phases magnétique et supraconductrice s'établissent à relativement basse température et peuvent être induites en réalisant un dopage ou en appliquant de la pression. Dans le cas de $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$ par exemple, le diagramme de phase établi à partir de mesures macroscopiques indique une région étendue en dopage où le magnétisme et la supraconductivité coexistent (FigureIV-34).



FigureIV-34 : Diagramme de phase de $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$ en fonction du dopage établi par des mesures de transport et des mesures thermodynamiques (d'après Pagliuso 2001). (AFM : antiferromagnétisme, SC : supraconductivité)

Par ailleurs, il est démontré par NQR un cas de coexistence homogène dans le fermion lourd $CeRhIn_5$ sous une pression de 1.75GPa (FigureIV-35, Mito 2003).



FigureIV-35 : <u>Gauche :</u> Diagramme de phase de $CeRhIn_5$ sous pression <u>Centre :</u> Signal NQR montrant la présence de l'état antiferromagnétique sur l'ensemble des sites à basse température <u>Droite :</u> Signal de susceptibilité alternative de même amplitude dans l'état uniquement supraconducteur (P=1.95GPa) et dans la phase de coexistence (P=1.75GPa) indiquant la présence de supraconductivité dans l'ensemble de l'échantillon dans la phase de coexistence. (d'après Mito 2003)

Il est difficile de dire à l'heure actuelle si la coexistence homogène est une caractéristique commune à l'ensemble des fermions lourds ou particulière à certains composés seulement.

Toutes les phases magnétiques à proximité ou coexistantes avec la supraconductivité citées ci-dessus sont des ordres antiferromagnétiques. La découverte récente de composés ferromagnétiques (UGe2 : Lonzarich 2000, URhGe : Aoki 2001, UCoGe: Huy 2007) dans lesquels une phase supraconductrice est observée met en évidence le fait que la supraconductivité peut également s'établir et coexister avec des structures magnétiques différentes de l'antiferromagnétisme. La nature de la coexistence n'est pas encore bien établie à ce jour et des études complémentaires sont nécessaires afin de déterminer si ces phases peuvent coexister spatialement ou non. Malgré tout, la proximité avec un ordre ferromagnétique a de fortes implications sur la nature de l'état supraconducteur, avec notamment l'établissement d'une supraconductivité « triplet » où les paires de Cooper ont une fonction d'onde symétrique en spin (« spin up-spin up »).

Parmi les familles de supraconducteurs non conventionnels citées ci-dessus, il n'existe donc qu'un composé où la coexistence homogène est avérée à une échelle atomique: le fermion lourd CeRhIn5 sous pression. Avec le faible nombre de composés supraconducteurs à base de Fe dont il a été prouvé une véritable coexistence homogène,

cela semble indiquer que les conditions d'existence d'une véritable coexistence spatiale entre magnétisme et supraconductivité doivent être très particulières. Il est nécessaire d'élucider ces conditions afin de comprendre la façon dont la supraconductivité et le magnétisme interagissent, en particulier lorsqu'il s'agit des mêmes électrons qui donnent naissance aux deux instabilités.

L'observation la plus frappante de cette comparaison entre supraconducteurs non conventionnels provient du fait que malgré la non universalité de la nature de la coexistence au sein des différents composés, la supraconductivité s'établit à proximité de phases magnétiques qui peuvent être de nature très différente : le magnétisme peut être d'une nature très locale dans le cas des cuprates, provenir d'une interaction entre moments localisés et électrons itinérants dans le cas des fermions lourds, posséder un caractère ferromagnétique itinérant dans le cas des supraconducteurs ferromagnétiques, etc... L'apparition de la supraconductivité semble donc assez peu sensible à la nature du magnétisme mis en jeu, mais sa coexistence avec un ordre magnétique gelé est plus variable au sein des ces différents systèmes : cela nous amène à nous interroger sur les liens possibles entre la nature de la coexistence et la nature de la phase magnétique.

Dans la suite, on va tenter de mieux comprendre si la nature de la coexistence possède un lien avec la nature du magnétisme. On va pour cela étudier les phases magnétiques des pnictures dopés au Co et au Ru dans lesquels on a mis en évidence une coexistence respectivement homogène et ségrégée et tenter de déterminer la nature des phases magnétiques correspondantes.

Résumé du chapitre IV

Dans ce chapitre, on s'est intéressé à l'homogénéité des phases magnétique et supraconductrice d'un point de vue local grâce à la RMN, ainsi qu'à la nature de la coexistence entre la phase magnétique ordonnée et la phase supraconductrice.

On a mis en évidence un comportement très différent dans les composés dopés au Co et au Ru. La phase magnétique ordonnée se développe de façon homogène dans les composés au Co et de manière inhomogène à une échelle nanométrique dans les composés au Ru.

Dans les composés dopés au Ru, le magnétisme ordonné coexiste de façon ségrégée avec l'état supraconducteur. Au contraire, dans les composés dopés au Co, l'état supraconducteur coexiste à certains dopages de manière homogène avec l'état supraconducteur et ceci favorise la symétrie s+/s- du gap supraconducteur proposée dans les composés supraconducteurs à base de Fe.

Chapitre V

Nature de l'ordre magnétique

La nature du magnétisme ordonné dans les supraconducteurs à base de Fer est une question controversée qui n'est pas encore tranchée aujourd'hui. Des travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux balayent tout le spectre possible quant à la nature du magnétisme : depuis une vision purement localisée avec la présence de moments locaux jusqu'à une image entièrement itinérante où ce sont les électrons de conduction et les topologies des surfaces de Fermi qui sont à l'origine de l'ordre magnétique.

Cette question est fondamentale pour comprendre la relation entre le magnétisme et la supraconductivité et déterminer si celui-ci est à l'origine de la phase supraconductrice.

Afin de déterminer la nature de l'ordre magnétique, il est nécessaire d'en étudier précisément sa structure et la façon dont il évolue avec le dopage jusque dans les zones où il coexiste avec la supraconductivité.

En règle générale, les mesures de diffusion de neutrons sont les plus appropriées pour déterminer la structure d'un ordre magnétique. Cependant, celles-ci sont peu sensibles aux problèmes d'inhomogénéités que l'on a rencontrés dans nos composés non stœchiométriques et identifiés comme étant fondamentalement intrinsèques à la physique des composés au Ru. Par ailleurs, elles souffrent d'un problème de sensibilité lorsque l'amplitude des moments magnétiques devient très faible, une difficulté que contourne aisément la RMN comme on l'a montré au chapitre précédent.

Dans une première partie (A), on traite de la nature de l'ordre magnétique dans les échantillons au Co en particulier au dopage où celui-ci coexiste avec la supraconductivité.

Dans une seconde partie (B), on s'intéresse aux phases magnétiques inhomogènes dans les échantillons au Ru en étudiant la façon dont le magnétisme ordonné évolue en fonction du dopage.

Dans une dernière partie (C), on s'intéresse aux implications de ces résultats expérimentaux quant à la nature du magnétisme dans les supraconducteurs à base de Fe.

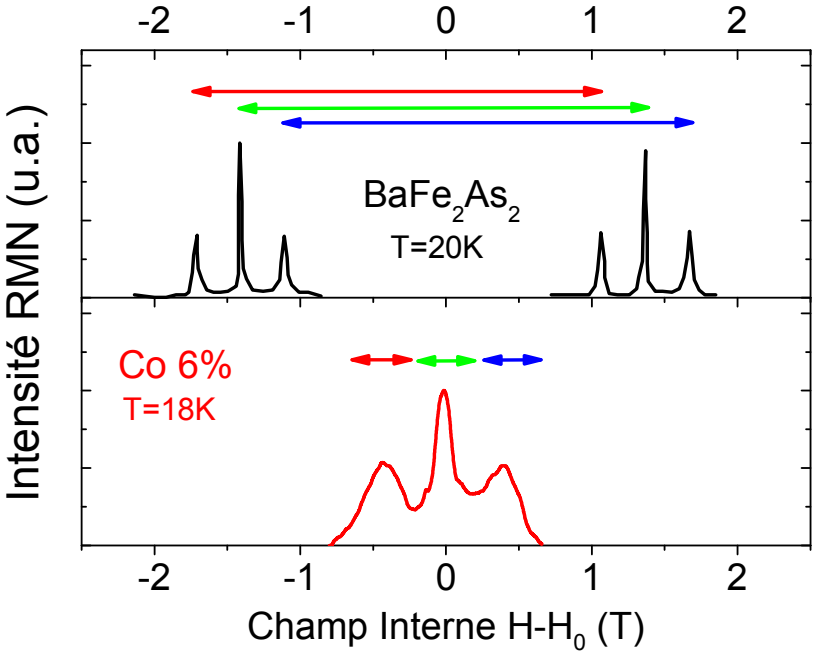
A. Nature de l'ordre magnétique dans le composé supraconducteur au Co

Dans cette partie, on cherche à caractériser la nature de l'ordre magnétique gelé qui coexiste de façon homogène avec l'état supraconducteur dans cristal $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ dopé à x=6%.

Il est possible de déterminer la distribution des amplitudes des moments magnétiques présents sur les atomes de Fe à partir de la distribution des champs internes qu'ils engendrent au niveau des noyaux d'^{75}As. On commence donc par analyser la distribution des champs internes dans les spectres RMN du noyau d'^{75}As.

1. Un état magnétique très différent du composé non dopé

Sur la FigureV-1, on présente les spectres RMN dans l'état magnétique gelé du composé non dopé $BaFe_2As_2$ (Kitagawa 2008) et du composé dopé au Co à 6% (Laplace 2009) pour un champ RMN dirigé suivant l'axe c.



FigureV-1 : spectres RMN dans l'état magnétique gelé du composé non dopé $BaFe_2As_2$ ($BaFe_2As_2$, ^{75}As, ν_0=48.4 MHz, H_0//c, T=20K : d'après Kitagawa 2008) et du composé dopé au Co à 6% pour un champ RMN H_0 dirigé suivant l'axe c ($Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=6%,^{75}As, ν_0=43.7 MHz, H_0//c, T=18K : Laplace 2009).

En présence d'un champ interne local $\overrightarrow{h_{loc}}$ sur le noyau d'^{75}As, la condition de résonance RMN s'écrit :

$$\upsilon^{c,ab} = \frac{\gamma}{2\pi}\left\|\overrightarrow{H_0} + \overrightarrow{h_{loc}}\right\| \qquad \textit{pour la raie centrale}$$

$$\upsilon^{c,ab} = \frac{\gamma}{2\pi}\left\|\overrightarrow{H_0} + \overrightarrow{h_{loc}}\right\| \pm \upsilon_q^{c,ab} \qquad \textit{pour les deux satellites quadrupolaires}$$

$\overrightarrow{H_0}$ est le champ RMN appliqué (c et ab indiquent la direction d'application du champ magnétique)

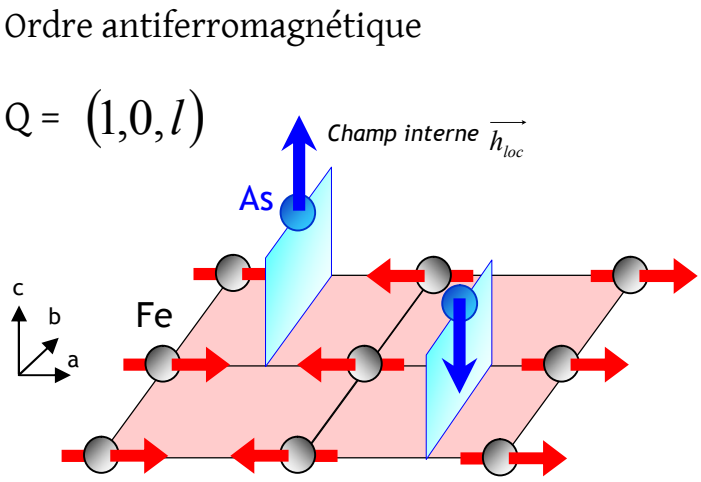
$\overrightarrow{h_{loc}}$ est le champ interne local sur le site ^{75}As du au couplage hyperfin avec les moments magnétiques du Fe

ν_q est la fréquence quadrupolaire

Les spectres RMN font l'histogramme des champs internes de la raie centrale (vert) et des deux satellites quadrupolaires (rouge et bleu).

On remarque que les distributions des champs internes selon l'axe c sont qualitativement différentes dans les deux composés : le champ interne ne possède que deux valeurs dans le composé non dopé (+ 1.4T et -1.4T) alors qu'il est continument distribué et que son extension est bien plus réduite (~ 0.2T) dans le composé dopé à 6% (indiquée par l'extension de la flèche verte).

Les deux valeurs de champ interne du composé non dopé reflètent la présence d'un ordre antiferromagnétique déterminé par des mesures diffusion de neutrons (FigureV-2) (Huang 2008).

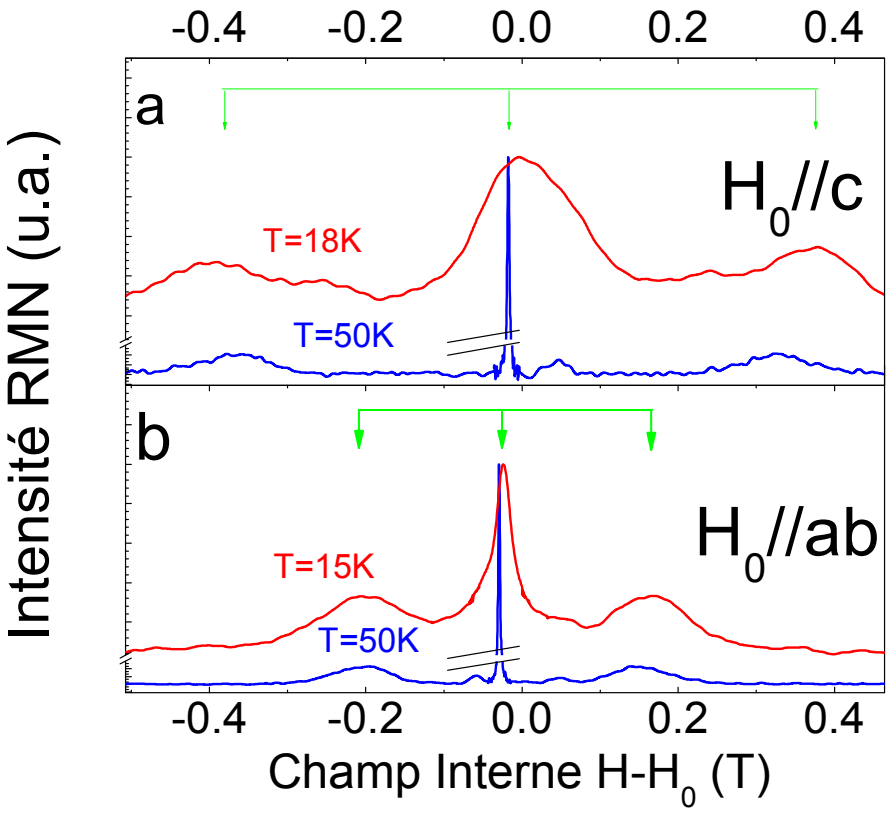


FigureV-2 : ordre antiferromagnétique des moments magnétiques des atomes de Fe et les champs internes correspondants au niveau du site ^{75}As dans le composé non dopé (Kitagawa 2008, Huang 2008). L'amplitude des moments est de 0.9 μ_B et les deux valeurs de champs internes sur le site ^{75}As sont 1.4T et -1.4T. Ne sont représentés ici que les noyaux d'^{75}As au dessus du plan Fe. Le vecteur d'onde de l'ordre antiferromagnétique est donné en unités réduites de la maille orthorombique.

L'extension bien plus réduite de la distribution des champs internes dans le Co 6% indique une très forte réduction de l'amplitude moyenne du moment magnétique par rapport au composé non dopé. Par ailleurs, la distribution continue des valeurs de champs internes dans le composé à 6% est qualitativement différente des deux valeurs discrètes du composé non dopé : cela indique une modification de la structure de l'ordre antiferromagnétique du composé non dopé lorsque l'on dope avec du Co. Dans la suite, on va étudier l'apparition et le développement en température de cet ordre magnétique et l'on va chercher à déterminer sa structure.

2. Coexistence homogène de magnétisme incommensurable et de supraconductivité

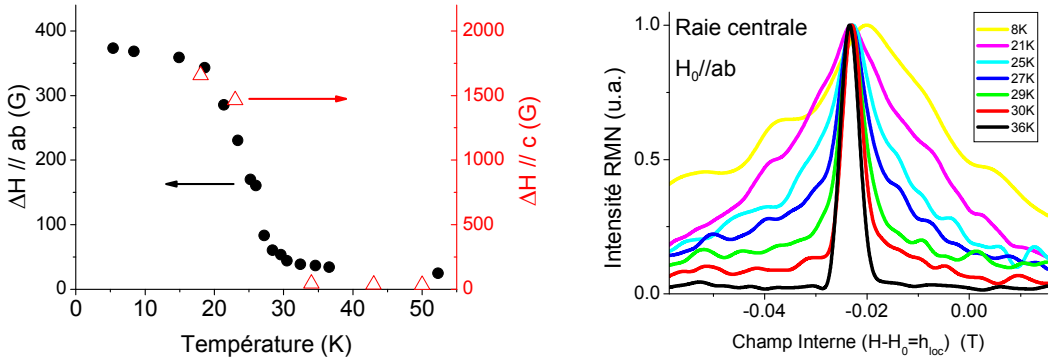
Dans le composé dopé à 6% en Co, l'apparition du magnétisme se manifeste par un élargissement des raies RMN à basse température. On présente sur la FigureV-3 les spectres selon les directions c et ab d'application du champ RMN dans l'état paramagnétique (50K) et l'état gelé (18K selon c et 15K selon ab).



FigureV-3 : a) spectres RMN dans l'état paramagnétique ($Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=6%,^{75}As, ν_0=43.7 MHz, H_0//c, T=50K) et l'état gelé ($Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=6%,^{75}As, ν_0=43.7 MHz, H_0//c, T=18K) avec le champ RMN selon l'axe c. b) spectres RMN dans l'état paramagnétique ($Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=6%,^{75}As, ν_0=43.7 MHz, H_0//ab, T=50K) et l'état gelé ($Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=6%,^{75}As, ν_0=43.7 MHz, H_0//ab, T=15K) avec le champ RMN selon l'axe ab. Les flèches vertes indiquent la raie centrale et les satellites quadrupolaires.

Dans l'état paramagnétique, h_{loc} [20] est proportionnel à la susceptibilité magnétique des électrons et l'on a montré dans la première partie que celui-ci était très bien défini et de faible amplitude (h_{loc}~0.003*H_0). Il en résulte une raie centrale très fine et des satellites quadrupolaires dont les largeurs sont liées à la distribution de la fréquence quadrupolaire uniquement.

Dans l'état magnétique gelé, les trois raies s'élargissent considérablement dû à l'apparition d'un champ interne intense et distribué h_{loc}. Cet élargissement est bien plus visible sur la raie centrale que sur les satellites quadrupolaires car la raie centrale n'est pas sensible au premier ordre à la distribution de la fréquence quadrupolaire contrairement aux satellites (voir chapitre III) : la raie centrale est donc exclusivement l'histogramme des champs internes h_{loc} présents dans l'échantillon. Dans la suite, on s'intéressera principalement à la raie centrale pour s'affranchir des complications induites par la distribution de la fréquence quadrupolaire sur les satellites. On peut suivre en température l'évolution de la distribution des champs internes en mesurant la largeur à mi hauteur des spectres de la raie centrale (FigureV-4). Les champs internes provenant du gel magnétique se développent pour T < T_N = 31K, ce qui coïncide avec la température à laquelle le taux de relaxation spin-réseau est maximum ($1/T_1T$, FigureIV-20), comme attendu dans le cas de l'apparition d'un gel magnétique dans l'échantillon.



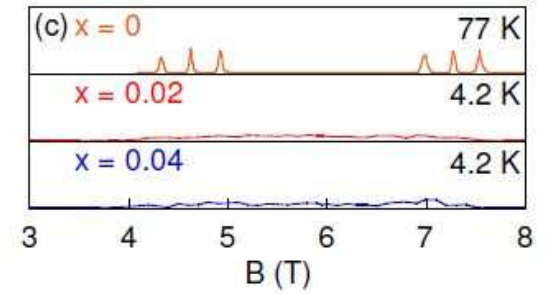
FigureV-4 : a) largeurs à mi hauteur des distributions de champs internes mesurées sur les raies centrales des spectres selon c et ab ; b) spectres de la raie centrale selon ab à différentes températures ($Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=6%, ^{75}As, H_0=7.5T, H_0//ab, balayage de la fréquence en champ fixe puis transformé en unités de champ magnétique pour la figure)

Si l'on compare la largeur à mi hauteur à basse température selon l'axe c de la distribution de champ interne dans le Co 6% avec le champ interne du composé non dopé, on trouve que le moment magnétique passe de 0.9 μ_B à 0.06 μ_B avec l'introduction de 6% de Co. Le moment magnétique moyen sur les atomes de Fe est donc réduit d'un facteur 15, ce qui est considérable. On discute à la fin de ce paragraphe des implications quant à la nature du magnétisme de cette forte réduction du moment magnétique avec le dopage.

Dans le cas du Co 6%, la distribution continue des valeurs du champ interne selon l'axe c (FigureV-3) démontre que l'ordre magnétique n'a plus la même structure que celle du composé non dopé et que l'amplitude des moments sur les atomes de Fe est distribuée.

[20] Les faibles valeurs des champs locaux dans l'échantillon au Co 6% permet de s'affranchir de la notation vectorielle pour le champ local. Dans la suite h_{loc} fera référence à la valeur du champ local le long du champ RMN appliqué.

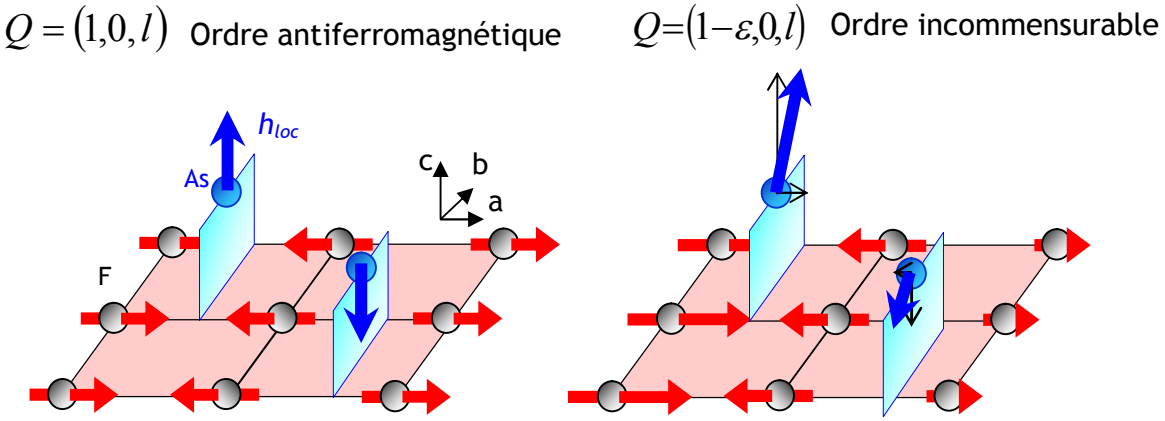
Cette structure antiferromagnétique a en fait déjà disparue pour des taux de Co plus faibles, comme en témoignent les distributions continues des champs internes observés dans les composés dopés à 2% et 4% (FigureV-5) (Ning 2009).



FigureV-5 : évolution du spectre RMN selon l'axe c dans l'état gelé en fonction du dopage (Ning 2009). Dès 2% de dopage en Co, la distribution continue des valeurs du champ interne indique une modification de la structure antiferromagnétique du composé non dopé. (haut : $BaFe_2As_2$, ^{75}As, ν_0=43.5MHz, H_0//c, T=77K / milieu : $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=2%,^{75}As, ν_0=43.5MHz, H_0//c, T=4.2K /bas : $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ x=4%,^{75}As, ν_0=43.5MHz, H_0//c, T=4.2K)

Hormis cette distribution continue des valeurs du champ interne, on remarque aussi la présence d'un champ interne suivant les plans ab dans le composé à 6%, ce qui n'était pas le cas dans le composé non dopé puisque le champ interne était exclusivement selon l'axe c (FigureV-2). L'absence de champ interne selon *ab* dans le composé non dopé est caractéristique de l'état antiferromagnétique et a pour origine la symétrie particulière du site ^{75}As vis-à-vis des quatre atomes de Fe premiers voisin : les champs internes transférés sur le site ^{75}As par les quatre moments magnétiques des atomes de Fe premiers voisins qui possèdent la même amplitude mais ont un sens opposée le long de la direction *a* se compensent et il en résulte une absence de champ interne selon *ab* sur le site ^{75}As. L'apparition d'un champ interne selon ab dans le Co 6% démontre que l'amplitude des moments magnétiques diffère pour des atomes de Fe adjacents.

Cela peut être compris simplement si l'ordre magnétique devient incommensurable avec le réseau d'atomes de Fe. En effet, dans une telle structure, l'amplitude du moment magnétique est modulée d'un site à l'autre et les champs transférés par les quatre moments magnétiques des atomes de Fe premiers voisins ne se compensent plus, ce qui conduit a l'apparition d'un champ interne selon *ab* sur le site ^{75}As. (FigureV-6).



FigureV-6 : représentation schématique d'un ordre antiferromagnétique commensurable et d'un ordre incommensurable avec le réseau de Fe et les champs internes induits au niveau du noyau d'^{75}As. Dans le cas d'un ordre incommensurable, la non compensation des champs transférés due à l'amplitude différente des moments magnétiques des atomes de Fe induit un champ interne selon *ab*.

On va montrer que cet ordre magnétique incommensurable permet d'expliquer les distributions des champs internes observés dans les spectres RMN. Par ailleurs, on verra que l'anisotropie des largeurs des distributions de champ internes est liée au vecteur de l'incommensurabilité et cela nous permettra de déterminer un ordre de grandeur pour l'incommensurabilité à partir des largeurs expérimentales.

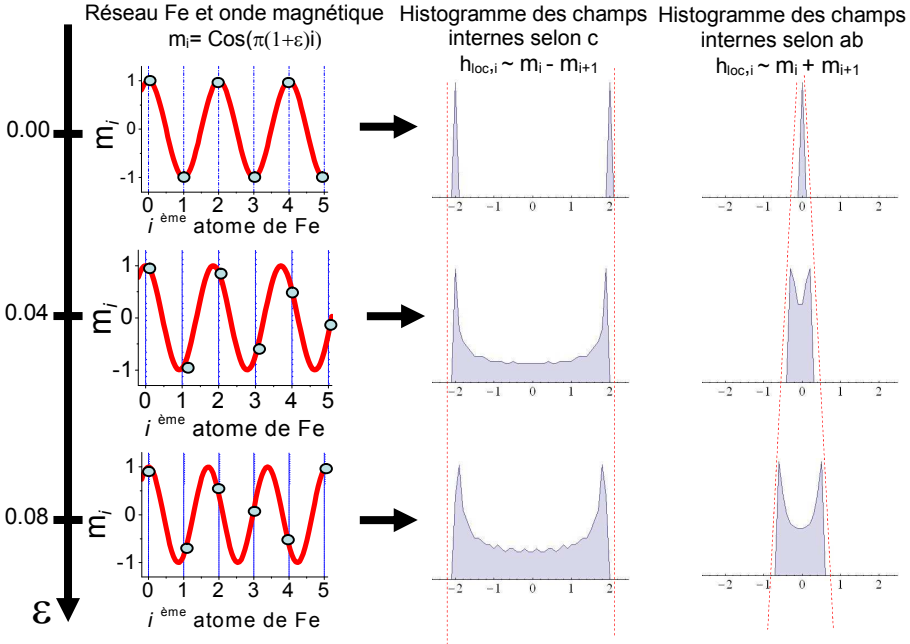
Pour cela, on développe un modèle simple afin de décrire l'onde incommensurable et de capturer semi-quantitativement les caractéristiques des spectres RMN (on discute plus bas de la validité et des limites du modèle) :

- le moment magnétique est dirigé selon l'axe a, comme c'était le cas dans le non dopé et comme les mesures de diffusion de neutrons le confirment aux autres dopages (Huang 2008, Fernandes 2010).
- la structure magnétique est une onde sinusoïdale dont la modulation ne s'effectue que dans une direction (les moments dans la direction orthogonale sont alignés ferromagnétiquement). La valeur du moment au site Fe dénoté (i,j) est $m_{i,j} = Cos[\pi(1+\varepsilon)i]$ (que l'on abrégera dans la suite par m_i), ε étant l'incommensurabilité de l'onde. Dans les coordonnées de la maille orthorombique, le vecteur de l'onde incommensurable est donc $Q=(1+\varepsilon,0,l)$ (nos résultats expérimentaux seront insensibles à l)

On montre dans l'annexe B qu'avec un tel modèle :

-le champ interne au site ^{75}As selon l'axe c est proportionnel à (m_i-m_{i+1})
-le champ interne au site ^{75}As selon l'axe ab est proportionnel à (m_i+m_{i+1})

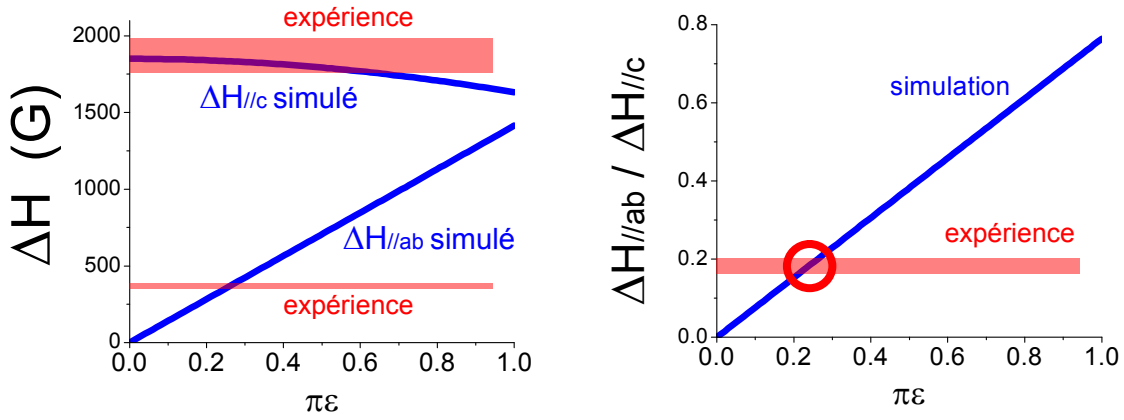
Sur la FigureV-7, on présente les histogrammes des champs internes selon c et ab pour plusieurs valeurs de l'incommensurabilité (sans tenir compte pour l'instant des couplages hyperfins de l'^{75}As)



FigureV-7 : Moment magnétique sur le réseau de Fe dans la direction de la modulation et les histogrammes des champs internes correspondants selon c et ab en fonction de l'incommensurabilité de l'onde magnétique par rapport au réseau de Fe. Une onde sinusoïdale est choisie pour modéliser l'ordre magnétique. Le moment maximal est normalisé à 1. On ne tient pas compte ici des couplages hyperfins de l'^{75}As avec les atomes de Fe.

On remarque que la largeur de la distribution des champs internes (distance entre pics) est indépendante de l'incommensurabilité selon c dans la gamme des incommensurabilités présentées alors qu'elle suit une dépendance linéaire selon ab.

Sur la FigureV-8, on présente les largeurs simulées des distributions de champ interne en fonction de l'incommensurabilité en prenant en compte les couplages hyperfins de l'^{75}As.



FigureV-8 : largeurs simulées des distributions de champ interne (en tenant compte des couplages hyperfins) selon les deux directions pour un moment magnétique de 0.06μ_B en fonction de l'incommensurabilité et comparaison entre le rapport des largeurs simulé et le rapport expérimental afin de déterminer ε.

La largeur suivant c est sensible à l'incommensurabilité au second ordre (dépendance en ε^2) alors que la largeur suivant ab lui est directement proportionnelle (dépendance en ε). Prises séparément, les deux largeurs sont proportionnelles au moment maximum de l'onde magnétique (0.06μ_B), mais leur rapport est indépendant de la valeur du moment et simplement proportionnel à l'incommensurabilité selon :

$$\Delta H_{//ab} / \Delta H_{//c} \approx 2.4 * \varepsilon \qquad (1)$$

En comparant ce rapport simulé au rapport expérimental, on trouve : $\varepsilon \approx 0.08$.
Dans ce modèle, l'anisotropie des largeurs des spectres RMN conduit à un ordre incommensurable qui a pour vecteur d'onde Q=(1+ε,0,*l*) avec $\varepsilon \approx 0.08$. Il s'agit d'un ordre incommensurable proche de l'ordre antiferromagnétique commensurable du composé non dopé de vecteur d'onde Q=(1,0,*l*) où la longueur d'onde de la modulation selon les plans a seulement varié de 8%.

Il est nécessaire ici de commenter un peu plus le modèle utilisé et sa comparaison avec l'expérience.

Les spectres expérimentaux à basse température (FigureV-3) ne présentent pas de singularités contrairement aux spectres simulés (FigureV-7). Dans le cas des spectres simulés, ces singularités proviennent de la forme sinusoïdale utilisée pour l'onde magnétique : avec cette forme, il y aura systématiquement l'apparition de singularités pour les valeurs extrêmes des champs internes. La distribution expérimentale des champs internes n'est donc pas précisément celle d'une onde sinusoïdale pure. Elle reflète la

présence d'harmoniques supérieures dans l'onde et/ou de désordre qui convolue les singularités.

Cependant, quelle que soit la forme réelle de l'onde magnétique, on peut montrer que la formule (1) qui permet de déterminer l'incommensurabilité en fonction de l'anisotropie des largeurs de raies n'est pas liée à la forme précise de l'onde. En effet, le rapport des largeurs selon les deux directions sera toujours au premier ordre proportionnel à l'incommensurabilité ε quand celle-ci est petite. La constante de proportionnalité (2.4, voir formule (1)) qui nous permet d'extraire ε ne dépend sinon que du rapport entre constantes hyperfines dans les deux directions (voir annexe B) qui est indépendant du modèle utilisé et provient uniquement de la direction choisie pour l'incommensurabilité (l'axe a ici qui correspond également à la direction des moments magnétiques). Ainsi, dans la formule (1), rien n'est dépendant de la forme précise de l'onde magnétique**. Cette analyse est donc valide de façon assez générale et l'on peut relier l'anisotropie des raies à l'incommensurabilité d'une onde périodique avec le réseau selon la formule (1) sans déterminer précisément la forme de cette onde.**

Cette étude ne permet pas cependant de déterminer précisément l'incommensurabilité dans le cas des vecteurs d'onde du type Q=(1 , ε , *l*) (incommensurabilité selon l'axe b) : le facteur 2.4 de la formule (1) est en effet susceptible de varier dû à l'anisotropie des constantes hyperfines selon les directions a et b. Il n'est pas possible de déterminer ce facteur pour un tel vecteur d'onde car on ne connaît la constante hyperfine de transfert des moments du Fe selon l'axe b, contrairement à l'axe a où cela avait pu être déterminé dans le composé non dopé à partir de la structure antiferromagnétique commensurable (Kitagawa 2008). Elle ne permet pas non plus de discriminer entre des vecteurs d'onde plus complexes du type Q=(1+ε , ε', *l*) et/ou d'une réorientation du moment magnétique. Cependant, l'ordre de grandeur trouvée pour l'incommensurabilité devrait néanmoins rester similaire car l'anisotropie des couplages hyperfins entre les directions a et b est faible (Kitagawa 2008).

On vient donc de montrer qu'en dessous de T_N=31K, il apparaît un magnétisme faible (moment moyen de 0.06μ_B) sur les atomes de Fe et que ce magnétisme est légèrement incommensurable par rapport au réseau des sites Fe (la longueur d'onde de la structure magnétique est modifiée de 8%). Comme on l'a montré à la partie précédente, la supraconductivité s'établit sur tout l'échantillon en dessous de T_c=21K et coexiste avec le magnétisme à une échelle atomique. Sur la FigureV-4, on voit par ailleurs que le magnétisme n'est pas affecté par l'apparition de la supraconductivité : il continue à se développer en dessous de 21K et l'incommensurabilité est toujours présente (champ interne et largeurs de raies suivant ab) jusqu'à basse température.

On met donc en évidence la coexistence homogène de supraconductivité et d'un ordre magnétique incommensurable dans cet échantillon dopé avec 6% de Co. (Laplace, 2009)

L'incommensurabilité a été confirmée par la suite par des mesures de diffusion de neutrons dans un composé dopé à 5.9% (Pratt 2011). Les auteurs déterminent que la structure magnétique a pour vecteur d'onde Q=(1, ε, *l*) avec ε ≈ 0.02–0.03, c'est-à-dire dans la direction orthogonale à la direction selon laquelle sont orientés les moments magnétiques.

L'ordre de grandeur de l'incommensurabilité trouvé est donc pleinement cohérent avec les mesures RMN. Le désaccord sur la valeur précise de l'incommensurabilité (facteur 3

à 4 entre les deux mesures) peut provenir de l'anisotropie non connue des couplages hyperfins selon les directions a et b comme indiqué ci-dessus. Par ailleurs, il est montré que la valeur de l'incommensurabilité est dépendante du dopage (Pratt 2011) : les mesures peuvent donc donner des résultats légèrement différents si le taux de dopage des échantillons n'est pas précisément connu.

3. Origine du magnétisme incommensurable dans la zone de coexistence

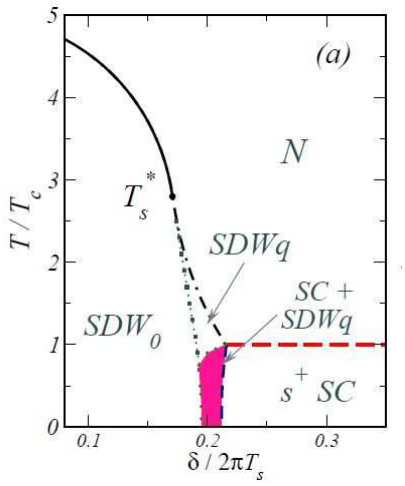
On s'intéresse désormais aux implications du développement de cet ordre incommensurable et notamment de sa coexistence avec l'état supraconducteur.

Nous avons montré l'établissement d'un ordre magnétique incommensurable à 31K sur l'ensemble de l'échantillon. Par ailleurs, la supraconductivité s'établit sur l'ensemble de l'échantillon en dessous de 21K (voir chapitre IV). On voit sur la FigureV-4 que les champs internes continuent à se développer dans les deux directions de champ appliquées en dessous de cette température. Par ailleurs, l'anisotropie des raies qui est liée à l'incommensurabilité de l'onde magnétique reste la même, ce qui montre que l'ordre incommensurable est toujours présent en dessous de 21K et coexiste avec la supraconductivité jusqu'à la plus basse température atteinte dans cette étude (5K). On démontre donc que l'état fondamental de cet échantillon dopé au Co à 6% est un état original correspondant **la coexistence d'un ordre magnétique incommensurable et de supraconductivité.**

Cet état original a des conséquences très importantes sur la structure de l'état magnétique ainsi que de l'état supraconducteur. On a déjà montré dans la partie « Diagramme de phase » que la coexistence homogène entre un ordre de type antiferromagnétique et l'état supraconducteur n'est possible que lorsque la symétrie du gap est de type s+/s-.

A partir d'une analyse similaire basée sur un modèle microscopique de type champ moyen des interactions, une autre étude théorique détermine plus précisément que l'état antiferromagnétique est nécessairement incommensurable dans la zone de coexistence (FigureV-9, Vorontsov 2009). Ce résultat théorique est clairement compatible avec nos résultats expérimentaux.

La raison physique de la nécessité d'avoir un état magnétique incommensurable provient du fait que l'état incommensurable ne « gappe » pas l'ensemble de la surface de Fermi mais certaines parties seulement. Sur la surface de Fermi restante dans l'état magnétique ordonné, la supraconductivité peut s'établir et coexister avec celui-ci.

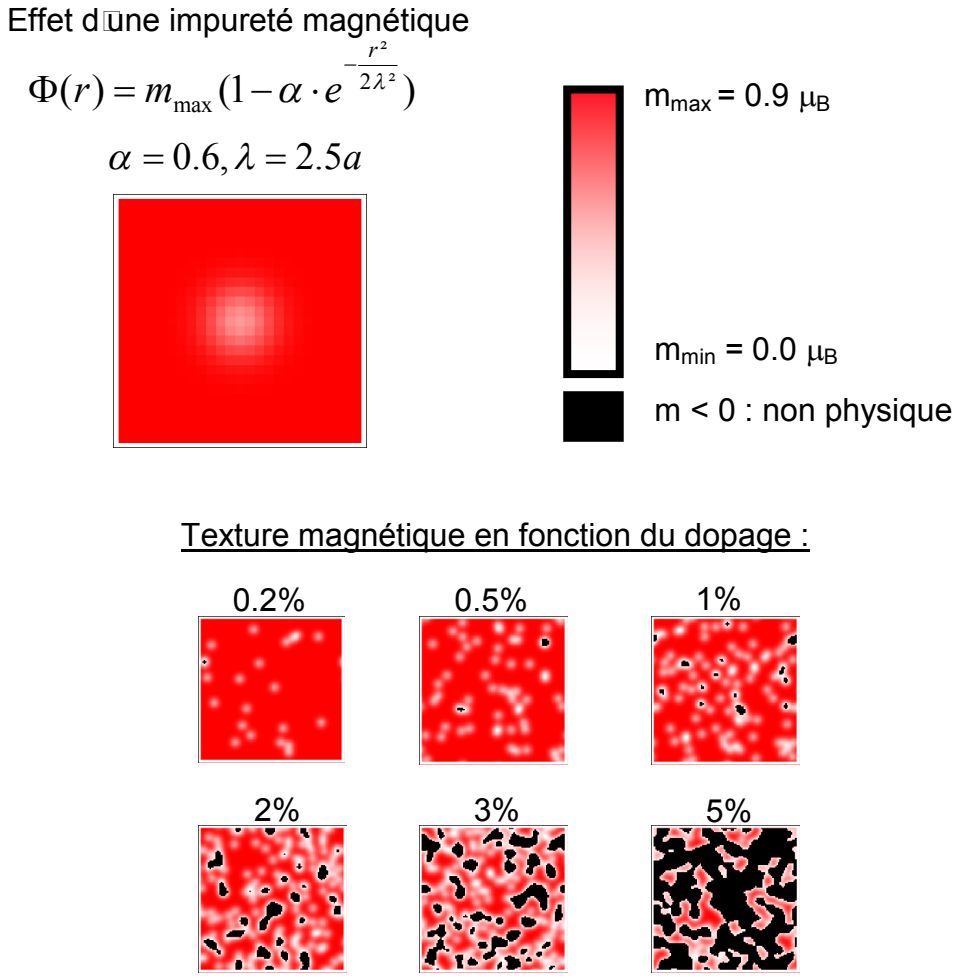


FigureV-9 : diagramme de phase établit à partir d'un modèle itinérant des instabilités magnétique et supraconductrice. δ est un paramètre contrôlant la qualité de l'emboîtement des poches d'électrons et des trous et lié au dopage. Malgré sa dénomination différente ici, l'état « s+ » correspond bien à l'état supraconducteur s+ /s- présenté en introduction et celui qui coexiste avec l'ordre magnétique gelé sur la FigureV-4. Les états SDW_0 et SDWq correspondent respectivement à une ordre magnétique commensurable et incommensurable. On voit que la coexistence entre le magnétisme et la supraconductivité s+/s- n'est possible que si le magnétisme est incommensurable. (d'après Vorotsov 2009)

4. Variation de l'ordre magnétique avec le dopage

A des taux de dopages plus faibles, des sondes locales comme la RMN (x=2%, 4% ; Ning, 2009), la Mossbauër (x=1.4%, 3%, 4.5% ; Bonville , 2010) et la résonance de spins de muons (x=5.5% ; Marsik, 2010) observent également une distribution de l'amplitude des moments magnétiques compatible avec l'apparition d'une incommensurabilité.

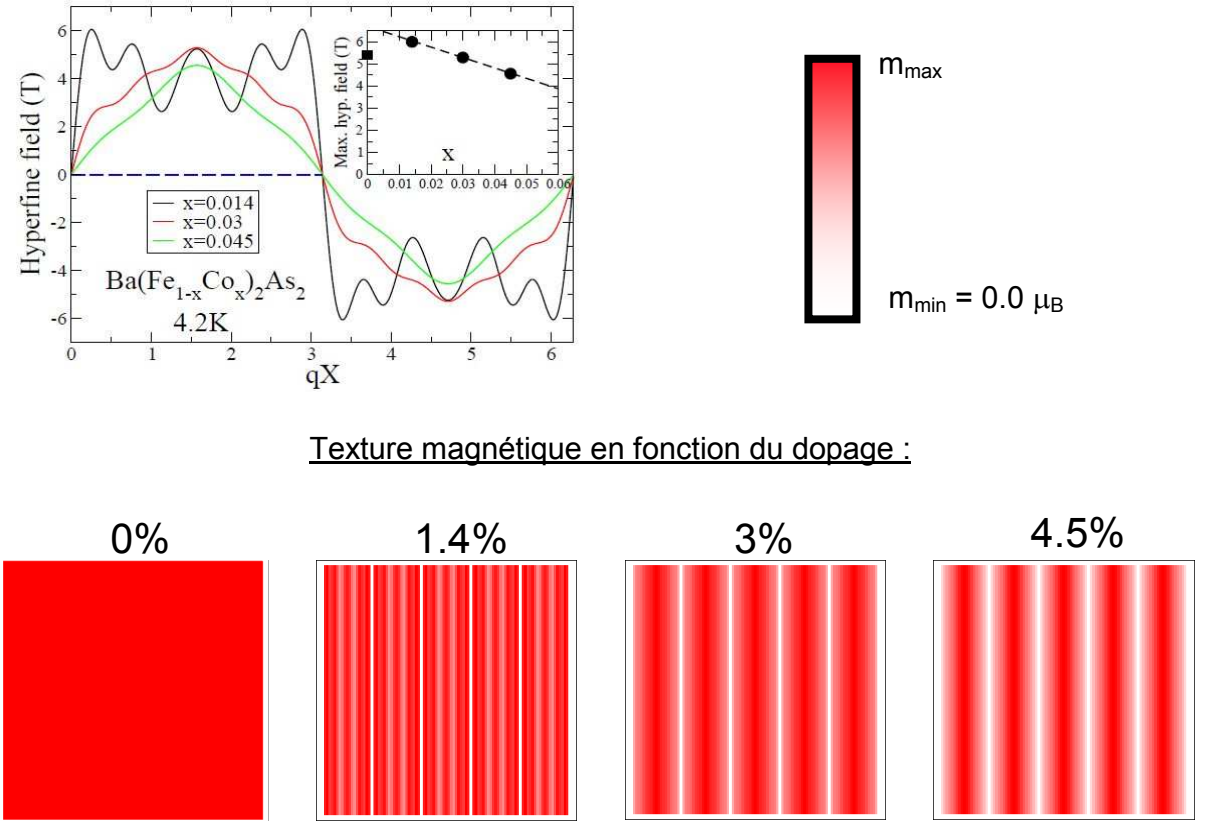
Cette interprétation de l'incommensurabilité observée par les sondes locales a été remise en question et il a été proposé une analyse différente des mesures des sondes locales basée sur un modèle phénoménologique (Dioguardi, 2010). Ce modèle s'inspire de travaux théoriques ayant étudié l'impact d'un atome dopant sur le magnétisme des plans FeAs (Kemper 2009). Celui-ci postule une modification de la polarisation magnétique autour des atomes de Co dopants, le magnétisme des atomes de Fe restant antiferromagnétique et commensurable loin du dopant. Cela se manifesterait par une distribution des valeurs des moments magnétiques similaire à l'effet d'une incommensurabilité pour les sondes locales. Cependant, la forte déplétion magnétique crée autour du dopant (60% du moment maximal) et l'extension de cette polarisation (plusieurs mailles atomiques) sont telles que ce modèle n'est valable qu'en limite très diluée (x<1%) (FigureV-10) . A des dopages plus élevés, il est inapplicable en raison de la modification complète de l'ordre magnétique qu'il prévoit, ce qui impliquerait l'absence d'ordre périodique à longue portée en contradiction avec les mesures de diffusion de neutrons. Il ne peut pas non plus prédire l'apparition de l'incommensurabilité observée dans les mesures de diffusion de neutrons pour l'échantillon à 5.9%. On ne peut pas exclure un tel mécanisme d'inhomogénéités magnétiques dans l'échantillon, mais il est nécessaire de développer un modèle qui puisse être applicable en limite non diluée afin de comparer ses prédictions aux résultats expérimentaux.



FigureV-10 : évolution de la texture magnétique en fonction du dopage dans le modèle développé par Dioguardi & al (2010). On présente la modification de la polarisation magnétique par un atome dopant isolé (panneau du haut). L'amplitude des moments magnétiques sur les sites du réseau est représentée par le code couleur. Sur le panneau du bas, on présente l'évolution en fonction du taux de dopage de la texture magnétique. Au-delà de 1% dans ce modèle, il apparaît trop de régions dont le moment n'a plus de signification physique à cause de la proportion trop importante de dopants dans cette région qui interférent destructivement. Cela limite la validité du modèle aux dopages très faibles.

Au contraire, l'ensemble des spectres Mössbauer et RMN sont très bien expliqués à tous les dopages par un ordre magnétique incommensurable dans les échantillons dopés au Co mais également au Ni où une incommensurabilité a aussi été détectée (Bonville 2010 ; Olariu 2011). Il est montré dans les études de Mössbauer que l'onde magnétique possède plusieurs harmoniques dont les différents poids évoluent avec le dopage (FigureV-11). Celle-ci n'est pas sinusoïdale à faible dopage mais évolue vers une forme de plus en plus sinusoïdale lorsque le dopage augmente.

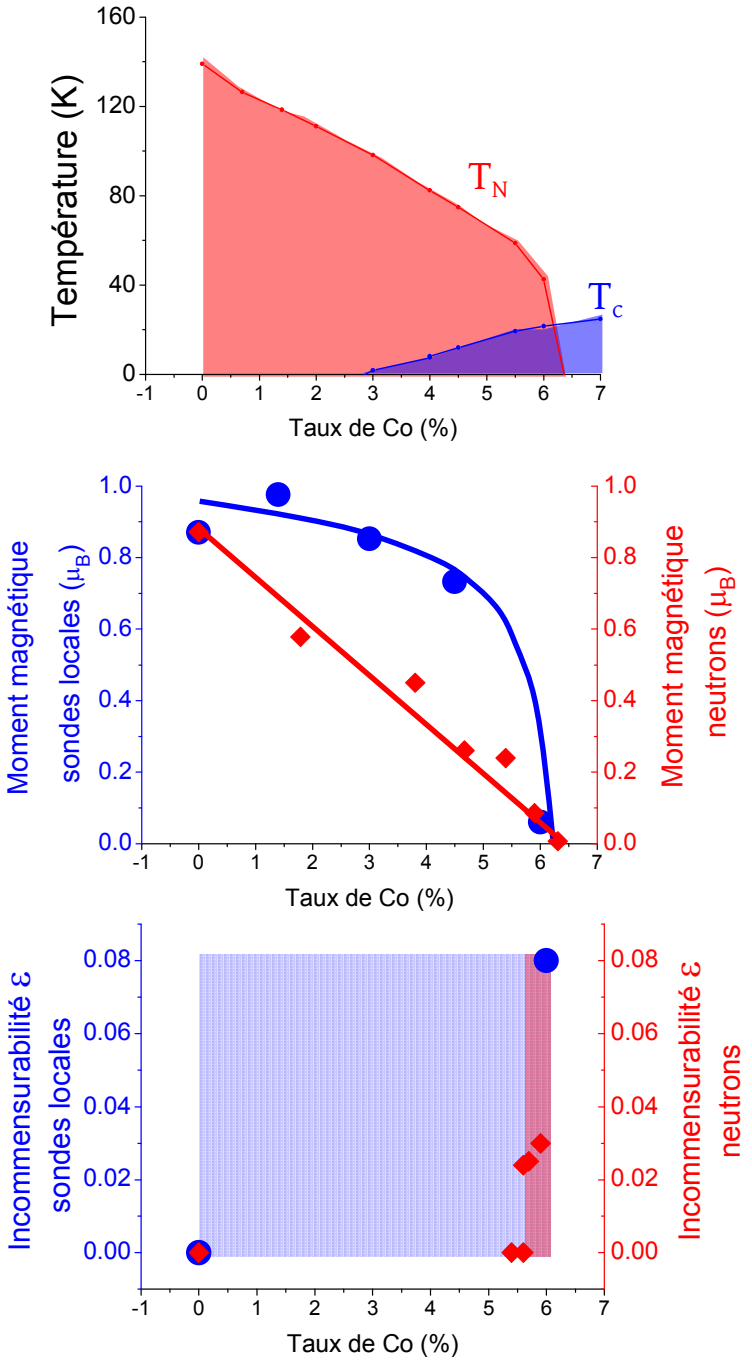
.



FigureV-11 : évolution de la texture magnétique en fonction du dopage dans le cas d'une incommensurabilité dans les échantillons au Co d'après l'étude de Bonville & al. (2010) Les champs internes observés par Mössbauer montrent que l'onde magnétique incommensurable possède différentes harmoniques dont les poids évoluent avec le dopage (panneau du haut). On représente sur le panneau du bas l'amplitude des moments sur les sites du réseau d'après le code couleur du panneau du haut et les champs internes déterminés pas Mössbauer. La direction et la valeur de l'incommensurabilité sont choisies arbitrairement ici comme étant la direction horizontale et valant ε=0.05 (ce qui correspond à 20 sites atomiques entre deux nœuds de l'onde (sites en blanc)).

Pour trancher entre ces deux scénarios dans le cas des faibles dopages, la question est de savoir si la distribution des moments magnétiques observée par les sondes locales est due à des inhomogénéités magnétiques non corrélées à longue portée (scénario des inhomogénéités proposé par Dioguardi & al.) ou bien si elle reflète une structure périodique à longue portée. Les études Mössbauer démontrent une évolution très progressive en fonction du dopage des distributions des moments magnétiques, depuis les dopages très faibles (x=1.4%) jusqu'aux dopages où l'incommensurabilité est détectée par les neutrons (x>5.6%) (Bonville 2009, Olariu 2011). A ces dopages élevés, il est par conséquent nécessaire d'attribuer la distribution des moments vue par Mössbauer à une structure magnétique ordonnée à longue portée et incommensurable. Dans ce contexte, les distributions observées évoluant progressivement jusqu'aux faibles dopages ont également pour origine un magnétisme incommensurable et ne peuvent être attribuées à des inhomogénéités magnétiques de courte portée.

Les sondes locales comme la RMN et la Mössbauer semblent donc indiquer la présence d'incommensurabilité jusqu'à des dopages très faibles (x=1.4%). Cependant, des mesures de diffusions de neutrons et de diffraction magnétique de rayons X semblent constater l'absence d'incommensurabilité jusqu'à x=5.4%. (Pratt, 2011 ; Kim, 2010). On résume l'état des connaissances sur la FigureV-12.



FigureV-12: évolution de l'ordre magnétique dans le diagramme de phase déterminé par les mesures locales (Bonville 2009, Laplace 2009, Olariu 2011) et les mesures de diffusion de neutrons (Fernandes 2010, Kim 2010, Pratt 2011). Le moment magnétique présenté dans le cas des sondes locales en présence d'incommensurabilité représente le moment magnétique maximum des distributions observées. Les rectangles bleu et rouge symbolisent respectivement l'apparition de l'incommensurabilité dès les faibles dopages pour les sondes locales et près de la disparition de la phase magnétique pour les neutrons.

Il est nécessaire de s'interroger sur le désaccord entre les diagrammes de phases des mesures locales et des neutrons : absence d'incommensurabilité vue par les neutrons à faible dopage et désaccord sur la valeur du moment magnétique en fonction du dopage.

Une incommensurabilité même infinitésimale est immédiatement détectée par les sondes locales et se traduit par une distribution continue des valeurs de champs internes, par opposition à un magnétisme commensurable où il n'existe que deux environnements inéquivalents et donc deux champs internes possibles. Il n'y a donc pas en théorie de borne inférieure sur la valeur de l'incommensurabilité détectable par les sondes locales, contrairement aux techniques qui mesurent les ordres magnétiques dans l'espace réciproque qui possèdent systématiquement une résolution limitée en vecteurs d'onde dans l'espace réciproque (neutrons, diffraction magnétique de rayons X). Si l'incommensurabilité est trop faible à bas dopage, il se peut par conséquent que les mesures neutrons ne la détectent pas. Par ailleurs, la direction de l'incommensurabilité est cruciale pour les mesures neutrons, alors que les sondes locales y sont moins sensibles. Dans le cas du Co 6%, l'incommensurabilité a lieu dans la direction d'alignement ferromagnétiques des moments et orthogonale à la direction antiferromagnétique ($Q=(1,\varepsilon,l)$), ce qui nécessite de balayer dans différents directions cristallographiques afin de détecter l'incommensurabilité.

Les spectres Mössbauer montrent que l'onde incommensurable n'est pas sinusoïdale à faible dopage et qu'elle possède plusieurs harmoniques en plus du premier ordre sinusoïdal (FigureV-11). On peut s'interroger dans ce cas sur le résultat d'une mesure neutrons lorsque l'onde n'est pas sinusoïdale : en effet, les neutrons sondent l'incommensurabilité proche du vecteur antiferromagnétique de la première zone de Brillouin ($Q=(1,0,l)$) , ce qui signifie qu'ils ne seront sensibles qu'à la première harmonique de l'onde. Dans le cas où l'onde n'est pas sinusoïdale et que la présence d'harmoniques supérieures diminue le poids de la première harmonique, le poids spectral neutrons associé en sera réduit consécutivement et éventuellement non détectable, ratant ainsi l'incommensurabilité. Il est intéressant de noter que l'incommensurabilité est détectée par les neutrons aux dopages où l'onde est quasiment sinusoïdale d'après les mesures de Mössbauer.

Cette remarque peut également permettre d'éclairer le désaccord sur la valeur du moment magnétique entre les deux techniques : le moment déterminé par les neutrons diminue de façon linéaire avec le dopage alors que le moment maximum déterminé par les sondes locales est peu dépendant du dopage avant de diminuer de façon abrupte près de la disparition de la phase magnétique. Que mesure exactement le moment des neutrons lorsque l'onde est incommensurable et qu'elle possède plusieurs harmoniques ? Il peut s'agir du moment moyen de l'onde, ou bien de la première harmonique seulement comme il a été indiqué précédemment. Dans les deux cas, cela peut permettre de comprendre pourquoi il est systématiquement inférieur au moment déterminé par les sondes locales.

On a essayé dans cette discussion d'évoquer quelques hypothèses pour tenter de comprendre les désaccords entre les différentes techniques qui mesurent la nature de l'état magnétique. Le débat reste ouvert et des mesures plus fines devraient aider à mieux cerner la façon dont un ordre magnétique à longue portée incommensurable se développe en présence de dopants susceptibles d'induire des inhomogénéités locales et surtout la façon dont cet ordre incommensurable est affecté au voisinage des dopants.

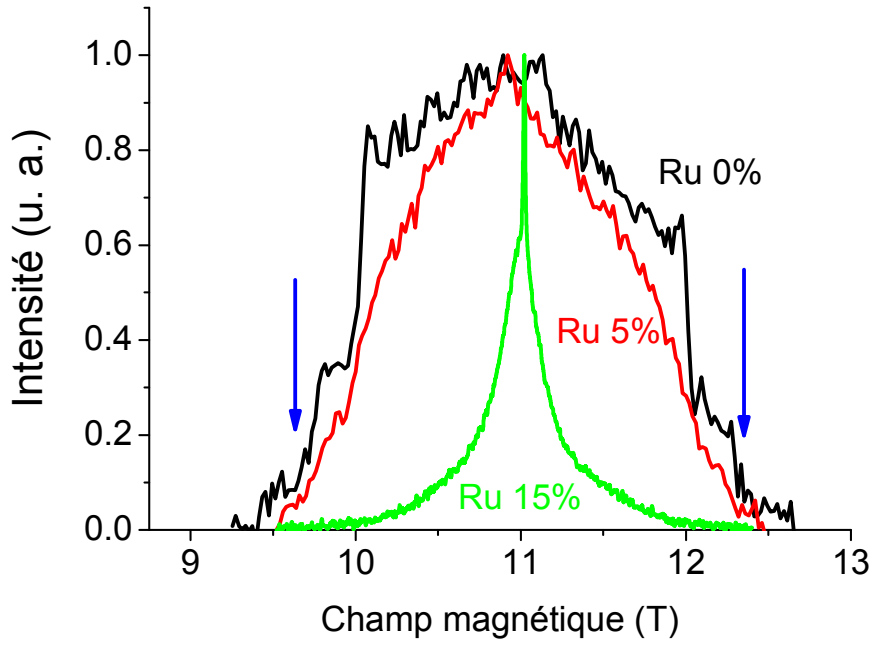
B. Nature de l'ordre magnétique dans les composés au Ru

On a vu dans le chapitre précédent que l'établissement de la phase magnétique se faisait de manière qualitativement différente dans les échantillons au Co et au Ru : il est homogène sur tout l'échantillon dans le cas du Co et très inhomogène localement dans le cas du Ru avec l'existence de domaines magnétiques ségrégés à une échelle nanométrique.

On va montrer dans cette partie que la nature de l'ordre magnétique et les champs internes associés sont également différents pour ces deux types de dopage.

1. Evolution en dopage des champs internes

On étudie pour cela les échantillons au Ru qui possèdent une fraction magnétique gelée totale ou quasi-totale à basse température. On présente sur la FigureV-13 les spectres RMN du Ru 0% (fraction magnétique de 100% à 110K), Ru5% (fraction magnétique de 100% à 80K), et Ru 15% (fraction magnétique supérieure à 90% à 25K).

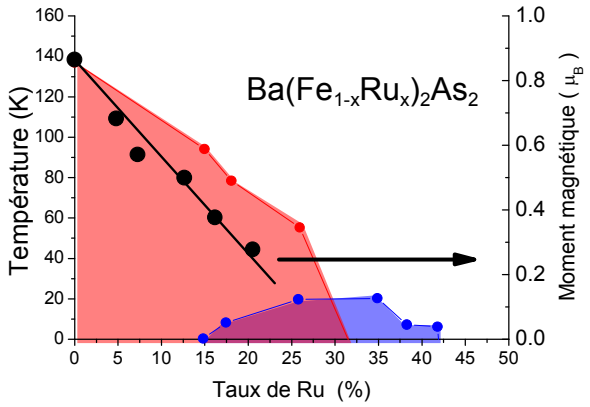


FigureV-13 : spectres RMN dans l'état magnétique gelé du Ru 0% ($BaFe_2As_2$,^{75}As, ν_0=80.2MHz, T=110K), Ru 5% ($Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=5%,^{75}As, ν_0=80.2MHz, T=80K) et Ru 15% ($Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=15%,^{75}As, ν_0=80.2MHz, T=25K). Les flèches bleues indiquent le champ interne maximal (voir texte) qui est identique dans les trois composés. Le champ RMN est de 11T.

Ces spectres sont des spectres de poudres à partir desquels on ne peut pas directement extraire les champs internes sur le site ^{75}As. On est amené pour cela à réaliser des simulations que l'on compare aux spectres expérimentaux (voir ci-dessous).

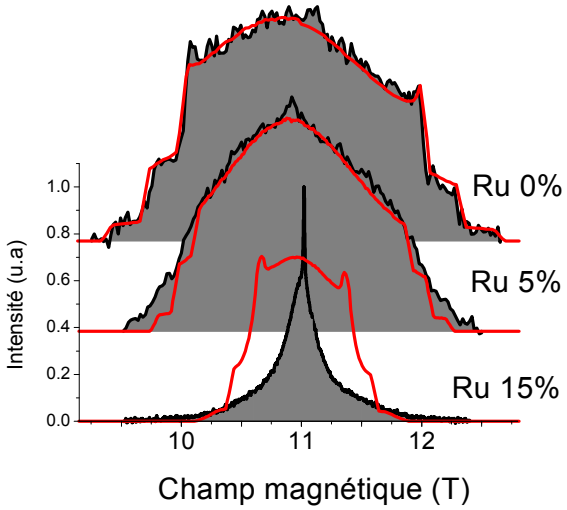
La modification des spectres avec le dopage indique d'ores et déjà une modification des champs internes et par conséquent de la distribution des moments magnétiques présents sur les atomes de Fe lorsqu'on dope le composé parent $BaFe_2As_2$ avec du Ru. (FigureV-13)

Les mesures de diffusion de neutrons observent également une diminution de la valeur du moment magnétique avec le dopage et indiquent par ailleurs que l'ordre magnétique reste antiferromagnétique commensurable avec le réseau d'atomes de Fe à tout dopage (Kim 2010).



FigureV-14 : Diagramme de phase de $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$. Températures de transition établies par des mesures de transport (Rullier-Albenque 2010) et moment magnétique à température nulle (Kim 2011).

En utilisant les couplages hyperfins du noyau d'^{75}As du composé non dopé (Kitagawa 2008) et la valeur du moment magnétique déterminé par mesures de diffusion de neutrons, on peut simuler les spectres RMN[21] attendus pour l'ordre magnétique observé par les neutrons (FigureV-15).



FigureV-15 : spectres expérimentaux (lignes pleines noires/$BaFe_2As_2$,^{75}As, ν_0=80.2MHz, T=110K/$Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=5%,^{75}As, ν_0=80.2MHz, T=80K/$Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=15%,^{75}As, ν_0=80.2MHz, T=25K) comparés à des simulations (lignes pleines rouges) pour l'ordre antiferromagnétique et le moment magnétique mesuré par diffusion de neutrons (Kim 2010) en utilisant les couplages hyperfins du composé non dopé (Kitagawa 2008).

[21] Dans les simulations, on tient compte de l'orientation partielle sous champ magnétique des grains de poudre au Ru (voir le chapitre II pour les détails sur les simulations des spectres de poudre)

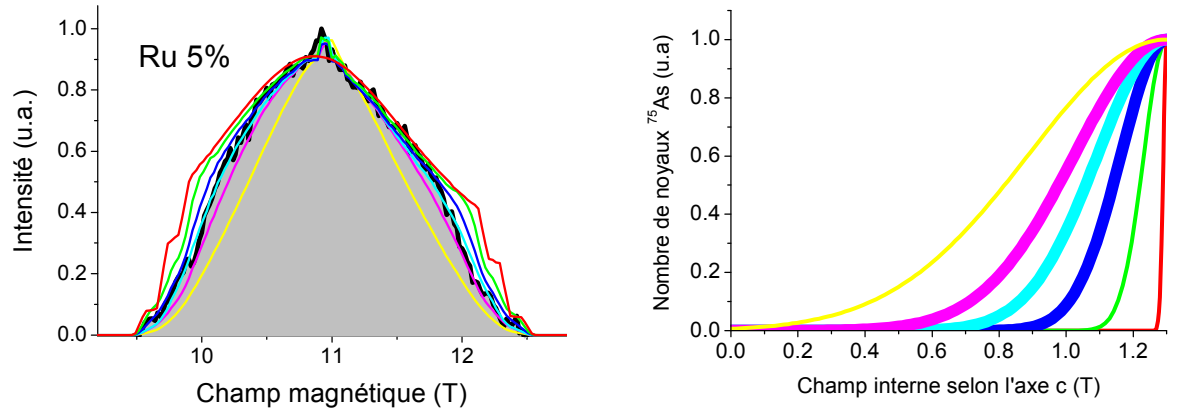
Hormis pour le composé non dopé, les mesures RMN sont en désaccord avec l'ordre magnétique déterminé par les mesures de diffusion de neutrons.

Le spectre expérimental du composé à 0% est en effet très bien reproduit par la simulation d'un ordre antiferromagnétique commensurable avec un moment magnétique de 0.9 μ_B. Au contraire, le spectre à 5% n'est pas reproduit de façon satisfaisante par un ordre dont le moment magnétique est de 0.7 μ_B : le poids spectral expérimental va au-delà du spectre simulé ce qui indique la présence de moments magnétiques dont la valeur excède celle donnée par les neutrons. Enfin, le spectre à 15% n'est pas du tout en accord avec le moment de 0.4 μ_B mesuré par les neutrons : il indique la présence de moments magnétiques de valeurs plus élevées que 0.4 μ_B (poids spectral allant au-delà du spectre simulé) mais aussi plus faibles que 0.4 μ_B (spectre expérimental plus fin que le spectre simulé).

Plus généralement, une valeur bien définie du moment magnétique ne peut pas reproduire les spectres RMN expérimentaux à 5% et 15%. Au contraire, ces spectres indiquent l'apparition d'une distribution des valeurs des moments magnétiques sur les atomes de Fe lorsqu'on dope ces composés avec du Ru.

Dans la suite, on va chercher à déterminer les distributions des moments magnétiques dans les échantillons à 5% et 15% à travers les distributions associées des valeurs de champs internes sur le site ^{75}As. Pour cela, on suppose différentes distributions des champs internes et l'on détermine les spectres RMN de poudre associés que l'on compare au spectre expérimental afin de déterminer les distributions compatibles.

Sur la FigureV-16, on présente la comparaison entre le spectre expérimental Ru 5% et des spectres simulés pour différentes distributions de champ interne.



FigureV-16 : comparaison du spectre expérimental du Ru 5% (ligne noire ; $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=5%,^{75}As, ν_0=80.2MHz, T=80K) et des spectres simulés pour différentes distributions de champ interne. Le champ interne est considéré exclusivement selon l'axe c, comme dans le cas d'un antiferromagnétisme commensurable. Du fait de la structure antiferromagnétique de l'ordre, il correspond à chaque valeur de champ interne un champ interne de valeur opposée (non représenté ici). Les distributions de champ interne sont des gaussiennes centrées autour 1.3T et de largeurs à mi hauteur de 0T (rouge), 0.08T (vert) , 0.16T (bleu) , 0.24T (cyan) , 0.32T (rose) et 0.49T (jaune). Sont indiquées en gras les distributions qui sont compatibles avec le spectre expérimental.

Le champ interne maximal est contraint expérimentalement par la présence de singularités liées à la raie centrale (flèches bleu sur la FigureV-13) aux mêmes champs que dans le composé non dopé : il a donc la même valeur que dans le composé non dopé et vaut 1.3T. Par ailleurs, ces singularités moins prononcées que dans le composé non dopé indiquent que le champ interne est distribué vers des valeurs plus faibles que 1.3T. Les distributions retenues pour la simulation des spectres sont des distributions gaussiennes dont on varie la largeur à mi-hauteur.

On voit que le spectre expérimental est encadré entre les distributions de largeurs à mi-hauteur 0.16T (bleu) et 0.32T (rose). Toute distribution comprise entre ces deux distributions reproduit donc le spectre RMN dans la limite des incertitudes expérimentales. Cela démontre l'apparition d'une distribution des champs internes non négligeable lorsqu'on introduit 5% de Ru par rapport au composé non dopé où le spectre est très bien reproduit en l'absence de distribution (FigureV-15).

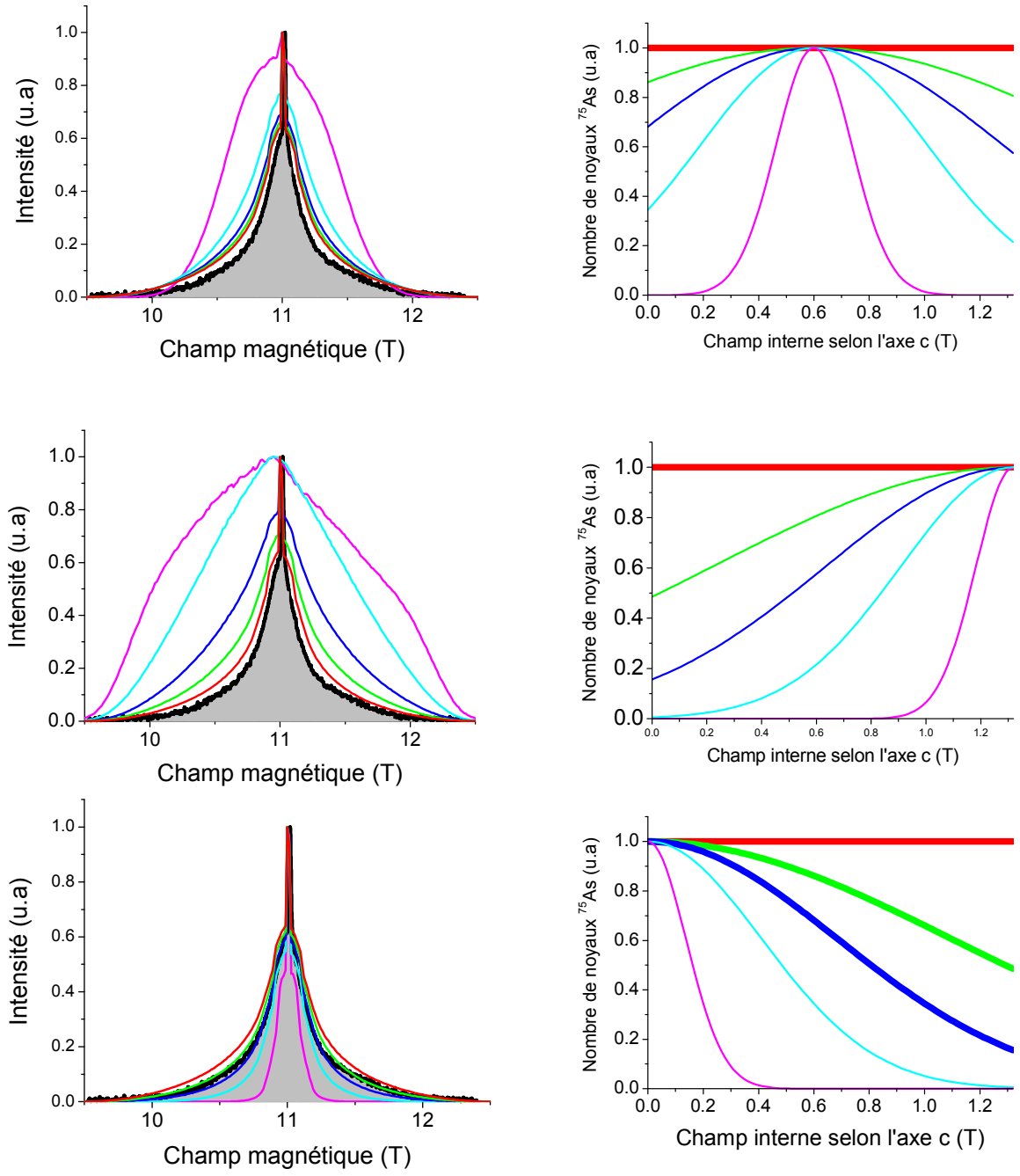
Sur la FigureV-17, on présente une analyse similaire dans le cas de l'échantillon dopé à 15%.

Les distributions gaussiennes sont centrées autour de 3 moyennes différentes : 0.6T (champ interne correspondant à un moment magnétique de 0.4 μ_B mesuré par les neutrons dans le composé à 15%), 1.3T et 0T.

Les spectres correspondant aux distributions dont le poids s'étend jusqu'aux champs internes nuls (les distributions autres que rose sur les deux premiers panneaux et l'ensemble des distributions sur le dernier panneau) présentent systématiquement une raie fine centrée autour du champ RMN de 11T qui correspond à la raie paramagnétique résiduelle (moins de 10% du poids spectral total) du spectre expérimental. Au contraire, les spectres correspondants aux distributions pour lesquelles il n'y a pas de champ interne nul ne présentent pas cette raie. Ainsi, sa présence dans le spectre expérimental indique que la distribution de champ interne s'étend jusqu'aux champs internes nuls.

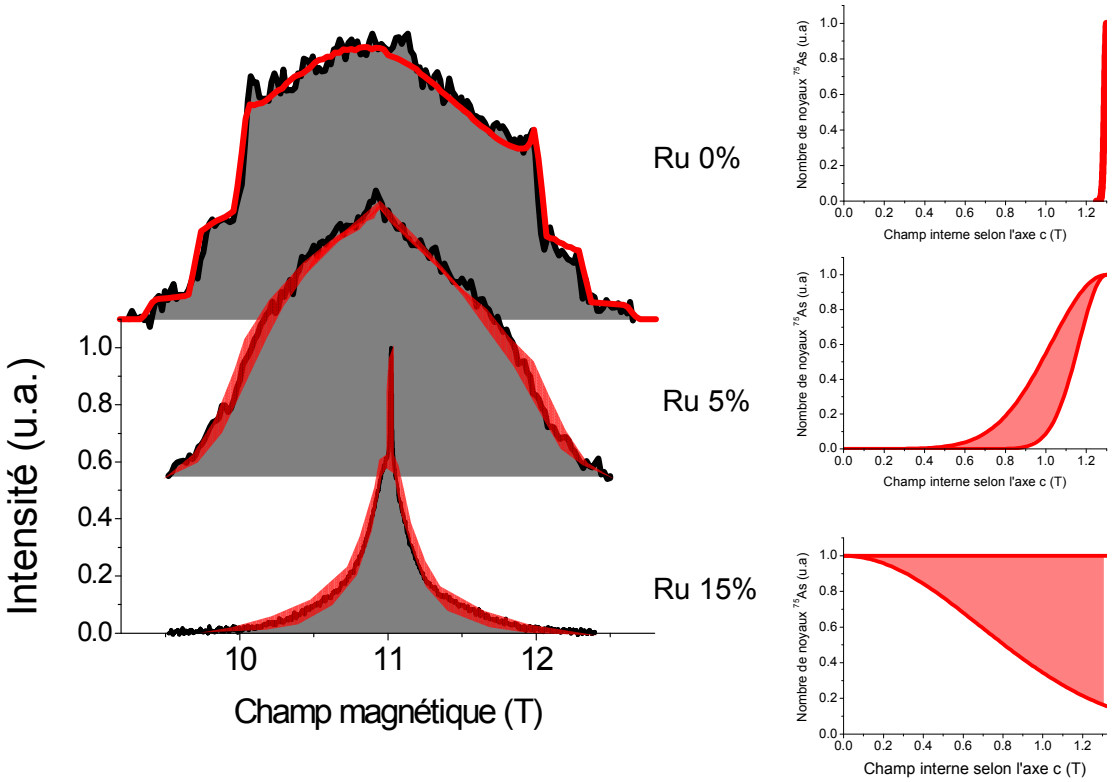
De plus, les spectres correspondant aux distributions qui ne s'étendent pas jusqu'au champ interne maximal de 1.3T ne peuvent pas reproduire le poids spectral présent aux extrémités du spectre expérimental (spectres cyan et rose sur le dernier panneau et rose sur le premier panneau). Cela indique que la distribution de champ interne du spectre expérimental s'étend jusqu'à 1.3T.

Parmi les distributions candidates restantes qui s'étendent de 0T à 1.3T, on observe que le spectre expérimental ne peut être encadré seulement que par les distributions dont la moyenne est de 0T. La diminution de la largeur à mi hauteur de ces distributions entraîne à la fois l'augmentation de la taille de la raie paramagnétique et la perte de poids spectral au niveau des extrémités du spectre, car on privilégie les champs internes nuls au détriment des champs internes intenses. Ces deux critères permettent de contraindre la gamme des distributions compatibles avec le spectre expérimental : le spectre expérimental est compatible avec toute distribution comprise entre les distributions bleu et rouge du dernier panneau.



FigureV-17 : comparaison du spectre expérimental du Ru 15% (ligne noire ; $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=15%,^{75}As, ν_0=80.2MHz, T=25K) et des spectres simulés pour différentes distributions de champ interne. Les distributions de champ interne sont des gaussiennes centrées autour de 0.6T (haut) 1.3T (milieu) et 0T (bas) et de largeurs à mi hauteur de 0.16T (rose) , 0.49T (cyan) , 0.80T (bleu) , 1.3T (vert) et infinie (rouge). Sont indiquées en gras les distributions qui sont compatibles avec le spectre expérimental.

Sur la FigureV-18, on récapitule les distributions de champ interne déterminées pour les différents échantillons à partir de la comparaison entre le spectre expérimental et les simulations :



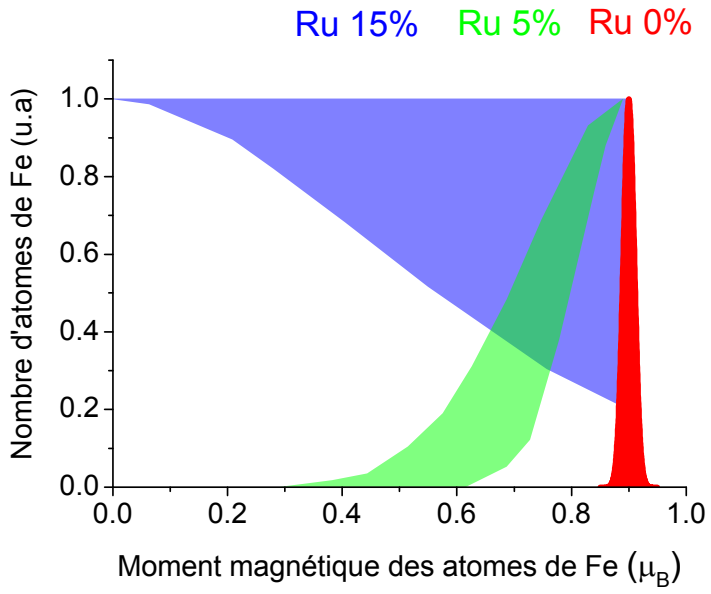
FigureV-18 : comparaison des spectres expérimentaux (lignes noires/$BaFe_2As_2$,^{75}As, ν_0=80.2MHz, T=110K/$Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=5%,^{75}As, ν_0=80.2MHz, T=80K/$Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ x=15%,^{75}As, ν_0=80.2MHz, T=25K) et des spectres simulés (rouge) et détermination des distributions de champ interne et de leurs incertitudes. Chaque spectre expérimental est encadré par deux spectres simulés dont les distributions de champ interne sont représentées par les lignes rouges sur le panneau de droite. L'ensemble des distributions comprises entre ces deux distributions (zone coloriée en rouge sur le panneau de droite) balaye l'aire coloriée en rouge sur le panneau de gauche qui encadre le spectre expérimental. Toute distribution incluse dans la zone coloriée en rouge sur le panneau de droite est compatible avec le spectre expérimental. La zone coloriée en rouge sur le panneau de droite correspond donc à l'incertitude sur la distribution des champs internes.

2. Un état magnétique très désordonné

On pourrait objecter à cette analyse qu'une distribution des couplages soit responsable de la distribution des champs internes observés sur le site ^{75}As. Cependant, dans le cas du composé dopé à 15% par exemple, il faudrait une distribution telle qu'une majorité de sites ^{75}As ait un couplage hyperfin nul pour expliquer l'existence majoritaire des champs internes nuls : cela n'est pas compatible avec l'analyse des couplages du site ^{75}As dans l'état normal où l'on a vu que la raie RMN est toujours déplacée par rapport au champ RMN, indiquant le couplage du site ^{75}As avec le magnétisme des plans FeAs (voir chapitre III). Bien que l'introduction de Ru soit susceptible d'induire une distribution des couplages hyperfins, l'ordre de grandeur de la distribution des champs internes serait de 10% la valeur du champ interne moyen. C'est bien trop faible pour expliquer l'existence d'une distribution continue des champs internes entre 0T et 1.3T dans le composé à 15%. Cette distribution des champs

internes sur le site ^{75}As traduit par conséquent une distribution des valeurs des moments magnétiques au sein des plans FeAs.

Sur la FigureV-19, on détermine l'évolution en dopage des distributions des amplitudes des moments magnétiques des atomes de Fe à partir des distributions des champs internes et des couplages hyperfins du noyau d'^{75}As (Kitagawa 2008).



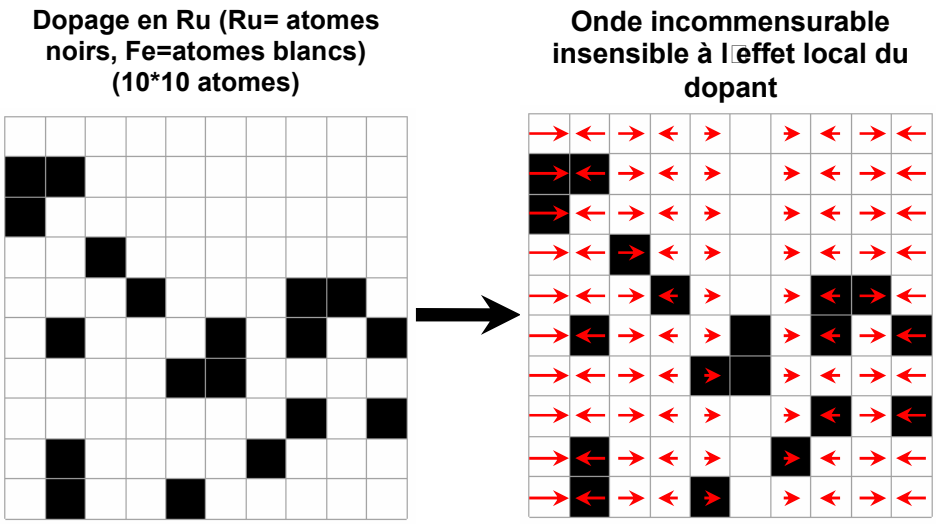
FigureV-19 : évolution en dopage des distributions des amplitudes des moments magnétiques des atomes de Fe. L'incertitude sur les distributions est indiquée par les zones coloriées.

Dans le composé non dopé, l'amplitude du moment magnétique est très bien définie et vaut 0.9 μ_B. Quand on introduit du Ru, l'amplitude de ce moment se distribue : d'abord faiblement dans le composé à 5% (distribution de l'ordre de 20% de la valeur du moment maximal) puis très fortement dans le composé à 15% où le moment magnétique est distribué entre 0μ_B et 0.9 μ_B.

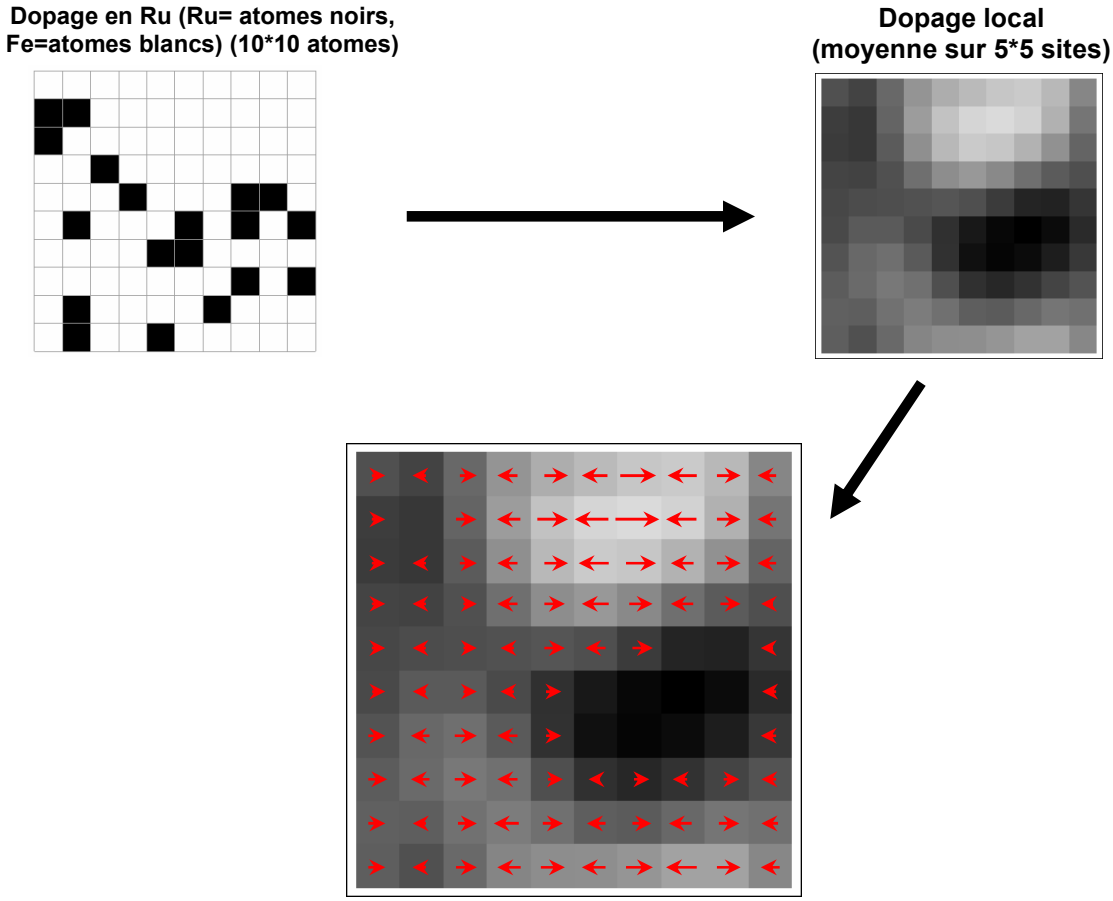
On peut évoquer plusieurs scénarios quant à la nature de l'ordre magnétique qui sont compatibles avec les distributions des moments magnétiques dans les composés dopés au Ru :

- une onde magnétique incommensurable avec le réseau d'atomes de Fe, comme c'était le cas dans l'échantillon dopé au Co à 6% (FigureV-20). Dans ce cas, par définition, l'ordre magnétique n'est pas sensible aux effets locaux associés à la présence d'atomes dopants comme la distribution de dopage local.

- une modification locale de l'ordre commensurable induit par la présence des atomes de Ru (FigureV-21). L'amplitude des moments magnétiques est corrélée au dopage local : les moments magnétiques de grande amplitude se situent dans les zones où le dopage local est faible (zones blanches caractérisant une faible densité de Ru) et les moments magnétiques de faible amplitude (voire d'amplitude nulle) se situent dans les zones où le dopage local est important (zones noires caractérisant une forte densité en Ru).



FigureV-20 : représentation schématique d'une onde densité de spin antiferromagnétique incommensurable avec le réseau atomique. Par définition, cette onde est insensible à la présence des atomes de Ru dopants.



FigureV-21 : représentation schématique d'une modification locale de l'ordre commensurable induit par la distribution de dopage locale des atomes de Ru et aboutissant à des fortes inhomogénéités de la texture magnétique.

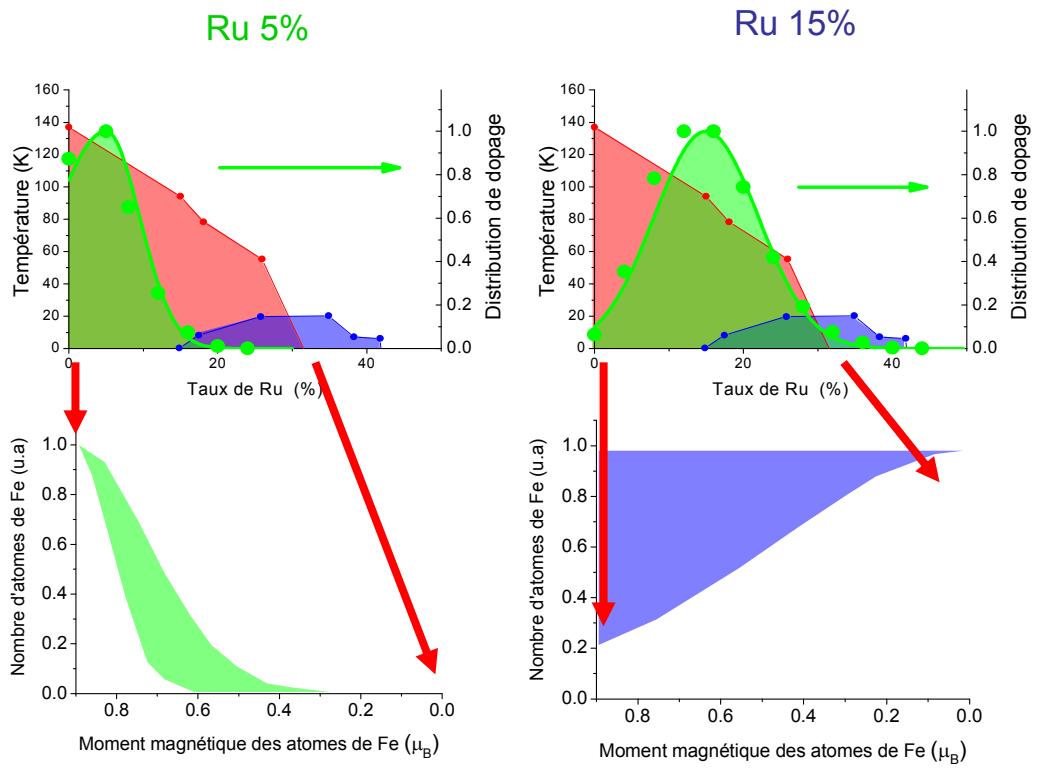
Dans les deux cas, l'amplitude du moment magnétique est distribuée dans les échantillons.

On peut trancher entre ces deux scénarios en mettant ces résultats en regard de l'étude sur les inhomogénéités dans l'apparition du magnétisme en fonction de la température du chapitre IV. On a en effet montré qu'il existait une distribution importante des températures de transition magnétique, résultant en l'apparition inhomogène du magnétisme en fonction de la température au sein de l'échantillon. Dans le cas du scénario de l'incommensurabilité, on s'attend à ce que l'ordre magnétique incommensurable s'établisse de manière homogène sur tout l'échantillon à une température bien définie et par conséquent que la transition se fasse sur une gamme en température réduite, comme c'est le cas dans l'échantillon au Co 6%. Le composé au Ru 15% transitant sur une gamme en température d'environ 80K, ceci est bien trop important pour pouvoir être réconcilié avec une onde incommensurable qui s'établit de manière homogène sur tout l'échantillon en fonction de la température. Il est par conséquent difficile de réconcilier le développement inhomogène de l'ordre magnétique en fonction de la température et la présence d'un magnétisme incommensurable à longue portée. Cela implique que la distribution des amplitudes des moments magnétiques observée par RMN dans les échantillons au Ru provient d'inhomogénéités magnétiques locales induites par la présence des atomes dopants et que l'amplitude des moments est corrélée au dopage local.

On va par ailleurs montrer que les distributions des amplitudes des moments magnétiques observées dans les échantillons à 5% et 15% sont pleinement cohérentes avec les distributions de dopage local déterminées expérimentalement au chapitre IV (FigureIV-13), ce qui confirme la corrélation entre dopage local et l'aimantation locale du scénario des inhomogénéités.

On avait montré que le Ru induisait une très forte distribution de dopage dans l'échantillon et que l'on devait définir un dopage local à une échelle nanométrique conduisant à des inhomogénéités dans l'apparition du magnétisme en fonction de la température. On s'attend à ce que les zones de l'échantillon dont le dopage local est de 0% et qui transitent par conséquent à la température de transition du composé non dopé (140K) fassent apparaître un moment magnétique comparable à celui du composé non dopé (0.9 μ_B). De plus, on s'attend à ce que les zones dont le dopage local correspond aux dopages où la phase magnétique disparaît dans le diagramme de phase (autour de 30%) et dont la température de transition est fortement réduite fassent apparaître un moment magnétique également réduit, rejoignant ainsi la limite paramagnétique où le moment magnétique est nul et il n'y a pas de transition magnétique. Ainsi, une distribution des dopages locaux a pour effet de distribuer à la fois la température de transition et de manière corrélée le moment magnétique associé.

On montre sur la FigureV-22 que les distributions de dopages au chapitre IV et correspondantes à un dopage défini localement sur une échelle de 1-2 nm² sont compatibles avec les distributions des moments magnétiques dans le sens évoqué précédemment. L'échantillon Ru 5% possède une grande proportion de dopages locaux correspondants au composé non dopé (0%) qui se retrouve dans la proportion importante de moment proches de 0.9 μ_B. Par ailleurs il ne présente pas de dopages locaux proches des zones où le magnétisme disparaît, ce qui se traduit par l'absence de moments magnétiques de faible amplitude dans sa distribution. L'échantillon à 15% balaye toute la gamme des moments magnétiques accessibles depuis 0.9 μ_B jusqu'à 0 μ_B, ce qui est compatible avec sa distribution des dopages locaux : celle-ci indique en effet que les dopages représentés varient entre la limite non dopé (0%) et la limite paramagnétique (30%).



FigureV-22 : accord qualitatif entre les distributions de dopages locaux déterminés au chapitre IV (panneaux du haut) et les distributions des champs internes dans les échantillons dopés à 5% et 15% (panneaux du bas). Les flèches rouges indiquent la corrélation entre les distributions de dopages et les distributions des moments magnétiques. Les dopages nuls et les dopages proches de la disparition de la phase magnétique (0% et ~30%) correspondent respectivement au moment maximum et aux moments de faible amplitude (0.9 μ_B et ~ 0 μ_B) : l'absence et/ou la présence de ces dopages dans les distributions de dopage se traduit par l'absence et/ou la présence corrélée des moments correspondants dans les distributions des moments.

On doit se contenter à ce stade de ce bon accord qualitatif et l'on ne peut pas à partir de la distribution de dopage remonter directement à la distribution des moments magnétiques afin de la confronter aux distributions déterminées expérimentalement.

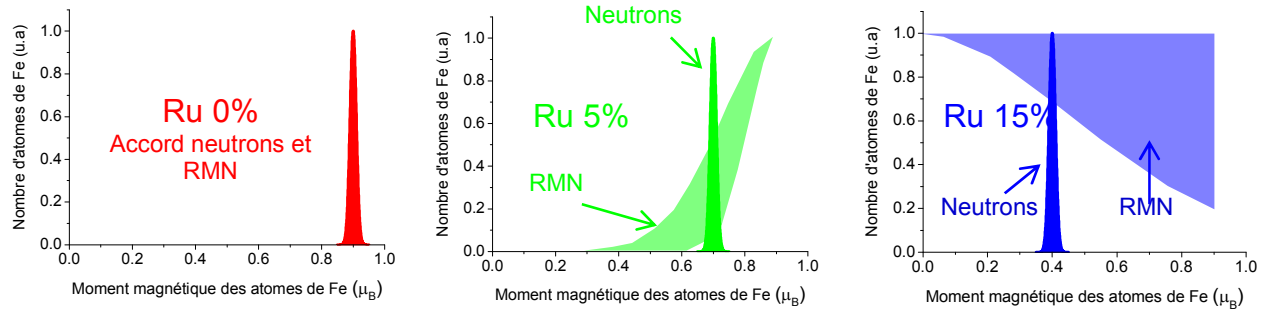
Cet accord confirme cependant de manière remarquable l'analyse des transitions magnétiques inhomogènes du chapitre précédent : les très fortes inhomogénéités électroniques dans l'apparition du magnétisme en fonction de la température se retrouvent à basse température dans les grandes inhomogénéités de la texture magnétique avec une forte distribution des amplitudes des moments gelés.

Ayant démontré par l'analyse des champs internes des spectres RMN les fortes inhomogénéités qui apparaissent dans la texture de l'ordre antiferromagnétique lorsque l'on dope avec du Ru, il est nécessaire de revenir sur la contradiction initialement évoquée entre les mesures RMN et les mesures de diffusion de neutrons quant à la structure de l'ordre magnétique.

3. Comparaison avec les mesures de diffusion de neutrons

A tous les dopages en Ru qui présentent des états magnétiques à basse température, les mesures de diffusion de neutrons observent un état antiferromagnétique commensurable avec le réseau de Fe et dont l'amplitude du moment magnétique est bien définie et diminue avec le dopage en Ru (FigureV-14).

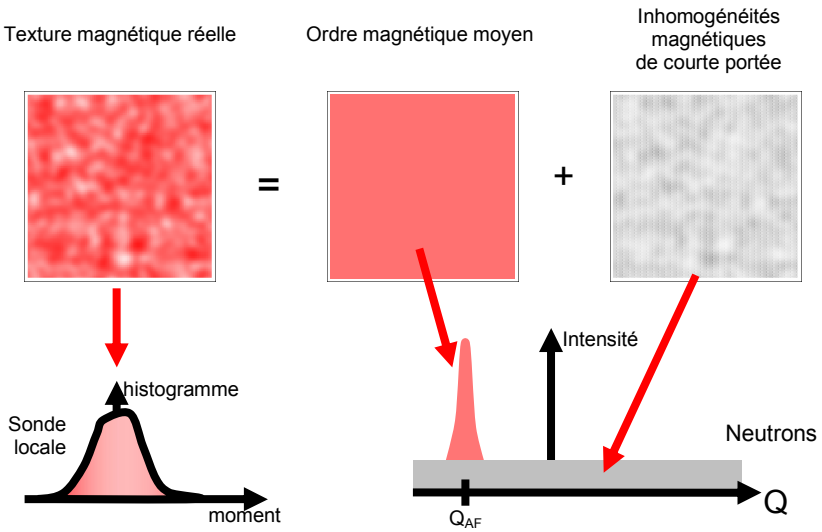
On compare sur la FigureV-23 le moment magnétique déterminé par les neutrons et les distributions des moments observées par RMN :



FigureV-23 : comparaison entre l'amplitude du moment déterminé par mesures de diffusion de neutrons (pics; Kim, 2011) et les distributions des moments magnétiques observées par RMN.

L'amplitude du moment déterminé par les neutrons semble mesurer une amplitude qui moyenne les distributions des moments observés par RMN. Cela semble indiquer que les mesures de neutrons moyennent les inhomogénéités de la texture magnétique.

Si les inhomogénéités induites par les dopants interviennent sur des échelles de longueur très courtes de l'ordre de quelques mailles atomiques, elles seront difficilement identifiables dans les mesures neutrons (FigureV-24).



FigureV-24 : représentation schématique d'une origine possible du désaccord entre les mesures neutrons et les mesures des sondes locales. La texture réelle est décomposée en un ordre magnétique moyen et les écarts à cet ordre moyen qui représentent les inhomogénéités magnétiques. Un sonde locale fait l'histogramme de tous les moments magnétiques (gauche) alors que les mesures de diffusion de neutrons (droite) voient un pic de Bragg correspondant à la structure moyenne et un fond diffus dans tout l'espace réciproque correspondant aux inhomogénéités non corrélées spatialement.

Ces inhomogénéités étant corrélées aux positions du dopant dans la structure, elles sont distribuées aléatoirement dans l'échantillon et ne sont pas corrélées à longue portée. Ainsi, on peut définir la véritable structure magnétique comme étant une structure antiferromagnétique moyenne sur laquelle il apparaît des fluctuations dues aux inhomogénéités induites par les dopants : les neutrons mesurent alors la structure antiferromagnétique moyenne au pic de Bragg antiferromagnétique et les fluctuations dont les corrélations sont de très courte portée spatiale résultent en une diffusion de l'intensité neutrons dans tout l'espace réciproque et disparaissent dans le bruit expérimental.

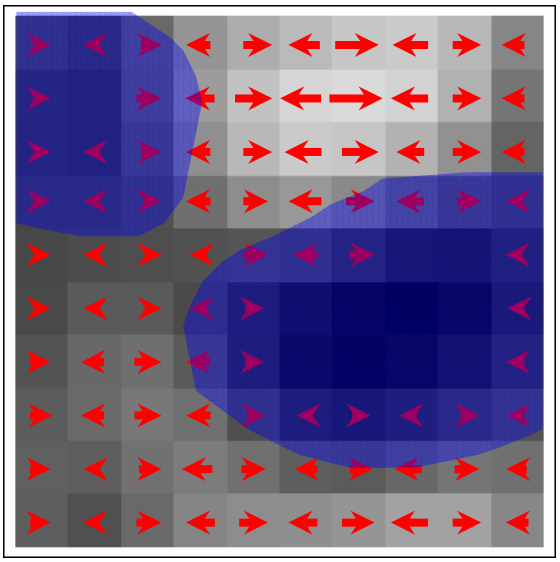
Malgré cette possibilité, la contradiction n'est pas encore levée du point de vue expérimental.

En résumé, dans les échantillons au Ru, le magnétisme semble donc très désordonné, tant du point de vue des températures de transition que des valeurs de moments dans l'état gelé. Il s'établit à une échelle locale à une température et avec un moment qui dépendent du taux de dopage local qui varie à une échelle nanométrique au sein de l'échantillon. Cela semble suggérer un caractère local de l'instabilité magnétisme dans ce cas, un point sur lequel on va revenir dans la discussion finale sur les propriétés magnétiques de ces échantillons.

Avant de traiter de l'origine du magnétisme dans les supraconducteurs à base de Fe, on s'interroge sur la façon dont la supraconductivité peut s'établir et coexister dans des phases magnétiques inhomogènes de cette nature.

4. Coexistence entre les phases magnétiques inhomogènes et la supraconductivité

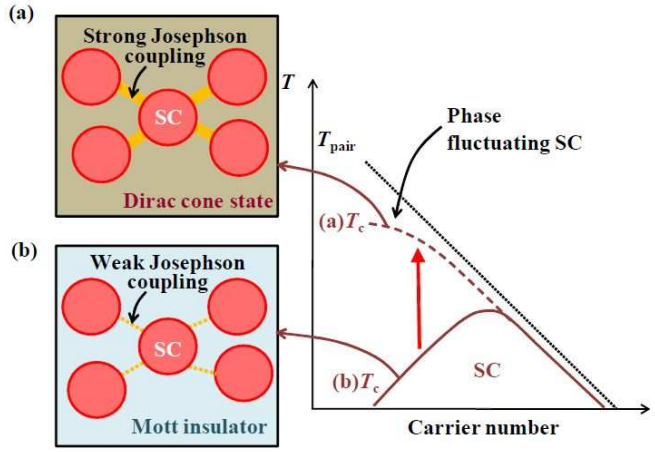
Dans ce contexte des fortes inhomogénéités magnétiques, on a vu que la supraconductivité s'établissait également de manière inhomogène par le fait que la fraction supraconductrice n'est totale que dans l'échantillon à 35% et inférieure par ailleurs (FigureIV-23). Une origine naturelle du fait que la supraconductivité ne s'établisse pas dans l'ensemble de l'échantillon serait la présence de moments magnétiques de grande amplitude dans une fraction non négligeable de l'échantillon, comme c'est le cas dans le Ru 15%. En effet, les diagrammes de phase des supraconducteurs à base de Fe indiquent que, même dans le cas d'un composé homogène comme le Co, la supraconductivité ne se développe pas dans les zones très faiblement dopées où les moments magnétiques sont importants : un magnétisme trop intense est défavorable à l'apparition de l'ordre supraconducteur. Cette observation semble donc rester valide à une échelle locale : lorsque les moments magnétiques locaux sont de trop grande amplitude, proches de la valeur qu'ils ont dans le composé non dopé, alors la supraconductivité ne peut s'établir localement dans la même zone et coexister avec le magnétisme gelé. Au contraire, elle ne peut s'établir que dans les zones spatiales de l'échantillon où le magnétisme est faible ou inexistant (zones paramagnétiques), comme on le schématise sur la FigureV-25. L'augmentation progressive des fractions supraconductrices entre 15%, 25% et 35% corrélée avec la disparition progressive de la fraction magnétique gelée dans ces mêmes échantillons vont dans le sens de cette analyse (FigureIV-23).



FigureV-25 : représentation schématique des zones où la supraconductivité (zones bleues) est susceptible d'apparaître lorsque les phases magnétiques sont inhomogènes comme dans Ru 15% : la supraconductivité ne peut s'établir que localement où l'amplitude des moments magnétiques est faible ou nulle.

Cela nous invite donc à nous interroger sur la façon dont la supraconductivité peut apparaître de manière si similaire du point de vue macroscopique dans les échantillons au Co et au Ru dans des contextes si différents du point de vue des inhomogénéités magnétiques : en effet, dans les mesures de transport, la température critique supraconductrice optimale dans les deux types d'échantillons est très similaire puisqu'elle est de T_c=25K dans le Co et T_c=21K dans le Ru, alors que l'état électronique qui lui donne naissance est très homogène dans le premier cas et très inhomogène dans le second. Ce résultat est à la fois très intéressant et inattendu : comment se fait-il que la supraconductivité ne soit pas affectée par les fortes inhomogénéités magnétiques introduites par le Ru et que les paires de Cooper établissent la cohérence de phase supraconductrice à une température similaire à celle d'un système homogène comme le Co?

On propose pour l'expliquer le scénario suivant : l'échelle spatiale typique des inhomogénéités magnétiques dans les échantillons au Ru étant de l'ordre du nm, il est tout à fait possible que des îlots supraconducteurs dont la taille est comparable à celle des inhomogénéités se développent dans les zones où le magnétisme est faible car la longueur de cohérence des paires de Cooper est de l'ordre de 2-3nm dans les échantillons de la famille 122 (Yin, 2009). Ainsi, une cohérence locale des paires de Cooper peut s'établir au sein d'une région où les moments magnétiques sont de faible amplitude. Dans ces matériaux itinérants, la cohérence de phase entre les différents îlots supraconducteurs peut être établie par un couplage Josephson ou un effet de proximité par des porteurs de charge mobiles afin de développer une supraconductivité à l'échelle macroscopique. Il a en effet été montré l'existence de cônes de Dirac et des états électroniques associés très mobiles dans les échantillons au Ru. Ces états persistent à tous les dopages et ne sont pas affectés par l'introduction du Ru. Ainsi, ces états coexistent avec l'état supraconducteur et sont susceptibles de créer la cohérence entre les îlots supraconducteurs spatialement disjoints (Tanabe 2011, FigureV-26).



FigureV-26 : illustration de l'établissement de la cohérence entre îlots supraconducteurs dans a) un système possédant des porteurs mobiles dus à la présence de cônes de Dirac b) un isolant. La température de cohérence supraconductrice macroscopique T_c est fortement réduite par rapport à la température d'appariement des paires de Cooper T_m dans le cas où les îlots sont plongés dans une matrice isolante, contrairement au cas où ils sont fortement couplés par des porteurs de charge mobiles. (d'après Tanabe 2011)

La supraconductivité pourrait donc s'établir à une température optimale macroscopique similaire et cependant apparaître et coexister avec un magnétisme gelé dont la nature est fondamentalement différente dans les échantillons au Co et au Ru. Ce qui semble être la condition nécessaire à son apparition dans les deux cas, c'est la disparition des moments magnétiques de forte amplitude, que ceux-ci disparaissent ou non à une échelle locale.

Cela nous invite à nous interroger sur les mécanismes physiques de déstabilisation des phases magnétiques et plus généralement sur l'origine et la nature du magnétisme dans les supraconducteurs à base de Fe.

C. La nature du magnétisme dans les supraconducteurs à base de Fe

Les échantillons au Co et Ru sont fondamentalement différents du point de vue de la nature du magnétisme et de son développement en température. Dans le cas du Co, la transition magnétique est soudaine en température et réalise un ordre magnétique incommensurable. Dans le cas du Ru, l'échantillon transite de manière inhomogène en température et l'ordre à basse température est un ordre magnétique désordonné avec une forte distribution des moments magnétiques.

Le caractère incommensurable de l'ordre magnétique et la petite valeur du moment magnétique dans l'échantillon au Co à 6% (0.06 μ_B) semble suggérer une vision itinérante du magnétisme. En effet, comme on l'a montré dans les parties précédentes, ces propriétés sont bien comprises théoriquement comme ayant pour origine les topologies des surfaces de Fermi, l'emboîtement entre les poches d'électrons et de trous, etc... Les faits expérimentaux que l'on a présentés dans le cas de cet échantillon semblent en effet incompatibles avec une vision localisée du magnétisme.

Le cas du Ru est plus problématique. La comparaison entre les mesures macroscopiques et locales par RMN nous montre que le magnétisme apparaît de manière inhomogène une échelle nanométrique. On a interprété cela comme ayant pour origine un effet local du Ru sur la structure électronique de plans FeAs, comme par exemple une modification locale des corrélations autour des dopants. Cela semble suggérer un caractère plus local du magnétisme.

Du point de vue de la théorie, deux visions extrêmes se sont opposées dès la découverte de ces matériaux quant à la nature de l'instabilité magnétique.

Tout d'abord, la vision itinérante, avec une instabilité qui provient uniquement des électrons de conduction qui génèrent une onde de densité de spin lorsque l'emboîtement (« nesting ») des poches d'électrons et de trous est suffisamment bon (Dong 2008, Singh 2008, Mazin 2008). Cette vision est très fortement soutenue par le fait que le vecteur d'onde de l'emboîtement entre les poches d'électrons et les poches de trous correspond précisément au vecteur d'onde de l'ordre magnétique (à l'exception du composé sur lequel on va revenir). Ce type d'instabilité se rencontre par exemple dans le métal Crome, où une onde de densité de spin antiferromagnétique incommensurable apparaît du fait des conditions d'emboîtement des surfaces de Fermi. Cette vision échoue à expliquer la structure magnétique complexe de $FeTe_{1-x}Se_x$ dont le vecteur n'est pas le même que celui du « nesting » ainsi que l'existence d'un ordre magnétique gelé en l'absence de surface de Fermi de type trou dans certains composés du type $M_yFe_{2-x}Se_2$ (M=métal alcalin ; ex : $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$, Qian 2001).

D'un autre côté, il y a la vision localisée où l'ordre magnétique provient de l'interaction d'échange entre des moments magnétiques localisés sur les atomes de Fe (Si 2008, Ma 2008). Ce type d'instabilité se rencontre par exemple dans les cuprates non dopés, comme $LaCu_2O_4$, où les électrons du Cu qui sont localisés par les interactions forment un arrangement antiferromagnétique. Une description en termes d'électrons localisés uniquement échoue à expliquer le caractère métallique de la phase magnétique ordonnée. L'existence nécessaire d'électrons itinérants dans l'état normal et l'état magnétique ordonné pose la question des interactions entre les électrons itinérants et localisés et par conséquent le rôle des électrons itinérants dans l'instabilité magnétique, ce qui n'est pas adressé par ces théories.

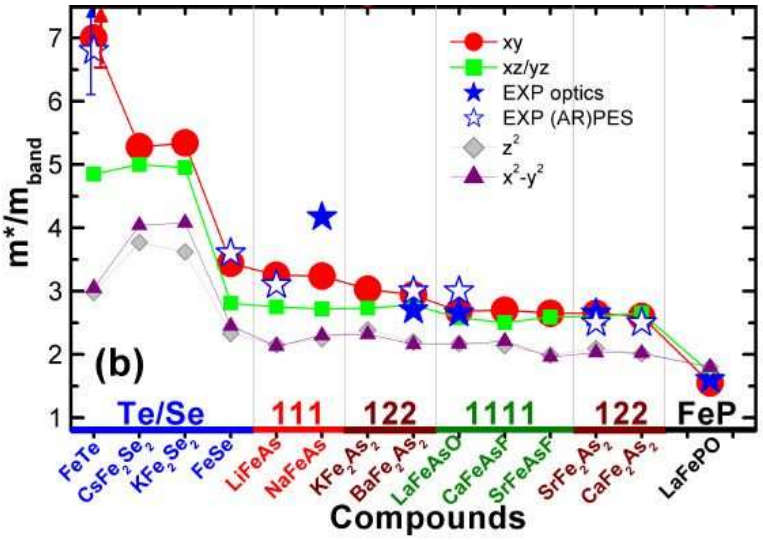
Ces deux scénarios traduisent en réalité une vision très différente quant au degré des corrélations dans les supraconducteurs à base de Fe. La vision itinérante est valide lorsque les corrélations sont faibles alors que la vision localisée considère que les interactions sont suffisamment fortes pour localiser les électrons et donner lieu à une transition de Mott.

Il semble cependant que de façon générale les supraconducteurs à base de Fe sont modérément corrélés, bien que le degré de corrélations soit dépendant de la famille et des composés considérés (Aichhorn 2009, Yin 2011). Sur la FigureV-27, on présente les rapports entre les masses effectives des électrons dues aux corrélations et les masses de bande qui ne tiennent pas compte des corrélations dans différents composés (Yin 2011). Cela est une mesure directe du degré des corrélations : un rapport de 1 traduit l'absence de corrélations alors qu'un rapport important indique la présence de fortes corrélations.

Le degré des corrélations est très dépendant du composé considéré : LaFePO est faiblement corrélé alors que FeTe indique la présence de fortes corrélations. Le composé $BaFe_2As_2$ est modérément corrélé avec une masse effective renormalisée par trois fois la valeur de la masse de bande (FigureV-27).

Cela semble indiquer que le magnétisme peut posséder des caractères distincts au sein des différents composés. Un caractère plutôt itinérant dans LaFePO et plutôt local dans

FeTe par exemple. Pour le composé $BaFe_2As_2$ qui nous intéresse et dans la grande majorité des composés également, les corrélations modérées semblent indiquer qu'aucune de ces deux visions extrêmes n'est appropriée.



FigureV-27 : Comparaison du rapport entre les masses effectives des électrons et les masses de bande dans différents composés calculé par DFT+DMFT. Ce rapport traduit l'intensité des corrélations électroniques. Le rapport calculé est présenté pour les différentes orbitales du Fe et le rapport expérimental (étoiles) moyenne ces différentes orbitales (d'après Yin 2011).

Comment alors décrire le magnétisme lorsqu'il n'est ni complètement localisé ni complètement itinérant ?

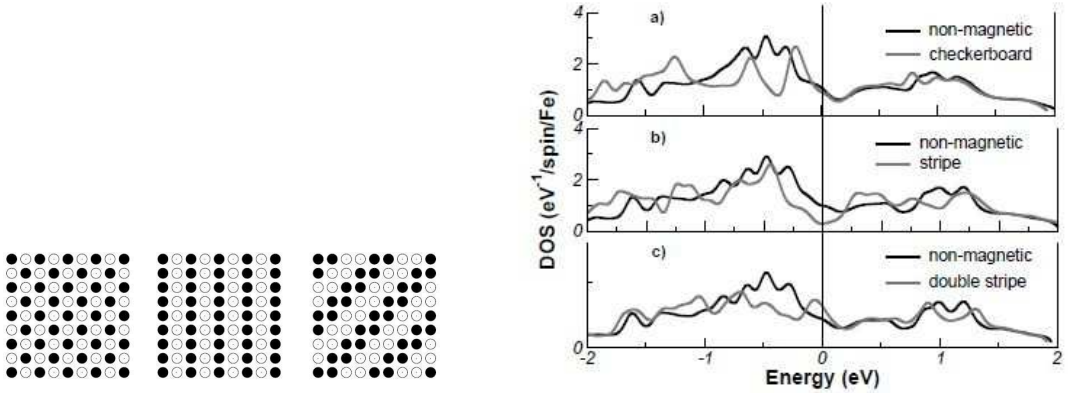
La nature du magnétisme dans les supraconducteurs à base de Fe est intimement liée à la structure électronique multibande particulière de ces matériaux : ce sont des matériaux où les cinq orbitales *d* du Fe vont à la fois participer à des caractères itinérants et à des propriétés locales. Le caractère itinérant se traduit dans les propriétés métalliques, la présence de surface de Fermi, etc... Le caractère local provient des corrélations locales propres à l'atome de Fe qui présente un couplage de Hund important. Dans le cas d'un solide de Fe pur par exemple, l'instabilité ferromagnétique qu'il présente est de nature itinérante en ce sens que les populations des électrons dont la direction du spin est différente sont réorganisées au niveau de la surface de Fermi, mais que l'origine microscopique de cette instabilité est une interaction de nature locale provoquée par le fort couplage de Hund entre les orbitales du Fe.

Les études théoriques s'accordent en effet pour affirmer que le couplage de Hund est l'ingrédient essentiel de la physique des supraconducteurs à base de Fe, par opposition à l'interaction de Hubbard U sur site dans les cuprates par exemples. Ce qui différencie ces matériaux est la structure multibande des supraconducteurs à base de Fe par opposition avec la bande unique responsable de la dynamique électronique dans les cuprates. Dans les supraconducteurs à base de Fe, c'est le couplage de Hund qui semble être à l'origine des corrélations et donc de l'instabilité des phases à basse température comme le magnétisme ou la supraconductivité.

Dans ce contexte, l'instabilité magnétique va se traduire par une compétition entre une énergie locale due au couplage de Hund entre les orbitales du Fe et une énergie cinétique des électrons itinérants : en effet, l'apparition d'un moment magnétique qui satisfait le couplage de Hund du point de vue local se fait souvent au détriment de l'énergie

cinétique des électrons itinérants car il déséquilibre les populations suivant la direction du spin et réorganise la structure de bande du matériau. Cette vision de la compétition entre énergie locale de Hund et énergie cinétique est similaire à ce qui provoque l'instabilité magnétique dans un solide de Fe pur.

Il a été proposé un scénario mixte entre le scénario purement itinérant et le scénario purement local dans lequel la structure de l'ordre magnétique est dictée par le gain énergétique le plus favorable du point de vue de la réorganisation de la structure électronique des états à une particule (Johannes 2009, FigureV-28). Dans ces calculs effectués par DFT, les auteurs imposent la valeur du moment magnétique sur les sites de Fe et déterminent les modifications correspondantes de la densité d'états électroniques.



FigureV-28 : <u>Gauche :</u> différentes structures magnétiques (de gauche à droite : configurations de type « Checherboard », « stripe » et « double stripe » ; ronds noirs = spins « up », ronds blancs = spins « down ») <u>Droite :</u> comparaison de la densité d'états électroniques à une particule dans la phase paramagnétique et la phase ordonée calculé par DFT. Le gain d'énergie (intégration de la densité d'états en fonction de l'énergie) le plus favorable détermine la structure de l'ordre à basse température (d'après Johannes 2009).

Les calculs indiquent que lorsque le moment magnétique excède $1\mu_B$ environ, la densité d'état des états électroniques est réorganisée jusqu'à des hautes énergies de l'ordre de 1-2eV. Au contraire, lorsque le moment est faible, celui-ci provient uniquement de la réorganisation des états électroniques proches de la surface de Fermi et la densité d'états n'est modifiée qu'au voisinage de la surface de Fermi, ce qui correspond à une structure électronique modifiée à la façon d'un emboîtement comme dans un scénario itinérant du magnétisme. Expérimentalement, les moments magnétiques dans les phases non dopées étant de l'ordre de $1\mu_B$ ou plus, cela semble indiquer que l'apparition d'une phase magnétique modifie fondamentalement la structure des états électroniques jusqu'à haute énergie et que l'on ne pas expliquer le magnétisme uniquement par un mécanisme de repliements des bandes au niveau de la surface de Fermi comme dans le cas d'un scénario de type « nesting ».

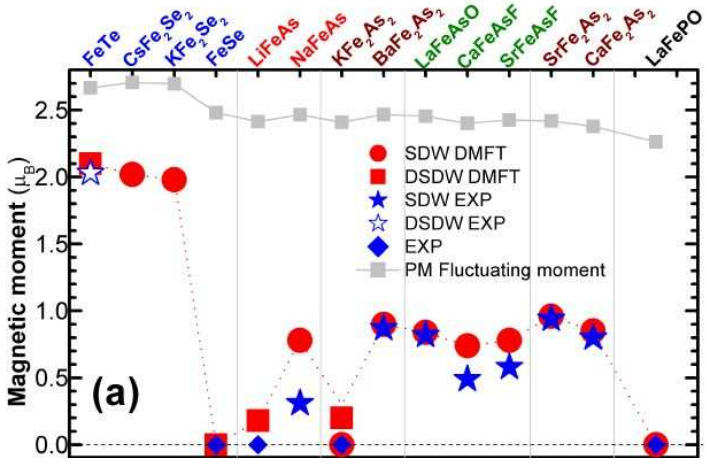
Dans cette vision, la qualité de l'emboîtement et le vecteur d'onde de l'emboîtement ne sont pas pertinents pour expliquer la structure de la phase magnétique lorsque l'amplitude du moment magnétique est importante. Cela permet en particulier d'expliquer la structure magnétique particulière de $FeTe_{1-x}Se_x$: ce composé possède une bonne qualité d'emboîtement au même vecteur d'onde que dans les LaOFeAs et $BaFe_2As_2$ alors que l'ordre magnétique plus complexe n'a pas le même vecteur d'onde que les phases de type « stripe » des deux autres composés et évolue même avec le dopage (Bao 2009). Cela indique que le vecteur d'onde de l'emboitement n'est pas pertinent (au moins dans ce composé) pour

expliquer la structure magnétique observée, discréditant ainsi une origine purement itinérante de type « nesting » du magnétisme.

Une étude plus poussée effectuée par DFT confirme cette vision et étudie le réarrangement des bandes électronique en résolvant du point de vue orbitalaire l'origine du moment magnétique (Oh 2011). Ils mettent en évidence que le moment de certaines orbitales reconstruit la structure à la façon d'un « nesting » (croisement des bandes au caractère orbital correspondant au niveau de Fermi et « gap » consécutif sur certaines parties des surfaces de Fermi), alors que certaines orbitales font apparaître un moment dont la nature est locale et qui réorganise en profondeur la structure électronique jusqu'à haute énergie. Ce scénario de différentiation de la nature localisée ou itinérante des orbitales et des moments magnétiques associés est cohérent avec une étude au caractère plus général réalisée par DMFT sur les différenciations orbitalaires dans les matériaux corrélés multibande (De Medici 2010) : cette étude indique que certaines orbitales très fortement corrélées peuvent subir une transition de Mott sélective alors que d'autres plus modérément corrélés restent d'une nature itinérante. Ces résultats indiquent que le magnétisme peut provenir d'une coexistence de moments magnétiques localisés et de moments itinérants.

Les différentes études effectuées par DFT surestiment systématiquement la valeur du moment magnétique dans la phase gelée par rapport au moment magnétique déterminé expérimentalement. Dans le cas de $BaFe_2As_2$ par exemple, le moment magnétique prédit théoriquement entre $2\mu_B$ et $3\mu_B$ est en désaccord avec le moment expérimental de $0.9\ \mu_B$. Cela semble indiquer que la DFT ne traite pas suffisamment bien les corrélations, même dans ces matériaux modérément corrélés.

Une étude de DFT+DMFT, plus à même de traiter les corrélations locales notamment d'un point de vue dynamique, semble expliquer de manière consistante l'amplitude du moment magnétique et son évolution au sein des différentes familles, depuis des composés très peu corrélés jusqu'à des composés fortement corrélés. (FigureV-29)



FigureV-29 : comparaison entre la valeur du moment magnétique déterminé par DFT+DMFT (carrés et ronds rouges) et le moment expérimental (étoiles et losanges) (d'après Yin 2011).

L'accord entre la théorie et l'expérience est très bon dans toute la gamme des corrélations présentées FigureV-27 (Yin 2011). Cette étude permet aussi de préciser le mécanisme microscopique des phases magnétiques dans les supraconducteurs à base de Fe. Le couplage de Hund important des atomes de Fe tend à réaliser des états de spin haut localement et donc des moments magnétiques importants. Les fluctuations de ces moments

vont cependant renormaliser la masse de bande des électrons et la nouvelle masse effective est le reflet des corrélations qui peuvent avoir des intensités différentes suivant les orbitales considérées (FigureV-27). Des particules « lourdes » dont la masse de bande a été fortement renormalisée vont pouvoir se condenser et former un ordre magnétique dont la structure ne sera que faiblement (voire pas du tout) sensible aux détails de la structure électronique à basse énergie au niveau des surfaces de Fermi. Au contraire, lorsque la masse effective des électrons n'est pas assez grande, ils nécessitent de profiter énergétiquement des bonnes conditions d'emboîtement des surfaces de Fermi afin de réaliser leur condensation. Ainsi, cette image explique relativement bien pourquoi un bon emboîtement entre les surfaces de Fermi n'est pas systématiquement la condition suffisante à l'apparition d'un état magnétique : les corrélations locales, si elles sont très fortes, peuvent suffire à stabiliser un ordre magnétique dont la nature est par conséquent localisée. Au contraire, des électrons moins corrélés et plus itinérants nécessitent d'avoir des bonnes conditions d'emboîtement pour réaliser l'instabilité. Les paramètres qui contrôlent l'instabilité magnétique d'une orbitale particulière sont par conséquent l'intensité des corrélations au sein de cette orbitale (elles peuvent varier d'une orbitale à l'autre) et la qualité de l'emboîtement des surfaces de Fermi associées à cette orbitale.

Ces différentes études s'accordent donc, au moins du point de vue qualitatif, pour donner une vision cohérente du magnétisme dans les supraconducteurs à base Fe dont on peut donner une première image physique, même simplifiée, qu'il sera important de préciser à travers d'autres études à la fois expérimentales et théoriques : le magnétisme est un mélange subtil d'interaction locales liées au couplage de Hund du Fe et des propriétés d'emboitement des surfaces de Fermi. Le moment magnétique total peut être composite et provenir des moments magnétiques associés aux différentes orbitales de l'atome de Fe. Lorsque les corrélations au sein d'une orbitale sont faibles, alors l'instabilité est de faible intensité, le moment magnétique associé est de faible amplitude et l'ordre magnétique est très sensible à la topologie particulière des surfaces de Fermi associée à l'orbitale considérée. Au contraire, lorsque les corrélations au sein d'une orbitale sont fortes, le moment magnétique est important est la structure magnétique est dictée par un mécanisme plus local de type interaction d'échange.

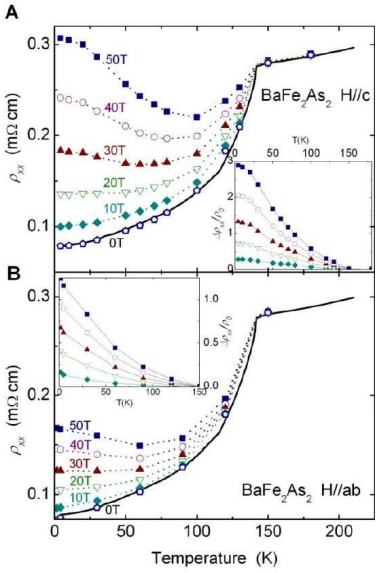
On peut donc tenter d'expliquer dans un cadre cohérent nos mesures expérimentales dans les échantillons dopés au Co et au Ru.

Dans le cas du Co 6%, la valeur très réduite du moment (0.06 μ_B) indique que l'instabilité est essentiellement contrôlée par la topologie des surface de Fermi d'après ce qui vient d'être dit. Cette topologie peut donc tout naturellement donner lieu à une onde dont le vecteur d'onde est incommensurable avec le réseau des atomes de Fe. Les analyses théoriques présentées plus haut sur la nature de cette phase magnétique qui coexiste avec la supraconductivité et réalisées avec des modèles itinérants de l'instabilité magnétique sont donc tout à fait valides. Elles montrent que cette phase est nécessairement incommensurable lorsqu'elle coexiste avec la supraconductivité et par ailleurs imposent la contrainte s+ /s- sur la symétrie du gap supraconducteur.

Dans le cas des échantillons au Ru, notre étude nous à permis de mettre en évidence l'apparition à une échelle nanométrique des textures magnétiques liées au dopage en Ru. Cela met en évidence le caractère local de l'instabilité magnétique. Ainsi, la présence de Ru dans la structure peut diminuer localement les corrélations dans l'ensemble des orbitales *d*, celui-ci étant un atome moins corrélé que le Fe du fait de ses orbitales plus étendues, et entraîner une réduction de l'amplitude des moments magnétiques dans son voisinage lorsque ceux-ci ont une nature plus locale. Un autre mécanisme rendant compte des

inhomogénéités magnétiques serait que le Ru modifie de manière aléatoire les interactions d'échange Fe-Fe similaire à une dilution magnétique dans un verre de spin par exemple. Cependant, dans une telle situation, on ne s'attend pas à avoir un état magnétique ordonné proche de l'état antiferromagnétique observé par diffusion de neutrons. Le premier scénario semble donc plus compatible avec les mesures expérimentales : la direction et le sens du moment magnétique dans le voisinage des atomes de Ru respectent l'ordre antiferromagnétique des atomes de Fe présents à plus grande distance, et seule l'amplitude du moment magnétique serait affectée par la diminution des corrélations dans son voisinage. Cela peut également indiquer que malgré la nature plus locale de l'instabilité magnétique, celle-ci reste sensible au vecteur d'onde de l'emboîtement des surfaces de Fermi qui correspond à la structure antiferromagnétique.

Cette dichotomie entre magnétisme itinérant et magnétisme localisé semble avoir été observée dans une étude des échantillons de la famille 122 dopés au Co, où l'origine de l'ordre magnétique semble à la fois posséder un caractère local et itinérant. Par des mesures de magnéto-résistance et des mesures de transport sous très fort champ magnétique, les auteurs montrent que le champ magnétique intense affecte différemment certaines caractéristiques de la phase magnétique comme la température de transition magnétique et le transport des charges dans l'état gelé (Yuan 2011) : la température de transition n'est pas affectée alors que le transport dans l'état gelé est fonction du champ appliqué (FigureV-30). L'intensité des champs magnétiques maximums utilisés (50 T) étant de l'ordre de grandeur du gap induit par la reconstruction des surfaces de Fermi par l'onde de densité de spin observé dans les mesures de diffusion de neutrons (~10meV, Matan 2009), ceux–ci devraient profondément affecter l'établissement de cette onde de densité de spin et modifier sa température d'apparition, ce qui n'est pas le cas : l'onset de la transition déterminé par la cassure de la courbe de résistivité en fonction de la température est indépendante du champ appliqué, indiquant que l'établissement du magnétisme provient de moments plus localisés dont le gap est cette fois ci bien plus grand que le champ magnétique appliqué. Au contraire, le champ magnétique affectant notablement le transport dans l'état gelé indique qu'il modifie la structure des surfaces de Fermi reconstruites par les électrons itinérants lors de l'apparition de l'onde de densité de spin.



FigureV-30 : Evolution des mesures de transport du composé non dopé en fonction du champ magnétique appliqué selon c (panneau A) et ab (panneau B) (d'après Yuan 2011)

Cela semble mettre en évidence une double nature de l'état magnétique ordonné : à la fois provenant d'électrons localisés mais aussi d'électrons itinérants qui reconstruisent la surface de Fermi comme on peut le voir dans les mesures d'ARPES (Yi, 2009).

Pour résumer, les supraconducteurs à base de Fe semblent balayer le large spectre des corrélations électroniques depuis des matériaux faiblement corrélés comme LaFePO (FigureV-29) jusqu'à des matériaux très fortement corrélés où il est même possible de voir apparaître le magnétisme proche dans une phase isolante de Mott comme cela a été montré expérimentalement dans les composés non stoechiométriques (Tl,K)Fe_xSe_2 (Fang 2011). Ces corrélations peuvent par ailleurs posséder une intensité différente dans les différentes orbitales et donner lieu à plusieurs types d'électrons ayant des caractères plutôt itinérants ou plutôt localisés, ce qui se traduit par la nature très différente des phases magnétiques que l'on observe dans les échantillons au Co et au Ru.

Résumé du chapitre V

Dans ce chapitre, on s'est intéressé à la nature de l'ordre magnétique dans les composés dopés au Co et au Ru.

Dans le composé dopé au Co à 6%, on a mis en évidence la nature incommensurable de l'ordre magnétique qui coexiste de manière homogène avec la supraconductivité. Dans les composés dopés au Ru, on a montré l'existence d'une texture magnétique inhomogène avec la présence d'une distribution importante de l'amplitude des moments dans les plans FeAs en fonction du le dopage, confirmant le caractère inhomogène de la phase magnétique discuté au chapitre IV.

Cela suggère qu'à partir d'un même composé parent, la nature du magnétisme diffère suivant la nature de l'atome dopant utilisé et les modifications électroniques engendrées pour déstabiliser la phase magnétique et induire la supraconductivité.

Conclusion

En conclusion, on rappelle les principaux résultats des chapitres III, IV et V sur les pnictures de Fe de la famille 122 et l'on évoque quelques perspectives intéressantes soulevées par ce travail.

Dans l'état normal de ces supraconducteurs à base de Fer, nous avons montré que des substitutions hétérovalentes (Ba/K et Fe/Co dans la famille 122) réalisent un dopage électronique homogène dans les plans FeAs, alors que des substitutions isovalentes (Fe/Ru) ne modifient pas le dopage. Par ailleurs, ces dopants induisent une petite inhomogénéité de charge très localisée près du dopant et une faible inhomogénéité paramagnétique. Ces effets ne dépendent que du nombre d'atomes dopants et non de leur nature. On en conclue que la disparition de la phase magnétique ordonnée et l'apparition de la phase supraconductrice ne peuvent pas être expliquées *seulement* à partir de ce désordre comme il a été proposé dans certaines études. De plus, nous avons démontré l'absence d'une phase de PseudoGap du point de vue de la susceptibilité de spin, contrairement au cas des cuprates supraconducteurs, indiquant un comportement métallique plus conventionnel dans les composés 122 supraconducteurs.

Une étude des états ordonnés pour les composés dopés au Co et au Ru met en évidence des comportements très différents représentés schématiquement sur la Figure VI-1 et la Figure VI-2. On y représente en température et en dopage, la nature des phases électroniques et leur caractère homogène/inhomogène.

Dans le cas des composés dopés au Co, les phases sont très homogènes au moins jusqu'à 6% de dopage et on observe l'apparition d'un ordre magnétique incommensurable dès les faibles dopages qui va coexister de manière homogène avec la supraconductivité dans la zone de coexistence.

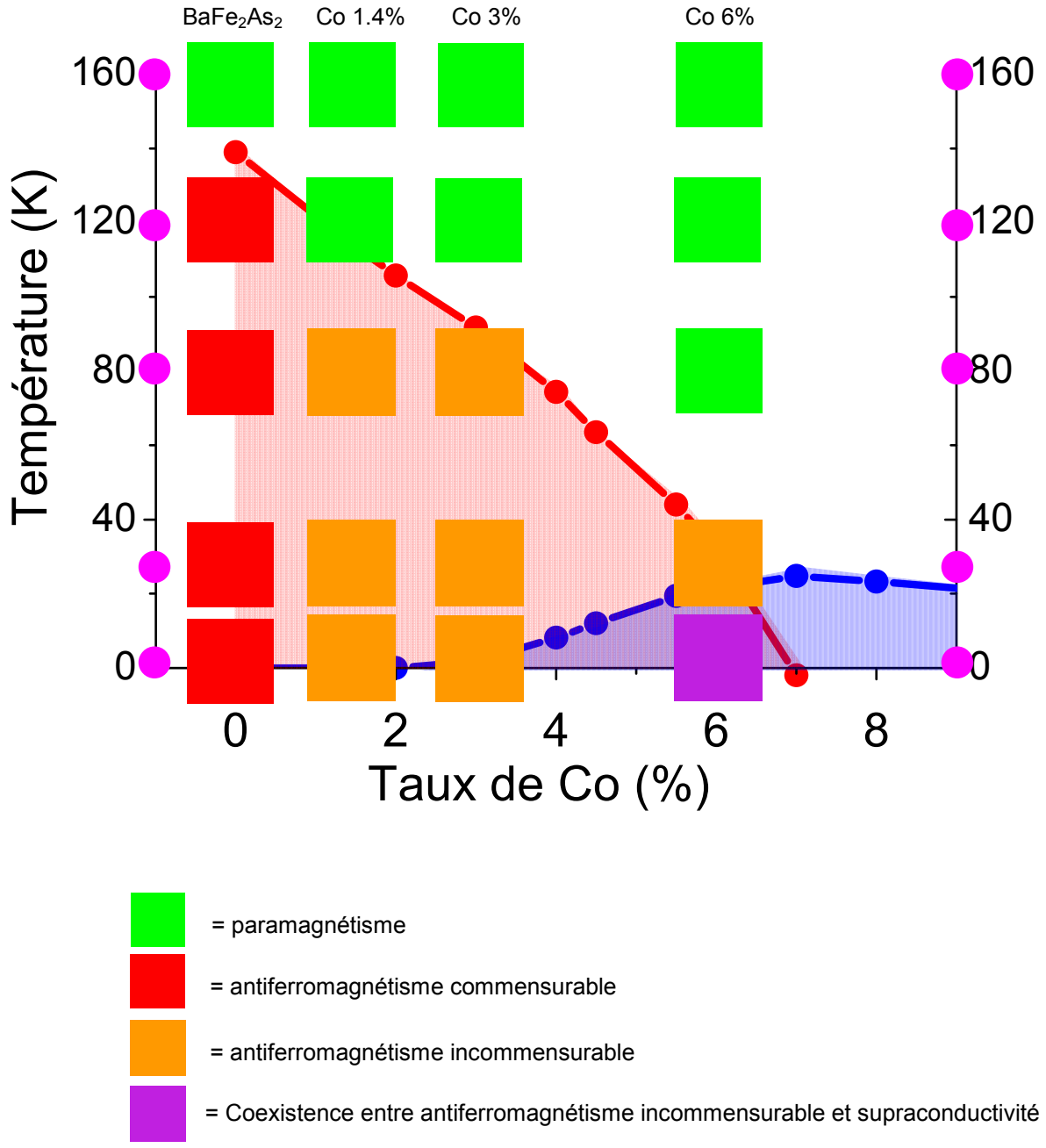


Figure VI-1 : Diagramme de phase de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ d'après les mesures des sondes locales. Les carrés représentent la nature des phases homogènes dans les plans FeAs aux températures désignées par les ronds roses. Les composés à 0%, 1.4% et 3% proviennent de Kitagawa 2008 et Bonville 2010 et le composé à 6% provient de cette étude.

Cette coexistence homogène entre l'ordre magnétiquement gelé et la supraconductivité que nous avons mise en évidence pour la première fois dans le composé dopé au Co à 6% favorise un scénario avec une supraconductivité non conventionnelle de symétrie s+/s- (par opposition à une symétrie conventionnelle s+/s+).

Dans les composés dopés au Ru, les phases électroniques sont au contraire très inhomogènes et le dopage en Ru résulte en réalité en un dopage local qui évolue sur des

échelles nanométriques[22] qui se reflète à la fois sur les transitions en température et sur la distribution des moments magnétiques dans l'état gelé magnétiquement.

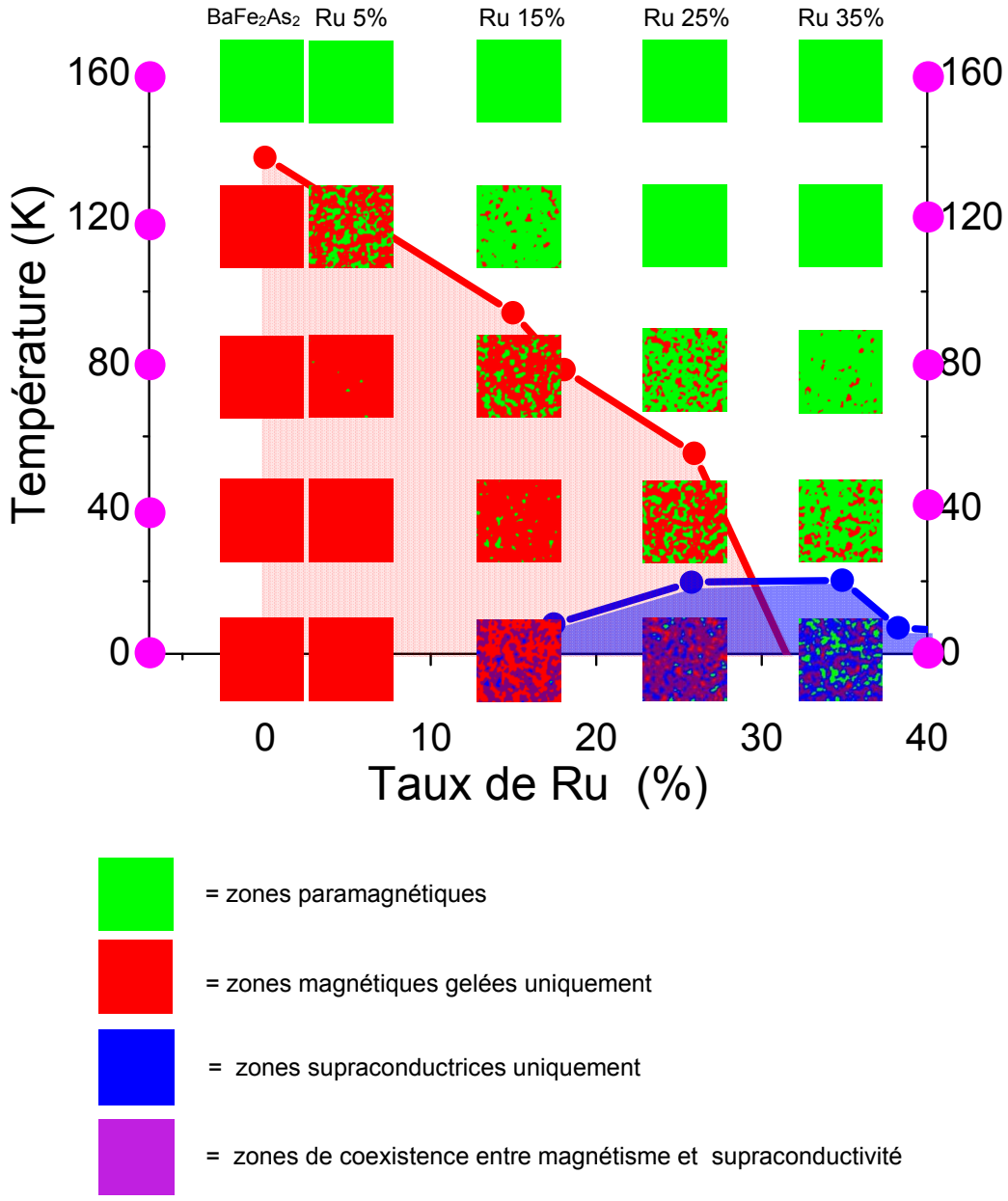


Figure VI-2: Diagramme de phase schématique de $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ d'après le modèle des inhomogénéités développé dans cette étude.

[22] Afin de schématiser les phases et leur apparition en température, on simule dans une matrice de 100*100 sites atomiques la distribution aléatoire du Ru et on détermine le dopage local résultant (déterminé à partir de l'analyse expérimentale du chapitre IV). Le dopage local définit ensuite la nature de la phase électronique locale associée à partir du diagramme de phase déterminé par les mesures de transport (les dopages où la coexistence entre magnétisme et supraconductivité apparaît dans les mesures de transport sont considérés comme correspondant à une coexistence sur les mêmes sites atomiques). On précise que les inhomogénéités des phases magnétiques présentées en température et en dopage sont basées sur les analyses du chapitre IV et sont donc quantitativement compatibles avec les résultats expérimentaux. Les inhomogénéités des phases supraconductrices à 0K (taille des domaines et fractions supraconductrices) sont plus qualitatives.

Ces résultats sur les composés dopés au Co et au Ru posent la question des conditions nécessaires et suffisantes d'apparition de la supraconductivité une fois une phase magnétique ordonnée déstabilisée. En effet, dans ces deux cas, la supraconductivité apparaît en fonction du dopage à une température critique supraconductrice similaire alors que le mécanisme de déstabilisation de la phase magnétique est très différent : faut-il donc tout simplement détruire le magnétisme, d'une façon locale ou homogène pour voir apparaître la supraconductivité ? Cette question est en fait transversale à l'ensemble des supraconducteurs non conventionnels qui possèdent une phase magnétique ordonnée (possédant des caractéristiques différentes entre elles) à proximité de la phase supraconductrice : supraconducteurs à base de Fe, cuprates supraconducteurs, supraconducteurs organiques, fermions lourds, etc...

On peut bénéficier ici de la diversité des diagrammes de phase des supraconducteurs à base de Fe pour apporter des éléments de réponse à cette question centrale dans l'étude de l'origine de la supraconductivité non conventionnelle.

On représente sur la Figure VI-3 les diagrammes de phase schématiques de pnictures de Fe *de même composé parent* $BaFe_2As_2$ pour des dopages en Co, Ru et Cu avec les caractéristiques principales de la phase magnétique : nature de l'ordre magnétique gelé, mécanisme de déstabilisation du magnétisme et nature des fluctuations de spin dans l'état normal. Dans le composé substitué au Cu, il y a bien disparition du magnétisme ordonné mais il n'y a pas de phase supraconductrice (Ni 2010). La disparition du magnétisme est donc une condition nécessaire mais non suffisante à l'apparition de la supraconductivité, même pour des échantillons ayant le même composé parent.

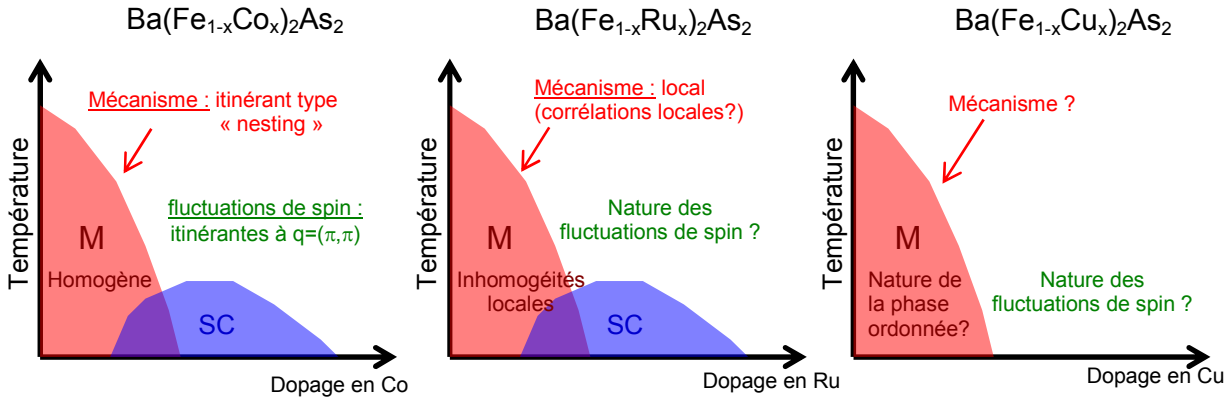


Figure VI-3 : Diagrammes de phase schématiques des composés $BaFe_2As_2$ dopés au Co, Ru et Cu. (Cu : d'après Ni 2010)

Notre étude des composés dopés au Co et au Ru montre de plus que l'existence de la phase supraconductrice ne semble pas liée à la nature de l'ordre magnétique ni au mécanisme de déstabilisation de celui-ci. Ces résultats pourraient être compatibles avec une supraconductivité non conventionnelle liée à la présence de fluctuations de spin réminiscentes de l'état magnétique ordonné. Mais la nature et l'importance de ces fluctuations de spin est encore mal connue. Une étude systématique de ces fluctuations pour des dopages de nature différente accessibles par le T_1 en RMN et la susceptibilité dynamique $\chi''(q,\omega)$ en diffusion de neutrons pourraient aider à clarifier ce débat.

En résumé, dans ces pnictures de Fer comme dans d'autres supraconducteurs non conventionnels, il est systématiquement observé que la supraconductivité apparait en déstabilisant une phase antiferromagnétique voisine. Ce que nous avons montré ici, c'est comment la comparaison entre différentes façons de déstabiliser cet antiferromagnétisme (désordre, dopage, pression...) renseigne sur la physique en jeu. En poursuivant ces comparaisons fines et systématiques entre familles de matériaux et dopants, on peut espérer finalement parvenir à déterminer les conditions nécessaires et suffisantes à l'émergence de la supraconductivité, et ainsi, son origine.

Annexe A

Structure électronique

Dans cette annexe, on détaille plus précisément la structure électronique des supraconducteurs à base de Fe déterminée à partir des mesures d'ARPES et des études théoriques de calculs de la structure de bande.

Ce sont principalement les bandes électroniques *3d* du Fe qui sont à l'origine des propriétés électroniques originales et des diagrammes de phase de ces matériaux. Les corrélations électroniques au sein des orbitales de cet élément de transition sont sans doute un élément essentiel pour expliquer la physique très riche des instabilités observées. Afin de mieux comprendre l'origine et la nature des interactions entre électrons dans ces matériaux, on va dans un premier temps détailler leur structure électronique générale avant de s'intéresser à la structure électronique de basse énergie et la topologie des surfaces de Fermi.

A. Structure électronique générale

Les structures cristallines inter-plan sont inertes électroniquement et ont un caractère essentiellement ionique. Elles réalisent un transfert de porteurs de charge dans les plans FeAs. Dans une vision purement ionique, $BaFe_2As_2$ et LaOFeAs sont l'interacalation de couches successives chargées électrostatiquement : $(Ba)^{2+}/(Fe_2As_2)^{2-}$ et $(LaO)^{+}/(FeAs)^{-}$ respectivement. La cohésion entre ces deux sous-blocs est d'une part réalisée par les liaisons ioniques qui en résultent mais également par la formation de liaisons covalentes entre certaines orbitales à haute énergie en dessous du niveau de Fermi (dans le cas du LaOFeAs par exemple : entre -2 et -5eV pour les orbitales *2p* de l'O et les orbitales *d* du Fe ; Figure A-1 ; Haule 2008).

Les propriétés électroniques actives sont principalement concentrées dans les plans FeAs à travers l'hybridation des orbitales *3d* de l'atome de Fe et des orbitales *4p* de l'atome d'As. La forte hybridation de ces orbitales souligne l'importante covalence de la liaison entre l'atome de Fe et l'atome d'As (Vildosola 2008). Cette hybridation se fait sur une grande gamme en énergie, résultant en un caractère itinérant des bandes *p* de l'atome d'As (Figure A-1, Haule 2008), par opposition au caractère plus localisé des bandes des atomes ligands

dans les oxydes métalliques traditionnels. Par ailleurs, ce caractère itinérant des bandes de l'atome d'As se manifeste par la présence d'une forte densité électronique dans les régions inter-plans (dites « interstitielles » (« interstitial ») sur la Figure A-1). Ainsi, cette nature des bandes *p* de l'atome d'As favorise le recouvrement des fonctions d'onde des plans FeAs adjacents au niveau des régions inter-plans et suggère un couplage important entre les plans FeAs dans ces matériaux. Cela se traduit par un caractère tridimensionnel non négligeable de la structure électronique et en particulier par la dispersion des bandes électroniques selon la direction *c*, comme on va le voir à la partie suivante.

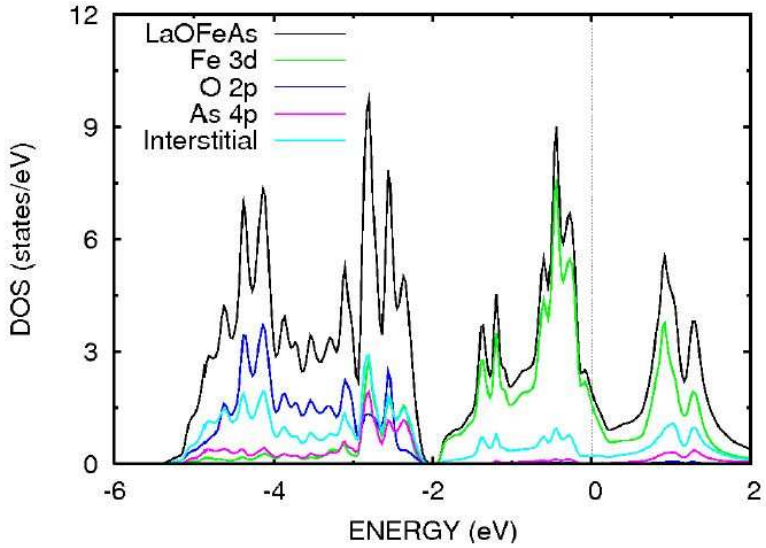


Figure A-1 : Densité d'états de LaOFeAs calculée par DFT (GGA). La densité d'états « interstitial » correspond aux fonctions d'onde des atomes d'As présentes dans la région inter-plan et qui signalent un caractère itinérant des bandes As *p* et un couplage non négligeable entre plans FeAs (d'après Haule 2008)

Malgré leur caractère électronique inerte, les régions inter-plan sont importantes pour contrôler les propriétés électroniques de ces matériaux. En effet, comme on vient de le voir, la dimensionnalité de la structure électronique du composé est déterminée par le recouvrement des fonctions d'onde des plans FeAs au niveau de la région inter-plan : on peut ainsi jouer sur la taille des structures cristallines inter-plan pour contrôler la dimensionnalité électronique des composés, ce qui est réalisé par exemple en les faisant évoluer graduellement depuis l'absence de région inter-plan dans FeSe et FeTe jusqu'à des régions inter-plan épaisses dans Sr_2VO_3FeAs (Subedi 2008, Wang 2009).

Les structures cristallines inter-plan peuvent également influer sur les propriétés électroniques finales d'une manière indirecte à travers le contrôle de la distance de l'atome d'As vis-à-vis du plan de Fe. En effet, de part l'importante covalence de la liaison Fe-As, la structure électronique de basse énergie est très sensible à la distance de l'atome d'As par rapport au plan atomique de Fe, influant à la fois sur la largeur des bandes électroniques, leur caractère orbital ou leur position relativement au niveau de Fermi par exemple (Vildosola 2008) : c'est donc la possibilité de contrôler les propriétés électroniques des plans FeAs en jouant sur la distance de l'atome d'As avec le plan atomique de Fe que l'on peut modifier par l'intermédiaire des structures cristallines inter-plan et de leur influence sur sa position.

On va dans la suite étudier plus en détail la structure électronique de basse énergie et la topologie des surfaces de Fermi qui sont un élément important pour comprendre les interactions entre électrons dans ces composés.

B. Structure électronique de basse énergie et surfaces de Fermi

Afin de mettre en évidence les tendances générales apparaissant dans les propriétés électroniques communes aux différents composés supraconducteurs à base de Fe, on va comparer les structures électroniques de deux composés appartenant à des familles structurellement différentes : $BaFe_2As_2$ (famille 122) et LaOFeAs (famille 1111).

On présente sur la Figure A-2 les structures cristallographiques de ces deux composés ainsi que les zones de Brillouin associées à leurs réseaux de Bravais respectifs.

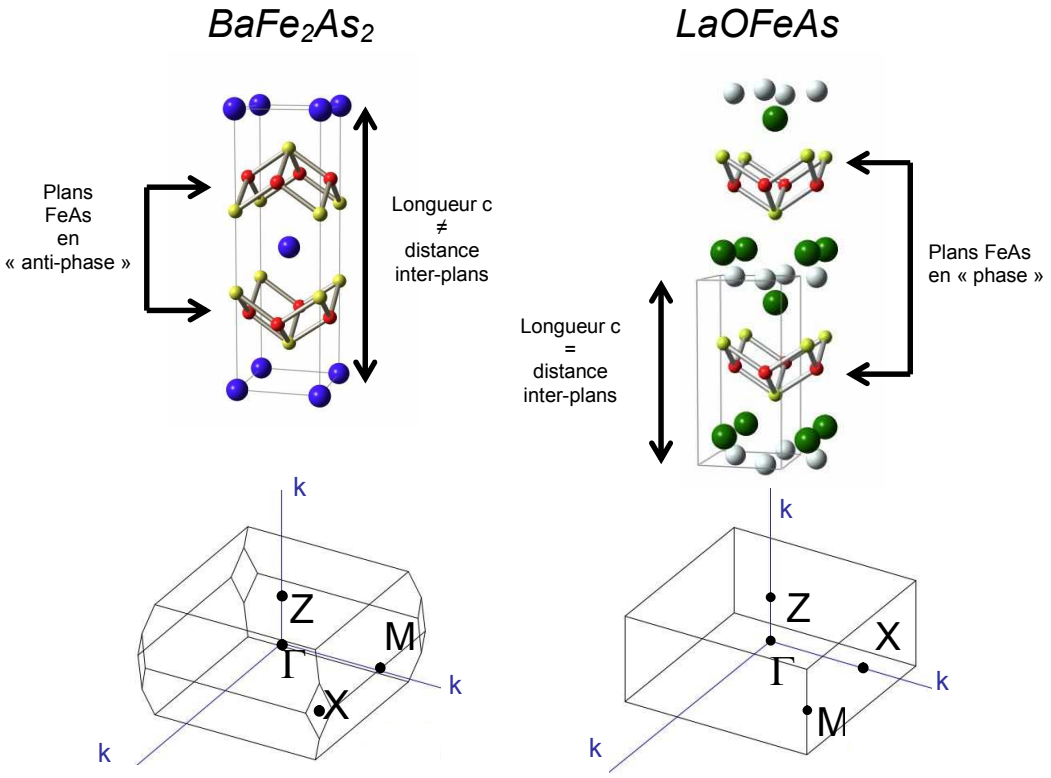


Figure A-2 : Les deux types de zones de Brillouin que l'on peut rencontrer et les points de haute symétrie associés suivant que le réseau de Bravais est tétragonal centré (Gauche : exemple du $BaFe_2As_2$, position des atomes bleus (Ba) dans la cellule unité) (valable pour la famille 122 et plus généralement pour les composés dont les plans MX adjacents sont en « anti-phase ») ou tétragonal simple (Droite : exemple du LaOFeAs) (valable pour les familles 11, 111, 1111 et plus généralement pour les composés dont les plans MX adjacents sont en « phase »)

La symétrie de leurs réseaux de Bravais est différente : $BaFe_2As_2$ cristallise selon un réseau tétragonal centré (groupe d'espace *I4/mmm*) alors que LaOFeAs cristallise selon un réseau tétragonal simple (groupe d'espace *P4/nmm*). Cela a des conséquences sur la forme de leurs zones de Brillouin comme on le voit sur la Figure A-2 ainsi que sur la distance physique que représente la distance c : celle-ci est égale à la distance inter-plan dans le cas du LaOFeAs (8.7 Å) alors qu'elle est égale au double de cette distance dans le cas du $BaFe_2As_2$ (6.5 Å). Cela a aussi des conséquences sur la dénomination des points de haute symétrie : dans les conventions, le coin de zone de Brillouin (dont on va voir dans la suite qu'il possède un rôle important) sera dénoté « X » pour $BaFe_2As_2$ alors que le coin de zone de LaOFeAs sera dénoté « M » (les positions des points M et X sont échangées dans les deux cas comme on peut le voir sur la Figure A-2). Cette remarque est importante car elle est souvent source de confusion dans la littérature pour le composé $BaFe_2As_2$: le coin de zone est parfois noté M par analogie avec le LaOFeAs, à la fois dans les travaux théoriques et expérimentaux, ce qui peut donner lieu à des mauvaises interprétations des directions des vecteurs d'onde des quasi-particules vis-à-vis des axes cristallins et complique parfois la comparaison des études entre elles. Les cellules unités étant orientées de la même façon dans les deux cas vis-à-vis du réseau carré de Fe dans l'espace réel (axe a le long de la diagonale du carré de Fe), les directions Γ-X et Γ-M représentent toutes les deux la même direction physique qui est celle parallèle aux arêtes des carrés de Fe.

On présente maintenant les structures électroniques et les surfaces de Fermi des deux composés calculées par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT ; Figure A-3) :

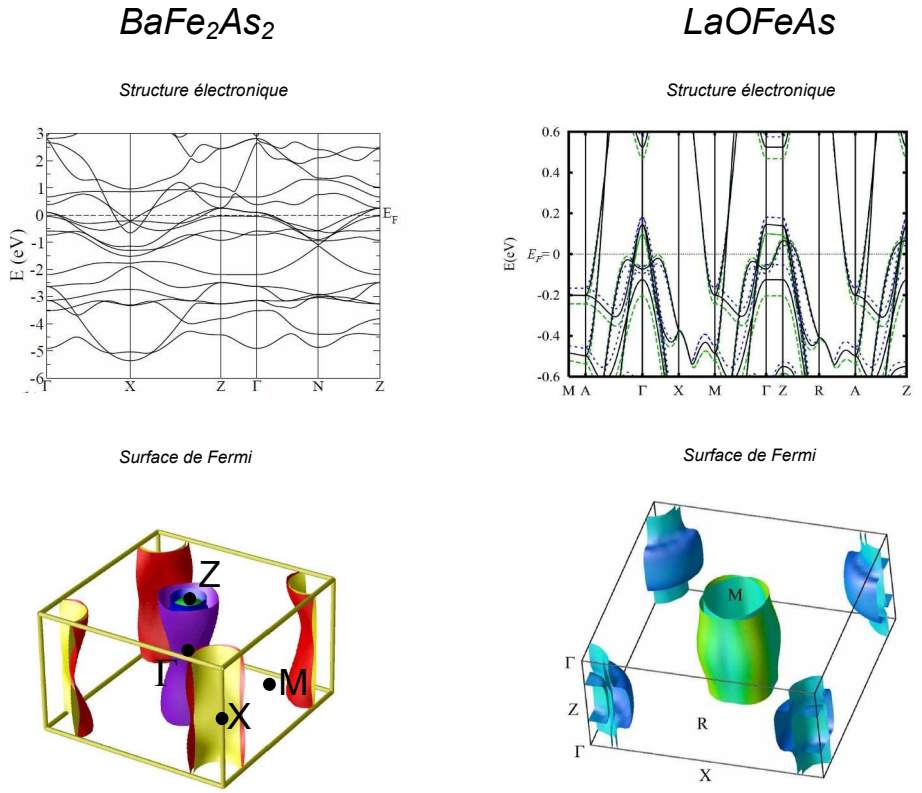


Figure A-3 : Comparaison des structures électroniques et des surfaces de Fermi des composés $BaFe_2As_2$ (famille 122) (Zhang 2009, Mazin 2009) et LaOFeAs (famille 1111) (ligne noire[23]; Singh 2008) calculées par DFT. Les points de haute symétrie des zones de Brillouin sont également indiqués.

[23] les lignes pointillées représentent la structure électronique lorsque la position de l'As est variée légèrement par rapport au plan Fe (δ~0.035Å) indiquant une sensibilité de la structure électronique aux aspects structuraux, un point qui a été évoqué au paragraphe précédent

La structure électronique de basse énergie et les surfaces de Fermi sont qualitativement les mêmes dans les deux composés. On note l'existence de 4 ou 5 bandes qui viennent croiser le niveau de Fermi : 2 bandes de types électrons (on parlera de « poches d'électrons ») et de 2 ou 3 bandes de trous[24] (on parlera de « poches de trous »). Les poches des trous sont situées en centre de zone (point Γ) alors que les poches d'électrons sont situées en coin de zone (point M pour le LaOFeAs et point X pour le $BaFe_2As_2$ d'après les remarques précédentes).

Les observations expérimentales par ARPES de la structure électronique sont cohérentes avec ces structures prédites par la théorie, comme le montre la Figure A-4 :

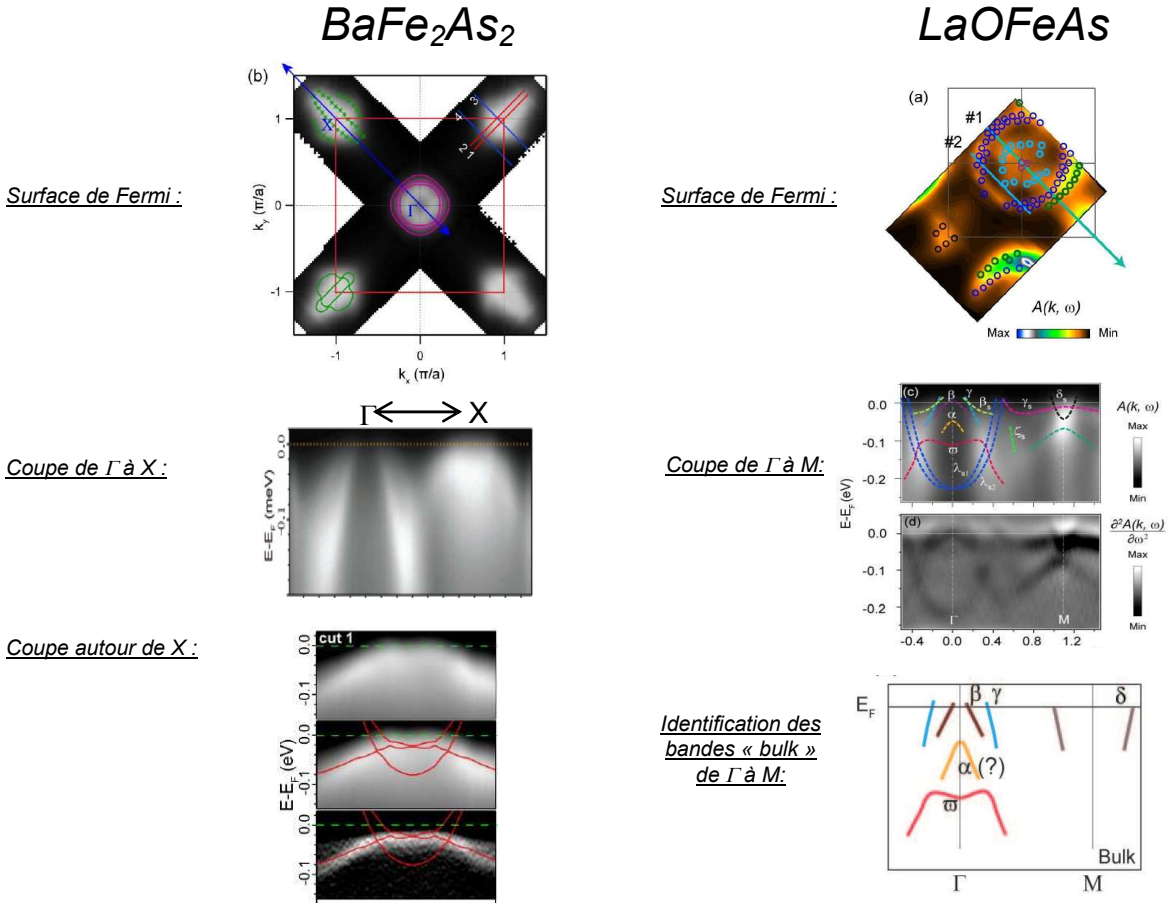


Figure A-4: Surfaces de Fermi et dépendance en énergie des bandes observées par ARPES selon les directions et le points de haute symétrie des zones de Brillouin. Gauche : $BaFe_2As_2$ (Yi 2009) Droite : LaOFeAs (Yang 2010) : les mesures expérimentales font apparaître à la fois dans bandes « bulk » et des bandes d'états de surface, qu'il est possible d'identifier afin d'extraire seulement les bandes bulk (figure du bas)

Les mesures expérimentales par ARPES observent très clairement la présence des poches de trous en centre de zone. Les poches d'électrons en coin de zone sont bien présentes mais plus difficilement identifiables. Du fait de la résolution expérimentale limitée, il est difficile d'identifier l'ensemble des différentes poches de manière individuelle : on distingue bien 2 poches de trous mais il n'est pas possible de distinguer les deux poches d'électrons. La presque quasi-dégénérescence des poches d'électrons prévue

[24] La « troisième » bande de trous n'est pas systématiquement présente : elle est très « lourde » (dispersion peu dépendante de l'énergie) et disparaît parfois du niveau de Fermi du fait de sa sensibilité aux détails structuraux

par la théorie (Figure A-3) empêche en effet de séparer expérimentalement leurs contributions.

Le caractère métallique des composés prédit par la théorie (croisement des bandes électroniques avec le niveau de Fermi) est donc bien vérifié expérimentalement. Cet accord entre expérience et théorie de la DFT indique que les corrélations sont à priori plutôt modérées dans ces composés. En effet, la DFT (et plus particulièrement les approximations utilisées ici comme LDA ou GGA) ne prend en compte qu'une partie seulement des corrélations électroniques et échoue à prédire les structures électroniques lorsque les corrélations sont trop fortes et donnent lieu à des états isolants de Mott comme dans le cuprate non dopé La_2CuO_4 (Yu 1987). Cependant, les bandes expérimentales doivent être renormalisées par rapport aux bandes de la DFT (un facteur 3 dans $BaFe_2As_2$, Yi 2009), ce qui indique un rôle non négligeable des corrélations sur la structure électronique de basse énergie.

La structure électronique proche du niveau de Fermi provient presque exclusivement des 5 orbitales 3*d* (d_{xy}, d_{yz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2-r^2}$) de l'atome de Fe et de leur hybridation (voir la densité d'états de la Figure A-1). Cette nature multiorbitale de l'hybridation se caractérise par des bandes électroniques et des surfaces de Fermi dont le caractère orbital peut varier suivant la position dans l'espace réciproque au sein d'une même bande électronique (Figure A-5). Il est impossible d'identifier dans la structure électronique les effets de champ cristallin et la levée de dégénérescence des niveaux t_{2g} et e_g des orbitales 3*d* de l'atome de Fe, ce qui contraste avec la situation rencontrée dans les oxydes métalliques (Haule 2008) : cela est lié à la covalence importante de la liaison Fe-As déjà discutée précédemment.

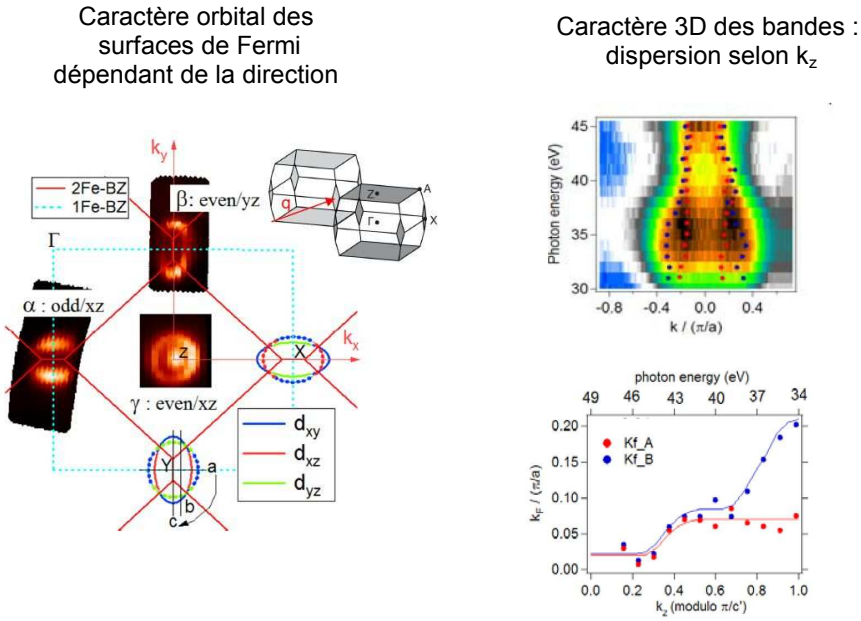


Figure A-5 : <u>Gauche:</u> caractère orbital des surfaces de Fermi dans $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ (Brouet 2011)
<u>Droite :</u> Dispersion de la structure électronique selon k_z dans $Ba(Fe_{0.955}Co_{0.045})_2As_2$ (Brouet 2009)

Malgré le caractère *d* prédominant des orbitales du Fe au niveau de structure électronique de basse énergie, le rôle de l'atome d'As est important car il couple les plans FeAs au niveau des régions inter-plans, ce qui engendre une dispersion des bandes électroniques selon la direction perpendiculaire aux plans FeAs et un caractère tridimensionnel important de la structure électronique dans ces composés (Figure A-5).

Annexe B

Incommensurabilité magnétique et anisotropie des largeurs de raies RMN

Dans cette annexe, on cherche à déterminer l'anisotropie des largeurs de raies des spectres RMN de l'^{75}As selon les directions *c* et *ab* qui résulte d'une incommensurabilité de l'onde magnétique avec le réseau d'atomes de Fe. On va relier l'anisotropie des largeurs de raies à la valeur de l'incommensurabilité sous certaines conditions. Cette analyse utilise les tenseurs de couplage hyperfins déterminés dans le composés non dopé par Kitagawa & al (J. Phys. Soc. Jpn. 77 114709 (2008)).

Sur la figure B-1, on présente les quatre de atomes de Fe qui constituent l'environnement local du site ^{75}As :

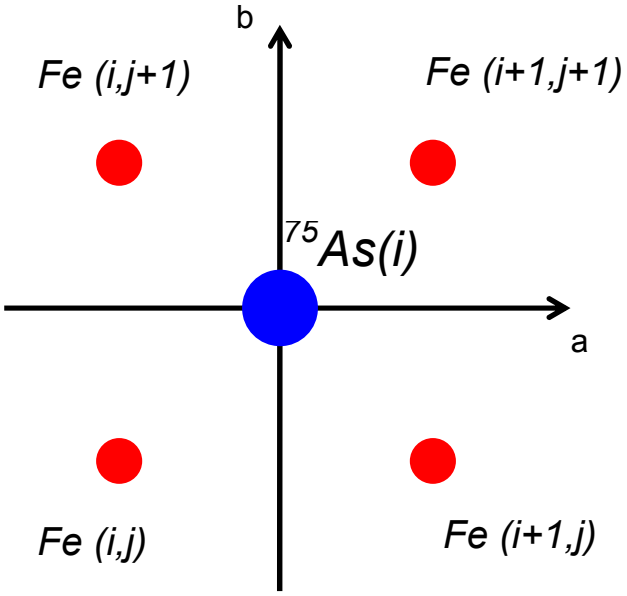


Figure B-1 : Environnement local du site ^{75}As et convention des notations utilisées dans cette annexe

Si l'on définit le tenseur de couplage hyperfin de l'atome *Fe(i+1,j+1)* avec le site ^{75}*As(i)* selon :

$$\overline{\overline{B_{i+1,j+1}}} = \begin{pmatrix} B_{aa} & B_{ab} & B_{ac} \\ B_{ba} & B_{bb} & B_{bc} \\ B_{ca} & B_{cba} & B_{cc} \end{pmatrix}$$

Alors les tenseurs des autres atomes de Fe avec ce site s'en déduisent par symétrie et valent :

$$\overline{\overline{B_{i,j+1}}} = \begin{pmatrix} B_{aa} & -B_{ab} & -B_{ac} \\ -B_{ba} & B_{bb} & B_{bc} \\ -B_{ca} & B_{cba} & B_{cc} \end{pmatrix}, \overline{\overline{B_{i+1,j}}} = \begin{pmatrix} B_{aa} & -B_{ab} & B_{ac} \\ -B_{ba} & B_{bb} & -B_{bc} \\ B_{ca} & -B_{cba} & B_{cc} \end{pmatrix} \text{ et } \overline{\overline{B_{i,j}}} = \begin{pmatrix} B_{aa} & B_{ab} & -B_{ac} \\ B_{ba} & B_{bb} & -B_{bc} \\ -B_{ca} & -B_{cba} & B_{cc} \end{pmatrix}$$

Le champ local $h_{loc,i}$ créé sur le site ^{75}*As(i)* par les différents moments magnétiques $\overrightarrow{m_{i,j}}$ ($\overrightarrow{m_{i,j}}$ moment magnétique de l'atome *Fe(i,j)*) présents sur les quatre atomes de Fe est alors :

$$\overrightarrow{h_{loc,i}} = \overline{\overline{B_{i,j}}} \cdot \overrightarrow{m_{i,j}} + \overline{\overline{B_{i+1,j}}} \cdot \overrightarrow{m_{i+1,j}} + \overline{\overline{B_{i,j+1}}} \cdot \overrightarrow{m_{i,j+1}} + \overline{\overline{B_{i+1,j+1}}} \cdot \overrightarrow{m_{i+1,j+1}}$$

En supposant un moment magnétique dirigé selon l'axe *a* des plans FeAs, comme c'est le cas dans le composé $BaFe_2As_2$ (Huang 2008), on peut écrire :

$$\overrightarrow{m_{i,j}} = \begin{pmatrix} m_{i,j} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } \overrightarrow{h_{loc,i}} = \begin{pmatrix} B_{aa}m_{i,j} + B_{aa}m_{i+1,j} + B_{aa}m_{i,j+1} + B_{aa}m_{i+1,j+1} \\ B_{ba}m_{i,j} - B_{ba}m_{i+1,j} - B_{ba}m_{i,j+1} + B_{ba}m_{i+1,j+1} \\ -B_{ca}m_{i,j} + B_{ca}m_{i+1,j} - B_{ca}m_{i,j+1} + B_{ca}m_{i+1,j+1} \end{pmatrix}$$

On va maintenant déterminer la structure du champ local $h_{loc,i}$ suivant la nature de l'ordre magnétique.

Ordre magnétique commensurable : Q=(1,0,*l*)

Dans ce cas, le moment s'écrit : $\overrightarrow{m_{i,j}} = \begin{pmatrix} mCos[\pi \cdot i] \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (-1)^i m \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ (*m* est l'amplitude de l'onde magnétique)

On trouve alors que : $\overrightarrow{h_{loc,i}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -4B_{ca}(-1)^i m \end{pmatrix}$

Le champ interne est dirigé suivant l'axe *c* uniquement et ne possède que deux valeurs : $\pm 4B_{ca}m$.

Par ailleurs, la comparaison entre les champs internes mesurés par RMN et la valeur du moment magnétique des mesures de diffusion de neutrons pour l'ordre antiferromagnétique commensurable du composé non dopé $BaFe_2As_2$ permet de déterminer le couplage hyperfin B_{ca}=0.43T/μ_B (Kitagawa 2008, Huang 2008).

Ordre magnétique incommensurable selon l'axe *a* : Q=(1+ε,0,*l*)

Dans ce cas, le moment s'écrit : $\overrightarrow{m_{i,j}} = \begin{pmatrix} m_i \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m \cdot Cos[\pi(1+\varepsilon)\cdot i] \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

On trouve alors que :

$$\overrightarrow{h_{loc,i}} = \begin{pmatrix} B_{aa}m_i + B_{aa}m_{i+1} + B_{aa}m_i + B_{aa}m_{i+1} \\ B_{ba}m_i - B_{ba}m_{i+1} - B_{ba}m_i + B_{ba}m_{i+1} \\ -B_{ca}m_i + B_{ca}m_{i+1} - B_{ca}m_i + B_{ca}m_{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2B_{aa}(m_i + m_{i+1}) \\ 0 \\ -2B_{ca}(m_i - m_{i+1}) \end{pmatrix}$$

En effectuant un développement limité du Cosinus au premier ordre en ε (hypothèse d'une incommensurabilité petite par rapport à la période de l'onde), on a :

$$\overrightarrow{h_{loc,i}} = \begin{pmatrix} 2B_{aa}\pi\varepsilon \cdot m \cdot Sin[\pi(1+\varepsilon))\cdot i] \\ 0 \\ -4B_{ca}m \cdot Cos[\pi(1+\varepsilon)\cdot i] \end{pmatrix}$$

L'histogramme de ces champs locaux correspondent à des distributions continues de largeurs respectives $2B_{aa}\pi\varepsilon \cdot m$ suivant l'axe *a* et $4B_{ca}m$ suivant l'axe *c*.

En faisant l'hypothèse que l'orientation des axes *a* et *b* est distribuée par rapport à la direction du champ magnétique, alors le rapport des largeurs selon les plans *ab* et l'axe *c* est donné par :

$$\frac{\Delta H_{//ab}}{\Delta H_{//c}} = \frac{\pi\varepsilon \cdot B_{aa}}{2B_{ca}} \approx 2.4 \cdot \varepsilon$$

Dans ce cas, on peut effectuer l'application numérique et déterminer le facteur numérique 2.4 car les deux couplages hyperfins B_{aa} et B_{ca} ont été déterminés expérimentalement (B_{ca} d'après la remarque faite ci-dessus et B_{aa} à partir de la dépendance en température du shift RMN; Kitagawa 2008)

Ordre magnétique incommensurable selon l'axe b : Q=(1,ε,*l*)

Dans ce cas, le moment s'écrit : $\overrightarrow{m_{i,j}} = \begin{pmatrix} (-1)^i m_j \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m \cdot (-1)^i Cos[\varepsilon \cdot j] \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

En effectuant un développement limité du Cosinus au premier ordre en ε, on trouve :

$$\overrightarrow{h_{loc,i}} = \begin{pmatrix} 0 \\ -2B_{ba}\pi\varepsilon \cdot m \cdot (-1)^i Sin[\varepsilon \cdot j] \\ -4B_{ca} m \cdot (-1)^i Cos[\varepsilon \cdot j] \end{pmatrix}$$

L'histogramme de ces champs locaux correspondent à des distributions continues de largeurs respectives $2B_{ba}\pi\varepsilon \cdot m$ suivant l'axe *b* et $4B_{ca}m$ suivant l'axe *c.*

En faisant l'hypothèse que l'orientation des axes *a* et *b* est distribuée par rapport à la direction du champ magnétique alors le rapport des largeurs selon les plans *ab* et l'axe *c* est donné par :

$$\frac{\Delta H_{//ab}}{\Delta H_{//c}} = \frac{\pi\varepsilon \cdot B_{ba}}{2B_{ca}}$$

Cette fois-ci, on ne peut pas faire l'application numérique car on ne connait pas B_{ba} qui ne peut pas être déterminé à partir de la structure antiferromagnétique commensurable du composé non dopé $BaFe_2As_2$.

Références bibliographiques

(classées par ordre alphabétique puis chronologique)

Abragam A., The principles of nuclear magnetism, Oxford University Press, Oxford (**1961**)
Abrikosov A. A. & L.P. Gorkov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., Sov. Phys. JETP 12, 1243 (**1961**)
Aichhorn M.,S. Biermann, T. Miyake, A. Georges & M. Imada, Phys. Rev. B 82, 064504 (**2010**)
Aichhorn M, L. Pourovskii & Antoine Georges, Phys. Rev. B 84, 054529 (**2011**)
Alloul H., T. Ohno & P. Mendels, Phys. Rev. Lett. 63, 1700–1703 (**1989**)
Alloul H., I.R. Mukhamedshin, G. Collin & N. Blanchard, Euro. Phys. Lett. 82 17002 (**2008**)
Alloul H., J. Bobroff, M. Gabay & P. J. Hirschfeld, Rev. Mod. Phys. 81, 45–108 (**2009**)
Aoki D., A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J.-P. Brison, E. Lhotel & C. Paulsen, Nature 413, 613-616 (**2001**)

Baek S.-H., H. Lee, S. E. Brown, N. J. Curro, E. D. Bauer, F. Ronning, T. Park & J. D. Thompson, Phys. Rev. Lett. 102, 227601 (**2009**)
Baek S.-H., H.-J. Grafe, L. Harnagea, S. Singh, S. Wurmehl & B. Büchner, Phys. Rev. B 84, 094510 (**2011**)
Bao W., Y. Qiu, Q. Huang, M. A. Green, P. Zajdel, M. R. Fitzsimmons, M. Zhernenkov, S. Chang, M. Fang, B. Qian, E. K. Vehstedt, J. Yang, H. M. Pham, L. Spinu & Z. Q. Mao, Phys. Rev. Lett. 102, 247001 (**2009**)
Bardeen J., L.N. Cooper & J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175–1204 (**1957**)
Bednorz J.G. & K. A. Müller, Zeitschrift für Physik B, Vol. 64, p. 189-193 (**1986**)
Blachowski A., K. Ruebenbauer, J. Zukrowski, Z. Bukowski, K. Rogacki, P. J. W. Moll & J.Karpinski, arXiv:1107.5271v2 (**2011**)
Bobroff J., H. Alloul, P. Mendels, V. Viallet, J.-F. Marucco & D. Colson, Phys. Rev. Lett. 78, 3757–3760 (**1997**)
Bobroff J., H. Alloul, Y. Yoshinari, A. Keren, P. Mendels, N. Blanchard, G. Collin & J.-F. Marucco, Phys. Rev. Lett. 79, 2117 (**1997**).
Bobroff J., H. Alloul, S. Ouazi, P. Mendels, A. Mahajan, N. Blanchard, G. Collin, V. Guillen & J.-F. Marucco, Phys. Rev. Lett. 89, 157002 (**2002**)
Bobroff J., Annales de Physique, 30, 1 (**2005**)
Bobroff J., S. Hébert, G. Lang, P. Mendels, D. Pelloquin & A. Maignan, Phys. Rev. B 76, 100407(R) (**2007**)
Bonville P., F. Rullier-Albenque, D. Colson & A. Forget, Euro. Phys. Lett. 89 67008 (**2010**)
Bouquet F., Y. Wang, R. A. Fisher, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, A. Junod & N. E. Phillips Euro. Phys. Lett. 56 856 (**2001**)
Brouet V., M. Marsi, B. Mansart, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, F. Rullier-Albenque, A. Forget & D. Colson, Phys. Rev. B 80, 165115 (**2009**)
Brouet V., F. Rullier-Albenque, M. Marsi, B. Mansart, M. Aichhorn, S. Biermann, J. Faure, L. Perfetti, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, A. Forget & D. Colson, Phys. Rev. Lett. 105, 087001 (**2010**)
Brouet V., M. Fuglsang Jensen, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fevre, F. Bertran, A. Forget & D. Colson, arXiv:1105.5604v1 (**2011**)

Chauvière L., Y. Gallais, M. Cazayous, A. Sacuto, M. A. Measson, D. Colson & A. Forget, Phys. Rev. B 80, 094504 (**2009**)
Chauvière L., Y. Gallais, M. Cazayous, M.A. Méasson, A. Sacuto, D. Colson & A. Forget, Phys. Rev. B 82, 180521(R) (**2010**)
Chauvière L., Y. Gallais, M. Cazayous, M.A. Méasson, A. Sacuto, D. Colson & A. Forget, Phys. Rev. 84, 104508 (**2011**)
Chevrel R., M. Sergent & J. Prigent, J. Solid State Chem. 3 (**1971**)
Chihara H. & N. Nakamura , SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database
Christianson A. D., E. A. Goremychkin, R. Osborn, S. Rosenkranz, M. D. Lumsden, C. D. Malliakas, I. S. Todorov, H. Claus, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, R. I. Bewley & T. Guidi, Nature 456, 930-932 (**2008**)
Chu J.-H., J. G. Analytis, C. Kucharczyk & I. R. Fisher, Phys. Rev. B 79, 014506 (**2009**)
Cohen-Tannoudji C. , B. Diu & F. Laloë, Mécanique quantique-Tomes I et II, Hermann (**2007**)
Creel R.B., S. L. Segel, R. J. Schoenberger, R. G. Barnes & D. R. Torgeson, The Journal of Chemical Physics 60 2310 (**1974**)

De La Cruz C., Q. Huang, J. W. Lynn, L. Jiying , W. Ratcliff, J.L. Zarestky, H.A. Mook, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang & D. Pengcheng, Nature 453 7197 899-902 (**2008**)
De Medici L., S. R. Hassan & M. Capone, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 22, 535 (**2009**)
Dey T., P. Khuntia, A.V. Mahajan, S.Sharma & A. Bharathi, arXiv:1101.3086 (**2011**)
Dhaka R. S., C. Liu, R. M. Fernandes, R. Jiang, C. P. Strehlow, T. Kondo, A. Thaler, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield & A. Kaminski, arXiv:1108.0711 (**2011**)
Ding H., P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo & N. L. Wang, Euro. Phys. Lett. 83 47001 (**2008**)
Dioguardi A. P., N. apRoberts-Warren, A. C. Shockley, S. L. Bud'ko, N. Ni, P. C. Canfield & N. J. Curro, Phys. Rev. B 82, 140411(R) (**2010**)
Dong J., H. J. Zhang, G. Xu, Z. Li, G. Li, W. Z. Hu, D. Wu, G. F. Chen, X. Dai, J. L. Luo, Z. Fang & N. L. Wang, Euro. Phys. Lett. 83 27006 (**2008**)
Dong J. K., S. Y. Zhou, T. Y. Guan, H. Zhang, Y. F. Dai, X. Qiu, X. F. Wang, Y. He, X. H. Chen & S. Y. Li, Phys. Rev. Lett. 104, 087005 (**2010**)
Drew A. J., Ch. Niedermayer, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Blundell, T. Lancaster, R. H. Liu, G. Wu, X. H. Chen, I. Watanabe, V. K. Malik, A. Dubroka, M. Rössle, K. W. Kim, C. Baines & C. Bernhard, Nature Materials 8, 310 - 314 (**2009**)

Fagaly R.L., Rev. Sci. Instruments 77, 101101 (**2006**)
Fang M.-H., H.-D. Wang, C.-H; Dong, Z.-J. Li, C.-M. Feng, J. Chen & H. Q. Yuan, Euro. Phys. Lett. 94 27009 (**2011**)
Fernandes R. M., D. K. Pratt, W. Tian, J. Zarestky, A. Kreyssig, S. Nandi, M. G. Kim, A. Thaler, N. Ni, P.C. Canfield, R. J. McQueeney, J. Schmalian & A. I. Goldman, Phys. Rev. B 81, 140501(R) (**2010**)
Fletcher J. D., A. Serafin, L. Malone, J. G. Analytis, J.-H. Chu, A. S. Erickson, I. R. Fisher & A. Carrington, Phys. Rev. Lett. 102, 147001 (**2009**)
Fukushima E. & S. B. W. Roeder, Experimental Pulse NMR, Addison-Wesley (**1981**)

Gao L., Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert & H. K. Mao, Phys. Rev. B 50, 4260–4263 (**1994**)
Gooch M., B. Lv, B. Lorenz, A.M. Guloy & C.-W. Chu, Phys. Rev. B 79, 104504 (**2009**)
Grafe H.-J., G. Lang, F. Hammerath, D. Paar, K. Manthey, K. Koch, H. Rosner, N. J. Curro, G. Behr, J. Werner, N. Leps, R. Klingeler, H.H. Klauss, F. J. Litterst & B. Büchner, New J. Phys. 11 035002 (**2009**)
Griffiths D., 7 Vol. Electrodynamics, Alison Reeves, Introduction to Electrodynamics (**1981**)

Harrison N., R. D. McDonald, C. H. Mielke, E. D. Bauer, F. Ronning & J. D. Thompson, J. Phys.: Condens. Matter 21 32220 (**2009**)
Hashimoto K., M. Yamashita, S. Kasahara, Y. Senshu, N. Nakata, S. Tonegawa, K. Ikada, A. Serafin, A. Carrington, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi & Y. Matsuda, Phys. Rev. B 81, 220501(R) (**2010**)
Haule K., J. H. Shim & G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. 100, 226402 (**2008**)
Haule K. & G. Kotliar, New J. Phys. 11 025021 (**2009**)
Hebel L. C. & C. P. Slichter, Phys. Rev. 107, 901-902 (**1957**)
Hu R., K. Cho, H. Kim, H. Hodovanets, W. E. Straszheim, M. A. Tanatar, R. Prozorov, S. L. Bud'ko & P. C. Canfield, Supercond. Sci. Technol. 24 065006 (**2011**)
Huang Q., Y. Qiu, W. Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu & X. H. Chen, Phys. Rev. Lett. 101, 257003 (**2008**)
Huy N. T., A. Gasparini, D. E. de Nijs, Y. Huang, J. C. P. Klaasse, T. Gortenmulder, A. de Visser, A. Hamann, T. Görlach & H. v. Löhneysen, Phys. Rev. Lett. 99, 067006 (**2007**)

Jérome D., A. Mazaud, M. Ribault & K. Bechgaard, J. Phys. Lett. (Paris) 41, L95 (**1980**)
Jiang S., H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu & G. Cao, J. Phys. Condens. Matter 21 382203 (**2009**)
Johannes M. D. & I. I. Mazin, Phys. Rev. B 79, 220510(R) (**2009**)
Johnston D. C., Advances in Physics 59, 803-1061 (**2010**)
Julien M.-H., H. Mayaffre, M. Horvatić, C. Berthier, X. D. Zhang, W. Wu, G. F. Chen, N. L. Wang & J. L. Luo, Euro. Phys. Lett. 87 37001 (**2009**)

Kamihara Y., T. Watanabe, M. Hirano & H. Hosono, J. Am. Chem. Soc., 130 (11), 3296–3297 (**2008**)
Kemper A. F., C. Cao, P. J. Hirschfeld & H.-P. Cheng, Phys. Rev. B 80, 104511 (**2009**)
Khasanov R., S. Sanna, G. Prando, Z. Shermadini, M. Bendele, A. Amato, P. Carretta, R. De Renzi, J. Karpinski, S. Katrych, H. Luetkens & N.D. Zhigadlo, Phys. Rev. B 84, 100501(R) (**2011**)
Kim M. G., A. Kreyssig, Y. B. Lee, J. W. Kim, D. K. Pratt, A. Thaler, S. L. Bud'ko, P. C.

Canfield, B. N. Harmon, R. J. McQueeney & A. I. Goldman, Phys. Rev. B 82, 180412(R) (**2010**)
Kim M. G., D. K. Pratt, G. E. Rustan, W. Tian, J. L. Zarestky, A. Thaler, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. J. McQueeney, A. Kreyssig & A. I. Goldman, Phys. Rev. B 83, 054514 (**2011**)
Kitagawa K., N. Katayama, K. Ohgushi, M. Yoshida & M. Takigawa, J. Phys. Soc. Jpn. 77 114709 (**2008**)
Kitagawa K., N. Katayama, H. Gotou, T. Yagi, K. Ohgushi, T. Matsumoto, Y. Uwatoko & M. Takigawa, Phys. Rev. Lett. 103, 257002 (**2009**)
Kitagawa K., Y. Mezaki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko & M. Takigawa, J. Phys. Soc. Jpn. 80 033705 (**2011**)
Kittel C., Introduction to Solid State Physics, Wiley (**1966**)
Klingeler R., N. Leps, I. Hellmann, A. Popa, U. Stockert, C. Hess, V. Kataev, H.-J. Grafe, F. Hammerath, G. Lang, S. Wurmehl, G. Behr, L. Harnagea, S. Singh & B. Büchner, Phys. Rev. B 81, 024506 (**2010**)
Korshunov M. M., I. Eremin, D. V. Efremov, D. L. Maslov & A. V. Chubukov, Phys. Rev. Lett. 102, 236403 (**2009**)
Kugler M., Ø. Fischer, Ch. Renner, S. Ono & Y. Ando, Phys. Rev. Lett. 86, 4911–4914 (**2001**)
Kwon Y. S., J.B. Hong, Y.R. Jang, H.J. Oh, Y.Y. Song, B.H. Min, T. Iizuka, S.I. Kimura, A. V. Balatsky & Y. Bang, arXiv:1007.3617v1 (**2011**)

Laplace Y., J. Bobroff, F. Rullier-Albenque, D. Colson & A. Forget, Phys. Rev. B 80, 140501(R) (**2009**)
Laplace Y., J. Bobroff, F. Rullier-Albenque, D. Colson & A. Forget, Euro. Phys. Journal B 73, 161 (**2010**)
Lee I. J., S. E. Brown, W. Yu, M. J. Naughton & P. M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 94, 197001 (**2005**)
Lee P.A., N. Nagaosa & X.-G Wen., Rev. Mod. Phys. 78, 17–85 (**2006**)
Lee K.-W. & W. E. Pickett, Euro. Phys. Lett. 89 57008 (**2010**)
Lefebvre S., P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jérome, C. Mézière, M. Fourmigué & P. Batail, Phys. Rev. Lett. 85, 5420–5423 (**2000**)
Lester C., J.-H.Chu, J. G. Analytis, S. C. Capelli, A. S. Erickson, C. L. Condron, M. F. Toney, I. R. Fisher & S. M. Hayden, Phys. Rev. B 79, 144523 (**2009**)
Li S., C.de la Cruz, Q. Huang, G. F. Chen, T.-L. Xia, J. L. Luo, N. L. Wang & P. Dai, Phys. Rev. B 80, 020504(R) (**2009**)
Li Z., D. L. Sun, C. T. Lin, Y. H. Su, J. P. Hu & G. Zheng, Phys. Rev. B 83, 140506(R) (**2011**)
Liu R. H., T. Wu, G. Wu, H. Chen, X. F. Wang, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, Q. J. Li, B. C. Shi, W. S. Chu, Z. Y. Wu & X. H. Chen, Nature 459, 64-67 (**2009**)
Liu C., A. D. Palczewski, R. S. Dhaka, T. Kondo, R. M. Fernandes, E. D. Mun, H. Hodovanets, A. N. Thaler, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield & A. Kaminski, Phys. Rev. B 84, 020509(R) (**2011**)
Louca D., K. Horigane, A. Llobet, R. Arita, S. Ji, N. Katayama, S. Konbu, K. Nakamura, T.-Y. Koo, P. Tong & K. Yamadan, Phys. Rev. B 81, 134524 (**2010**)
Luetkens H., H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner & B. Büchner, Nature Materials 8, 305-309 (**2009**)

Ma F., Z.-Y. Lu & T. Xiang, Phys. Rev. B 78, 224517 (**2008**)
Ma F., Z.-Y. Lu & T. Xiang, Front. Phys. China, 5(2), 150 (**2010**)
Ma L., G. F. Chen, D.-X. Yao, J. Zhang, S. Zhang, T.-L. Xia & W. Yu1, Phys. Rev. B 83, 132501 (**2011**)
Mansart B., D. Boschetto, A. Savoia, F. Rullier-Albenque, F. Bouquet, E. Papalazarou, A. Forget, D. Colson, A. Rousse & M. Marsi, Phys. Rev. B 82, 024513 (**2010**)
Marsik P., K. W. Kim, A. Dubroka, M. Rössle, V. K. Malik, L. Schulz, C. N. Wang, Ch. Niedermayer, A. J. Drew, M. Willis, T. Wolf & C. Bernhard, Phys. Rev. Lett. 105, 057001 (**2010**)
Massee F., Y. K. Huang, J. Kaas, E. van Heumen, S. de Jong, R. Huisman, H. Luigjes, J. B. Goedkoop & M. S. Golden, Euro. Phys. Lett. 92 57012 (**2010**)
Matan K., R. Morinaga, K. Iida & T. J. Sato, Phys. Rev. B 79, 054526 (**2009**)
Mazin I.I. & V.P. Antropov, Physica C 385 49 (**2003**)
Mazin I. I., D. J. Singh, M. D. Johannes & M. H. Du, Phys. Rev. Lett. 101, 057003 (**2008**)
Mazin I.I. & J. Schmalian, Physica C, 469, 614 (**2009**)
Miller R. I., R. F. Kiefl, J. H. Brewer, F. D. Callaghan, J. E. Sonier, R. Liang, D. A. Bonn, & W. Hardy, Phys. Rev. B 73, 144509 (**2006**)
Mito T., S. Kawasaki, Y. Kawasaki, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, D. Aoki, Y . Haga & Y. Onuki, Phys. Rev. Lett. 90, 077004 (**2003**)
Mook H. A., P. Dai & F. Dogan, Phys. Rev. Lett. 88, 097004 (**2002**)

Nagamatsu J., N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani & J. Akimitsu, Nature 410, 63-64 (**2001**)
Nakayama K., T. Sato, P. Richard, Y.-M. Xu, Y. Sekiba, S. Souma, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, H. Ding & T. Takahashi Euro. Phys. Lett. 85 67002 (**2009**)
Nakai Y., S. Kitagawa, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano & H. Hosono, New J. Phys. 11, 045004 (**2009**)
Nakai Y., T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda & T. Terashima, Phys. Rev. B 81, 020503(R) (**2010**)
Nakai Y., T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, H. Ikeda, S. Kasahara, H. Shishido, T. Shibauchi, Y. Matsuda & T. Terashima, Phys. Rev. Lett. 105, 107003 (**2010**)
Nakashima Y., A. Ino, S. Nagato, H. Anzai, H. Iwasawa, Y. Utsumi, H. Sato, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Oguchi, Y. Aiura, I. Hase, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo & H. Eisaki, arXiv:1107.1960v1 (**2011**)
Narita K., J. Umeda & H. Kusumoto, The Journal of Chemical Physics 44 2719 (**1966**)
Ni N., M. E. Tillman, J.-Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs, S. L. Bud'ko & P. C. Canfield, Phys. Rev. B 78, 214515 (**2008**)
Ni N., A. Thaler, J. Q. Yan, A. Kracher, E. Colombier, S. L. Bud'ko & P. C. Canfield, Phys. Rev. B 82, 024519 (**2010**)
Ning F.L., K. Ahilan, T. Imai, A.S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales & D. Mandrus J. Phys. Soc. Jpn. 77 103705 (**2008**)
Ning F.L., K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales & D. Mandrus, J. Phys. Soc. Jpn. 78 013711 (**2009**)
Ning F.L., K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales & D. Mandrus, Phys. Rev. B 79,140506(R) (**2009**)
Ning F.L., K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, P.

Cheng, B. Shen & H.-H. Wen, Phys. Rev. Lett. 104, 037001 (**2010**)

Onnes H. K., Leiden Comm. (**1911**)
Oh H., D. Shin & H. J. Choi, arXiv:1012.2224v1 (**2010**)
Oh S., A. M. Mounce, S. Mukhopadhyay, W. P. Halperin, A. B. Vorontsov, S. L. Bud'ko, P.C. Canfield, Y. Furukawa, A. P. Reyes & P. L. Kuhns, Phys. Rev. B 83, 214501(**2011**)
Ohsugi S., Y. Kitaoka, K. Ishida & K. Asayama, J. Phys. Soc. Jpn. 60 (**1991**)
Olariu A., P. Bonville, F. Rullier-Albenque, D. Colson & A. Forget, arXiv:1106.1332v1 (**2011**)

Paglione J. & R.L. Greene, Nature Physics (**2010**)
Pagliuso P. G., C. Petrovic, R. Movshovich, D. Hall, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, J. D. Thompson & Z. Fisk, Phys. Rev. B 64, 100503(R) (**2001**)
Parker D., O.V. Dolgov, M.M. Korshunov, A.A. Golubov & I.I. Mazin Phys. Rev. B 78, 134524 (**2008**)
Parker D., M. G. Vavilov, A. V. Chubukov & I. I. Mazin, Phys. Rev. B 80, 100508(R) (**2009**)
Parker C. V., A. Pushp, A. N. Pasupathy, K. K. Gomes, J. Wen, Z. Xu, S. Ono, G. Gu & A. Yazdani, Phys. Rev. Lett. 104, 117001 (**2010**)
Plakida N., High-Temperature Cuprate Superconductors: Experiment, Theory, and Applications, Springer series in Solid State Physics 166 (**2010**)
Pratt D. K., M. G. Kim, A. Kreyssig, Y. B. Lee, G. S. Tucker, A. Thaler, W. Tian, J. L. Zarestky, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, B. N. Harmon, A. I. Goldman & R. J. McQueeney, Phys. Rev. Lett. 106, 257001 (**2011**)

Qazilbash M. M., J. J. Hamlin, R. E. Baumbach, Lijun Zhang, D. J. Singh, M. B. Maple & D. N. Basov, Nature Physics 5, 647 - 650 (**2009**)
Qian T., X.-P. Wang, W.-C. Jin, P. Zhang, P. Richard, G. Xu, X. Dai, Z. Fang, J.-G. Guo, X.-L. Chen & H. Ding, Phys. Rev. Lett. 106, 187001 (**2011**)
Qiu Y., W. Bao, Y. Zhao, C. Broholm, V. Stanev, Z. Tesanovic, Y. C. Gasparovic, S. Chang, J. Hu, B. Qian, M. Fang & Z. Mao, Phys. Rev. Lett. 103, 067008 (**2009**)

Reynolds C. A., B. Serin, W. H. Wright & L. B. Nesbitt, Phys. Rev. 78, 487–487 (**1950**)
Rotter M., M. Pangerl, M. Tegel & Dirk Johrendt, Angew. Chem. Int. 47, 7949-7952 (**2008**)
Rullier-Albenque F., D. Colson, A. Forget & H. Alloul, Phys. Rev. Lett. 103, 057001 (**2009**)
Rullier-Albenque F., D. Colson, A. Forget, P. Thuéry & S. Poissonnet, Phys. Rev. B 81, 224503 (**2010**)
Ryan D.H., W.N. Rowan-Weetaluktuk, J.M. Cadogan, R. Hu, W.E. Straszheim, S.L. Bud'ko & P.C. Canfield, arXiv:1103.0059v1 (**2011**)

Sanna S., G. Allodi, G. Concas, A. D. Hillier & R. De Renzi, Phys. Rev. Lett. 93, 207001 (**2004**)
Sanna S., R. De Renzi, G. Lamura, C. Ferdeghini, A. Palenzona, M. Putti, M. Tropeano & T.

Shiroka, Phys. Rev. B 80, 052503 (**2009**)
Saxena S. S., P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite & J. Flouquet, Nature 406, 587-592 (**2000**)
Schrieffer J. R., Handbook of High -Temperature Superconductivity, Springer (**2007**)
Sharma S., A. Bharathi, S. Chandra, V. Raghavendra Reddy, S. Paulraj, A. T. Satya, V. S. Sastry, A. Gupta & C. S. Sundar, Phys. Rev. B 81, 174512 (**2010**)
Shermadini Z., A. Krzton-Maziopa, M. Bendele, R. Khasanov, H. Luetkens, K. Conder, E. Pomjakushina, S. Weyeneth, V. Pomjakushin, O. Bossen & A. Amato, Phys. Rev. Lett. 106, 117602 (**2011**)
Shiroka T., G. Lamura, S. Sanna, G. Prando, R. De Renzi, M. Tropeano, M. R. Cimberle, A. Martinelli, C. Bernini, A. Palenzona, R. Fittipaldi, A. Vecchione, P. Carretta, A. S. Siri, C. Ferdeghini & M. Putti, arXiv:1109.3170v1 (**2011**)
Si Q. & E. Abrahams, Phys. Rev. Lett. 101, 076401 (**2008**)
Singh D.J., Phys. Rev. B 78, 094511 (**2008**)
Singh D. J. & M.-H. Du, Phys. Rev. Lett. 100, 237003 (**2008**)
Skornyakov S. L., A. A. Katanin & V. I. Anisimov, Phys. Rev. Lett. 106, 047007 (**2011**)
Slichter C.P., Principles of magnetic resonance, Springer-Verlag, Berlin (**1989**)
Steglich F., J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede & W. Franz, Phys. Rev. Lett. 43, 1892–1896 (**1979**)
Su Y. & T. Li, arXiv:1103.1056v2 (**2011**)
Subedi A., L. Zhang, D. J. Singh & M. H. Du, Phys. Rev. B 78, 134514 (**2008**)

Takigawa M., A. P. Reyes, P. C. Hammel, J. D. Thompson, R. H. Heffner, Z. Fisk & K. C. Ott, Phys. Rev. B 43, 247–257 (**1991**)
Tanabe Y., K. K. Huynh, S. Heguri, G. Mu, T. Urata, J. Xu, R. Nouchi, N. Mitoma & K. Tanigaki, Phys. Rev. B 84, 100508(R) (**2011**)
Tapp J.H., Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu & A. M. Guloy, Phys. Rev. B 78, 060505(R) (**2008**)
Tsuda S., T. Yokoya, Y. Takano, H. Kito, A. Matsushita, F. Yin, J. Itoh, H. Harima & S. Shin, Phys. Rev. Lett. 91, 127001 (**2003**)

Urbano R. R., E. L. Green, W. G. Moulton, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, E. M. Bittar, C. Adriano, T. M. Garitezi, L. Bufaiçal & P. G. Pagliuso, Phys. Rev. Lett. 105, 107001 (**2010**)

Vavilov M. G., A. V. Chubukov & A. B. Vorontsov, Supercond. Sci. Technol. 23 054011 (**2010**)
Vildosola V., L. Pourovskii, R. Arita, S. Biermann & A. Georges, Phys. Rev. B 78, 064518 (**2008**)
Vorontsov A. B., M. G. Vavilov & A. V. Chubukov, Phys. Rev. B 79, 060508(R) (**2009**)

Wadati H., I. Elfimov & G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 105, 157004 (**2010**)

Wang C., L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao & Z. Xu, Euro. Phys. Lett. 83 67006 (**2008**)
Wang X. F., T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Liu & X. H. Chen, Phys. Rev. Lett. 102, 117005 (**2009**)
White R.M., Quantum Theory of Magnetism, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 32 (**2007**)
Wise W. D., K. Chatterjee, M. C. Boyer1, T. Kondo, T. Takeuchi, H. Ikuta, Z. Xu, J. Wen, G. D. Gu, Y. Wang & E. W. Hudson, Nature Physics 5, 213 - 216 (**2009**)

Xu Y.-M., P. Richard, K. Nakayama, T. Kawahara, Y. Sekiba, T. Qian, M. Neupane, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, H.-Q. Luo, H.-H. Wen, G.-F. Chen, N.-L. Wang, Z. Wang, Z. Fang, X. Dai & H. Ding, Nat. Commun. 2, 392 (**2011**)

Yanagi H., R. Kawamura, T. Kamiya, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Nakamura, H. Osawa & Hideo Hosono, Phys. Rev. B 77, 224431 (**2008**)
Yang L. X., B. P. Xie, Y. Zhang, C. He, Q. Q. Ge, X. F. Wang, X. H. Chen, M. Arita, J. Jiang, K. Shimada, M. Taniguchi, I. Vobornik, G. Rossi, J. P. Hu, D. H. Lu, Z. X. Shen, Z. Y. Lu & D. L. Feng, Phys. Rev. B 82, 104519 (**2010**)
Yashima M., H. Nishimura, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P. M. Shirage, K. Kihou, H. Kito , H. Eisaki & A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. 78 103702 (**2009**)
Yi M., D. H. Lu, J. G. Analytis, J.-H. Chu, S.-K. Mo, R.-H. He, M. Hashimoto, R. G. Moore, I. I. Mazin, D. J. Singh, Z. Hussain, I. R. Fisher & Z.-X. Shen, Phys. Rev. B 80, 174510 (**2009**)
Yi M., D. H. Lu, J. G. Analytis, J.-H. Chu, S.-K. Mo, R.-H. He, R. G. Moore, X. J. Zhou, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, Z. Hussain, D. J. Singh, I. R. Fisher & Z.-X. Shen, Phys. Rev. B 80, 024515 (**2009**)
Yin Y., M. Zech, T. L. Williams, X. F. Wang, G. Wu, X. H. Chen & J. E. Hoffman, Phys. Rev. Lett. 102, 097002 (**2009**)
Yin Z.P., K. Haule & G. Kotliar, Nature Materials 10, 932–935 (**2011**)
Yu J., A. J. Freeman & J. -H. Xu, Phys. Rev. Lett. 58, 1035–1037 (**1987**)
Yuan H. Q., J. Singleton, F. F. Balakirev, S. A. Baily, G. F. Chen, J. L. Luo & N. L. Wang, Nature 457, 565-568 (**2009**)
Yuan H. Q., L. Jiao, F. F. Balakirev, J. Singleton, C. Setty, J. P. Hu, T. Shang, L. J. Li, G. H. Cao, Z. A. Xu, B. Shen & H. H. Wen, arXiv:1102.5476v1 (**2011**)

Zhang G. M., Y. H. Su, Z. Y. Lu, Z. Y. Weng, D. H. Lee & T. Xiang, Euro. Phys. Lett. 86 37006 (**2009**)
Zhang L. & D. J. Singh, Phys. Rev. B 79, 174530 (**2009**)
Zhang S. W., L. Ma, Y. D. Hou, J. Zhang, T.-L. Xia, G. F. Chen, J. P. Hu, G. M. Luke & W. Yu, Phys. Rev. B 81, 012503 (**2010**)