



**HAL**  
open science

# Diagramme de phase et corrélations électroniques dans les supraconducteurs à base de Fer : une étude par RMN

Yoan Texier

► **To cite this version:**

Yoan Texier. Diagramme de phase et corrélations électroniques dans les supraconducteurs à base de Fer : une étude par RMN. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112128 . tel-00869743

**HAL Id: tel-00869743**

**<https://theses.hal.science/tel-00869743>**

Submitted on 4 Oct 2013

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

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

**UNIVERSITE PARIS-SUD**

École doctorale de Physique de la région parisienne ED 107

Laboratoire de Physique des Solides

DISCIPLINE : Physique

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 9 juillet 2013

par

**Yoan TEXIER**

**Diagramme de phase et corrélations électroniques  
dans les supraconducteurs à base de Fer :  
une étude par RMN**

**Composition du jury :**

<i>Directeur de thèse :</i>	Julien BOBROFF	Professeur des universités
<i>Rapporteurs :</i>	Marc-Henri JULIEN	Directeur de Recherche CNRS
	Alain PAUTRAT	Chargé de Recherche CNRS
<i>Examineurs :</i>	Marcelo ROZENBERG	Directeur de recherche CNRS
	Amina TALEB - IBRAHIMI	Directrice de recherche CNRS



## Remerciements

J'aimerais ici remercier toutes les personnes qui m'ont entouré pendant ces trois années de doctorat. Je pense tout d'abord à mon directeur de thèse, Julien Bobroff. J'ai vraiment apprécié travailler avec lui. Du point de vue purement scientifique, ses grandes qualités expérimentales et ses larges connaissances scientifiques m'ont été très profitables. De plus ses très grandes qualités pédagogiques ont fait que je n'aurai sans doute pas pu souhaiter de meilleur directeur de thèse. Mais Julien a aussi de nombreuses autres compétences qu'il a su développer au cours de ses nombreuses activités hors recherche, de vulgarisation et de diffusion scientifique. Il a d'ailleurs su mener ces activités hors laboratoire sans que l'encadrement doctoral en pâtisse. Et il a aussi su m'en faire profiter : il m'a donné l'occasion d'intervenir dans divers événements scientifiques, et m'a suivi, conseillé et encouragé dans toutes mes démarches concernant mon avenir professionnel, même si ce dernier ne concernait pas le milieu de la recherche. Je suis certain que les diverses compétences ainsi que les différents liens qu'il m'a aidé à développer me seront utiles dans mon prochain métier d'enseignant, et j'en profiterai au mieux. Julien a lui aussi choisi de prendre un virage dans sa carrière scientifique. Je le remercie encore et lui souhaite bon vent pour ses nouveaux projets.

Je pense ensuite à toute l'équipe RMN : Philippe, Fabrice, Véronique et Henri, les permanents, leur savoir-faire expérimental et leur culture scientifique m'ont été bien utiles durant ces trois années ; et les thésards et post docs, Edwin, Jeff, Mingee et JC, ainsi que Yannis, Cynthia, David et Marguerita qui ont travaillé avec moi sur les SC à base de Fer. Les qualités humaines et la disponibilité de chacun m'ont vraiment fait apprécier travailler dans ce groupe. J'aimerais particulièrement remercier Yannis Laplace, le doctorant précédent de Julien qui m'a initié à la technique de la RMN et m'a aidé à faire mes premiers pas dans la communauté des supraconducteurs à bases de Fer. Je remercie aussi particulièrement Véronique Brouet, avec qui j'ai partagé des semaines entières de mesures d'ARPES à SOLEIL, et avec qui j'ai eu de nombreuses et fructueuses discussions scientifiques.

Je remercie les collaborateurs de mes travaux de doctorat, les équipes allemande d'Augsburg et de Stuttgart, les équipes de l'ANR Pnictides, et plus particulièrement l'équipe du CEA qui a fabriqué et caractérisé la majorité des échantillons que lesquels j'ai travaillé : Dorothee Colson, Anne Forget et Florence Rullier-Albenque. Je les remercie eux aussi pour leur disponibilité, ainsi que pour la qualité de leurs travaux. J'aimerais aussi remercier l'équipe de la ligne Cassiopée, du synchrotron SOLEIL, qui m'ont accueilli lors de mes mesures d'ARPES avec Véronique. Leur bonne humeur, leurs compétences et leur gentillesse ont rendu ces semaines de run de manip en grand instrument très intéressantes et appréciables.

J'aimerais ensuite remercier tous les doctorants du LPS, notamment Bastien, mon co-bureau, et Edouard avec qui j'ai apprécié de nombreuses discussions scientifiques, politiques ou philosophiques, ainsi que tous les doctorants ou post-docs avec qui j'ai partagé des pauses cafés, des repas ou des matchs de foot en salle. Je veux aussi remercier les différents membres du LPS que j'ai croisé au cours des démarches administratives ou simplement au détour d'un couloir. Martine à l'accueil, Sophie Tourlet et Sandrine Ermisse pour les papiers administratifs, Nadine Mehl et Sabine



Hoarau pour les conf en corse ou ailleurs et puis bien sûr, Jeff, Ilan et Aristide du service info. Je les remercie tous pour leur disponibilité et leur gentillesse. Un grand merci enfin à Myriam pour son sourire et sa bonne humeur le midi au cesfo.

J'aimerais remercier Hervé Bergeron, Christophe Balland et Claude Pasquier, les différents enseignants avec qui j'ai pu travailler dans le cadre des enseignements que j'ai donné à l'université ; ainsi que Gilles Montambaux pour son investissement dans l'ED 107 et son envie de bien faire. Je remercie aussi toute l'équipe de Paris-Sud Université Verte pour tous leurs projets et leur dynamisme, et plus particulièrement Eric Henriet qui s'est investi pour soutenir et m'aider à porter le projet Vel'UPS.

J'aimerais de plus remercier mes amis hors universités, Nico, Jean et Frisette qui m'ont hébergé à Massy, ainsi que Clément et Ben, les colloc' de Bastien qui m'ont hébergé à Paris. Mes camarades de la Confédération étudiant, tous ceux que j'ai rencontrés ou fait participer à mes diverses activités hors université. Maxime, Cédric, Anna et Cindy de la Confédération Etudiante, Pierre et benjamin du Collectif Roosevelt, Marie, Micka, Nadia et Maury de la JOC. Merci à eux pour tous les moments de réflexion, de politique citoyenne, de militantisme ou de simple déconne.

Enfin, j'aimerais remercier toute ma famille, ainsi que celle de Aude, pour tous les moments partagés, ainsi que pour leur soutien moral et financier. Mes derniers remerciements vont bien sûr à ma femme, Aude, qui a mis ses projets de côté pour me suivre en région parisienne. Pour ces nombreuses années à mes côtés, pour tout ce qu'elle est et ce qu'elle représente pour moi, pour son amour, Merci.

« Chacun de nous peut changer le monde.

Même s'il n'a aucun pouvoir,  
même s'il n'a pas la moindre importance,  
chacun de nous peut changer le monde »

*Václav Havel*

## Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>I. Les supraconducteurs à base de Fer .....</b>	<b>11</b>
1. Les différentes familles de supraconducteurs à base de Fer.....	11
2. Un diagramme de phase générique.....	13
3. Propriétés physiques des différentes phases .....	16
4. Le cas particulier de la famille « 11 » de chalcogénures de Fer .....	27
<b>II. La Résonance Magnétique Nucléaire .....</b>	<b>30</b>
1. Principes de base .....	30
2. Mesures statiques : modifications du champ local par l'environnement du noyau .....	34
3. Mesures dynamiques : relaxation des spins nucléaires vers l'état d'équilibre .....	40
4. Dispositif expérimental.....	44
5. Spécificités expérimentales de notre étude .....	47
<b>III. Coexistence de phase et fortes corrélations dans la famille « 245 » ?.....</b>	<b>53</b>
1. La famille « 245 » : une famille atypique parmi les supraconducteurs à base de Fer.....	54
2. Mesures par RMN : mise en évidence de la séparation de phases .....	59
3. Agencement spatial des phases supraconductrice et antiferromagnétique.....	67
4. Absence de lacunes de Fe dans la phase SC.....	71
5. Détermination du taux de Rb dans la phase SC .....	72
6. Discussion.....	74
<b>IV. Effet du Mn substitué au Fe dans BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>.....</b>	<b>82</b>
1. Effets des éléments dopants substitués dans la famille 122 .....	82
2. Caractérisation des échantillons.....	87
3. Modification des spectres RMN en présence d'impuretés magnétiques.....	90
4. Apparition d'une raie satellite due aux As premiers voisins du Mn .....	94
5. Position de la raie centrale : absence de dopage en trou par les Mn .....	101

6. Effets de type RKKY du Mn dans les plans Fe .....	102
7. Discussion.....	105
<b>V. Les moments locaux des Mn comme sonde des corrélations électroniques.....</b>	<b>109</b>
1. Résultats expérimentaux .....	110
2. Dépendance de $\chi^2_{\text{Mn}}$ en température .....	118
3. Dépendance de $\chi^2_{\text{Fe}}(r)$ en température.....	122
4. Détermination de la forme de $\chi^2_{\text{Fe}}(r)$ .....	125
5. Seconde détermination de la dépendance en température de $\chi^2_{\text{Fe}}$ par les simulations.....	131
6. Importance des corrélations dans les supraconducteurs à base de Fe.....	133
7. Vers un gel magnétique à basse température ? .....	138
<b>Conclusion .....</b>	<b>142</b>
<b>Annexe A: Etude des effets quadrupolaires sur la RMN du Rb dans le composé 245.....</b>	<b>144</b>
1. Paramètres des simulations.....	144
2. Histogrammes (ou spectres RMN).....	145
3. Lacunes de fer ordonnées, maille 245.....	147
4. Comparaison à l'expérience.....	148
<b>Annexe B : Simulation numériques des spectres RMN contenant des impuretés magnétiques. .</b>	<b>149</b>
1. Première contrainte : Existence d'un seul satellite .....	149
2. Les largeurs de raies contraignent le paramètre $\lambda$ .....	150
3. Linéarité de la largeur avec le taux de Mn.....	152
4. Forme de la raie centrale et absence de structure en son sein.....	152
5. Corrélations piquées en $Q = (\pi,0)$ .....	155
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>157</b>

# Introduction

C'est il y a plus d'un siècle que le phénomène de supraconductivité fut découvert : en avril 1911, Kamerlingh Onnes mesurait qu'après s'être comporté comme un métal habituel jusqu'à 4.3K, le Mercure perd en un dixième de degré toute capacité à s'opposer au passage d'un courant électrique (Onnes 1911). En 1933, Meissner et Ochsenfeld montraient qu'en plus de conduire le courant sans perte d'énergie, les matériaux supraconducteurs peuvent faire léviter les aimants en parvenant à exclure totalement de leur sein tout champ magnétique (Meissner 1933). Ces deux caractéristiques ont fait de la supraconductivité l'une des grandes découvertes de la physique du 20ème siècle.

Ce n'est qu'en 1957 que Bardeen, Cooper et Schrieffer proposent une théorie – la théorie BCS – permettant d'expliquer les caractéristiques microscopiques de ce nouvel état de la matière (Bardeen 1957) : à basse température, une interaction entre électrons conduit à la formation de paires – les paires de Cooper – qui elles-mêmes forment un état quantique cohérent à l'échelle macroscopique. La médiation par les phonons du réseau cristallin de l'interaction entre électrons implique une limite haute à la température d'apparition de la supraconductivité : quelques dizaines de Kelvin. Ces basses températures limitent cependant les applications de la supraconductivité pour le grand public.

En 1986, Bednorz et Müller (Bednorz 1986) révolutionnent ce domaine en découvrant une nouvelle famille de supraconducteurs, les cuprates, dont les températures de transition dépassent celle de liquéfaction de l'azote (77K) et peuvent atteindre 164K sous pression (Gao 1994). La physique des cuprates a donné lieu à un développement de méthodes théoriques et expérimentales sans précédent. Mais elle n'est toujours pas bien comprise, en particulier l'origine de l'appariement des électrons. Pour autant, les températures de transitions facilement atteignables laissent espérer de nouvelles applications industrielles. Ce phénomène permet de plus à la physique quantique de se laisser appréhender par le grand public et donc de créer un lien entre ce dernier et le monde de la recherche : il est en effet aujourd'hui aisé de réaliser une expérience de lévitation hors d'un laboratoire, et d'en expliquer qualitativement les tenants et aboutissants.

En 2008, le groupe d'Hosono découvre une nouvelle famille de supraconducteurs également à relativement haute température critique avec une structure très proche de celle des cuprates, mais qui contiennent du Fer au lieu du Cuivre. Cette découverte suscite alors un très vif intérêt dans la communauté scientifique (Kamihara 2008), et ce pour plusieurs raisons. Premièrement, la présence d'atomes de Fer est en elle-même une surprise, le Fer produisant habituellement des phases magnétiquement ordonnées incompatibles avec la supraconductivité. Deuxièmement, ces systèmes ressemblent aux cuprates, de par leur structure cristallographique et leurs diagrammes de phases, mais ils semblent moins corrélés et plus métalliques. Cela pourrait donc remettre en question une explication de la supraconductivité à partir d'un scénario à fort couplage entre électrons. Ces systèmes relancent donc la question de l'existence d'une explication universelle des différents supraconducteurs non conventionnels, cuprates, supraconducteurs organiques ou encore fermions lourds. Au-delà, la grande complexité de la surface de Fermi de ces supraconducteurs au Fer introduit un nouvel ingrédient qui leur confère une vraie originalité. Enfin, du point de vue industriel, la nature

métallique de ces nouveaux composés et leurs champs critiques élevés pourrait aider à la conception de câbles ou de nouveaux composants plus facile que pour les cuprates.

Nous présentons sur la Figure d'introduction un diagramme de phase schématique des supraconducteurs à base de Fer comparé à celui des cuprates supraconducteurs, mais aussi d'autres supraconducteurs non conventionnels (organiques et fermions lourds) afin d'en souligner les similitudes. Dans tous les cas, les composés parents présentent une phase antiferromagnétique (AF) apparaissant en dessous d'une température de transition de Néel ( $T_N$ ). Lorsque le système est déstabilisé (par plusieurs moyens précisés plus loin), cet ordre à grande distance laisse place à une phase supraconductrice (SC) apparaissant en deçà d'une température appelée température critique ( $T_c$ ). Pourtant, nous allons voir que des différences importantes existent entre ces familles, que ce soit la nature de la phase AF, de la phase SC ou de la phase métallique haute température, mais aussi la façon dont la première laisse place à la seconde.

Ces similitudes et différences soulèvent plusieurs questions fondamentales et transversales à l'ensemble des supraconducteurs non conventionnels. Nous savons que l'état quantique supraconducteur résulte comme dans la théorie BCS d'une interaction entre électrons, mais que celle-ci n'est pas médiée par les phonons. L'existence systématique d'une phase AF à proximité de celle SC laisse penser que les fluctuations magnétiques de spin pourraient jouer un rôle dans cette médiation mais aucun consensus n'a permis de s'accorder sur le mécanisme exact d'appariement. La nature de l'état magnétique pose également question : s'il est admis que celui des cuprates est fortement corrélé et correspond à un isolant de Mott dopé, l'importance des corrélations électroniques dans celui des supraconducteurs à base de Fer semble moins marquée. L'état normal, très exotique dans les cuprates, notamment avec la présence d'un pseudogap, semble plus conventionnel dans les supraconducteurs au fer.

Les supraconducteurs au Fer posent donc des questions qui touchent donc indirectement l'ensemble des supraconducteurs non conventionnels : quel est le mécanisme menant à la supraconductivité ? Le magnétisme y joue-t-il un rôle ? Quelles sont les conditions d'apparition de la supraconductivité et le lien avec la phase antiferromagnétique ? Y a-t-il exclusion ou entraide ? Quelle est l'importance des corrélations électroniques et leur rôle dans les différentes zones du diagramme de phase ? Et finalement, à l'aune de ces nouveaux supraconducteurs à base de Fer, peut-on proposer un cadre universel permettant de comprendre les différents supraconducteurs exotiques ?

Bien que la plus part des familles de supraconducteurs au Fer présentent le diagramme de phase générique de la Figure d'introduction, quelques exceptions remettent en question cette description universelle. Lors de ce travail de doctorat, nous avons choisi d'étudier ces cas particuliers grâce à une sonde locale, la résonance magnétique nucléaire (RMN). Nos observations nous ont non seulement permis de comprendre la raison de ces exceptions, mais aussi de s'en servir pour mieux sonder les corrélations magnétiques dans ces matériaux, un ingrédient clé pour la compréhension de la supraconductivité.

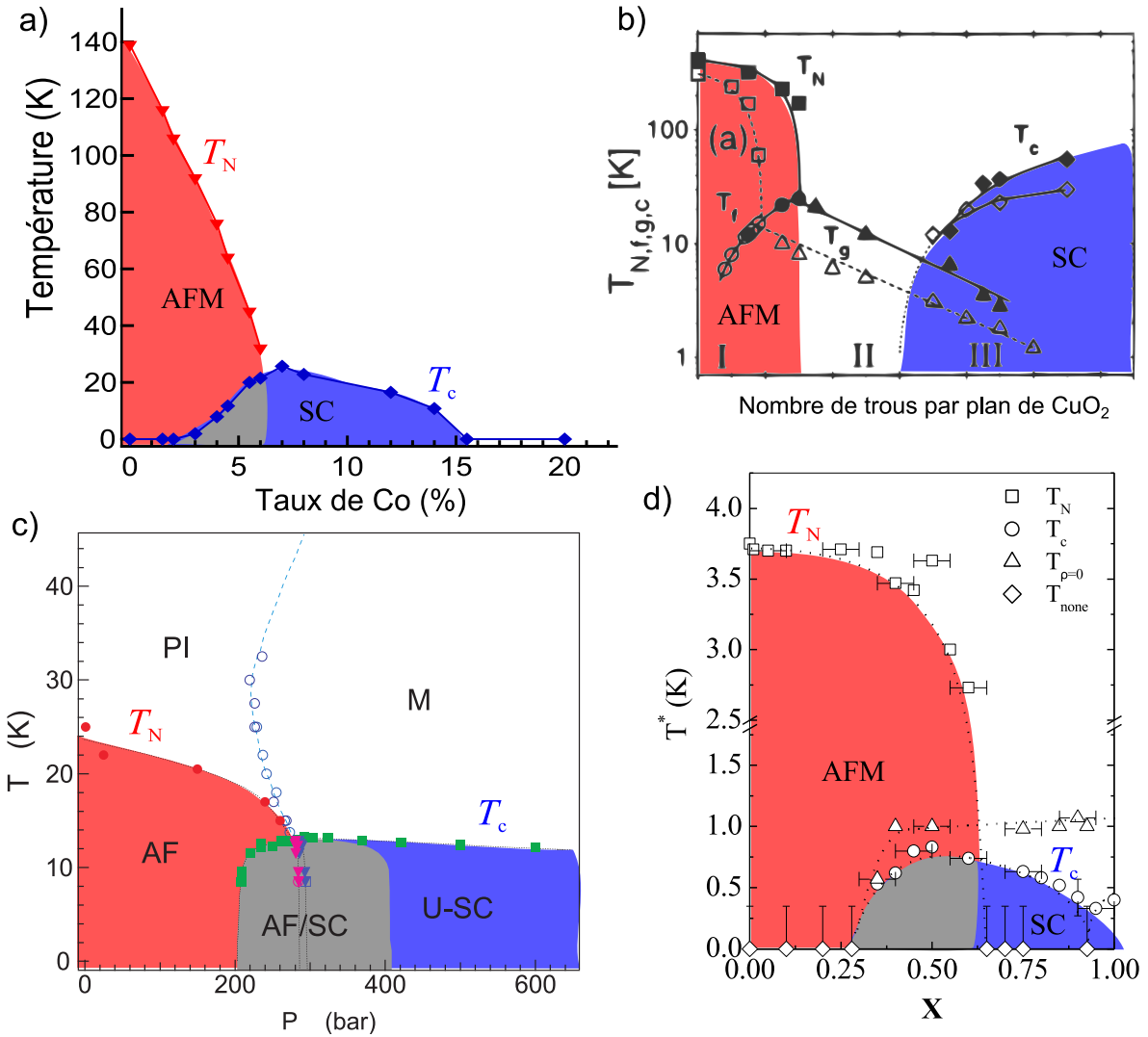


Figure d'introduction : Diagrammes de phase a) des supraconducteurs à base de Fer (Rullier-Albenque 2009) b) des cuprates (Niedermayer 1998) c) de matériaux organiques (Lefebvre 2000) et d) de fermions lourds (Pagliuso 2001). Dans ces différentes familles de supraconducteurs non conventionnels, on retrouve systématiquement des phases antiferromagnétiques (en rouge) à proximité de phases supraconductrices (en bleu) et d'éventuelles zones de coexistences (en gris).

Premier sujet, la coexistence de supraconductivité et de magnétisme : celle-ci a été observée dans la plupart des supraconducteurs à base de Fer de façon homogène ou inhomogène, mais toujours pour des états magnétiques à faible  $T_N$  et faibles moments en accord avec des descriptions itinérantes à faibles corrélations. Pourtant un nouveau composé au Sélénium est venu remettre en cause ces conclusions en présentant une apparente coexistence homogène entre une forte supraconductivité macroscopique ( $T_c \approx 30\text{K}$ ) et un très fort antiferromagnétisme ( $T_N \approx 600\text{K}$ , moments magnétiques de valeur élevée de  $3.3\mu_B$ ). Cette observation suggère donc une description ici plutôt en terme d'isolants de Mott contrairement aux autres supraconducteurs à base de Fer. Nous présenterons dans le chapitre III comment la RMN permet de montrer en fait l'existence d'une séparation de phase et de statuer sur la stœchiométrie et les propriétés électroniques des différentes phases, pour finalement réconcilier ce composé et les autres familles.

Deuxième exception : dans la famille archétype 122, tous les dopages sur site Fer ou Arsenic ou même l'application de pression mènent à la supraconductivité, sauf dans le cas du dopage au Manganèse ou au Chrome en site Fer, qui ne provoquent pas l'apparition de la supraconductivité. Dans le chapitre IV, nous montrerons comment la RMN nous a permis de sonder la nature de la transition magnétique, mais aussi l'état métallique de ces composés substitués. Nous montrerons en particulier que le trou supplémentaire du Manganèse substitué à la place du Fer reste en fait localisé sur son site et se manifeste alors par un moment magnétique localisé.

Cette étude du dopage par le Manganèse ouvre la voie à l'idée d'utiliser le Manganèse en faible concentration comme source de moments localisés qui polarisent magnétiquement leur environnement. Cette polarisation permet en effet de caractériser la nature même des corrélations de spin. Dans le chapitre V, nous utiliserons la RMN et la magnéto-métrie-SQUID pour mesurer cette polarisation dans des composés supraconducteurs pour sonder les corrélations de spins de ces systèmes.

Avant cela, nous introduirons dans le chapitre I les notions générales sur les supraconducteurs à base de Fer, et dans le chapitre II la technique expérimentale de RMN ainsi que les spécificités expérimentales de notre étude.

# I. Les supraconducteurs à base de Fer

C'est en recherchant des nouveaux matériaux pouvant servir à la construction de transistors en couches minces transparents et magnétiques, et pouvant ainsi ouvrir la voie à une nouvelle génération d'écrans plats, que l'équipe d'Hideo Hosono a synthétisé en 2006 le premier matériau de cette maintenant grande famille que sont les supraconducteurs à base de Fe (Kamihara 2006). La découverte de l'existence d'une phase supraconductrice dans le composé  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$  ( $T_c = 26\text{K}$ ) réalisée en janvier 2008 (Kamihara 2008) et les températures critiques relativement élevées ( $T_{c,\text{max}} = 56\text{K}$ ) obtenues simultanément dans des matériaux similaires (Wang 2008) ont surpris et intéressé une partie importante de la communauté scientifique travaillant sur les « systèmes à électrons corrélés ». Leur structure cristalline et leur diagramme de phases similaires à ceux des cuprates supraconducteurs (Figure d'introduction) en faisaient en effet des objets d'études et de comparaisons promettant de passionnantes recherches et pouvant aider à la compréhension des matériaux supraconducteurs à haute température critique. Par ailleurs, les valeurs élevées des températures et champs critiques de ces systèmes, ainsi que leur caractère plus métallique que les cuprates, étaient très prometteurs quant aux possibles applications industrielles.

Aujourd'hui, les questions fondamentales posées par ces matériaux n'ont pas encore toutes trouvé de réponses, mais elles ont permis de nombreuses découvertes et avancées, tant théoriques qu'expérimentales. L'enthousiasme et le nouvel essor apportés par la découverte de cette nouvelle famille de supraconducteurs ne se sont pas ternis. Ceci est notamment dû à la grande diversité des composés au sein des différentes familles, ainsi qu'à leurs structures de bandes très riches et complexes.

Nous présenterons dans un premier temps les différentes familles de supraconducteurs à base de Fe, ainsi que les similarités et particularités que présentent les diagrammes de phases de ces familles entre elles et avec les cuprates. Nous ferons ensuite un tour d'horizon de ce qui est compris et de ce qui reste à découvrir des différentes phases existantes et de leurs interactions mutuelles. Nous nous concentrerons enfin sur certaines questions particulières pour introduire les problématiques abordées dans cette étude. Le lecteur pour trouver des informations complémentaires dans différentes revues (Sadovskii 2008; Johnston 2010; Mazin 2010; Paglione 2010; Stewart 2011; Wang F. 2011; Dai 2012)

## 1. Les différentes familles de supraconducteurs à base de Fer

On peut aujourd'hui différencier les supraconducteurs à base de Fe en 6 familles classées selon leur structure cristalline. Aux 5 familles présentées sur la Figure I-1 s'ajoute la famille de type  $R_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  (avec  $R = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) – découverte en novembre 2010 – que nous discuterons en détail dans le chapitre III. Cette famille est particulière à bien des égards et nous nous concentrerons sur les 5 autres dans cette première présentation des supraconducteurs à base de Fe. Tous les composés parents (non dopés) de ces cinq familles présentent à température ambiante des couches constituées d'un réseau carré d'atomes de Fe liés à des atomes d'As (d'où l'appellation « pnictures de Fe ») ou de Se (d'où l'appellation « chalcogénures de Fe ») répartis de part et d'autre du réseau de Fe. Ces plans Fe-X ( $X = \text{As}$  ou  $\text{Se}$ ) sont soit directement empilés les uns sur les autres (famille 11)



soit séparés par des atomes alcalins dans la famille 111, des alcalino-terreux dans la famille 122, des oxydes ou fluorures de terres rares dans la famille 1111, et des combinaisons plus compliquées dans le cas de la famille « à larges plans séparateurs » (Figure I-1). La Figure I-2 présente la projection de la maille unitaire sur un plan Fe, cette maille appelée « maille à 2 Fe » prend en compte le fait que les atomes X sont placés tour à tour au-dessus et en dessous des plans Fe. Les liaisons entre ces atomes interstitiels et les plans Fe-X sont de nature plutôt ionique. Celles à l'intérieur des plans Fe-X sont covalentes pour Fe-X et métalliques pour Fe-Fe. Les propriétés physiques des supraconducteurs à base de Fe sont principalement dues aux plans Fe-X, ce qui leur donne un caractère anisotrope. Par exemple, l'anisotropie de résistivité électrique entre les directions parallèle et perpendiculaire aux plans de Fe de la famille 122 est de l'ordre de 2.2 à 3.5 à température ambiante, et atteint 3 à 5 à  $T_c$  (Tanatar 2009).

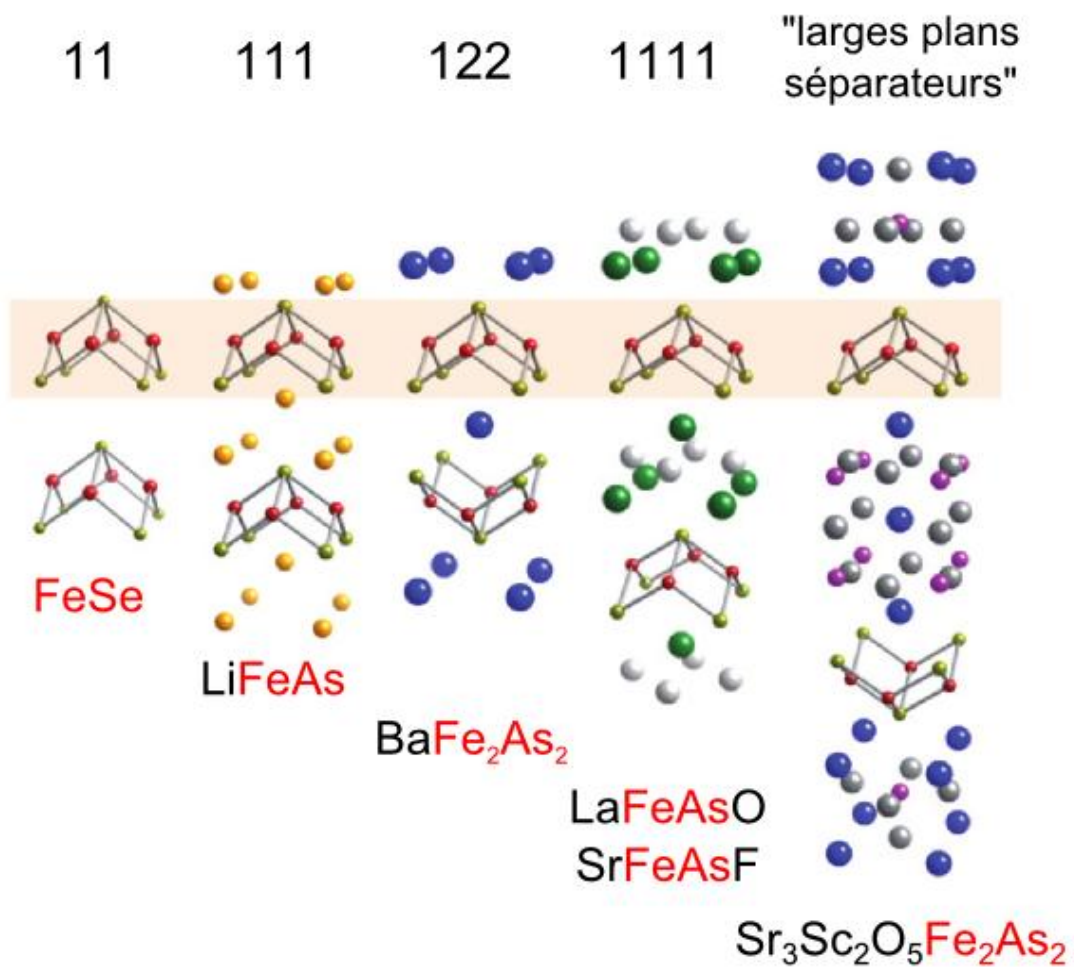


Figure I-1 : Présentation de 5 des 6 familles de supraconducteurs à base de Fe, classées selon leur structure cristalline. On retrouve dans chacune d'entre elles le plan Fe-X (avec  $X = \text{As}$  ou  $\text{Se}$ ) où les atomes de Fe sont disposés sur une maille carrée et ceux d'As ou de Se sont disposés tour à tour de part et d'autre (d'après Paglione 2010).

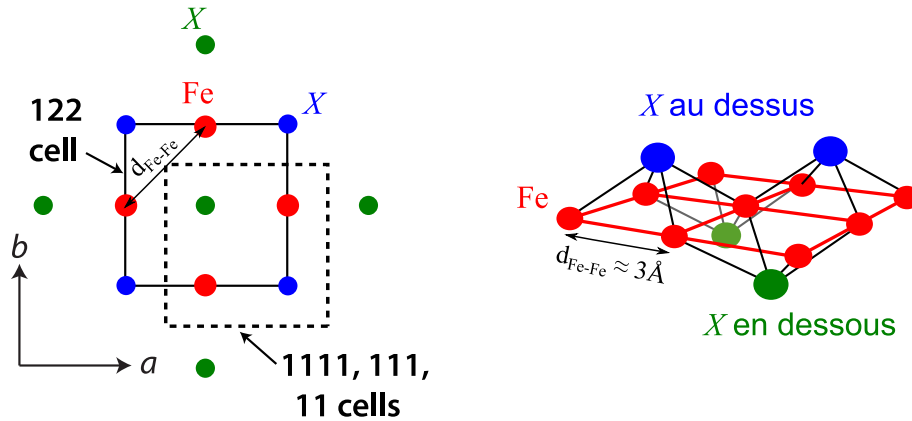


Figure I-2 : Gauche : bases des mailles à 2 Fe des composés 122 (traits plein) et 11, 111, 1111 (pointillés) (d'après Johnston 2010). Droite : vision 3D des positions des atomes X (= As ou Se) par rapport aux plans Fe (Brouet 2012).

## 2. Un diagramme de phase générique

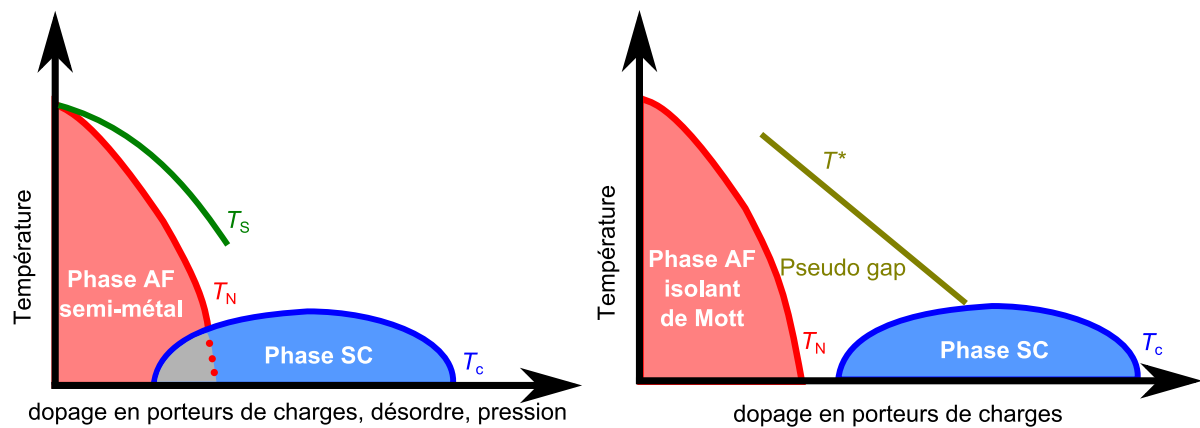
Comme nous l'avons fait remarquer dans l'introduction, les différents diagrammes de phases des supraconducteurs non conventionnels présentent systématiquement une phase antiferromagnétique (AF) à proximité de la phase supraconductrice (SC). De plus, les différentes familles de supraconducteurs à base de Fe présentent – à quelques exceptions près – un diagramme de phase très similaire, et ce malgré leur grande disparité structurales. Nous allons ici présenter plus en détail ce diagramme de phase générique des supraconducteurs à base de Fe, et le comparer à celui des cuprates supraconducteurs, afin de présenter les questions principales soulevées. Nous présenterons ensuite les différents moyens existant permettant de parcourir ce diagramme de phase.

### a) Présentation du diagramme de phase et questions soulevées

Les diagrammes de phases typiques des cuprates et des supraconducteurs à base de Fe sont schématisés sur la Figure I-3. Dans les deux cas, l'état AF (en rouge) des composés parents est affaibli (diminution de l'amplitude des moments magnétiques et de  $T_N$ ) au fur et à mesure que l'on se déplace dans ces diagrammes de phases, et la phase supraconductrice (en bleu) apparaît. Dans certains composés de supraconducteur à base de Fe, la phase SC apparaît alors que la phase AF est toujours présente. Nous reviendrons plus loin sur la coexistence entre phases AF et SC alors observée (en gris).

La Figure I-3 nous permet une première approche des différences entre ces deux familles de supraconducteurs non conventionnels, et des questions soulevées. Alors que l'état AF des cuprates est un isolant de Mott, celui des supraconducteurs à base de Fe est métallique, indiquant un système moins corrélé. Nous détaillerons plus loin la nature exacte de cet ordre AF ainsi que les liens existant entre la transition AF et celle structurale (intervenant à  $T = T_S$ ) l'accompagnant. De même, il est admis que la phase SC des cuprates est de symétrie d alors que celle des supraconducteurs à base de Fe pourrait être de symétrie  $s_{\pm}$  et ne présenter des nœuds dans le gap que dans certains cas. Nous discuterons des pistes de compréhension du mécanisme sous-jacent à la supraconductivité non

conventionnelle, et nous poserons la question de l'universalité de ce mécanisme. Ceci nous conduira à nous interroger sur l'importance des corrélations électroniques présentes dans les différents systèmes. Enfin, les moyens même de parcourir les diagrammes de phases sont bien plus divers dans le cas des supraconducteurs à base de Fe que dans les cuprates, ce que nous allons maintenant détailler.

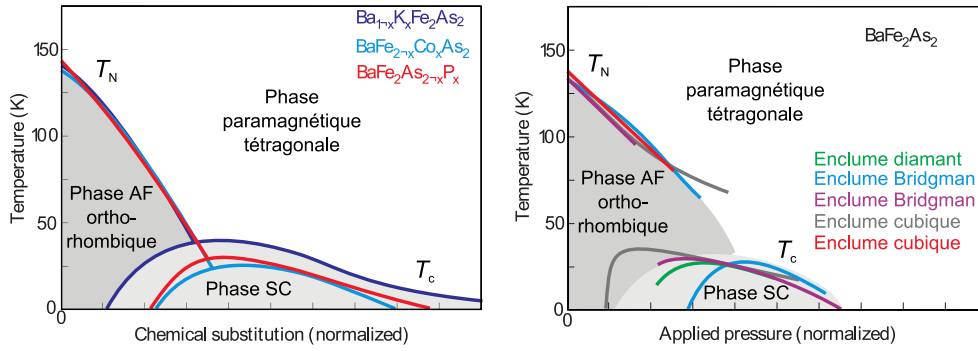


**Figure I-3 : Diagramme de phase typique des supraconducteurs à base de Fe (gauche) et comparaison avec celui des cuprates supraconducteurs (droite). Dans les deux cas, on observe une transition AF à la température de Néel  $T_N$  et une transition SC à la température critique  $T_c$ . Les supraconducteurs à base de Fe présentent en plus une transition structurale à la température  $T_s$  et les cuprates présentent un régime de pseudogap apparaissant à  $T^*$ .**

### b) Diversité des paramètres permettant de parcourir le diagramme de phases

Dans le cas des cuprates, les moyens de parcourir le diagramme de phase sont limités : seuls des dopages en porteurs de charges par substitution d'éléments hors plan  $\text{CuO}_2$  mènent à l'apparition de la phase SC. Au contraire, les composés parents des supraconducteurs à base de Fe peuvent être affectés de multiples façons et mener à la phase SC à travers un diagramme de phase sensiblement inchangé. Le dopage en porteur de charge est toujours possible, mais il n'est plus limité aux éléments hors plans. De plus, la supraconductivité peut être aussi induite par un dopage isovalent (sans ajout de charges supplémentaires) ou par application de pression.

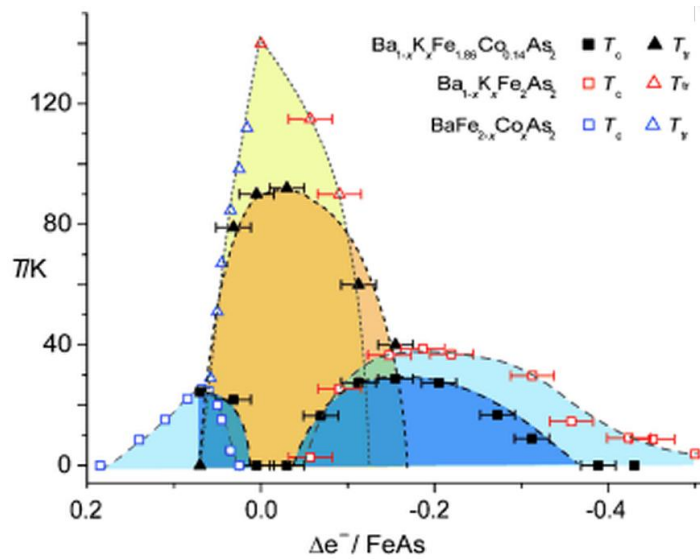
La Figure I-4 présente ces différents moyens dans la famille 122 sur l'exemple de  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  : le dopage peut se faire par substitution de K en site Ba (Rotter 2008) qui libère des trous supplémentaires, mais aussi par substitution de Co (Sefat 2008) ou de Ni (Ni 2010) en site Fe qui libère des électrons supplémentaires. Le dopage en électrons par substitution de Cu en site Fe ne mène qu'à une très petite zone SC (Ni 2010). Par ailleurs, la substitution de P (Jiang 2009) en site As ou de Ru (Sharma 2010) en site Fe induit aussi un diagramme de phase similaire alors que le dopage est dans les deux cas isovalent. Dans ce dernier cas, il a été montré que la supraconductivité apparaît de façon très inhomogène et dans les zones les plus dopées (Laplace 2012). Enfin, des diagrammes de phases qualitativement similaires sont aussi obtenus par application de pression plus ou moins hydrostatique pour différentes techniques d'application de la pression (Figure I-4 droite).



**Figure I-4 : Diagrammes de phases obtenus dans la famille 122 (exemple de  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ) par différents moyens : dopage hétérovalent/isovalent en site hors/intra plan (gauche) et application de pression (droite). Les axes des abscisses ont été normalisés afin que la courbe des transitions AF ( $T_N$ ) se superposent (Paglione 2010).**

Il semble que la seule condition nécessaire à l'apparition de la phase SC soit de déstabiliser l'ordre AF. Qui plus est, il est possible de combiner dopage en trous et en électrons et de parcourir de façon contrôlée le même diagramme de phase (Zinth 2011). La Figure I-5 montre que le dopage en K du système  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  peut compenser le dopage en Co et ramener le système supraconducteur vers un état AF puis refaire apparaître la phase SC. Ceci montre que les effets des dopants K et Co sont donc symétriques, et que c'est bien ici le nombre de porteurs de charge dans les plans Fe qui jouent le plus grand rôle dans les propriétés physiques du système. Les paramètres structuraux modifiés et le désordre occasionné par les différentes substitutions sont eux importants pour atteindre la plus haute température critique possible.

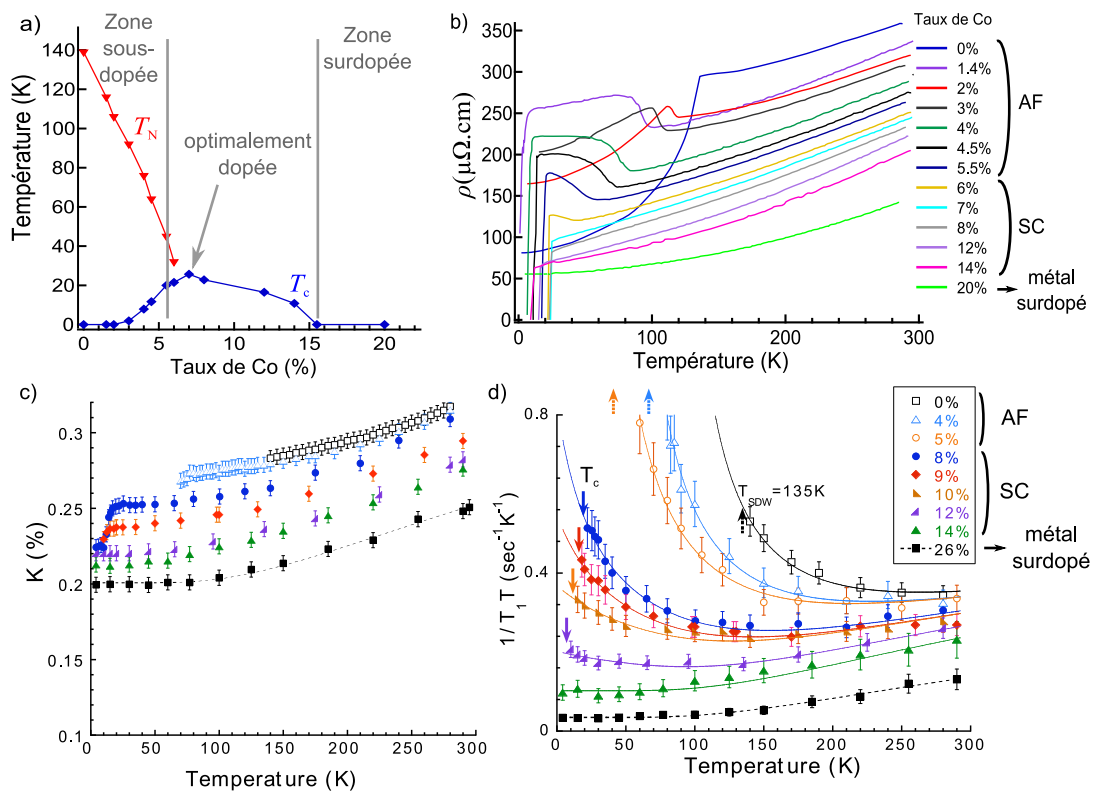
*Seule exception à ce comportement générique, la substitution par le Fe de Mn ou de Cr devrait mener à un dopage en trou équivalent à celui du K en site Ba et donc à une supraconductivité analogue. Pourtant, on n'observe pas de supraconductivité dans ce cas (Sefat 2009; Kim J. S. 2010). L'étude de ce comportement particulier sera l'objet du chapitre IV.*



**Figure I-5 : Effets symétriques et réversibles des substitutions en K (dopage en trous) et Co (dopage en électrons) dans le système  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  (Zinth 2011).**

### 3. Propriétés physiques des différentes phases

Nous allons maintenant discuter des propriétés physiques des différentes phases apparaissant dans le diagramme. Nous présentons sur la Figure I-6 le diagramme de phase expérimental, ainsi que des mesures de transport et de résonance magnétique nucléaire (RMN) conduites à travers tout ce diagramme de phase sur un composé de la famille 122. Cette famille est celle qui a été la plus étudiée car la synthèse de monocristaux de grande taille y est bien contrôlée. Les résultats présentés ici sont ceux obtenus sur le système  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  où des substitutions de Co sont réalisées en site Fe afin de doper le système en électrons et ainsi de parcourir le diagramme de phase. Ces résultats sont typiques de la plupart des systèmes de supraconducteurs à base de Fe et permettent donc un aperçu général des propriétés physique de ces systèmes. Des exceptions existent néanmoins, notamment concernant les familles contenant du Se (familles 11 et du type  $R_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ), dont nous parlerons ultérieurement.



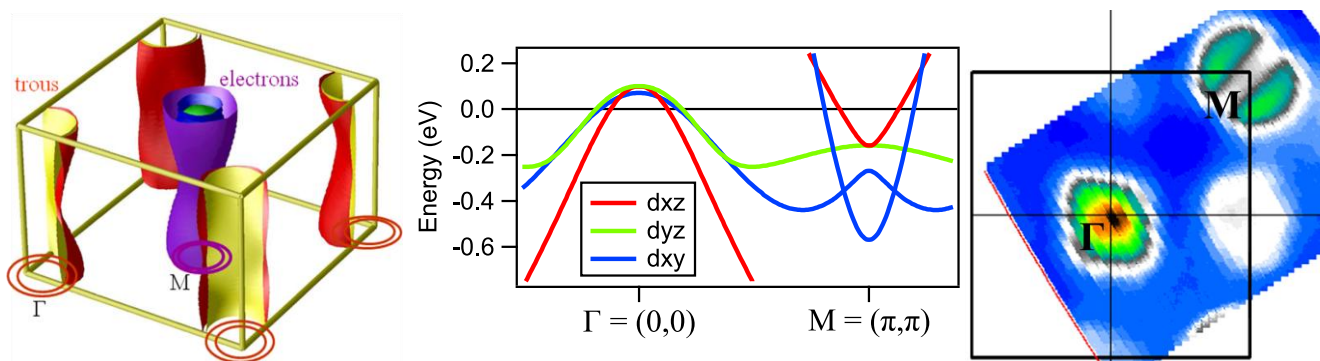
**Figure I-6 : Différentes mesures du composé  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  de la famille 122. a) diagramme de phases (Rullier-Albenque 2009). b) mesures de résistivité électrique (Rullier-Albenque 2009). c) mesure RMN statique du déplacement de Knight  $K$  (Ning 2010) d) mesures RMN dynamiques de  $1/T_1T$  (Ning 2010).**

La Figure I-6 a) présente le diagramme de phase du système  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . La Figure I-6 b) présente des mesures de résistivité  $\rho$ , caractérisant la métallicité du système. La Figure I-6 c) mesure, à travers le déplacement RMN  $^{75}\text{K}$  des noyaux d' $^{75}\text{As}$  la susceptibilité de spin uniforme des plans de Fe. La Figure I-6 d) représente la quantité  $1/T_1T$ , mesure RMN dynamique qui sonde les fluctuations magnétiques de basse énergie sur toute la zone de Brillouin. Ces 4 figures permettent de visualiser des signatures de la majorité des spécificités des supraconducteurs à base de Fe que nous allons discuter ci-dessous. Nous distinguerons les trois zones « sous-dopée » (avant l'apparition de la SC), « optimalement dopée », et « surdopée » (échantillons non SC).

### a) L'état métallique à haute température

A haute température ( $T > T_N$  ou  $T_C$ ), la faible décroissance de la résistivité quand la température décroît témoigne du caractère métallique de ces systèmes dans tout le diagramme de phase (Figure I-6 b). Cette résistivité diminue avec le dopage en électrons, mais reste près de deux ordres de grandeurs supérieure à celle du cuivre à température ambiante jusque dans la zone surdopée ( $\rho_{Cu, T=300K} = 1.7\mu\Omega$ ). Les supraconducteurs à base de Fe ne sont donc pas de très bons métaux. Ceci ne peut s'expliquer seulement par le faible nombre de porteurs de charges présents dans le système. Des mesures d'effet Hall (Rullier-Albenque 2009), d'ARPES (Brouet 2009) et des calculs en modèle de bande rigides (Fang 2009) évaluent ce nombre entre 0.15 et 0.3 par atomes de Fe (en sommant trous et électrons), ce qui n'est que d'un ordre de grandeur inférieur au nombre d'électrons par Cu égal à l'unité. Un complément d'explication provient des corrélations électroniques présentes dans ces systèmes.

Avant de nous intéresser à ces corrélations et à leurs signatures expérimentales, nous allons présenter la structure électronique des supraconducteurs à base de Fe. Les mesures d'ARPES (Brouet 2009) et les études théoriques (Singh 2008) montrent que ces systèmes présentent plusieurs poches de trous et d'électrons au niveau de Fermi, et que le nombre de porteur de charges de type trous et de type électrons sont équivalents dans les composés parents : on parle de semi-métal. Les 5 orbitales  $d$  du Fe sont présentes au niveau de Fermi. Cela résulte en 2 poches d'électrons situées au point M en  $Q = (\pi, \pi)$  et 2 ou 3 poches de trous situées au point  $\Gamma$  en  $Q = (0, 0)$  (Figure I-7)\*. La Figure I-7 montre que si les structures de la zone de Brillouin sont majoritairement à 2 dimensions (2D), une dispersion dans la 3<sup>ème</sup> dimension (perpendiculairement aux plans Fe) et donc un caractère 3D sont tout de même à prendre en compte.



**Figure I-7 : Structure électronique des supraconducteurs à base de Fe. Cinq bandes sont présentes, (dues aux 5 orbitales  $d$  du Fe), et apportent des caractères 2D et 3D. Gauche : Surface de Fermi en 3D de  $Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})_2As_2$  calculée par DFT. (Mazin 2009). Centre : structure de bandes des points  $\Gamma$  et M calculée par DFT. Les symétries indiquées sont celles des principales orbitales (Brouet 2013). Droite : mesure de la surface de Fermi de  $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$  réalisée au synchrotron Soleil en collaboration avec Véronique Brouet. On visualise les poches de trous en  $\Gamma$  et d'électrons en M.**

\* Nous utilisons ici comme dans tout le manuscrit la notation de la zone de Brillouin à 2 Fe (mailles sur la Figure I-2), prenant en compte le fait que les atomes d'As ou de Se sont tour à tour au-dessus et en dessous des plans Fe. On donnera de plus les vecteurs  $Q$  en unité de  $1/a$  avec  $a = d_{Fe-Fe} \cdot \sqrt{2}$ .



Concernant les propriétés magnétiques, la susceptibilité de spin des plans Fe diminue légèrement quand la température décroît et de façon similaire dans tout le diagramme de phase (cf. Figure I-6 c). Cette dépendance en température pourrait venir de l'évolution de la densité d'état au niveau de Fermi et/ou d'une évolution complexe en température des différentes bandes présentes au niveau de Fermi (Brouet 2013). Notons par ailleurs qu'aucune signature d'une phase de « pseudo gap » n'est visible ici, alors que c'est une mesure de ce type qui a permis de mettre cette phase en évidence dans les cuprates (Alloul 1989). La comparaison de la mesure de  $1/T_1T$  avec  $K^2$  montre que la loi de Korringa suivie dans les métaux classique ( $1/T_1T \propto K^2$ , valide dans les métaux non corrélés) n'est satisfaite que pour le composé surdopé tel que  $x = 26\%$  (Ning 2010). A des taux de dopage plus faibles,  $1/T_1T$  diverge à basse température (Figure I-6 d), indiquant que des fluctuations magnétiques de basse énergie apparaissent et deviennent de plus en plus intenses à l'approche de la phase AF. Des mesure de diffusion inélastique de neutrons montrent que ces fluctuations sont concentrées au vecteur d'onde  $Q_{AF} = (\pi, \pi)$ , correspondant à l'emboîtement des poches de trous et de d'électrons de la surface de Fermi et au vecteur d'onde responsable de l'ordre AF (Inosov 2010). Remarquons cependant que si ces fluctuations sont les plus fortes dans la zone sous-dopée et à l'approche de l'ordre AF, elles survivent tout de même dans la zone dopée de telle sorte que l'ordre AF n'existe plus et où le système est devenu SC. Ces fluctuations pourraient participer au mécanisme à l'origine de la supraconductivité, comme nous le développerons plus loin.

Les résultats expérimentaux montrent l'existence de corrélations électroniques, mais en général de nature plutôt faible. Par exemple, le fait que des oscillations quantiques de Haas van Alphen soit observées dans la plupart des composé parents (Sebastian 2008; Analytis 2009) indique que les surfaces de Fermi sont bien définies et que les états électroniques sont cohérents : le système reste descriptible en terme de quasi-particules et de liquide de Fermi. Des mesures de conductivité optique indiquent la présence d'effets collectifs important, et donc de corrélations modérées dans LaFePO et BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (Qazilbash 2009). De même, si les calculs théoriques de DFT parviennent à reproduire qualitativement la structure de bandes des supraconducteurs à base de Fe, il est nécessaire d'appliquer un facteur de renormalisation important (de l'ordre de 2 à 3 ) pour retrouver quantitativement les masses effectives des quasiparticules (Mazin 2008a). Ceci indique la présence de corrélations électroniques qui ne sont pas prises en compte dans les calculs de DFT mais existent bien dans les systèmes expérimentaux. Des calculs de DFT + DMFT incluant l'influence des corrélations parviennent à retrouver l'amplitude des moments locaux et la masse effective des quasiparticules (Yin 2011a).

***Déterminer l'intensité et l'importance des corrélations électroniques présentes dans les supraconducteurs à base de Fe est l'une des principales questions que posent ces systèmes. Nous l'étudierons en détail dans le chapitre V.***

## b) La phase antiferromagnétique

Dans la zone sous-dopée, les supraconducteurs à base de Fe présentent à basse température une transition vers une phase AF, accompagnée par une transition structurale (température de transition notée  $T_S$ ). Sous cette température  $T_S$ , la maille tétragonale devient légèrement orthorhombique : les atomes de Fe ne sont plus situés sur un réseau carré mais sur un réseau rectangulaire. La distorsion finale reste cependant inférieure à 1% (Johnston 2010). Ces deux

transitions sont concomitantes dans les composés parents de la famille 122 (Kitagawa 2008) mais la transition structurale précède celle magnétique dans la famille 1111 ou dans les composés dopés de la famille 122 (de La Cruz 2008; Ni 2008). Il a été montré que ces deux transitions sont fortement corrélées (Jesche 2008), et plusieurs modèles proposent que la transition structurale soit induite par des interactions magnétiques (Yildirim 2008; Singh 2009; Cano 2010). Il est par exemple proposé que même si la transition structurale précède en température la transition magnétique, ce pourrait être l'approche de cette dernière qui induit la première via une transition nématique ne brisant pas de symétrie et donc plus facile à réaliser à plus haute température (Cano 2010).

Le fait que la résistivité ne diverge pas en dessous de  $T_N$  (Figure I-6 b) indique que la métallicité de l'état normal survit dans l'état AF. Ceci diffère fondamentalement des cuprates dont l'état AF est un isolant de Mott et indique que les corrélations électroniques présentes dans les supraconducteurs à base de Fe sont plus faibles que celles présentes dans les cuprates supraconducteurs. Par ailleurs, les mesures de  $1/T_1T$  dans la phase AF montrent aussi la métallicité de cette phase car cette grandeur ne s'annule pas à température nulle (Kitagawa 2008), signalant ainsi la survie d'états électroniques au niveau de Fermi. Remarquons que ce n'est pas le cas dans les composés de la 6<sup>ème</sup> famille  $R_xFe_{2-y}Se_2$  dont nous discuterons au chapitre III et où l'état AF est isolant.

La structure magnétique est de type « bande » (ou « stripe »), les moments magnétiques portés par les atomes de Fe sont orientés dans les plans Fe et sont alignés parallèlement selon une direction et antiparallèlement selon la direction perpendiculaire. L'alignement inter-plan peut être parallèle ou antiparallèle selon les familles. Dans le cas des pnictures de Fe, le vecteur d'onde de cet ordre AF correspond au vecteur d'emboîtement des poches de trous et d'électrons de la surface de Fermi  $Q_{AF} = (\pi, \pi)$ , et mène à la structure magnétique représenté sur la (Figure I-8). Nous verrons qu'il en est autrement pour les chalcogénures de Fe de la famille 11. Dans tous les cas, ce nouvel ordre magnétique oblige à redéfinir une maille élémentaire deux fois plus grande que celle de l'état normal tétragonal et donc à replier la zone de Brillouin (Figure I-8). L'amplitude des moments magnétiques dans les pnictures de Fe est  $\leq 1\mu_B$  (Johnston 2010). Celle maximale observée dans  $SrFe_2As_2$  est de  $1.04\mu_B$  (Lee 2010), ce qui reste très inférieur à la valeur dans le composé de Fe pur ( $\approx 2.1\mu_B$ ). Les chalcogénures de Fe dérogent aussi à cette règle, comme nous le verrons par la suite.

Du point de vue des spectres RMN, une transition magnétique implique une signature très importante : les champs magnétiques induits par les moments locaux sont transférés sur les atomes sondés et modifient grandement leur fréquence de résonance. Ceci implique d'importants élargissements, et dans le cas d'un ordre AF commensurable, un dédoublement du spectre RMN (Figure I-9). Lors de la transition magnétique dans  $BaFe_2As_2$ , les déplacements de raie mis en jeu sont 40 fois plus importants que ceux de l'état métallique (pour des moments magnétiques de  $0.87\mu_B$ ). Cet exemple montre que la RMN est une sonde sensible pour distinguer des zones magnétiquement ordonnées ou gelées dans un échantillon et leur volume.



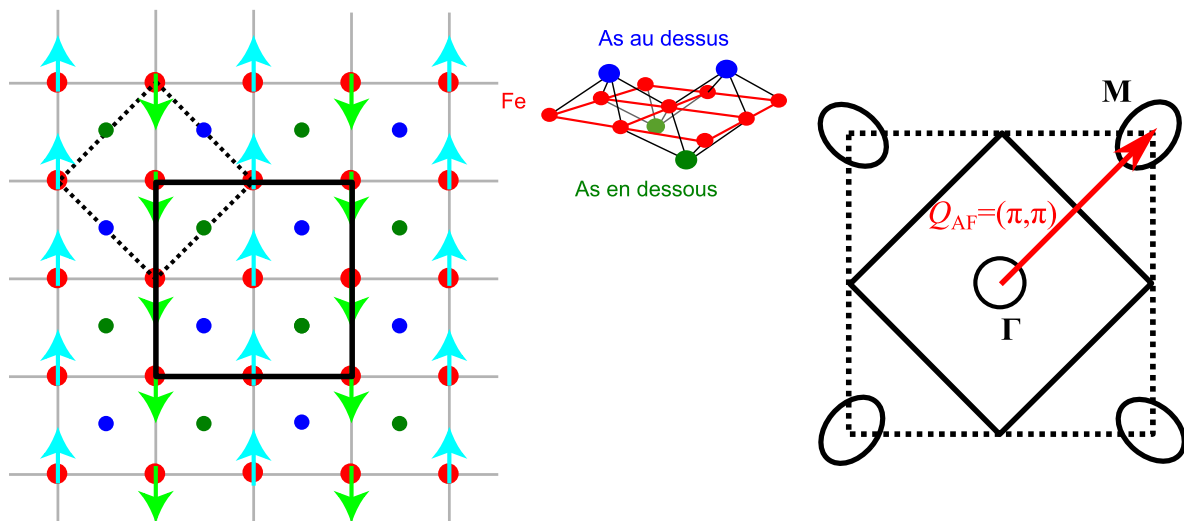


Figure I-8 : Gauche : Structure de l'ordre AF en « stripe » pour les pnictures de Fe et passage de la maille élémentaire de l'état normal tétragonal (pointillés) à celle de l'état magnétique orthorhombique (trait plein). Droite : Représentation schématique de l'espace réciproque, passage de la première zone de Brillouin paramagnétique (pointillés) à celle AF (trait plein). Le vecteur d'onde AF  $Q_{AF} = (\pi, \pi)$  correspond au vecteur d'emboîtement des poches de trous et d'électrons.

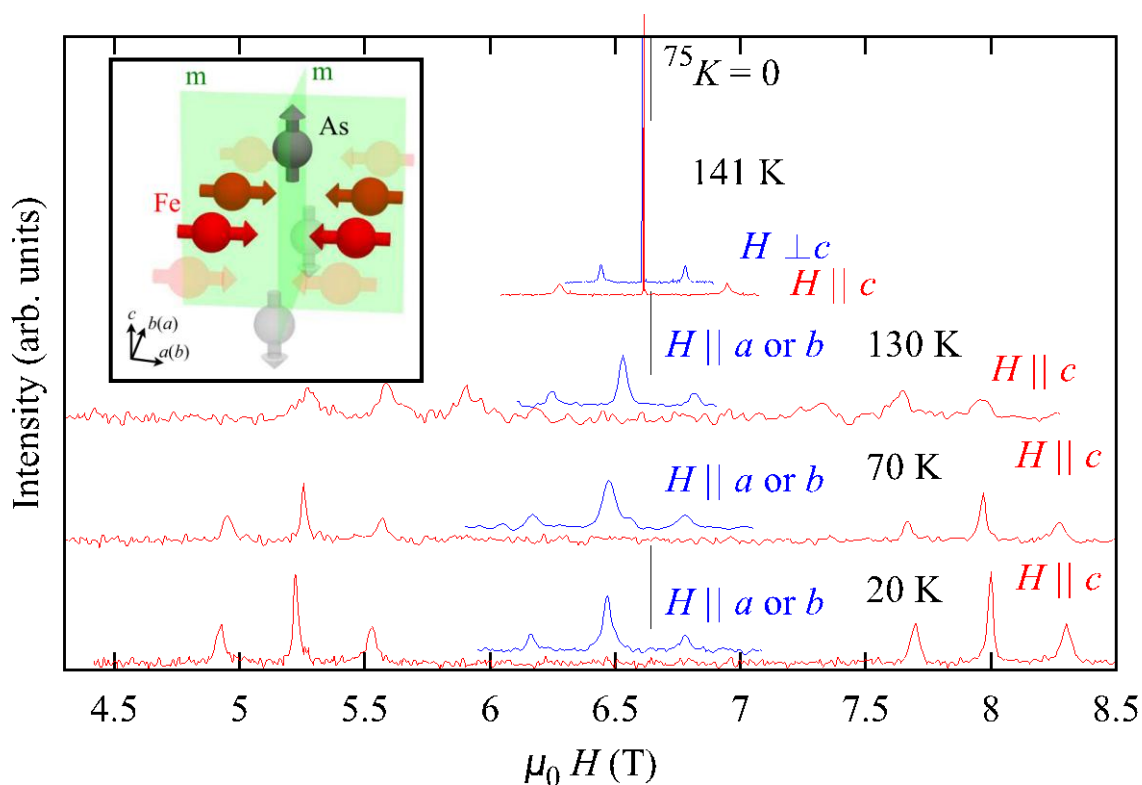


Figure I-9 : Dans une expérience RMN en fonction de la température dans le composé non dopé  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , à l'apparition de l'ordre AF commensurable, les champs magnétiques internes modifient les fréquences de résonances, ce qui implique un dédoublement du spectre RMN. La géométrie du tétraèdre  $\text{Fe}_4\text{As}$  et des couplages hyperfins (insert) implique des champs locaux sur  $^{75}\text{As}$  selon l'axe  $c$  et donc un dédoublement selon cet axe (Kitagawa 2008).

Du point de vue théorique, l'ordre magnétique des supraconducteurs à base de Fe a été expliqué en utilisant un modèle itinérant (Dong 2008, Mazin 2008a), mais aussi un modèle localisé (Ma 2008; Si 2008; Yildirim 2008). La vision itinérante suppose que l'état AF résulte de l'emboîtement des poches d'électrons et de trous de la surface de Fermi conduisant à une instabilité de type « onde de densité de spin » de cette surface. Ce scénario est appuyé par le fait que l'état AF des 5 premières familles de supraconducteurs à base de Fe possède un caractère métallique, et que le vecteur d'onde de la structure de l'ordre AF correspond précisément au vecteur d'emboîtement  $Q_{AF} = (\pi, \pi)$  dans le cas des pnictures de Fe. La vision plus localisée suppose au contraire que l'ordre AF provient de l'interaction d'échange entre des moments magnétiques localisés sur les atomes du réseau, comme c'est le cas dans les cuprates. Le composé parent possédant 6 électrons de valence à répartir dans 5 orbitales, il correspondrait à un isolant de Mott dopé où le 6<sup>ème</sup> électron contribuerait à la métallicité. Cette vision est motivée par le fait que les calculs de DFT ne peuvent rendre compte de plusieurs résultats expérimentaux comme par exemple l'amplitude des moments magnétiques (Mazin 2008a), ce qui met en évidence l'importance des corrélations électroniques. Certaines études indiquent par ailleurs que les corrélations électroniques semblent augmenter avec le dopage en trou au fur et à mesure que l'on se rapproche du demi remplissage et donc du possible état de Mott (de' Medici 2012; Werner 2012).

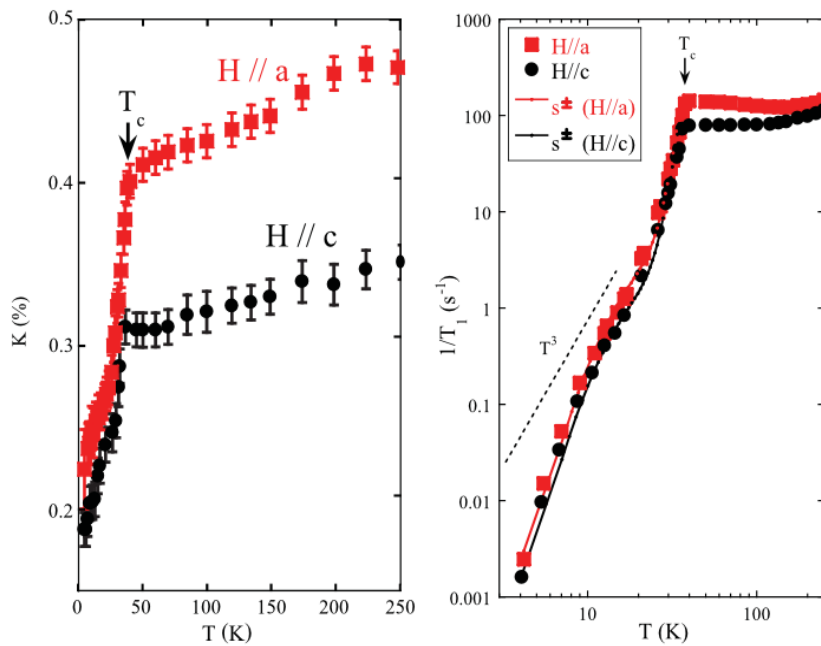
Ces deux approches abordent le problème des corrélations électroniques différemment : la vision itinérante suppose de faibles corrélations, alors que celle localisée suppose des corrélations suffisamment fortes pour contraindre les électrons à se localiser, donnant lieu à une transition de Mott. Nous voyons donc resurgir ici la question récurrente de l'importance des corrélations électroniques dans les supraconducteurs à base de Fe. La réalité est peut-être intermédiaire, comme le suggère notamment les modèles qui montrent l'importance du couplage de Hund, lié au caractère multi-orbital de la structure électronique. Ces études montrent que ce couplage de Hund caractérisant l'interaction entre différentes orbitales joue un rôle important, par opposition au couplage de Hubbard sur site des cuprates où une seule bande est présente au niveau de Fermi (Haule 2009; de' Medici 2011, Yin 2011b). Plusieurs études proposent ainsi que certaines orbitales aient un caractère plutôt itinérant, et d'autres plutôt localisé, impliquant des physiques différentes selon les orbitales considérées (de' Medici 2009; Bascones 2012).

### c) La phase supraconductrice

La phase SC se caractérise par des températures critiques élevées (jusqu'à 56K) mais aussi par un mécanisme d'appariement probablement non conventionnel. Le mécanisme conventionnel proposé par Bardeen, Cooper et Schrieffer dans les supraconducteurs classiques (modèle BCS, Bardeen 1957) et mettant en jeu le couplage électrons-phonons ne s'applique en effet pas dans ces systèmes. Des mesures de l'intensité de ce couplage dans la famille 122 ont par exemple montré qu'il ne pouvait expliquer une  $T_c > 0.03K$ , soit 2 ordres de grandeur inférieure à celle observée ( $T_c = 25K$ ) (Mansart 2010).

L'état supraconducteur est de type singulet (Grafe 2008; Matano 2008; Ning 2008), ce qui implique une symétrie s ou d, et interdit la symétrie p. En effet, l'annulation du déplacement RMN de Knight dans la phase SC (Figure I-6 c), et ce dans les deux directions parallèle ou orthogonale au champ magnétique appliqué  $\vec{H}_0$  (Figure I-10 gauche), témoigne de l'annulation de la susceptibilité de

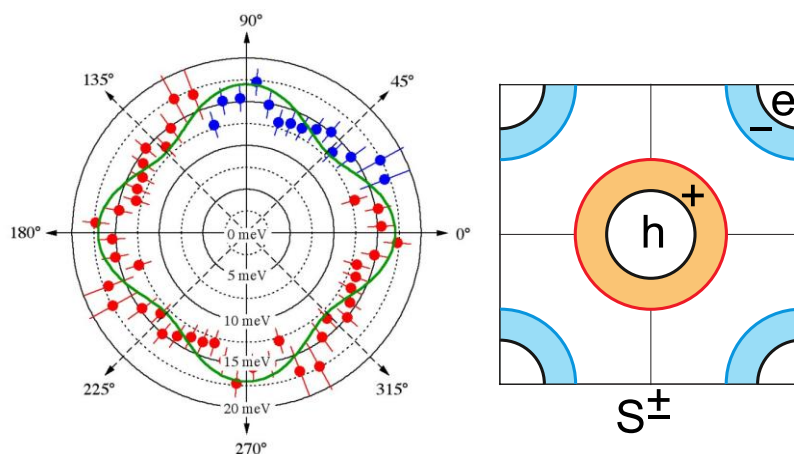
spin des électrons qui n'apparaîtrait pas si l'état de spin des paires de Cooper était de type triplet (Mukuda 2009). Concernant la symétrie du gap, des mesures d'ARPES (Ding 2008; Kondo 2008; Terashima 2009; Zhao 2011) rendent compte d'un gap d'amplitude isotrope et de l'absence de nœuds dans les famille 122 et 1111 (Figure I-11 gauche), indiquant une symétrie de type  $s$  plutôt que  $d$  comme dans les cuprates. La coexistence atomique entre phase SC et AF observée dans certains composés (cf. d) p.25) interdit théoriquement la symétrie  $s$  la plus simple où la phase ne varierait pas sur toute la surface de Fermi (Fernandes 2010). De plus, les mesures RMN de  $1/T_1$  montrent que le pic de cohérence de Hebel-Slichter des supraconducteurs conventionnels n'est jamais observé (voir par exemple Figure I-10 droite) ce qui est aussi incompatible avec une symétrie  $s$  de phase constante (Gao 2011).



**Figure I-10 : Déplacement de Knight et  $1/T_1$  en fonction de la température et du dopage  $x$  pour la famille 122 dopé en trous :  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  (d'après Li 2011). Avec  $H_0 //$  axe  $c$  et  $\perp$  axe  $c$ . les courbes sont ajustées avec un modèle  $s_{\pm}$  en dessous de  $T_c$ .**

Afin d'expliquer ces différents comportements, la symétrie proposée généralement (initialement par Mazin 2008b) pour les supraconducteurs à base de Fe est de type  $s_{\pm}$  où l'amplitude varierait peu mais où la phase pourrait prendre des valeurs positives et négatives (Figure I-11 droite). Cela est rendu possible par la présence de plusieurs poches de trous et d'électrons non connectées au niveau de Fermi. Une généralisation de la théorie BCS montre en effet que la supraconductivité est possible dans les systèmes possédant deux surfaces de Fermi (Suhl 1959), et que des interactions répulsives entre les différents poches impliqueraient des signes opposés des deux gaps supraconducteurs. De nombreux calculs théoriques (voir Wang F. 2011 pour plusieurs références) concluent que lorsque l'ordre AF est supprimé, la couplage  $s_{\pm}$  est favorisé mais du point de vue expérimental, il est compliqué d'avoir accès au signe du gap. Différentes expériences semblent cependant appuyer indirectement cette symétrie  $s_{\pm}$  : un mode résonnant de neutrons est observé dans l'état supraconducteur de  $\text{BaFe}_{1.84}\text{Co}_{0.16}\text{As}_2$  (Lumsden 2009) à l'endroit même où il a été prédit pour une symétrie  $s_{\pm}$  (Korshunov 2008; Maier 2008) ; des jonctions  $\pi$  sondant le passage tunnel de

paires de Cooper entre deux régions SC de signes opposées ont été mises en évidence dans un anneau de Nb et de  $\text{NdFeAs}_{0.88}\text{F}_{0.12}$  par l'observation de sauts de demi quantum de flux induits par des pulses électromagnétiques ; enfin, des expériences de spectroscopie par effet tunnel dans la famille 11 (Hanaguri 2010) observent le comportement attendu de diffusion de quasi-particules sur des impuretés magnétiques et non-magnétiques dans le cas de signes opposés du gap supraconducteur sur les poches de trous et d'électrons (Wang 2009a; Zhang 2009).



**Figure I-11 : Mesures par ARPES d'un gap isotrope dans la famille 1111 (Kondo 2008). b) Schéma de la symétrie  $s_{\pm}$  proposée pour les supraconducteurs à base de Fe (Paglione 2010). L'amplitude est isotrope mais la phase change de signe entre deux surfaces de Fermi (on a simplifié ici la structure électronique à une poche de trous et une d'électrons).**

De façon générale, la symétrie  $s_{\pm}$  est compatible avec la plupart des mesures expérimentales si l'on accepte que l'amplitude du gap puisse présenter une certaine anisotropie (par exemple la courbe verte de la Figure I-11 gauche). Cette anisotropie pourrait dépendre non seulement de la surface de Fermi (ou poche) considérée (Kuroki 2008; Graser 2009, Wang 2009b), mais aussi du taux de dopage (Tanatar 2010) ainsi que de l'élément dopant et pourrait parfois être telle qu'elle ferait apparaître des nœuds fortuits (Graser 2009; Kuroki 2009). L'existence de tels nœuds a été suggérée par des mesures de conductivité thermique dans  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  (Dong 2010) et dans  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  (Hashimoto 2010) ou encore dans  $\text{LaFePO}$  (Fletcher 2009) Il faut de plus rappeler que l'image simplifiée ne prenant en compte qu'une poche d'électrons et une poche de trous n'est pas exacte et la prise en compte des 5 surfaces de Fermi permet de multiplier les possibilités pour la symétrie des différents gaps.

Concernant la RMN, les mesures du taux de relaxation  $1/T_1$  dans l'état supraconducteur montrent que cette grandeur varie avec la température en loi de puissance  $T^n$ , avec  $n \neq 1$  et variant selon les composés et les familles ( $n = 3$  pour  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  (Li 2011, Figure I-10 droite) et pour  $\text{LaFeAsO}_{0.6}$  (Mukuda 2008);  $n = 5$  pour  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  (Yashima 2009) ;  $n = 1$  pour  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ). La variation serait exponentiellement activée pour un gap isotrope unique sans changement de signe  $s_{\pm}$ . Les différentes lois de puissances sont compatibles avec une symétrie  $s_{\pm}$  (Gao 2011) mais les variations de cette loi de puissance entre les différents composés peuvent être la signature d'une hétérogénéité des phases SC à travers la grande famille des supraconducteurs à base de Fe, et la valeur  $n = 1$  indique une nouvelle fois la présence de nœuds dans le gap de ce composé particulier de la famille 122.

En ce qui concerne le mécanisme à l'origine de l'appariement des paires de Cooper, l'ingrédient principalement mis en avant permettant de remplacer les phonons dans la médiation de l'interaction attractive entre électrons est la présence des fluctuations magnétiques AF, que ces fluctuations proviennent d'un point critique quantique situé au centre du dôme supraconducteur, ou étant rémanentes de l'ordre AF voisin. Nous avons déjà noté la présence de telles fluctuations de basses énergies révélées par les mesures dynamique de RMN (Figure I-6 d). Ces fluctuations survivent dans les zones du diagramme de phase où l'ordre AF a laissé place à la phase SC et disparaissent dans la zone surdopée de la même manière que  $T_c$ , suggérant un rôle de ces fluctuations dans le mécanisme de la supraconductivité. Pourtant, si de telles corrélations entre phase SC et fluctuations magnétiques de basse énergie ont été observées dans la famille 122 dopé au Co (Ning 2010) ou au P (Nakai 2010), cela n'est pas le cas dans la famille 1111 (Nakai 2009) et la question reste donc ouverte. Des corrélations AF à courte distances ont aussi été observé par spectroscopie Mössbauer dans la famille 122 jusqu'à des températures 1.5 fois plus grande que  $T_N$ , et des mesure d'oscillations quantiques par effet de Hass van Alphen tendent à conclure que des fluctuations de spins sont à l'origine de la modification de la structure de bande à travers le diagramme de phase, et donc de l'apparition de la supraconductivité (Shishido 2010). Par ailleurs, des mesures de diffusion inélastique de neutrons (INS) montrent l'apparition d'une résonance magnétique de spin en dessous de  $T_c$  (Christianson 2008). Cette résonance se caractérise par un pic d'intensité à un vecteur d'onde donné et à une énergie donnée (Figure I-12 gauche). Elle est observée dans les 6 familles de supraconducteurs à base de Fe et son énergie semble corrélée aux températures de transitions  $T_c$  (Figure I-12). Un mode d'excitation magnétique qui pourrait être relié aux fluctuations de spin semble donc clairement associé à l'apparition de la supraconductivité dans ces composés. L'ensemble de ces résultats montre l'importance probable des fluctuations de spins dans le mécanisme d'appariement des paires de Cooper.

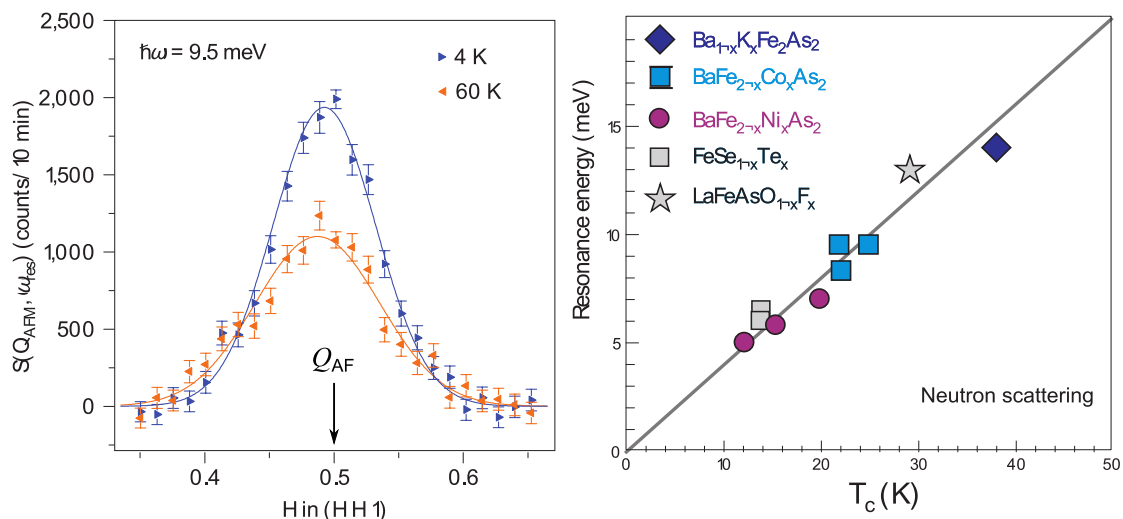
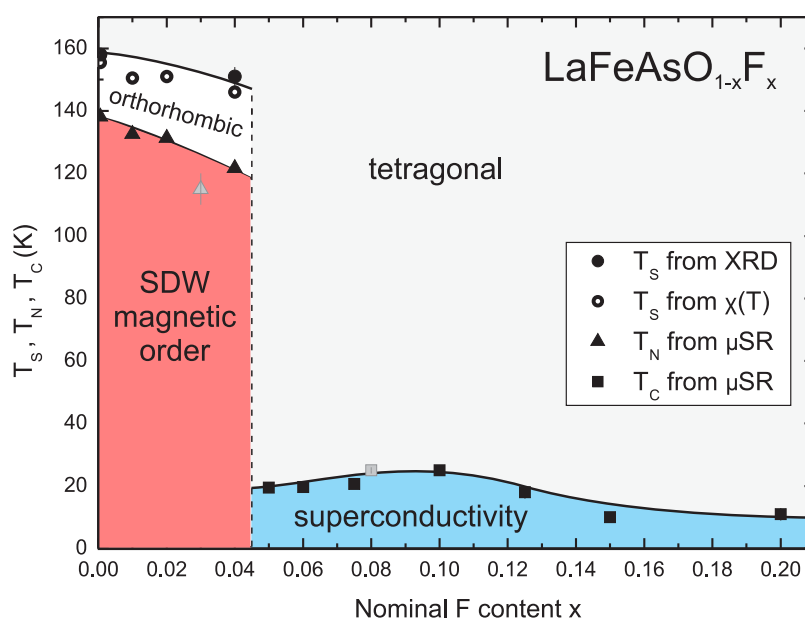


Figure I-12 : Gauche : résonance magnétique de spin mesurée dans  $BaFe_{1.85}Co_{0.15}As_2$  par INS en dessous et au-dessus de  $T_c$  à  $\hbar\omega = 9.5$  meV et  $Q = Q_{AF}$  (Inosov 2010). Droite : Corrélation entre  $T_c$  et l'énergie de la résonance magnétique de spin mesurée par INS dans les familles de supraconducteurs à base de Fe (Paglione 2010).

#### d) Coexistence entre les phases antiferromagnétique et supraconductrice

Dans tous les diagrammes de phase des supraconducteurs à base de Fe, les zones SC et AF sont très proches. Ceci se généralise d'ailleurs aux autres supraconducteurs non conventionnels (cuprates, fermions lourds ou supraconducteurs organiques), et cette proximité semble suggérer que la phase magnétique est nécessaire à l'apparition de celle SC. Cette proximité n'implique pas pour autant une coexistence possible. Ainsi, un supraconducteur conventionnel de type BCS ne peut coexister avec un état gelé magnétiquement, les champs magnétiques locaux empêchant la présence de supraconductivité. Au contraire, dans les supraconducteurs au Fe, il peut y avoir coexistence. Mais plusieurs types de coexistence sont à distinguer, selon les systèmes étudiés. La coexistence est dans certains cas homogène, mais elle est dans d'autres cas ségréguée au niveau micro- ou mésoscopique, suggérant plutôt une compétition entre les deux ordres.

Dans le composé  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{Fe}_x$  de la famille 1111, aucune coexistence de phase n'a été observée à pression ambiante. Les échantillons sont soit totalement supraconducteur, soit totalement AF, comme le témoigne la transition brusque du diagramme de phase de la Figure I-13. Dans la grande majorité des autres systèmes de supraconducteurs à base de Fe, il existe une partie plus ou moins étendue du diagramme de phase où magnétisme et supraconductivité sont observés simultanément dans l'échantillon.



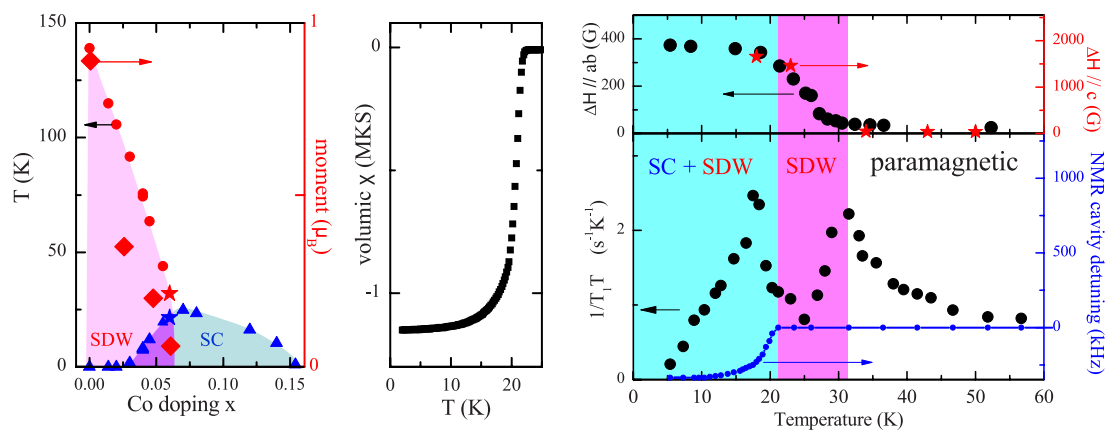
**Figure I-13 : Diagramme de phase du composé  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{Fe}_x$  de la famille 1111 (Luetkens 2009).**

Ceci est d'ailleurs le cas dans ce même système lorsqu'il est mis sous pression : on observe un volume AF diminuant au profit du volume supraconducteur lorsque l'on augmente la pression appliquée sur le composé  $\text{LaFeAsO}_{0.945}\text{Fe}_{0.055}$  (Khasanov 2011). De même, une coexistence ségréguée est observée dans les composés  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{Fe}_x$  (Sanna 2009) et  $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{Fe}_x$  (Shiroka 2011). Dans ces trois cas de coexistence observée dans des composés de la famille 1111 avec un dopage hors plans Fe-As, la ségrégation ainsi que la petite zone du diagramme de phase où elle est observée montre que les ordres AF et SC sont en compétition.

Nous verrons au paragraphe 4 p.27 qu'une coexistence inhomogène entre la phase SC et une phase de verre de spins est observé dans les composés de la famille 11 (Xu 2010). Dans cette famille aussi, SC et AF semblent s'exclure mutuellement. Une coexistence ségrégée a aussi été reportée dans des composés de la famille 122 dopés au Ru en site Fe. Ce dopage isovalent induit de fortes inhomogénéités spatiales et l'apparition de domaines SC et AF ségrégée à l'échelle nanométrique (Laplace 2012). Cette même ségrégation à l'échelle nanométrique est observée dans le composé  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  sous pression et donc en l'absence de désordre (Kitagawa 2009).

La famille 111 est particulière car les composés parent sont eux même supraconducteurs. Le composé  $\text{NaFeAs}$  présente sans être dopé les trois transitions des pnictures de Fe : structurale, AF et SC (Chen 2009). Le composé  $\text{LiFeAs}$  ne présente quant à lui que la transition SC (Tapp 2008), même si des fluctuations magnétiques sont mesurées au-dessus de  $T_c$  (Ma 2010). La coexistence entre phases AF et SC est observée dans les systèmes  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  pour  $x < 0.025$  (Parker D. R. 2010; Cho 2012; Wang 2012). Les éléments alcalins (Na, Li) mobiles dans les échantillons en font des composés sensible à l'air et difficiles à étudiés, et il n'a pas encore été clairement démontré que la coexistence y était homogène.

Ces différentes mesures suggèrent une exclusion entre phases SC et AF. Mais il peut aussi y avoir vraie coexistence à l'échelle atomique. Les mesures locales de RMN sensibles au magnétisme et à la supraconductivité sont particulièrement à même de montrer l'existence d'une telle coexistence homogène. Le premier cas observé l'a été dans des composés de la famille 122 dopé au Co :  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}_2$  avec  $x = 5\%$  (Julien 2009) et  $x = 6\%$  (Laplace 2009). Les mesures de RMN démontrent qu'alors que la totalité de l'échantillon est supraconducteur et antiferromagnétique simultanément (Figure I-14).



**Figure I-14 : Preuve de la coexistence homogène dans le composé  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})\text{As}_2$  obtenues par RMN. Gauche : diagramme de phase des composés  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}_2$ . Centre : susceptibilité macroscopique à la transition SC. Droite : signature statique de la phase AF sur la largeur de raie RMN (haut) et signature dynamique des deux transitions SC et AF sur un même signal RMN (bas).**

Depuis, une telle coexistence homogène a été observée dans la même famille avec un dopage hors plan au K (Urbano 2010; Zhou 2012) ainsi que dans la famille 1111 dopé par du Co en site Fe (Nakano 2011). Dans tous les cas, les moments magnétiques locaux mesurés sont très faibles ( $< 0.1\mu\text{B}$ ) quand il y a coexistence, une condition apparemment nécessaire à une coexistence



homogène. Cette coexistence peut se comprendre compte tenu du caractère multi-bande de ces composés et de leur surface de Fermi complexe : il est en effet possible par exemple que deux bandes contribuent au magnétisme par emboîtement, et que les trois autres contribuent à la supraconductivité (avec plusieurs gaps supraconducteurs potentiels) (de' Medici 2009; Vorontsov 2009).

Ce seraient donc des électrons venant de poches différentes qui contribueraient à chacune des deux phases, autrement dit une séparation de phase dans l'espace réciproque et non dans l'espace réel. Une autre possibilité implique un emboîtement imparfait des surfaces de Fermi, laissant ainsi des zones « non gapées » pouvant devenir SC. Ceci est possible par exemple si les poches d'électrons sont elliptiques alors que celles de trous sont circulaires, comme mesuré par plusieurs études d'ARPES (Brouet 2012). Ce serait alors bien des électrons issus des mêmes poches qui contribueraient aux deux ordres AF et SC. Répétons ici qu'une telle coexistence entre magnétisme et supraconductivité n'est possible que dans le cadre d'une symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur de type  $s_{\pm}$  (Fernandes 2010), même si la réciproque est fautive.

***Dans ce cadre, des mesures récentes dans la 6<sup>ème</sup> famille du type  $R_xFe_ySe_2$  ont révélé une situation tout à fait unique : une coexistence apparente entre une phase SC à  $T_c = 30K$  et une phase AF présentant des moments magnétique de plusieurs  $\mu_B$  et une  $T_N$  de plus de 600K (Sheradini 2011). Ceci remettrait en question l'image d'une séparation de phase dans l'espace réciproque proposée jusque-là, et pourrait même obliger à revisiter les mécanismes possibles à l'origine de la supraconductivité dans ces matériaux. Cette coexistence « anormale » fera l'objet du chapitre III de ce manuscrit.***

#### 4. Le cas particulier de la famille « 11 » de chalcogénures de Fer

Dans la présentation qui précède, nous avons principalement discuté des familles 122 et 1111 contenant de l'As et aux comportements similaires. La famille 11 semble être une exception à ce comportement générique à bien des égards. Les composés de cette famille ne comportent que des plan Fe-Se sans atomes interplan, et c'est sur cette base de plan Fe-Se que sont structurés les composés de la 6<sup>ème</sup> famille du type  $R_xFe_{2-y}Se_2$  discutée dans le chapitre III. Leurs formules chimiques sont de la forme  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ . La notation  $Fe_{1+y}$  indique qu'il existe des atomes de Fe en excès par rapport à la formule stœchiométrique (comme il y aura des lacunes de Fe dans les composés du type  $R_xFe_{2-y}Se_2$ ) ; ces atomes en excès viennent se placer en site Se. Par ailleurs c'est le composé  $Fe_{1+y}Te$  qui présente une phase AF et qui est donc considéré comme le « composé parent » par analogie avec les pnictures de Fe. Les diagrammes de phases présentés sur Figure I-15 sont donc tracés en fonction du taux de Se  $x$ .

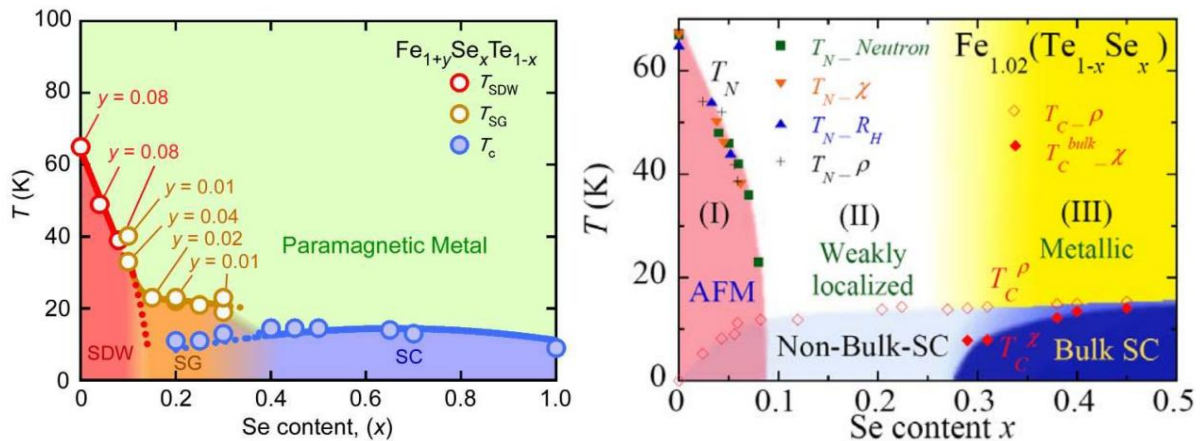
Tout comme les pnictures de Fe, le diagramme de phase de la famille 11 présente une phase AF qui laisse progressivement place à une phase SC ( $T_c \approx 20K$ ) mais les deux phases ne se touchent plus. Le paramètre permettant de parcourir ce diagramme de phase est principalement le taux  $x$  de Se insérés en site Te, ce qui correspond à une substitution isovalente. Le taux  $y$  d'éléments Fe en excès peut aussi sensiblement modifier les propriétés physiques des composés\*. La phase AF

---

\* Outre la difficulté de connaître précisément ce taux  $y$ , les études expérimentales sont en générales compliquées par la présence d'impuretés ferromagnétiques pouvant fausser les mesures.



disparaît à  $x \approx 10\%$  mais la phase SC macroscopique n'apparaît qu'à partir de  $x \approx 30-40\%$  (Liu T. J. 2010). Entre ces deux phases se développe un état de type verre de spin (« spins glass » ou SG en anglais) (Katayama 2010). Si ce gel de spin a été observé jusqu'à  $x = 45\%$  (Khasanov 2009), il ne semble pas coexister au niveau atomique avec la phase SC, cette dernière ne se développant dans tout l'échantillon que quand l'ordre gelé a totalement disparu : les deux états semblent s'exclure et la coexistence semble être ségrégée (Xu 2010). On note par ailleurs un impact négatif du taux d'éléments Fe en excès sur la phase SC (Sales 2009).



**Figure I-15 : Diagrammes de phases des chalcogénures de Fe de la famille 11. Ils diffèrent des pnictures de Fe (contenant de l'As) par la présence d'une phase de spins gelés (SG) (Katayama 2010) et de supraconductivité non macroscopique (Non-Bulk-SC) (Liu T. J. 2010).**

L'ordre AF lui-même semble également différent de celui des pnictures de Fe : les moments magnétiques y sont bien plus important ( $2.54\mu_B$  par Fe dans Fe<sub>1.05</sub>Te, Martinelli 2010), ils sont ordonnés spatialement non pas en simple bande mais en double, et orientés selon la diagonales des carrés de Fe (Bao 2009). Le vecteur d'onde AF ne correspond donc pas au vecteur d'onde d'emboîtement des poches de trous et d'électrons de la surface de Fermi (Figure I-16). Tout ceci, ainsi que des mesures de susceptibilité magnétiques suggèrent que les moments magnétiques en jeu dans cet ordre AF sont localisés plutôt qu'itinérant. Pourtant, la phase AF présente aussi un caractère itinérant et aucune mesure ne montre que la résistivité croît quand la température décroît, comme attendu pour un isolant (Johnston 2010).

Une étude du composé Fe<sub>1.06</sub>Te par ARPES à laquelle j'ai participé dans une collaboration avec V. Brouet (non reportée dans cette thèse) montre que la transition magnétique ne suit pas un scénario d'onde de densité de spin puisque les vecteurs d'onde ne correspondent pas. Elle montre pourtant aussi que l'état AF est plutôt un bon métal et que paradoxalement, l'état paramagnétique sus-jacent est un moins bon métal qui diffère d'avantage des calculs de structure de bande (Lin et al., en cours de rédaction).

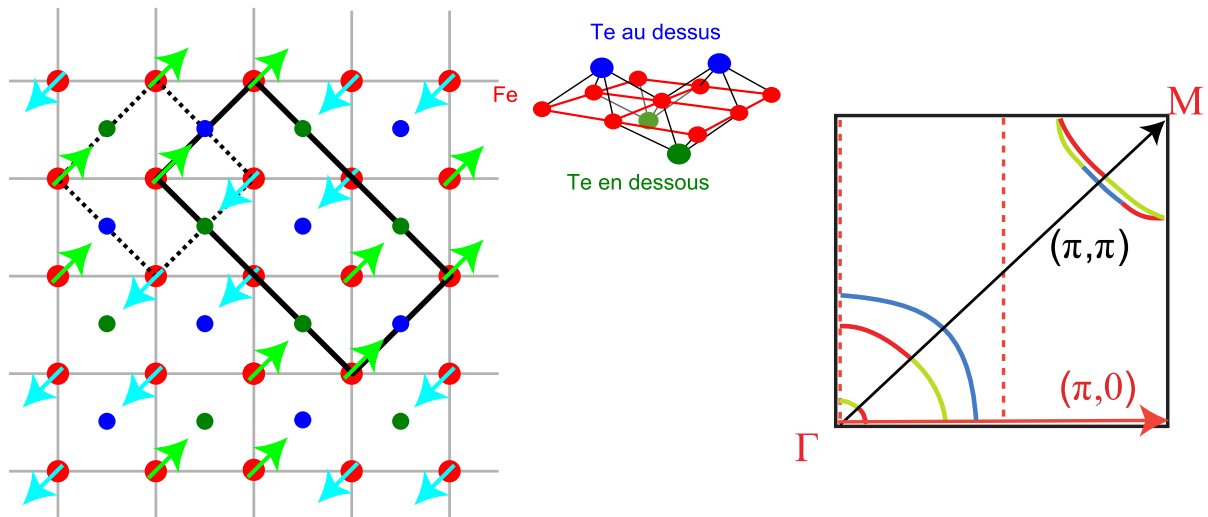


Figure I-16 : Gauche : ordre AF de la famille 11. La maille élémentaire paramagnétique (PM) est dessinée en pointillée et celle AF en trait plein. Droite : Première zone de Brillouin de la phase PM (noir) et de celle AF (pointillés rouge) (Lin, en cours de publication). Le vecteur d'onde d'emboîtement  $(\pi, \pi)$  des poches de trous et d'électrons ne correspond pas à celui de l'ordre AF  $(\pi, 0)$ .

*Dérivée de la famille 11, la 6<sup>ème</sup> famille  $R_xFe_ySe_2$  contient elle aussi des plans FeSe et présente la coexistence de phase très inattendue entre SC et AF déjà évoquée. Plutôt que de présenter des atomes de Fe en excès, les composés de cette famille présentent des lacunes de Fe, qui s'organisent en une sur-structure. La supraconductivité semble donc apparaître dans une stœchiométrie très particulière. L'absence de poche de trou au niveau de Fermi dans cette famille vient compléter l'étrangeté de ces systèmes et remettre en question le scénario itinérant. L'étude de cette nouvelle famille et sa présentation plus complète fera l'objet du chapitre III.*

## II. La Résonance Magnétique Nucléaire

Nous allons présenter dans cette partie la technique expérimentale principale utilisée lors de cette étude : la Résonance Magnétique Nucléaire. Cette technique fait appel à l'effet Zeeman découvert en 1896, mais il a fallu attendre 1946 et le premier signal RMN des protons dans la paraffine vu par Purcell (Purcell, 1946) pour que ce phénomène quantique ait une application. La technique de RMN est aujourd'hui utilisée comme sonde de la matière dans des domaines très variés : chimie, biologie, physique des solides ou des liquides, géologie. Mais son application la plus connue et utile pour le grand public est sans doute en médecine : c'est sur cette technique que sont basées les mesures d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

Cet immense succès vient du fait que la RMN est une sonde spectroscopique, locale et non destructive de la matière. De plus, son caractère résonnant lui confère une excellente résolution (allant jusqu'à  $10^{-8}$ ) et l'utilisation des noyaux, peu couplés au reste de la matière, permettent de détecter les effets de leur environnement de manière perturbative (sauf environnements magnétiques gelés).

Pour une étude théorique complète de cette technique expérimentale, le lecteur peut se référer aux ouvrages de C.P. Slichter et de A. Abragam (Abragam 1961; Slichter 1963), et à celui de E. Fukushima pour une description plus simple et plus accessible en première approche (Fukushima 1981).

En plus des principes de base de la RMN, nous présenterons ici des concepts propres à l'application de cette technique en physique des solides et plus particulièrement aux supraconducteurs à base de Fe. Nous détaillerons les liens entre les quantités mesurées et les propriétés électroniques des systèmes étudiés, que ce soit lors de mesures statiques ou bien de relaxations dynamiques. Nous présenterons par ailleurs les techniques dites de « RMN pulsée » et de RMN « par transformée de Fourier » qui sont celles utilisées dans cette étude, et détaillerons les spécificités expérimentales de notre étude.

### 1. Principes de base

#### a) Effet Zeeman

Un noyau possédant un spin  $I$  non nul présente un moment magnétique  $\vec{m} = \gamma \hbar \vec{I}$  où  $\gamma$  est le facteur gyromagnétique du noyau considéré.  $I$  est exprimé en unité de  $\hbar$ . Le Hamiltonien de couplage de ce spin placé dans un champ magnétique statique  $\vec{H}_0$  fixant la direction  $z$  de l'espace s'écrit :

$$H_{Zeeman} = -\mu_0 \vec{m} \cdot \vec{H}_0 = -\mu_0 \gamma \hbar I_z H_0$$

L'application du champ extérieur  $H_0$  sur une population de spin nucléaire lève donc la dégénérescence entre les  $2I+1$  niveaux d'énergies du spin (Figure II-1). Les valeurs propres de ce Hamiltonien sont quantifiées et appelés niveaux Zeeman :

$$E = -\mu_0 \gamma \hbar H_0 m_I \quad \text{avec} \quad m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$$

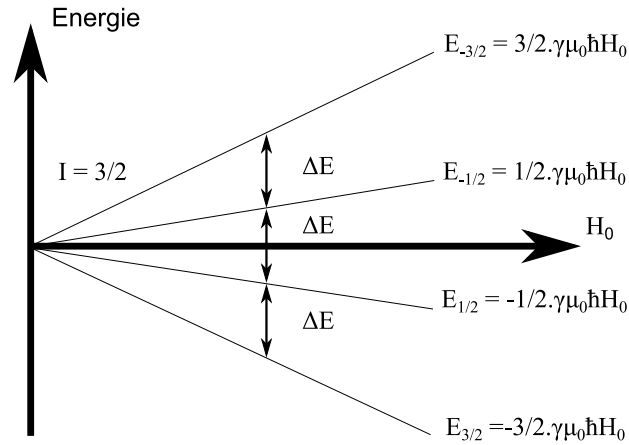


Figure II-1 : Effet Zeeman : levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de spin par application d'un champ magnétique  $H_0$  pour un spin  $3/2$ . Les niveaux sont espacés d'un écart en énergie  $\Delta E = \mu_0 \gamma \hbar H_0$ .

A l'équilibre thermodynamique, les différents niveaux Zeeman sont peuplés selon la loi de Boltzmann. L'écart entre deux niveaux d'énergie  $\Delta E = \mu_0 \gamma \hbar H_0$  est trop faible pour pouvoir détecter l'aimantation nucléaire résultante de la distribution de spins sur ces différents niveaux, mais il est possible de détecter les changements d'aimantation induits par des transitions entre ces niveaux d'énergie : c'est le principe de la RMN. Pour cela, on utilise un champ magnétique alternatif  $H_1$  oscillant dans une direction perpendiculaire au champ  $\vec{H}_0$  (prenons l'axe  $x$ ) et à la fréquence  $\nu$  :  $\vec{H}_1 = H_1 \cos(2\pi\nu t) \vec{u}_x$ . Pour que ce champ oscillant puisse induire des transitions entre deux niveaux Zeeman, sa fréquence doit correspondre à l'écart d'énergie entre ces deux niveaux. Cette fréquence de résonance  $\nu_0$ , appelé fréquence de Larmor est définie pour une transition donnée telle que  $\Delta E = h\nu_0$ . Avec les ordres de grandeurs typiques des facteurs gyromagnétiques nucléaires et des champs magnétiques utilisés de l'ordre de quelques Teslas ( $\mu_0 H_0 \approx 7$  à  $14$  T pour cette étude), cette résonance se situe dans le domaine des radiofréquences\* :

$$\nu_0 = \mu_0 \frac{\gamma}{2\pi} H_0 = \mu_0 \gamma \hbar H_0$$

Le champ  $H_1$  a une intensité très faible devant celle de  $H_0^\dagger$  et ses effets peuvent être traités de manière perturbative. L'Hamiltonien correspondant est :  $H_{Larmor} = -\mu_0 \gamma \hbar I_x H_1 \cos(2\pi\nu t)$

Nous nous intéressons à l'évolution de l'aimantation nucléaire moyenne  $\vec{M}$  dans le champ total  $\vec{H}_0 + \vec{H}_1$ . Celle-ci peut être déduite d'un traitement classique qui donnera le même résultat que la résolution de l'équation de Schrödinger. A la résonance, c'est-à-dire lorsque  $\nu = \nu_0$ , les transitions des spins entre niveaux Zeeman impliquent une précession de l'aimantation moyenne autour de

\* En unité CGS, on a  $\nu_0 = \gamma \hbar H_0$

†  $\mu_0 H_1 \sim 0.01$ T alors que  $\mu_0 H_0 \sim 1$ T

l'axe de  $\vec{H}_1$  dans un référentiel tournant autour de  $\vec{H}_0$  à la fréquence  $\nu_0$ . Hors résonance, le champ  $\vec{H}_1$  n'aura aucun effet sur les spins et l'aimantation ne basculera pas.

Les premières observations du phénomène de résonance magnétique ont été faites en faisant varier continuellement la fréquence  $\nu$  d'oscillation du champ transverse  $\vec{H}_1$  et en observant le phénomène d'absorption à la fréquence de résonance  $\nu_0$ . Aujourd'hui, la plupart des expériences de RMN en physique du solide se font par RMN pulsée décrite ci-dessous.

### b) RMN par impulsion dites « pulsée »

Dans un matériau, chaque spin nucléaire possède sa propre fréquence de Larmor qui dépend du champ magnétique local auquel est soumis le noyau. Nous détaillerons plus bas les différents phénomènes responsables de la modification des champs magnétiques locaux et donc d'une distribution des fréquences de Larmor et présentons tout d'abord la technique permettant de mesurer facilement cette distribution. Cette technique a été inventée par E. Hahn (Hahn 1950) pendant sa thèse et fait l'objet d'un traitement quantique complet dans (Slichter 1963). Nous présentons ici une approche classique qui permet de comprendre l'essentiel de cette technique.

Plutôt que de balayer la fréquence du champ  $\vec{H}_1$  sur une plage  $\Delta\nu$  autour de  $\nu_0$ , nous pouvons avoir accès à cette même gamme de fréquence en une seule mesure si l'on applique ce champ  $\vec{H}_1$  pendant un temps  $t = 1/\Delta\nu$ . Cette technique dite de RMN pulsée permet un gain de temps non négligeable. Lorsque le champ  $H_1$  est coupé après avoir été appliqué pendant un temps  $t$ , l'aimantation moyenne a basculé d'un angle  $\theta = \mu_0\gamma H_1 t$  et précesse autour de  $\vec{H}_0$  à la pulsation de Larmor  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$  (cf. Figure II-2) tout en relaxant vers l'équilibre de Maxwell Boltzmann.

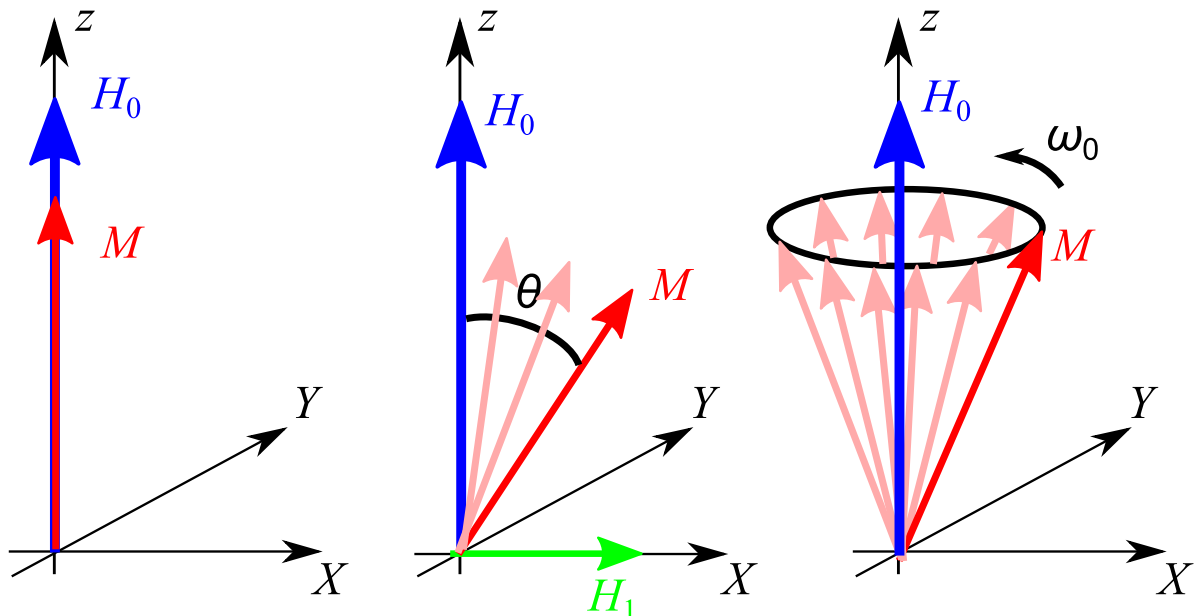


Figure II-2 : Dynamique de l'aimantation moyenne dans le champ  $H_0$  avant, pendant et après l'application du champ transverse  $H_1$ .

Afin de maximiser les composantes orthogonales à  $\vec{H}_0$  qui seront détectées, le pulse utilisé est tel que l'aimantation moyenne bascule dans le plan  $XY$  ( $\theta = \pi/2$ ). Chaque spin précesse dans ce plan à la fréquence de résonance qui lui est propre. On définit le référentiel tournant  $Oxyz$  dans lequel l'aimantation moyenne est fixe. Dans ce référentiel, les spins précessant à la pulsation  $\omega_1 < \omega_0$  « reculent » alors que ceux de pulsation  $\omega_2 > \omega_0$  « avancent ». La distribution des fréquences de Larmor résulte dans une défocalisation de l'aimantation nucléaire moyenne et donc une diminution du signal induit (« Free Induction Decay » ou « FID ») : Le signal électrique induit dans la bobine de mesure décroît d'autant plus vite que la distribution des fréquences angulaires est large.

En pratique, ce signal FID ne fait que quelques  $\mu V$  d'amplitude, ne dure que quelques  $\mu s$  et est donc rarement détectable. En effet, les appareils électroniques ne parviennent pas à le mesurer car ils sont « aveuglés » par le pulse pendant un « temps mort » de plusieurs  $\mu s$ . Heureusement, il est possible de refocaliser l'aimantation moyenne en faisant rebasculer l'ensemble des spins d'un angle  $\theta = \pi$ . Ce deuxième pulse «  $\pi$  » est appliqué après un délai  $\tau$  et est responsable de « l'écho de spin » (cf Figure II-3). La refocalisation est possible si l'ensemble des couplages responsables de la distribution des fréquences de Larmor est indépendant du temps et ne modifie que très peu la nature des états de spins qui précessent, mais elle n'est que partielle car d'autres mécanismes non réversibles sont en jeu sur un temps caractéristique  $T_2$  comme nous le verrons à la partie 3.

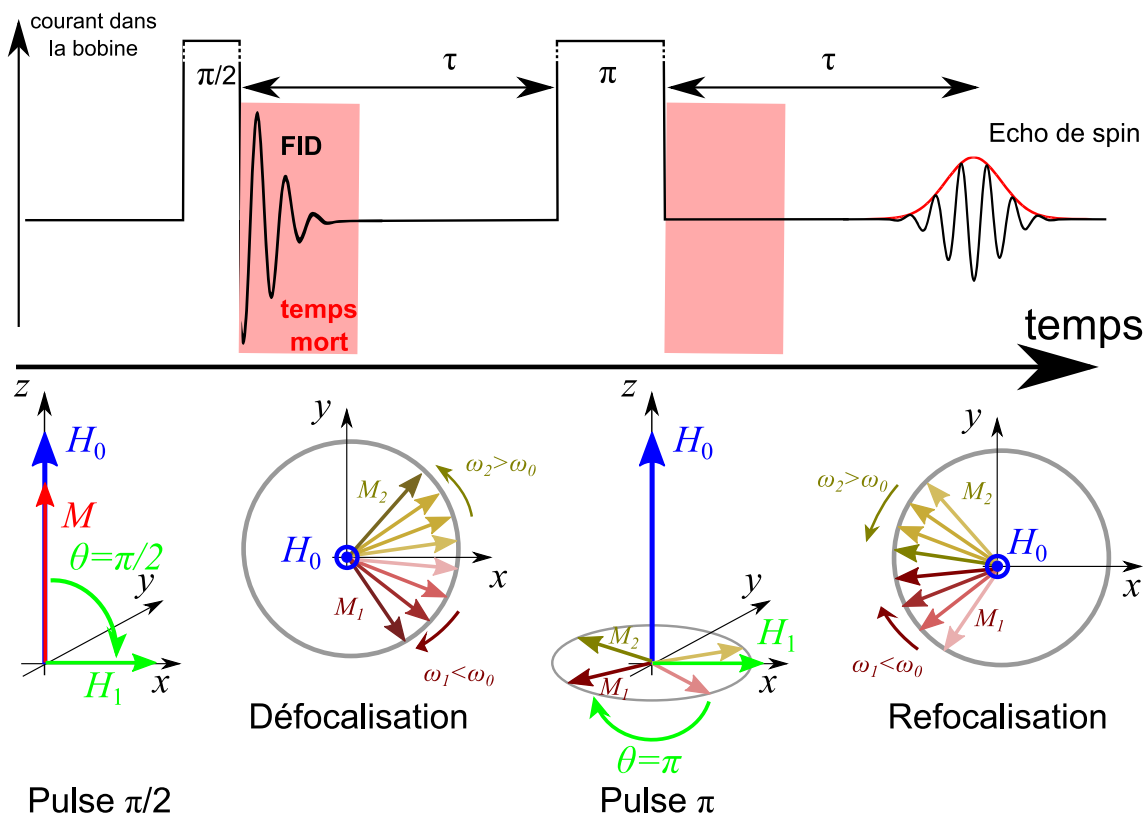


Figure II-3 : Principe de la méthode de l'écho de spin après une séquence de pulses «  $\pi/2$  » «  $\pi$  ». Les schémas du bas sont représentés dans le référentiel tournant à la pulsation  $\omega_0$ .

Une fois l'écho de spin mesuré, il suffit ensuite de réaliser sa transformée de Fourier (TF) afin d'obtenir le spectre RMN. Comme les pulses utilisés sont rectangulaires (car cette forme est

facilement accessible électroniquement), le domaine de fréquences accessibles a la forme d'un sinus cardinal. Sa largeur est inversement proportionnel à la durée du pulse le plus long (pulse «  $\pi$  »).

Cette durée ne peut être aussi courte que l'on veut pour des raisons d'électronique de mesure et d'implication d'arcs électriques intempestifs. Il arrive donc que le spectre physique soit dans certain cas trop large pour y avoir accès en une seule mesure. Il faut alors faire plusieurs mesures centrées en différentes fréquences d'irradiation (fréquence d'oscillation de  $H_1$ ) puis recombinaison les différents spectres. Ceci est détaillé p51.

L'intensité du signal RMN dépend de plusieurs paramètres du noyau sondé ainsi que des conditions expérimentales :

$$I_{RMN} \propto \gamma^2 \cdot I(I+1) \cdot a \cdot N \cdot H_0 \cdot T^{-1}$$

Où  $T$  est la température (paramagnétisme nucléaire de Curie),  $a$  est l'abondance de l'isotope, et  $N$  le nombre d'atomes du type sondé dans l'échantillon ( $a \cdot N$  est le nombre effectif de noyaux sondés dans l'échantillon).

Nous allons à présent nous intéresser aux phénomènes physiques capables de créer des champs magnétiques additionnels et donc de modifier la fréquence de Larmor d'un noyau.

## 2. Mesures statiques : modifications du champ local par l'environnement du noyau

Le spectre RMN fait l'histogramme de toutes les fréquences de Larmor des différents spins nucléaires présents dans l'échantillon et permet ainsi de remonter aux propriétés physiques du matériau sondé, et ce à l'échelle atomique. En effet, deux noyaux d'atomes voisins ayant un environnement magnétique différent résonneront à des fréquences différentes et leur signature sur le spectre RMN seront donc clairement distinctes.

Nous allons détailler ici les grandeurs physiques mesurées alors que le système n'a pas encore relaxé vers son état d'équilibre. Nous présenterons dans un premier temps les déplacements des fréquences de résonance dus à un environnement magnétique (spin et mouvement orbital des électrons environnants), et dans un deuxième temps ceux dus à un environnement électrique. Nous synthétiserons enfin ces deux effets.

### a) Environnement magnétique

La polarisation magnétique d'un système, qu'elle soit paramagnétique induite par le champ  $\vec{H}_0$  ou bien antiferromagnétique gelée, induit un champ local sur les noyaux environnants par couplage hyperfin. La fréquence de Larmor de ces noyaux est alors modifiée par ce champ local  $\vec{H}_{loc}$  :

$$\nu = \mu_0 \gamma \left\| \vec{H}_0 + \vec{H}_{loc} \right\|$$

i. Environnement paramagnétique

Dans le cas d'un environnement paramagnétique, le champ local est proportionnel au champ appliqué et sa moyenne temporelle est stationnaire (système à l'équilibre). On définit le tenseur de déplacement  $\overline{\overline{K}}$  tel que  $\vec{H}_{loc} = \overline{\overline{K}}\vec{H}_0$ . Celui-ci est relié à la susceptibilité de la maille élémentaire environnant le noyau considéré et au couplage hyperfin le reliant à cette maille. En effet, le champ appliqué  $\vec{H}_0$  polarise la maille et crée le moment magnétique induit :

$$\vec{\mu}_{ind} = \overline{\overline{\chi}}_{maille} \cdot \vec{H}_0 = \frac{1}{N_A} \cdot \overline{\overline{\chi}}_{mol,maille} \cdot \vec{H}_0$$

$\overline{\overline{\chi}}_{mol,maille}$  est le tenseur de susceptibilité molaire de la maille et est exprimée en  $m^3 \cdot mol^{-1}$

Ce moment magnétique entraîne à son tour un champ magnétique sur le noyau considéré via le tenseur de couplage hyperfin  $\overline{\overline{A}}$  (c'est l'induction magnétique créée par un moment magnétique de  $1 \mu_B$ , il est exprimé en Tesla) :

$$\vec{H}_{ind} = \frac{\overline{\overline{A}}}{\mu_0} \cdot \frac{\vec{\mu}_{ind}}{\mu_B} = \frac{1}{N_A \cdot \mu_0 \cdot \mu_B} \overline{\overline{A}} \cdot \overline{\overline{\chi}}_{mol,maille} \cdot \vec{H}_0$$

On en déduit le déplacement paramagnétique\* :

$$\overline{\overline{K}} = \frac{\overline{\overline{A}} \overline{\overline{\chi}}_{mol,maille}}{N_A \cdot \mu_0 \cdot \mu_B}$$

De façon générale, les champs magnétiques induits par des effets paramagnétiques sont faibles devant le champ appliqué  $H_0$ . Dans le cas de couplages hyperfins isotropes (ou faiblement anisotropes), nous pourrions considérer la seule projection du champ local selon l'axe du champ appliqué et donc considérer la composante du tenseur de déplacement correspondante :

$$v = \mu_0 g \vec{\gamma} \left\| (1 + \overline{\overline{K}}) \vec{H}_0 \right\| = v_0 (1 + K_{zz})$$

Le tenseur de déplacement est la somme de deux contributions. La première est orbitale et la deuxième provient des spins des électrons :

$$\overline{\overline{K}} = \overline{\overline{K}}_{orb} + \overline{\overline{K}}_{spin} = (\overline{\overline{A}}_{orb} \overline{\overline{\chi}}_{orb} + \overline{\overline{A}}_{spin} \overline{\overline{\chi}}_{spin}) / N_A \cdot \mu_0 \cdot \mu_B$$

- *Déplacement orbital :*

---

\* Dans le système CGS, on a  $\overline{\overline{K}} = (\overline{\overline{A}} \overline{\overline{\chi}}_{mol,maille}) / N_A \cdot \mu_B$  avec  $\overline{\overline{\chi}}_{mol,maille}$  exprimée  $cm^3 \cdot mol^{-1}$ ,  $\overline{\overline{A}}$  exprimé en Gauss et  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-21} \text{ Erg Oe}^{-1}$ .



Le champ magnétique appliqué  $\vec{H}_0$  engendre une réponse orbitale des électrons de l'atome du noyau sondé. Ce phénomène est anisotrope (il dépend de l'orientation de  $\vec{H}_0$ ) et est assimilable à une boucle de courant. Les orbitales des couches internes ont une réponse diamagnétique anisotrope appelée  $\overline{\overline{K}}_{dia}$  ou  $\overline{\overline{K}}_{orb,chimique}$  alors que celle des électrons de valences non appariés ont une contribution paramagnétique appelée  $\overline{\overline{K}}_{orb,externe}$ : c'est le paramagnétisme de Van Vleck des métaux. La somme de ces deux contributions est notée  $\overline{\overline{K}}_{orb}$ . Ce terme orbital est en général indépendant de la température et est proportionnel à la susceptibilité orbitale statique:  $\overline{\overline{K}}_{orb} = (\overline{\overline{A}}_{orb} * \overline{\overline{\chi}}_{orb}) / (N_A \cdot \mu_B)$ . Sa valeur est souvent mal connue mais peut être mesurée dans l'état supraconducteur où elle est la seule résultante (en l'absence de vortex ou d'impuretés magnétiques et pour une supraconductivité singulet). Dans le cas des pnictures de Fe, c'est le paramagnétisme de Van-Vleck des couches *d* des atomes de Fe (métal de transition) qui domine et qui contrôle la structure électronique des orbitales de valence de l'As.

- *Déplacement de spin, ou déplacement de Knight :*

Le champ magnétique appliqué  $\vec{H}_0$  engendre une polarisation des spins des électrons. Une contribution isotrope dit « de contact » provient de la probabilité non nulle que des électrons non appariés des orbitales *s* puissent se superposer au noyau. De même, une contribution similaire provient de la polarisation des électrons *s* de cœur par les spins non appariés des couches externes. Enfin, les spins des électrons non appariés des orbitales *p,d,f* sont polarisés de façon anisotrope par le champ magnétique  $\vec{H}_0$  (paramagnétisme de Pauli des métaux). Ils exercent un champ dipolaire sur le noyau sondé qui peut dépendre de la température. La somme de toutes ces contributions est notée  $\overline{\overline{K}}_{spin}$  et est proportionnelle à la susceptibilité de spin:  $\overline{\overline{K}}_{spin} = (\overline{\overline{A}}_{spin} * \overline{\overline{\chi}}_{spin}) / (N_A \cdot \mu_B)$ .

Nous faisons remarquer que les tenseurs de couplage hyperfin  $\overline{\overline{A}}_{orb}$  et  $\overline{\overline{A}}_{spin}$  rendent compte non seulement du couplage hyperfin entre spin nucléaire et orbitales électroniques, mais aussi des hybridations des orbitales entre l'atome sondé et ses premiers voisins. Ils dépendent donc des atomes considérés. A proximité d'éléments dopants en particulier, ces tenseurs doivent être différenciés pour chaque type d'éléments.

ii. Environnement magnétique gelé

Dans le cas d'un ordre magnétique à grande distance, les champs magnétiques locaux ont souvent une intensité du même ordre de grandeur que celle du champ appliqué, en particulier dans le cas où les noyaux sondés sont couplés aux spins gelés. (Sinon, le champ local est d'origine dipolaire et est souvent faible). De plus, ils en sont en général indépendants du champ  $\vec{H}_0$  et la direction du champ magnétique résultant  $\vec{H}_0 + \vec{H}_{loc}$  peut être différente de celle de  $\vec{H}_0$ , modifiant ainsi la direction de l'aimantation moyenne à l'équilibre. Il faut toutefois prendre garde aux modifications que le champ appliqué peut dans certains cas amener sur un ordre magnétique gelé, que ce soit sur l'intensité des moments locaux ou sur leur direction. Ceci sera rediscuté en détail dans la partie correspondante (p51)

## b) Environnement quadrupolaire électrique

### i. Hamiltonien quadrupolaire

Un noyau de spin  $I \neq 1/2$  est sensible à un environnement électrique quadrupolaire car sa symétrie n'est pas sphérique et qu'il possède donc un moment quadrupolaire  $eQ$  (en C.m<sup>2</sup>) non nul. Il a alors tendance à s'orienter dans le potentiel électrique de façon à minimiser son énergie coulombienne. Les gradients de champ électrique avec lesquels le noyau interagit sont regroupés dans un tenseur  $\overline{V}$  d'ordre 2, d'éléments  $V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$  où  $V$  est le potentiel électrostatique (en volt). Notons  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  les axes où ce tenseur est diagonal. Les valeurs propres  $V_{XX}$ ,  $V_{YY}$  et  $V_{ZZ}$  sont de somme nulle ( $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$ ) et sont définies telles que  $|V_{XX}| \leq |V_{YY}| \leq |V_{ZZ}|$ . L'Hamiltonien traduisant les effets quadrupolaires s'écrit alors:

$$H_{quadrup} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[ V_{ZZ}(3I_Z^2 - I^2) + (V_{XX} - V_{YY})(I_X^2 - I_Y^2) \right]$$

On peut définir le paramètre d'asymétrie compris entre 0 et 1  $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$  et la fréquence quadrupolaire par:  $\nu_Q = (3eQV_{ZZ})/(2I(2I-1)h)$

On réécrit alors l'Hamiltonien quadrupolaire :

$$H_{quadrup} = \frac{h\nu_Q}{2} \left[ I_Z^2 - \frac{I^2}{3} + \frac{\eta}{3} \cdot (I_X^2 - I_Y^2) \right]$$

Dans le cas de la RMN de l'As avec un champ magnétique appliqué de plusieurs tesla, la résolution de ce Hamiltonien peut se faire de façon perturbative car les énergies mises en jeu sont très inférieures à celle de l'Hamiltonien Zeeman ( $\nu_Q \ll \nu_0$ ). On peut alors montrer qu'au premier ordre en  $\nu_Q$ , l'interaction quadrupolaire électrique lève la dégénérescence d'écart en énergie des niveaux Zeeman et fait apparaître des raies supplémentaires appelés satellites quadrupolaire (Figure II-4) : les fréquences de résonances des transitions autres que celle centrale sont décalées d'un facteur proportionnel à  $\nu_Q$  et indépendant de la valeur du champ  $H_0$ . La fréquence de résonance de la transition centrale ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$  pour un noyau de spin demi entier) est quant à elle décalée au second ordre, proportionnellement à  $\nu_Q^2/\nu_0$ . Cette dépendance en champ  $H_0$  inverse de celle des effets paramagnétiques, permettra de différencier déplacements de Knight et déplacements quadrupolaires.

Pour un noyau de spin 3/2, nous pouvons donc nous attendre à trois groupes de raies, respectivement aux alentours de  $\nu_0 - \nu_Q$ ,  $\nu_0 = \mu_0 g \gamma H_0$  et  $\nu_0 + \nu_Q$ . Le groupe en  $\nu_0$  est appelé « raie centrale », et les deux autres « satellites quadrupolaires ».

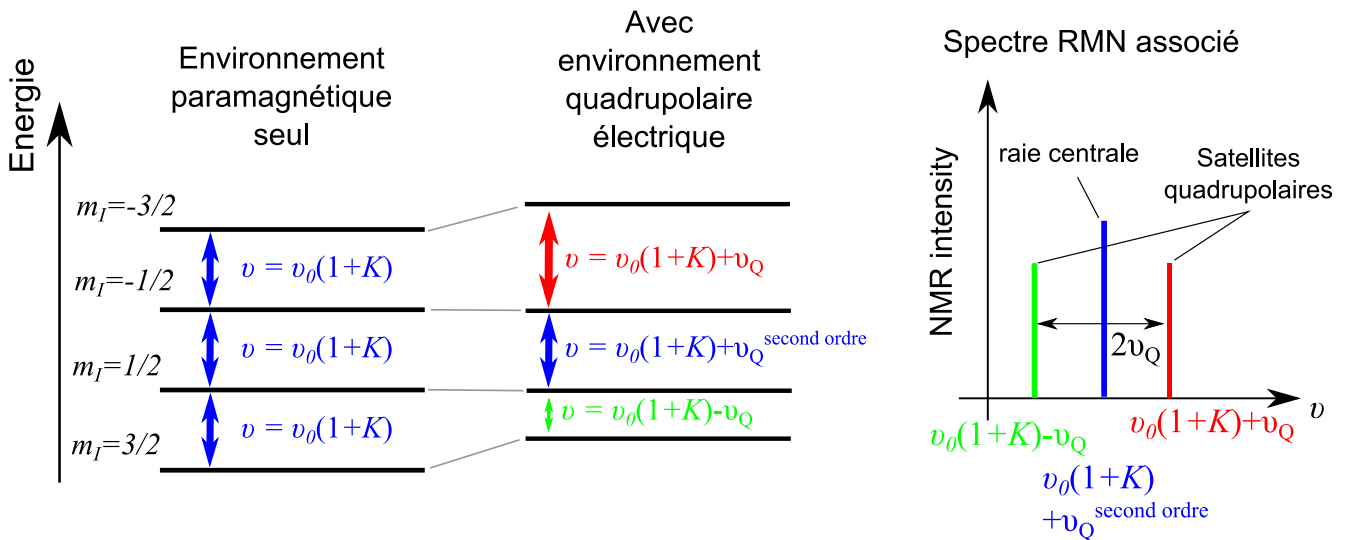


Figure II-4 : Effet d'un environnement quadropolaire électrique sur le spectre RMN d'un spin 3/2 : apparition d'une raie centrale et de deux satellites quadropolaires.

ii. Calcul de la fréquence quadropolaire

L'apparition de gradients de champs électrique non nuls est principalement due à la distribution des ions composant le matériau, mais aussi aux électrons de conduction ainsi qu'à une éventuelle anisotropie des orbitales électroniques autour du noyau sondé. Nous présentons ici un modèle simple de charges ponctuelles qui néglige complètement les contributions orbitales, mais qui permet tout de même de rendre compte des effets principaux et que nous utiliserons dans la suite du manuscrit afin d'évaluer des effets quadropolaires.

Pour calculer la fréquence quadropolaire dans la direction  $i$  d'un noyau situé à l'origine du repère orthonormé  $(O, x, y, z)$ , il nous faut tout d'abord calculer le gradient de champ électrique  $V_{ii}$  en ce site. Nous considérerons tous les ions indicés  $l$  du cristal comme des charges ponctuelles, de charge  $q_l$  et de position  $\vec{r}_l$ . Nous avons\* :

$$V_{ii} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l q_l \frac{(3r_{l,i}^2 - |\vec{r}_l|^2)}{|\vec{r}_l|^5}$$

Afin de s'affranchir des problèmes de convergence, on peut montrer qu'il faut réaliser la somme sur tous les sites situés dans une sphère centrée en  $O$ , et de rayon  $R$  suffisamment grand pour que la somme converge. La fréquence quadropolaire dans la direction  $i$  est alors donnée par† :

$$\nu_{Q_i} = \frac{3eQV_{ii}}{2I(I-1)h} (1-\gamma_s)$$

\* En unité CGS, il n'y a pas le  $1/(4\pi\epsilon_0)$  et l'unité de charge  $e$  est  $e(\text{CGS}) = e(\text{SI}) \cdot 10^8 / (c \cdot 4\pi\epsilon_0) \approx 4.8e^{-10}$

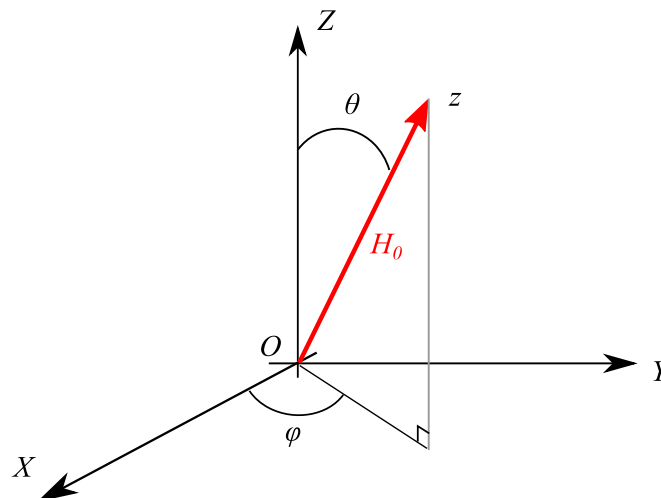
† Formule valable en unité CGS avec  $h = 6.62e^{-27}$ .  $(e^2(\text{CGS}) = e^2(\text{SI}) \cdot 10^9 / (4\pi\epsilon_0)$  car  $4\pi \cdot 10^{-7} \epsilon_0 \cdot c^2 = \mu_0 \epsilon_0 \cdot c^2 = 1$ )

$(1-\gamma_S)$  est le facteur de Sternheimer. C'est un terme phénoménologique qui rend compte des contributions laissées de côté dans notre modèle de charges ponctuelles, notamment la déformation des couches électroniques par le champ magnétique local. Cette correction augmente en général avec la taille de l'atome considéré (Sternheimer 1952, 1954), mais dépend aussi des systèmes dans lequel cet atome s'insère ainsi que de la température. Elle peut être de l'ordre de l'unité comme de plusieurs dizaines.

### c) Cas général : environnements quadrupolaires et magnétiques dans une direction quelconque

Nous nous plaçons dans le cas simple et souvent vérifié où le tenseur quadrupolaire  $\overline{\overline{V}}$  et le tenseur de déplacement  $\overline{\overline{K}}$  sont diagonaux dans la même base  $(O, X, Y, Z)$ . Nous pouvons alors écrire les fréquences de Larmor des différentes transitions  $m_I \leftrightarrow m_I \pm 1$  en fonction des angles  $(\theta, \varphi)$  décrivant la directions du champ magnétique appliqué  $H_0$  dans la base  $(O, X, Y, Z)$  et définis sur la Figure II-5.

Les formules écrites ci-dessous sont celles utilisées lors de la simulation des spectres RMN dans l'état paramagnétique. Dans l'état magnétique, ou en présence d'impureté magnétique, il suffit de remplacer le champ  $\vec{H}_0$  par le champ  $\vec{H}_0 + \vec{H}_{loc}$  sur chaque site. Cela redéfinit la fréquence  $\nu_0$  mais aussi les angles  $(\theta, \varphi)$  si le champ  $\vec{H}_{loc}$  n'est pas dans la même direction que  $\vec{H}_0$ .



**Figure II-5 : Définition des angles  $(\theta, \varphi)$  dans la base des vecteurs propres des tenseurs de déplacement et quadrupolaire  $(O, X, Y, Z)$ .**

La fréquence de résonance de la transition centrale au 2<sup>nd</sup> ordre en perturbation est:

$$\nu_{-1/2 \leftrightarrow 1/2}(\theta, \varphi) = \nu_0 (1 + K(\theta, \varphi)) + \nu_{-1/2 \leftrightarrow 1/2}^{(2)}(\theta, \varphi) + O(\nu_Q^3)$$

Et celle d'une transition d'un satellite quadrupolaire  $m_I \leftrightarrow m_I \pm 1$  au 1<sup>er</sup> ordre en perturbation est\* :

$$\nu_{m_I \leftrightarrow m_I - 1}(\theta, \varphi) = \nu_0(1 + K(\theta, \varphi)) + \nu_{m_I \leftrightarrow m_I - 1}^{(1)}(\theta, \varphi) + O(\nu_Q^2)$$

Chacune des raies subit le même déplacement paramagnétique  $\nu_0 K(\theta, \varphi)$ . Avec :

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

L'environnement quadrupolaire se fait ressentir dès le premier ordre en  $\nu_Q$  sur les raies autres que celle centrale en les décalant d'une fréquence :

$$\nu_{m_I \leftrightarrow m_I - 1}^{(1)}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \nu_Q \left[ m_I - \frac{1}{2} \right] \left[ 3 \cos^2(\theta) - 1 + \eta \sin^2(\theta) \cos(2\varphi) \right]$$

Et au second ordre sur la raie centrale en la décalant de la fréquence :

$$\nu_{-1/2 \leftrightarrow 1/2}^{(2)}(\theta, \varphi) = -\frac{\nu_Q^2}{6\nu_0} \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left[ A(\varphi) \cos^4(\theta) + B(\varphi) \cos^2(\theta) + C(\varphi) \right]$$

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

Dans un échantillon sous forme de poudre (et pour  $I \neq 3/2$ ), ces dépendances en  $\theta$  et  $\varphi$  impliquent de très fortes distributions des fréquences de résonance et donc un spectre large.

### 3. Mesures dynamiques : relaxation des spins nucléaires vers l'état d'équilibre

Nous allons maintenant nous intéresser à la façon dont le système de spins nucléaires relaxe vers l'équilibre de Maxwell-Boltzmann après l'application des pulses radiofréquence. Cette relaxation se fait en deux temps : le système commence par relaxer de façon transversale au champ  $\vec{H}_0$  avec un temps caractéristique  $T_2$ , puis de façon longitudinale avec le temps caractéristique  $T_1$  comme il est présenté sur la Figure II-6.

---

\* Nous nous arrêterons à cet ordre car c'est celui qui nous intéressera lorsque nous exploiterons la position du satellite quadrupolaire dans la suite de ce manuscrit.

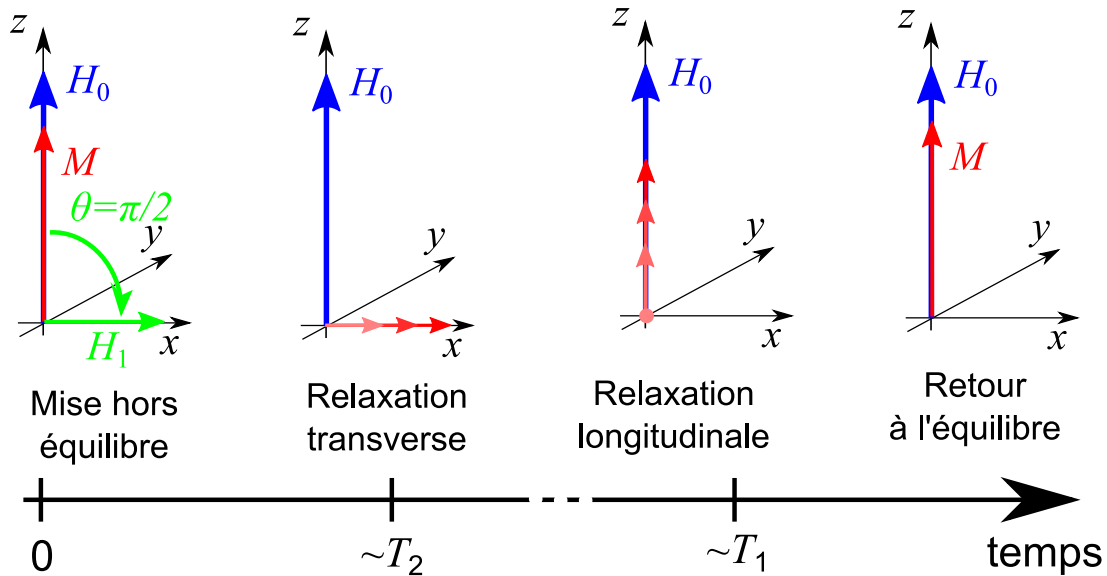


Figure II-6 : Evolution temporelle de l'aimantation nucléaire moyenne (présentée dans le référentiel tournant). Les temps  $T_1$  et  $T_2$  sont les temps caractéristiques des deux relaxations.

#### a) Relaxation transverse : mesure du $T_2$

Nous avons vu qu'une fois l'aimantation moyenne renversée dans le plan  $xy$  par un pulse  $\pi/2$ , les précessions libres des spins nucléaires autour de  $\vec{H}_0$  sont distribuées selon les champs locaux vu par chaque noyau. Ceci résulte dans une diminution progressive de l'aimantation moyenne qui peut être inversé par un pulse «  $\pi$  ». A cette défocalisation réversible s'ajoute une défocalisation irréversible de temps caractéristique  $T_2$  et due à un échange d'énergie entre noyaux. Ceci nous empêche de refocaliser pleinement l'écho de spin pour des temps entre pulses «  $\pi/2$  » et «  $\pi$  »  $\tau \leq T_2$ .

Cet échange conserve l'aimantation longitudinale. Il peut se faire par interaction dipolaire directe, ou par une médiation des électrons, et peut se voir comme une homogénéisation de la température des spins nucléaires. Cette homogénéisation se fait avec un temps caractéristique de l'ordre de 1 à 100  $\mu\text{s}$  en général, il n'est typiquement que de quelques  $\mu\text{s}$  en présence de moments magnétiques locaux (impuretés magnétiques ou ordre magnétique à grande distance). Nous présentons sur la Figure II-7 un exemple d'ajustement d'une relaxation longitudinale.

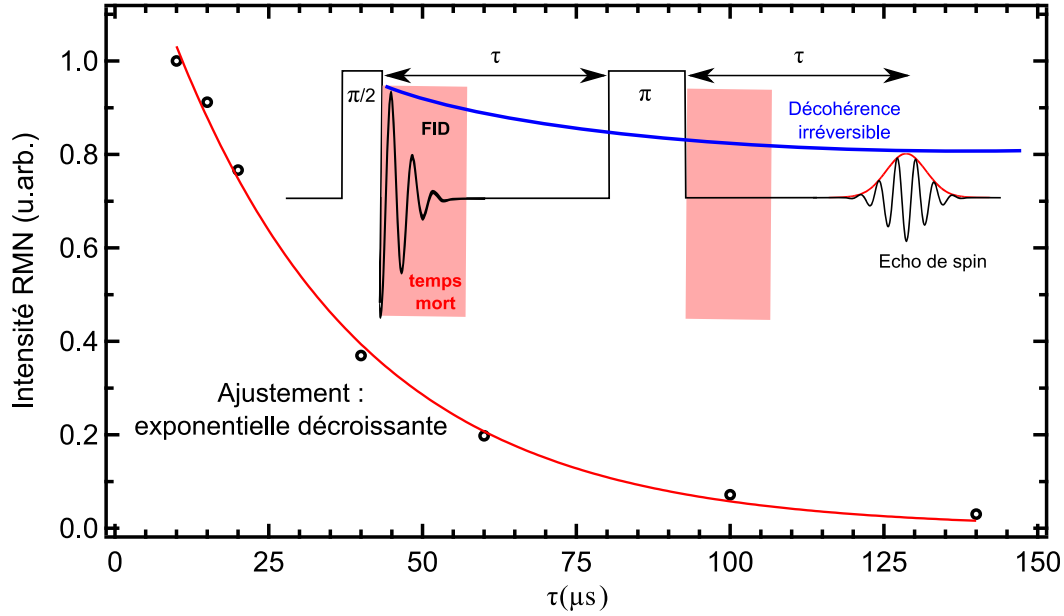


Figure II-7 : Exemple de relaxation transverse sur un pincture de Fe contenant des impuretés magnétiques à  $T = 10\text{K}$  : intensité de l'écho de spin en fonction du délai  $\tau$  de la séquence de pulses «  $\pi/2 - \tau - \pi$  » (cf. insert). La fonction d'ajustement est une exponentielle décroissante  $A \cdot \exp(-t/T_2)$  avec  $T_2 = 30\mu\text{s}$ .

### b) Relaxation longitudinale : mesure du $T_1$

Dans un deuxième temps, les spins nucléaires échangent de l'énergie avec leur environnement et le système relaxe vers la distribution de Maxwell-Boltzmann, homogénéisant leur température avec celle du matériau. Des noyaux soumis à des environnements différents présentent des temps de relaxation différents. L'étude de ces temps de relaxation appelés  $T_1$  est elle aussi très riche.

Chaque spin transitant indépendamment des autres, cette relaxation fournit de l'énergie au réseau par quantité  $\sim h\nu_0 \sim 10^{-6}$  eV. Ceci ne peut donc se faire que si l'environnement accepte des fluctuations de très basse énergie et la relaxation dans un solide se fait donc en général avec le bain électronique environnant. De plus, ce sont les électrons responsables de champs magnétiques transverses à  $\vec{H}_0$  qui seront capable de récupérer l'énergie des spins nucléaires. La mesure du  $T_1$  sonde donc les fluctuations électroniques à  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$  et perpendiculaires à  $\vec{H}_0$ . Les études sont en général traitées en traçant  $1/T_1 T = f(T)$ . En effet, le théorème de fluctuation-dissipation permet de relier la relaxation nucléaire à la partie imaginaire et transversale de susceptibilité électronique  $\chi''_{\perp}$  selon (Moriya 1990) :

$$\frac{1}{T_1 T} = \frac{\gamma^2}{\mu_B^2} k_B \sum_q |A_{\perp}(q)|^2 \cdot \frac{\chi''_{\perp}(q, \omega_0)}{\omega_0}$$

Cette mesure de la susceptibilité électronique est donc faite sur toute la zone de Brillouin, mais à travers le facteur de forme  $A_{\perp}(q)$  (transformée de Fourier du couplage hyperfin) qui peut en filtrer une partie et que l'on ne peut varier librement.

Dans un métal, le temps de relaxation  $T_1$  est de l'ordre de la ms, (il peut atteindre plusieurs heures dans un isolant) et le rapport  $1/T_1T$  est constant (loi de Korringa). Au contraire, il diverge à la température de transition vers un état magnétique, comme par exemple l'état antiferromagnétique des supraconducteurs à base de Fe.

En pratique, une évaluation rapide du temps de relaxation longitudinale de l'aimantation  $T_1$  peut être faite en modifiant le temps de répétition de la mesure (Mitrović 2001). Pour des mesures plus précises, nous utiliserons la méthode dite « saturation-recovery » présentée sur la Figure II-8. L'idée est de saturer l'aimantation moyenne grâce à un premier pulse «  $\pi/2$  », puis de la laisser relaxer pendant un temps  $t$ . Une mesure standard d'écho de spin est alors réalisée pour différents temps  $t$  afin de connaître la dépendance temporelle de l'aimantation longitudinale  $M(t)$ . Cette dépendance temporelle peut être écrite en résolvant les équations de Bloch (Slichter, 1978).

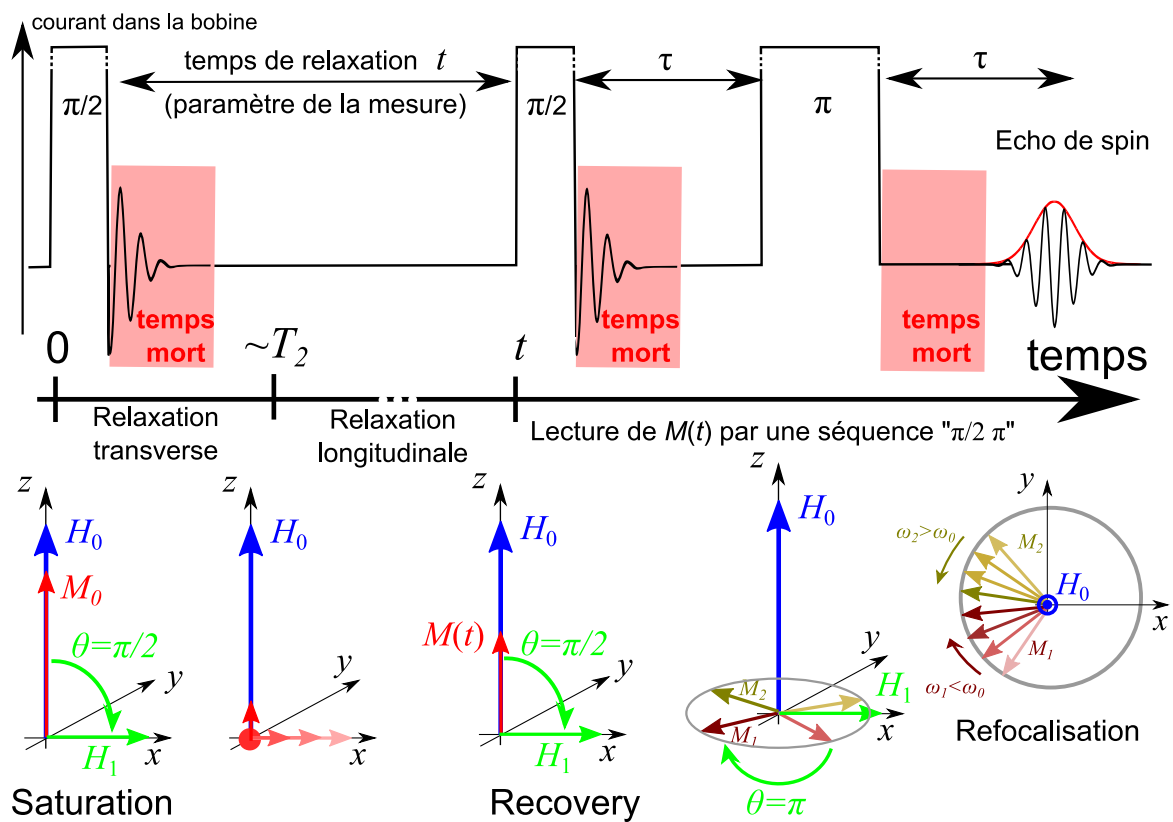


Figure II-8 : Principe de la méthode de mesure du temps de relaxation  $T_1$  par « saturation recovery »

Pour un spin nucléaire 1/2, nous trouvons pour l'aimantation longitudinale une croissance exponentielle:

$$M(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1})$$

Avec  $T_1$  le temps de relaxation et  $M_0$  l'aimantation nucléaire à l'équilibre.

Pour la transition centrale d'un spin nucléaire 3/2 nous trouvons :

$$M(t) = M_0(1 - (0.9e^{-6t/T_1} + 0.1e^{-t/T_1}))$$



Dans plusieurs de nos expériences, cette loi n'est pas vérifiée. Cela peut être la conséquence de différents phénomènes physiques : inhomogénéités spatiales dues à la présence de moments magnétiques locaux dilués, présence de vortex dans l'état supraconducteur, distribution des valeurs de  $T_1$ , contribution quadrupolaire... Dans ce cas, nous ajusterons nos résultats phénoménologiquement avec une évolution temporelle mettant en jeu une exponentielle étirée d'un paramètre  $\alpha$  :  $M(t) = M_0(1 - e^{-(t/T_1)^\alpha})$ . Nous nous assurerons alors que  $\alpha$  ne dépende pas de la température. Nous présentons sur la Figure II-9 un exemple d'ajustement d'une relaxation longitudinale ou la fonction phénoménologique parvient mieux que la formule analytique à rendre compte de la relaxation expérimentale, notamment à mi-hauteur (entre  $t = 5\text{ms}$  et  $t = 100\text{ms}$ ) où les données sont les plus significatives.

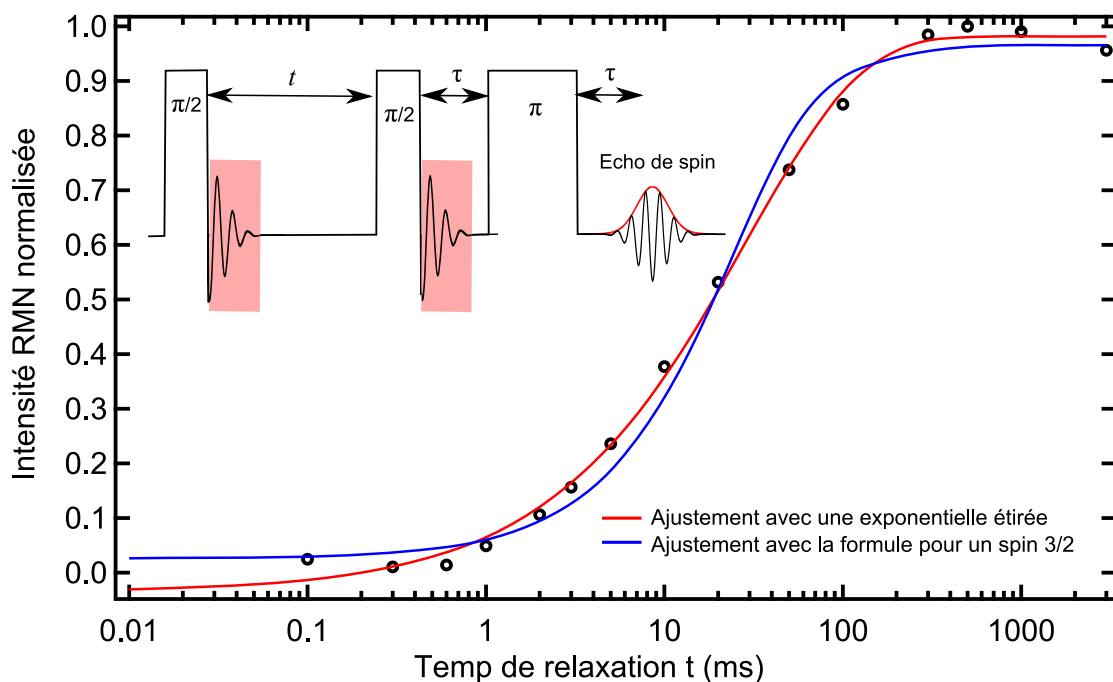


Figure II-9 : Exemple de relaxation longitudinale sur un pic de Fe contenant des impuretés magnétiques à  $T = 10\text{K}$  : intensité de l'écho de spin en fonction du temps de relaxation  $t$ . La fonction d'ajustement phénoménologique (exponentielle étirée avec ici  $\alpha = 0.7$  et  $T_1 = 30\text{ms}$ ) est plus performante que celle analytique (donnant ici  $T_1 = 140\text{ms}$ ) car elle prend mieux en compte les points proche de la mi-relaxation.

## 4. Dispositif expérimental

### a) Le champ magnétique statique

Dans notre étude nous avons réalisé nos mesures dans deux montages expérimentaux différents produisant le champ magnétique statique nécessaire à la RMN.

- Un montage produisant un champ magnétique fixe de  $\mu_0 H_0 = 7.4935(1)\text{T}$  : ce champ est créé par une bobine supraconductrice plongée en permanence dans de l'Hélium liquide. La très grande homogénéité de cette bobine ( $\sim 1\text{ppm}$ ) permet de faire des mesures de déplacement RMN très précis. Par contre, l'impossibilité de varier la valeur du champ implique que le spectre RMN est

réalisé en balayant la fréquence d'irradiation, ce qui nécessite de réaccorder la tête de mesure RMN (voir ci-après) et ce qui n'est pas adaptée à la mesure de spectres s'étendant sur une large gamme de fréquences.

- Un montage produisant un champ magnétique variable entre  $\mu_0 H_0 = 0\text{T}$  et  $\mu_0 H_0 = 14\text{T}$  : ce champ est créé par une bobine supraconductrice maintenue à très basse température par un circuit fermé de type « cryo-cooler ». L'homogénéité du champ est assurée par des bobines auxiliaires mais la valeur absolue du champ peut dévier de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-3}\text{T}$  (20 Gauss) après un large balayage du champ. Une calibration avec un échantillon de référence ou une comparaison avec le champ statique décrit plus haut est alors nécessaire. La possibilité de varier la valeur du champ rend cette bobine particulièrement utile lorsque les spectres RMN sont très larges en fréquence : la fréquence d'irradiation reste inchangée, assurant la constance de l'accord de la tête RMN.

## b) Dispositif électronique et tête de mesure

Ce dispositif électronique utilisé pour émettre les pulses, les transmettre à l'échantillon, puis recevoir et traiter le signal RMN est présenté sur la Figure II-10.

- L'étage d'émission : Le signal radiofréquence est généré à la fréquence d'irradiation voulue, il est ensuite découpé en pulses rectangulaires de durée de quelques  $\mu\text{s}$  puis amplifié avant d'être envoyé dans la tête de mesure. Après amplification, les pulses ont une puissance de plusieurs centaines de Watt. Ils ne doivent par ailleurs pas être altérés par cette amplification et conserver leur forme rectangulaire car elle est essentielle dans le traitement en transformé de Fourier qui suivra.

- La tête de mesure : L'élément principal est une bobine, orientée transversalement au champ appliqué  $\vec{H}_0$  afin de créer le champ oscillant  $\vec{H}_1$  à partir des pulses transmis par l'étage d'émission et afin d'induire les transitions nucléaires. Cette bobine est réalisée au plus près de l'échantillon avec du fil de cuivre de diamètre  $d$  compris entre 0.1mm et 0.7mm, on note son inductance  $L$  et sa résistance  $R$ . Elle est incorporée dans un circuit « bouchon » composé de deux capacités variables  $C$  et  $C'$  qui permet d'adapter l'impédance au reste du circuit électronique ( $R_{\text{circuit}} = 50\Omega$ ) et dont la fréquence de résonance peut être accordée à celle d'irradiation. En plus de transmettre les pulses radiofréquences à l'échantillon, la bobine récupère le signal nucléaire induit et le transmet au circuit de réception. Le facteur de qualité du circuit doit donc être suffisamment élevé pour transmettre au mieux la puissance des pulses et réduire au maximum le rapport signal/bruit. Il faut cependant trouver un compromis car le circuit joue le rôle de filtre passe bande et une forte valeur du facteur de qualité implique une faible gamme de fréquence transmise et donc un spectre RMN filtré.

- L'étage de réception : Un préamplificateur bas-bruit est situé juste à la sortie de la tête de mesure afin d'optimiser au maximum le rapport signal/bruit. Le signal est ensuite divisé en 2 signaux déphasés, qui sont à leur tour démodulés à la fréquence d'irradiation afin d'obtenir des signaux basses fréquences en phase ( $0^\circ$ ) et en quadrature de phase ( $90^\circ$ ) et donc les parties réelle et imaginaire de la transformée de Fourier du signal initial. Différents amplificateurs hautes (HF) et basses (BF) fréquences sont utilisés afin de travailler avec un signal final accessible à la carte d'acquisition.

- Acquisition : Une carte d'acquisition intégrée dans un ordinateur échantillonne ensuite ces deux signaux à une fréquence variant entre 1MHz et 10MHz. Cet ordinateur est aussi utilisé pour les premiers traitements de données (transformées de Fourier, mesures d'intensité...) ainsi que pour le contrôle automatisé de l'expérience (valeur du champ magnétique, de la température, paramètres des pulses...). Afin d'améliorer le rapport signal/bruit (le signal est de l'ordre du  $\mu\text{V}$ ), la mesure est répétée un grand nombre de fois (typiquement  $10^3$  à  $10^6$  dans cette étude) : le rapport signal/bruit évolue comme  $\sqrt{N}$  où  $N$  est le nombre d'acquisitions. Le temps entre deux acquisitions est de l'ordre de la dizaine de milliseconde.

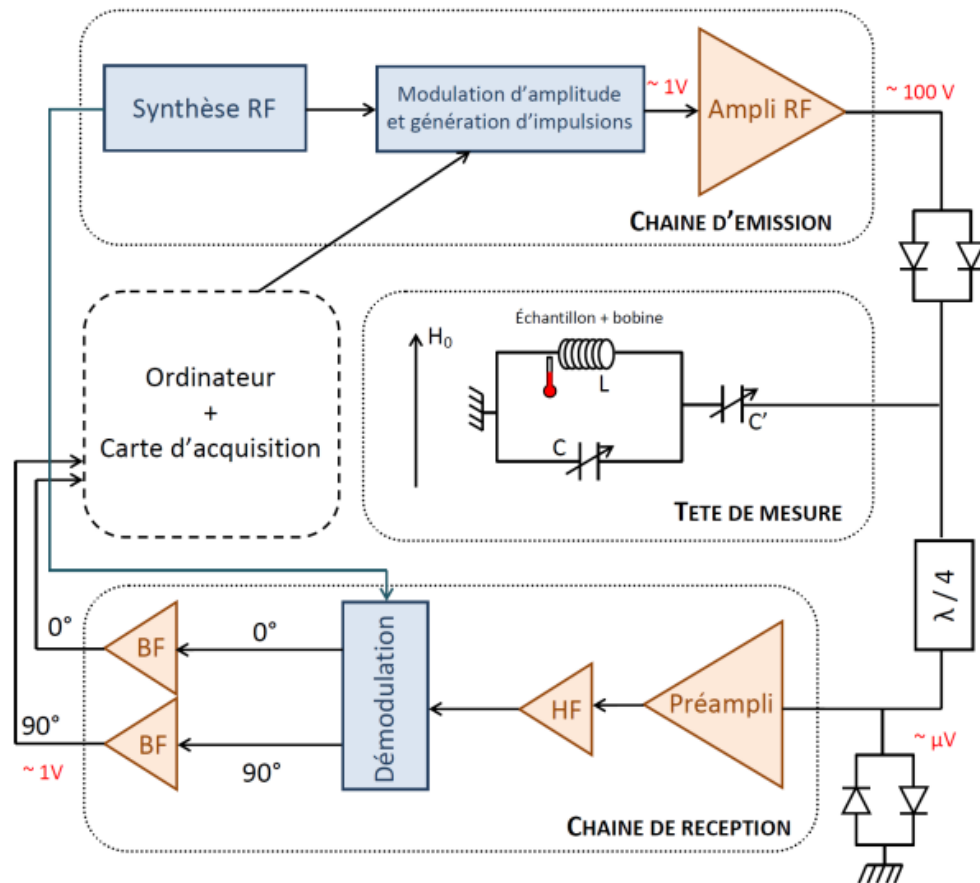


Figure II-10 : Dispositif électronique expérimental utilisé dans cette étude (Kermarrec 2012)

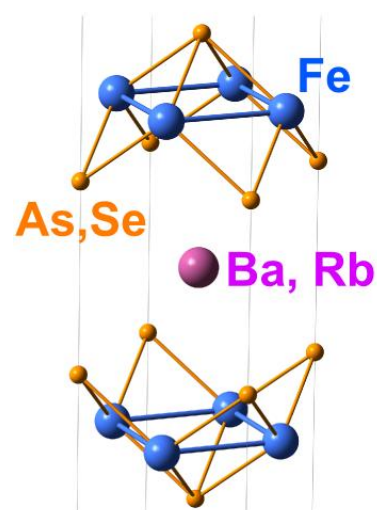
### c) Cryogénie

L'étude en température des échantillons est assurée par différents types de cryostats : de 80K à 300K, le refroidissement s'effectue avec un flux d'azote gazeux, ce qui permet d'éviter les problèmes d'arcs électriques qui apparaissent sous flux d'Hélium. De 4K et 80K le refroidissement s'effectue avec un flux d'hélium gazeux. Dans les deux cas, la température est mesurée au plus près de l'échantillon par un thermomètre placé à côté de la bobine entourant l'échantillon. La régulation de température se fait à partir d'une résistance chauffante placée dans le cryostat et d'un régulateur PID (proportionnel intégrale dérivée).

L'amplitude du signal RMN étant inversement proportionnel à la température, les mesures à basse température nécessitent en général un nombre d'acquisition moindre. Ceci n'implique pas nécessairement un temps d'acquisition moindre. Par exemple, si le temps de relaxation  $T_1$  augmente drastiquement en refroidissant, il faudra d'autant plus espacer les séquences de pulses afin de laisser le système relaxer jusqu'à l'équilibre entre deux mesures.

## 5. Spécificités expérimentales de notre étude

Ce sont les atomes de Fe qui sont responsables de la physique des supraconducteurs à base de Fe, mais l'isotope naturellement abondant, le  $^{56}\text{Fe}$ , ne possède malheureusement pas de spin nucléaire, ce qui nous interdit de l'étudier directement par RMN. Nous l'étudions donc indirectement, en sondant les atomes qui lui sont proches. Dans cette étude, nous avons réalisé la spectroscopie des noyaux d' $^{75}\text{As}$  dans les pnictures de Fe et des noyaux de  $^{87}\text{Rb}$  et de  $^{77}\text{Se}$  dans les matériaux de la famille « 245 ». Le couplage des noyaux d' $^{75}\text{As}$  et de  $^{77}\text{Se}$  avec les propriétés électronique des plan d'atomes de Fe a déjà été démontré dans plusieurs études précédentes (Kitagawa 2008; Laplace 2009; Ning 2009a; Torchetti 2011; Yu W. 2011) et nous verrons au chapitre III que bien qu'ils soient plus éloignés, les noyaux de  $^{87}\text{Rb}$  sont eux aussi suffisamment bien couplés aux plans de Fe pour nous permettre de sonder la physique des supraconducteurs à base de Fe. Les propriétés de chacun de ces noyaux sont présentées dans le Tableau II-1.



Noyau	Spin (unité de $\hbar$ )	Abondance naturelle (%)	Facteur gyromagnétique $\bar{\gamma}$ (MHz/T)	Moment quadrupolaire e.Q ( $10^{-28} \text{ C.m}^2$ )
$^{75}\text{As}$	3/2	100	7,2918	0,29 e
$^{77}\text{Se}$	1/2	7.58	8,1180	0
$^{87}\text{Rb}$	3/2	27.85	13,9310	0,13 e

Tableau II-1 : Propriétés RMN des noyaux sondés dans cette étude.

### a) Gamme de fréquences explorée

Les noyaux d'As et de Rb, qui sont ceux sur lesquels portent la grande majorité de nos mesures, possèdent tous les deux un spin nucléaire 3/2. Les spectres RMN présentent donc 3 raies correspondant aux 3 transitions nucléaires : la raie centrale et les deux satellites quadrupolaires visibles sur la Figure II-11. L'espacement entre deux raies est  $2\nu_{\text{QC}}$  ( $\sim 6000\text{kHz}$  pour l' $^{75}\text{As}$  dans  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  à 290K selon (Kitagawa 2008) et  $\sim 3000\text{kHz}$  pour le  $^{87}\text{Rb}$  dans  $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ ) et le spectre total s'étale donc sur une gamme de fréquence de l'ordre de 8000kHz.

De même, un ordre magnétique gelé engendre des champs magnétiques internes intenses qui distribuent l'intensité du spectre sur une grande gamme de fréquence. Typiquement, des

moments magnétiques de  $0.87\mu_B$  distribuent le spectre sur 4T (Kitagawa 2008) ce qui correspond à 30 000kHz dans la spectroscopie de  $^{75}\text{As}$ . L'apparition d'un ordre magnétique gelé incommensurable implique une diminution importante du rapport signal/bruit (d'un facteur 5 à 10 sur l'exemple de la Figure II-11) à une fréquence donnée car l'intensité intégrée sur tout le spectre est quant à elle constante à la transition.

Ces larges distributions en fréquence impliquent que l'obtention d'un spectre complet peut prendre plusieurs heures, voire plusieurs jours. En effet, compte tenu du filtre imposé par la longueur des pulses «  $\pi/2$  » et «  $\pi$  », une mesure d'écho de spin donne en général accès à un domaine de fréquence utile inférieur à 200 kHz, ce qui implique 40 mesures pour un spectre complet dans l'état normal, et 150 dans l'état magnétiquement gelé. Une seule mesure peut elle-même durer plusieurs heures suivant la valeur du rapport signal/bruit et le temps de répétition choisit (cf b)). Sur la Figure II-11 sont tracés des spectres typiques de l'état normal et de l'état magnétique gelé de  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$  avec  $x = 3\%$ . Ces spectres ont été obtenus en 10h environ.

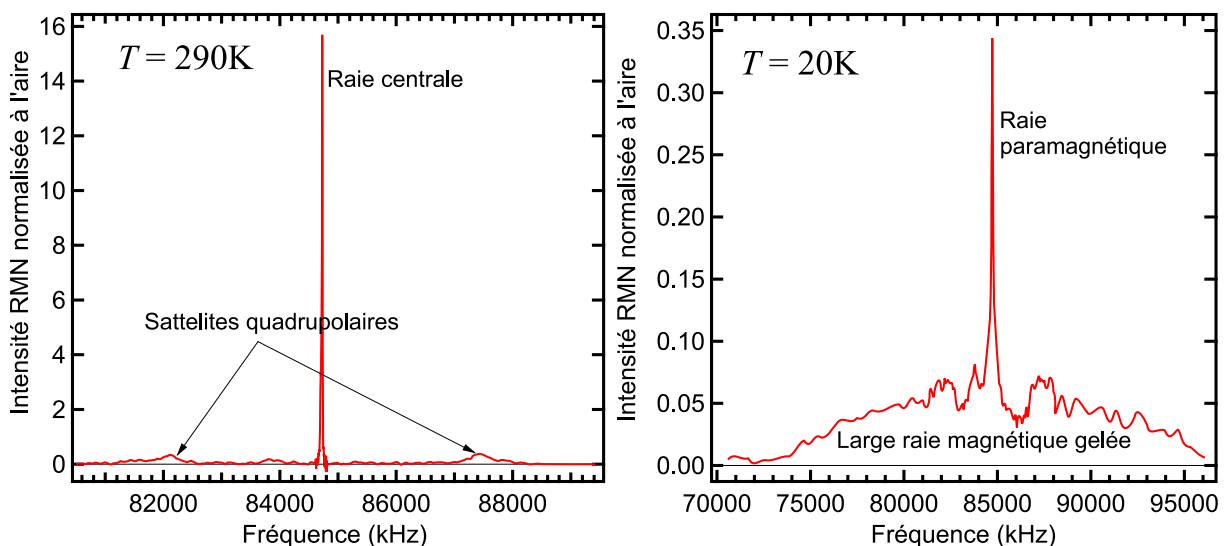


Figure II-11 : Spectres RMN  $^{75}\text{As}$  typiques d'un mono-cristal de  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dopé avec 3% de Ni ( $H_0 // c$ ). Gauche : état normal,  $T = 290\text{K}$ . Droite : état magnétique gelé :  $T = 20\text{K}$ .

### b) Choix du temps de répétition : chauffage et relaxation

Le temps de répétition d'une séquence d'impulsions doit être choisi d'une part pour éviter de chauffer l'échantillon, d'autre part pour permettre au système de spin de revenir à l'équilibre thermodynamique.

- **Chauffage :** Les échantillons utilisés sont des monocristaux de l'ordre de  $10\text{mm}^2$  et de l'ordre de  $0,1\text{mm}$  d'épaisseur, pour une masse de quelques mg. Cette épaisseur est comparable à la longueur de pénétration du courant électrique radiofréquence ( $0,1\text{mm}$  dans  $\text{BaFe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{As}_2$  à  $T = 300\text{K}$ ). Cet effet de peau est responsable d'un échauffement de l'échantillon lorsque le temps de répétition des pulses est trop court. Typiquement, pour des mesures avec  $T < 200\text{K}$  sous flux d'azote ou d'hélium, le temps entre deux séquence «  $\pi/2$ ,  $\pi$  » doit être supérieur à  $50\text{ms}$  afin que l'échantillon ne subissent une élévation de sa température de plus que 1 ou 2 degrés. Expérimentalement, la position

de la raie (ou dans certains cas sa largeur, en présence d'impureté magnétique) est un bon critère de mesure d'une élévation de température de l'échantillon.

- Temps de relaxation  $T_1$  : Dans la majorité des mesures, il est nécessaire d'attendre que le système ait relaxé vers sa position d'équilibre avant de refaire un écho de spin. En effet, l'inverse fausserait toute mesure d'intensité relative et pourrait déformer un spectre par effet de contraste dynamique. En pratique, le  $T_1$  est de l'ordre de quelques dizaines de *ms* dans l'état normal, mais peut augmenter jusqu'à plusieurs secondes en présence d'un gap dans le spectre d'énergie des électrons (phase magnétique ou supraconductrice par exemple).

### c) Orientation in situ des échantillons par rapport au champ $H_0$

Lors de l'étude de monocristaux, il est intéressant de positionner l'échantillon dans le champ  $\vec{H}_0$  selon une orientation particulière. Le fait de connaître les angles  $\theta$  et  $\phi$  peut permettre de mesurer les paramètres de déplacements paramagnétiques et quadropolaires décrits dans la section 2. Dans certains cas, une certaine orientation peut par ailleurs permettre de s'affranchir des effets quadropolaires. Nous présentons l'utilité d'une orientation in situ dans le cas particulier des pnictures de Fe et la façon dont nous l'avons réalisée.

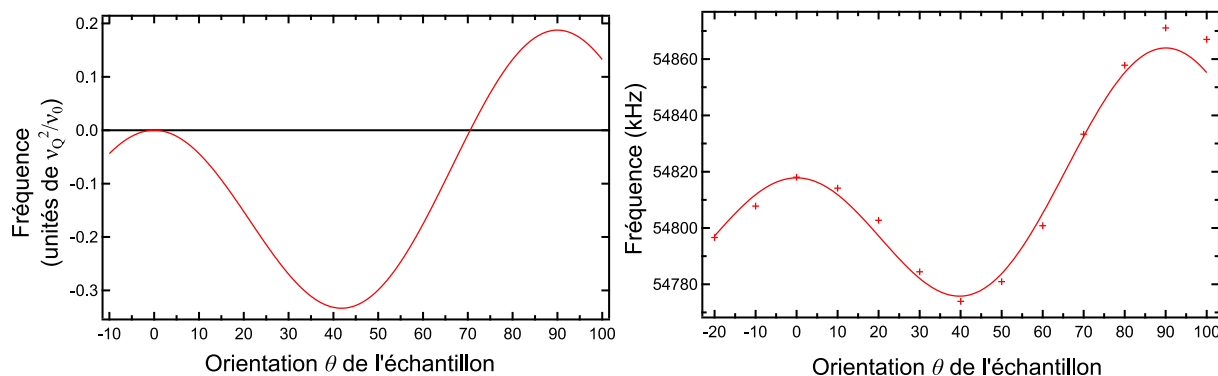
Dans l'état normal, la structure des pnictures de Fe est tétragonale. Ceci implique que les composantes de gradient de champ électriques  $V_{XX}$  et  $V_{YY}$  sont égales (et donc que  $\eta = 0$ ) et que les composantes du tenseur de déplacement paramagnétique  $K_{XX}$  et  $K_{YY}$  le sont aussi. Le déplacement de Knight ne dépend alors plus de  $\phi$  et devient :

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

Et la correction quadropolaire au second ordre sur la raie centrale pour un spin 3/2 est alors:

$$v_{-1/2 \leftrightarrow 1/2}^{(2)}(\theta, \eta = 0) = -\frac{3v_Q^2}{16\nu_0} [-9\cos^4(\theta) + 10\cos^2(\theta) - 1]$$

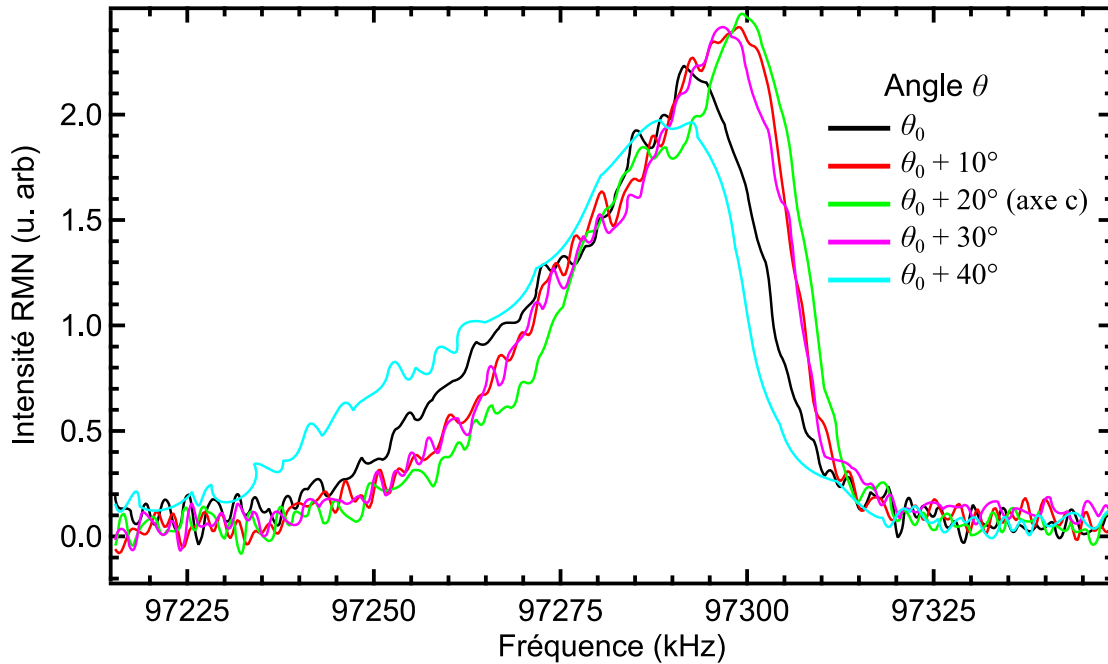
Cette fonction est tracée sur la Figure II-12 gauche. Elle est nulle en  $\theta = 0$  ( $\vec{H}_0 // c$ ), maximale en  $\theta = \pi/2$  et minimale en  $\theta \approx 42^\circ$  ( $\vec{H}_0 // ab$ ).



**Figure II-12 : Gauche : Dépendance de la fréquence de résonance de la raie centrale due aux effets quadrupolaires 2<sup>nd</sup> ordre pour un spin 3/2 et une phase tétragonale. Droite : données expérimentales et ajustement pour BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> dopé au Mn ( $\nu_Q \approx 2500\text{kHz}$ ,  $\nu_0 \approx 54642\text{ kHz}$ ).**

Dans notre montage expérimental, il nous est possible de modifier l'orientation de l'échantillon dans le champ  $H_0$  en faisant tourner le porte échantillon sur son axe. L'orientation est repérée grâce à un rapporteur solidaire de la tête de mesure. Notre montage expérimental nous permet de faire des pas avec une précision variant de 5° à 10° selon la taille de l'échantillon.

Nous chercherons dans certains cas à nous affranchir des effets quadrupolaires sur la raie centrale. Nous orienterons pour cela l'échantillon de sorte que  $\theta = 0$  : l'axe Z (ou c) des tenseurs de déplacement paramagnétique et quadrupolaire est selon la direction de  $\vec{H}_0$  et on dit que l'on est orienté « selon l'axe c » (l'orientation perpendiculaire est appelé « selon ab »). Pour chaque échantillon, un alignement in situ est alors réalisé en recherchant les extremums de la position de la raie en fonction de  $\theta$ . La Figure II-13 montre le réglage d'une telle orientation autour de l'axe c ( $\theta = 0$ ) pour un monocristal de BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> dopé au Co et au Mn. Pour les études « selon ab », on réalise de la même façon l'orientation de l'échantillon telle que  $\vec{H}_0 // ab$ .



**Figure II-13 : Orientation d'un échantillon de  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)_2\text{As}_2$  sous champ : recherche de l'orientation selon l'axe  $c$  ( $\theta = 0$ ). Les angles sont mesurés sur un rapporteur solidaire du porte échantillon. La position de la raie en fréquence est maximale pour un angle de  $\theta_0 + 20^\circ$  : c'est la position telle que  $\vec{H}_0 // c$ .**

Nous pouvons de plus tracer la position de la raie centrale pour toute la gamme d'orientation afin de l'ajuster et de remonter à la fréquence quadrupolaire  $\nu_Q$ . Un tel exemple est présenté sur la Figure II-12 droite où nous reconnaissons la dépendance analytique en angle présenté en juxtaposé. Dans les cas plus compliqués (déplacement paramagnétique de Knight  $K$  non isotrope,  $\eta$  non nul), il peut être nécessaire de réaliser la même expérience avec différents champs magnétiques appliqués afin de séparer les contributions quadrupolaires de celles paramagnétiques et ainsi de remonter aux différents paramètres du système  $K_x, K_y, K_z, \nu_Q$  et  $\eta$ .

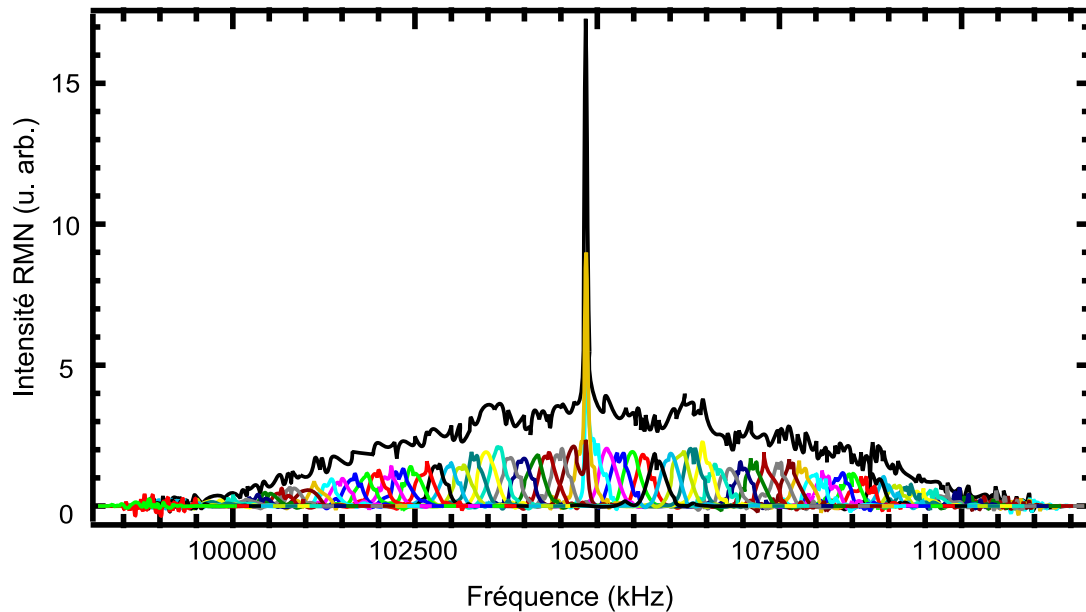
#### d) Obtention de spectres larges : recombinaisons

On ne peut mesurer un spectre large (plusieurs MHz) en une seule séquence d'écho de spin «  $\pi/2 - \pi$  » car la gamme de fréquence sondée est limitée par deux filtres passes bandes. Le premier est celui du circuit RLC de la bobine d'émission : il ne peut être supérieur à quelque MHz tout en transmettant suffisamment de puissance pour faire transiter les spins nucléaires. Le second filtre passe bande est dû aux pulses eux-mêmes : il est de largeur inversement proportionnelle à la durée du pulse «  $\pi$  ». Ce pulse ne peut être aussi court que l'on veut tout en restant en conditions de «  $\pi/2$  » ( $\mu_0 g \gamma H_1 t = \pi/2$ ) car l'amplitude  $H_1$  est limitée par l'électronique radiofréquence et par l'induction d'arcs électriques intempestifs. Nous nous limitons en général à des impulsions de quelques  $\mu\text{s}$  ce qui implique un filtre effectif de l'ordre de 100kHz à mi-hauteur.

Afin d'obtenir le spectre total, il faut donc soit modifier la fréquence d'irradiation (et donc réajuster le filtre RLC du circuit de la bobine), soit balayer le champ  $H_0$ . Il suffit ensuite de sommer



toutes les transformées de Fourier individuelles comme il est montré sur la Figure II-14, on parle de recombinaison. Dans les deux cas, il faut ajuster le pas du balayage de façon à ce que la somme des filtres effectifs ait une réponse la plus plate possible. On trouvera des détails dans la thèse de Guillaume Lang (Lang 2009) ou une étude poussée théorique dans l'article de Clark 1995.



**Figure II-14 : Recombinaison du spectre magnétique de la famille « 245 » : les TF individuelles (couleurs) sont recombinaisonnées afin de retrouver le spectre total (noir).**

### **Résumé**

Dans ce chapitre, Nous avons présenté la technique expérimentale de RMN utilisée dans cette étude. Nous avons décrits les différentes propriétés physiques sondées par cette technique, et les moyens d'y parvenir, que ce soit par des mesures statiques ou dynamiques. Nous avons de plus décrit le dispositif expérimental utilisé ainsi que les spécificités de notre étude : larges spectres quadrupolaires et magnétiques, orientation in situ des échantillons, chauffage et temps de relaxations.

### III. Coexistence de phase et fortes corrélations dans la famille « 245 » ?

Nous allons présenter dans cette partie une étude sur les composés RbFeSe qui, lors de leur découverte, ont sérieusement mis en doute le scénario majoritairement admis pour décrire les supraconducteurs à base de Fe (Mazin 2011a; Qimao 2011). Rappelons que ce scénario se place dans une limite de corrélations électroniques faibles ou modérées (Paglione 2010) : les composés parents sont habituellement des semi métaux antiferromagnétiques (AF) avec de petits moments (0.87 $\mu$ B pour BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>), une structure de bande multi orbitale, et présentent de bonnes capacités d'emboitements (« nesting ») des poches d'électrons et de trous au niveau de Fermi. Tout ceci suggère un scénario d'onde de densité de spin, pouvant laisser une supraconductivité se développer lorsque les capacités d'emboitement sont affaiblies, grâce à un dopage trou ou électrons par exemple.

La famille « 245 » remet ce scénario en question car elle présente une supraconductivité à haute température critique semblant coexister avec un très fort antiferromagnétisme. De plus, l'absence de poche de trou à la surface de Fermi remet en question le scénario itinérant et rapproche cette famille de celle des cuprates. Un dernier élément concerne la stœchiométrie des matériaux : Il existe des lacunes de Fe qui s'ordonnent en une sur-structure et dont le rôle envers les différentes phases n'est pas compris.

La sonde locale à l'échelle atomique qu'est la RMN a déjà permis d'étudier des systèmes présentant une coexistence de phases ainsi que de fortes corrélations. Elle a par exemple permis de montrer la coexistence à l'échelle atomique de supraconductivité et antiferromagnétisme dans les pnictures de Fe (Julien 2009; Laplace 2009) ainsi que l'existence d'une phase de « pseudogap » dans les cuprates (Alloul 1989). Cette technique paraît donc tout particulièrement adaptée aux problèmes soulevés par la famille « 245 ».

Dans un premier temps, nous présenterons les échantillons, ainsi que leurs propriétés mettant en défauts le scénario rappelé ci-dessus. Nous montrerons ensuite de quelle façon nos mesures de RMN permettent de montrer que les phases SC et AF sont séparées spatialement, puis que la phase SC ne comporte pas de lacunes de Fe. Enfin, nous mènerons une étude quantitative permettant de remonter à la stœchiométrie en Rb de cette phase supraconductrice. Ceci nous permettra de conclure que la supraconductivité dans cette nouvelle famille possède en fait bien plus de point commun avec celle de la famille « 122 » qu'on ne le supposait de prime abord.

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication (Texier 2012a), accompagnée du label « Editor's suggestion ».

## 1. La famille « 245 » : une famille atypique parmi les supraconducteurs à base de Fer

### a) Absence de poche de trous et symétrie du gap supraconducteur

La supraconductivité a été observée dans la famille de composés de séléniures de Fe de type  $A_x\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$  (avec  $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) pour la première fois en novembre 2010 (Guo 2010) puis par (Fang 2011; Krzton-Maziopa 2011; Wang A. F. 2011). L'échantillon de composition nominale  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  présentait un comportement isolant (semi-conducteur) entre  $T = 300\text{K}$  et  $T = 105\text{K}$ , puis un comportement métallique jusqu'à la supraconductivité apparaissant à  $T_c = 30\text{K}$  (Figure III-1).

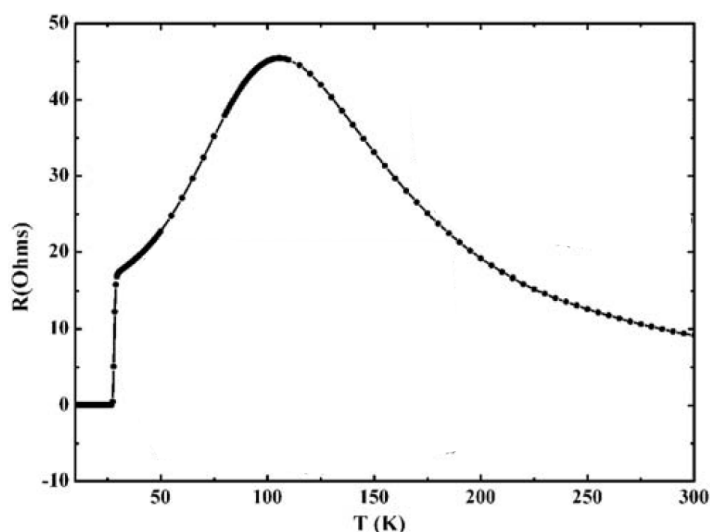


Figure III-1 : Résistance dans le plan  $ab$  de l'échantillon de composition nominale  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  : le comportement est isolant (semi-conducteur) entre  $T = 300\text{K}$  et  $T = 105\text{K}$ , puis métallique jusqu'à la supraconductivité apparaissant à  $T_c = 30\text{K}$ . (Guo 2010)

Les premières mesures d'ARPES ont montré que la surface de Fermi comportait une différence importante avec celle typique des pnictures de Fe : aucune poche de trou n'est visible, notamment au point  $\Gamma$ , centre de la zone de Brillouin (Qian 2011). Cette poche de trou est pourtant pré-requise pour tout modèle itinérant mettant en jeu un emboîtement de différentes régions de la surface de Fermi, et notamment pour un modèle de supraconductivité de symétrie  $s^\pm$ .

Les calculs de structure de bande mènent comme attendu à de larges poches d'électrons aux points  $(\pm\pi, \pm\pi)$  de la zone de Brillouin. La première réaction des théoriciens fut de croire que le quasi-emboîtement entre poche de trous et d'électrons des pnictures de Fe était ici remplacé par un quasi-emboîtement entre poches d'électrons, ce qui aurait mené à un état de symétrie  $d$  (Maier 2011, Mazin 2011b; Saito 2011; Wang Miaoyin 2011). Cela est en fait faux. En effet, des considérations générales de symétrie montrent qu'un tel état doit comporter des nœuds (Mazin 2011b), et il a été assez rapidement montré par des mesures d'ARPES (Zhao 2011) qu'il n'y avait pas de nœud dans ce supraconducteur. Cela a été ensuite confirmé par des études de RMN (Yu W. 2011) et de chaleur spécifiques (Zeng 2011). Le modèle uniforme de symétrie  $s$  est quant à lui interdit par la proximité d'un fort magnétisme (cf ci-dessous), dont les fluctuations de spin détruirait ce type d'état supraconducteur.

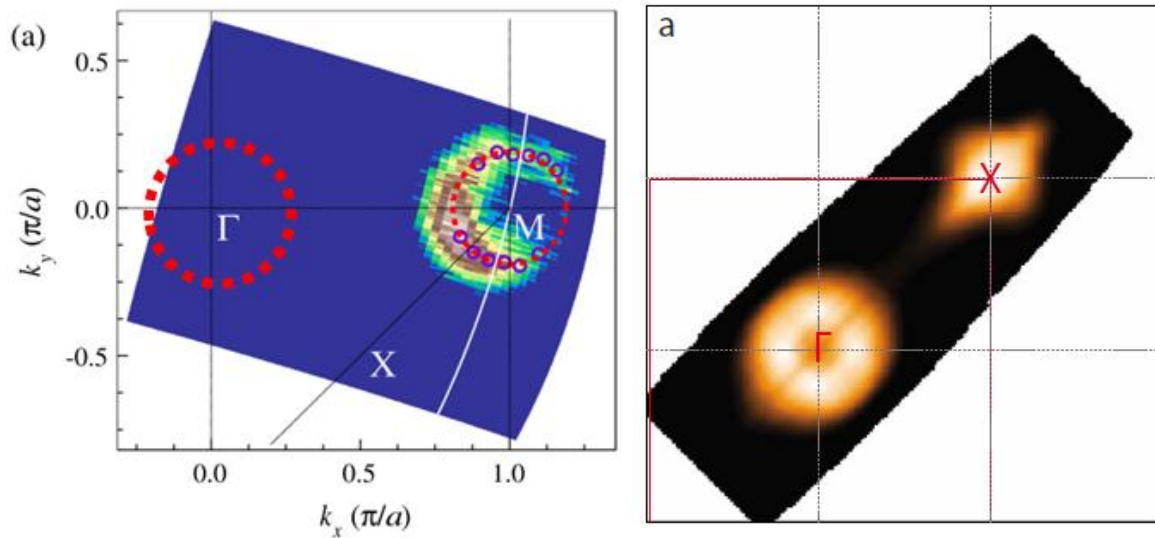
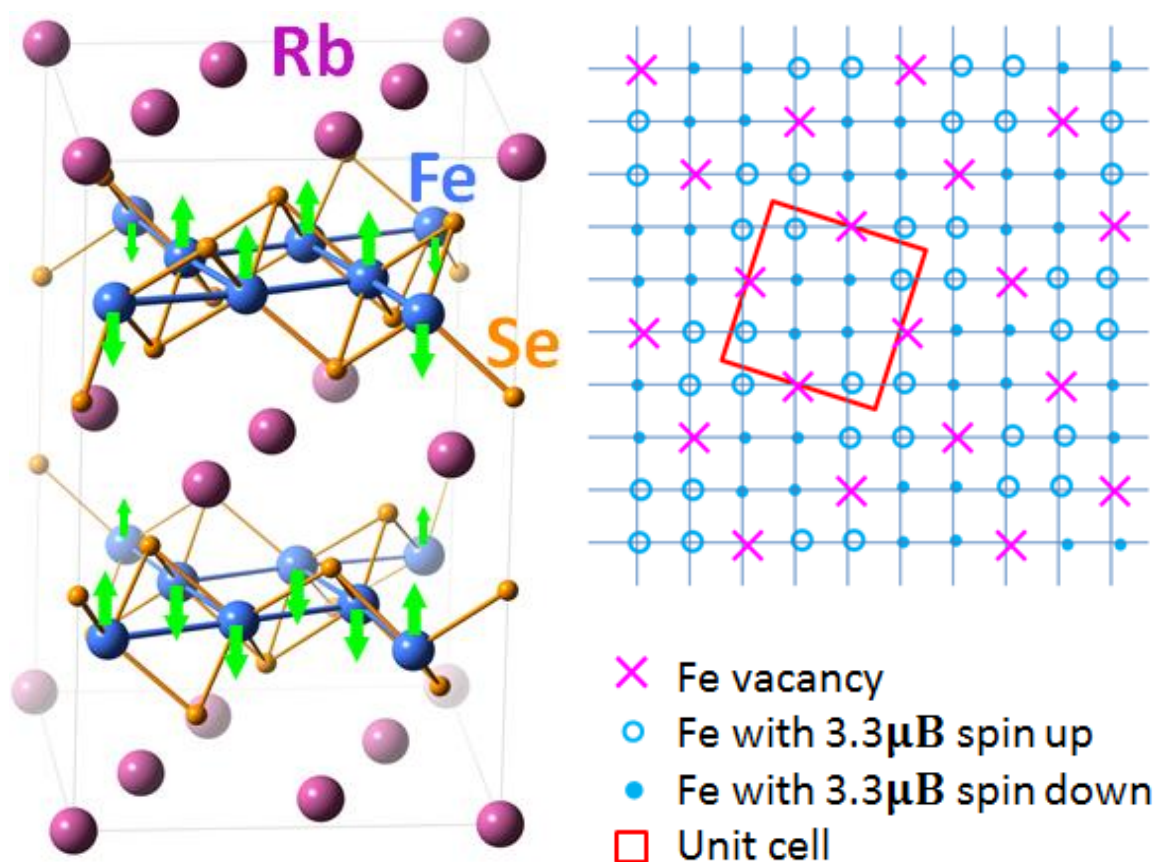


Figure III-2 : Surfaces de Fermi mesurées par ARPES dans la famille 245 (gauche, Qian 2011) et 122 (droite, Yi 2009). Les deux familles présentent une poche d'électrons dans le coin de la surface de Fermi, mais la poche de trou présente au centre (en  $\Gamma$ ) de la surface de Fermi de la famille 122 est totalement absente de celle de la famille 245.

Des mesures de RMN ont par ailleurs montré que les paires de Cooper sont appariées en singulet (Torchetti 2011) car le déplacement de Knight chute brutalement à la transition supraconductrice. De plus, le comportement de la relaxation dynamique  $1/T_1$  dans l'état supraconducteur peut être reproduit par un modèle de symétrie  $s_{\pm}$  ou  $d$  mais pas par un modèle  $s$  isotrope (Kotegawa 2011). Enfin, La loi de Korringa est bien vérifiée à haute température ce qui suggère un comportement métallique mais une déviation à cette loi est observée à basse température impliquant que les corrélations AF de spins sont plutôt faibles. Des fluctuations de basse énergie à basse température ont été observé dans certaines études (Kotegawa 2011) mais pas d'autres (Torchetti 2011).

### b) L'état magnétique est isolant et présente des lacunes de Fe

Les premières mesures de résistance électriques réalisées par Guo 2010 montrent que le matériau est isolant à haute température. Il a été ensuite montré que ces composés présentaient naturellement des lacunes de Fe, et que celles-ci étaient disposées de façon ordonnée dans le matériau (Bacsa 2011). Des expériences de diffusion de neutrons indiquent que le magnétisme apparaît dans des composés déficient en Fe et dont les lacunes de Fe associées forment une superstructure ordonnée en  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  (Bao 2011a; Fang 2011; Pomjakushin 2011) qui peut être vue comme un assemblage de plaquette de  $\text{Fe}_4$  connectées par leurs coins (cf. Figure III-3). La spectroscopie de neutron détecte des spins parallèles sur chaque plaquette, ce qui implique un moment combiné d'environ  $13\mu_B$ . Ces super moments s'ordonnent alors de façon alternée et forment un damier. Cette structure ordonnée correspond à la formule chimique  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  ou en encore  $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  donnant lieu à l'appellation « 245 ».



### c) Coexistence apparente entre supraconductivité et fort magnétisme.

Plusieurs études utilisant par exemple la diffraction de neutron (Bao 2011a; Pomjakushin 2011; Ye 2011), la spectroscopie Mössbauer (Ryan 2011; Li Z.-W. 2012) ou  $\mu$ SR (Shermadini 2011) rapportent une coexistence entre supraconductivité et un très fort antiferromagnétisme. Des températures de transition  $T_N$  allant jusqu'à 550K ainsi que des moments magnétiques allant jusqu'à  $3.3\mu_B$  par atome de Fe ont été observés. De tels moments magnétiques impliquent des champs magnétiques de l'ordre de 40 000T qui sont bien au-delà du champ critique  $H_{c2}$  de tout supraconducteur connu. La question de la coexistence entre un tel état magnétique et la supraconductivité est donc cruciale et n'était pas résolue lorsque notre travail de RMN a débuté. Certaines études concluent que la supraconductivité n'apparaît que lorsque les lacunes de Fe sont ordonnées et l'ordre magnétique établi (Bao 2011b), d'autres insistent au contraire sur le fait que la supraconductivité n'apparaît que lorsque les lacunes sont désordonnées et que supraconductivité et magnétisme peuvent apparaître dans le même échantillon, mais jamais simultanément (Han 2012).

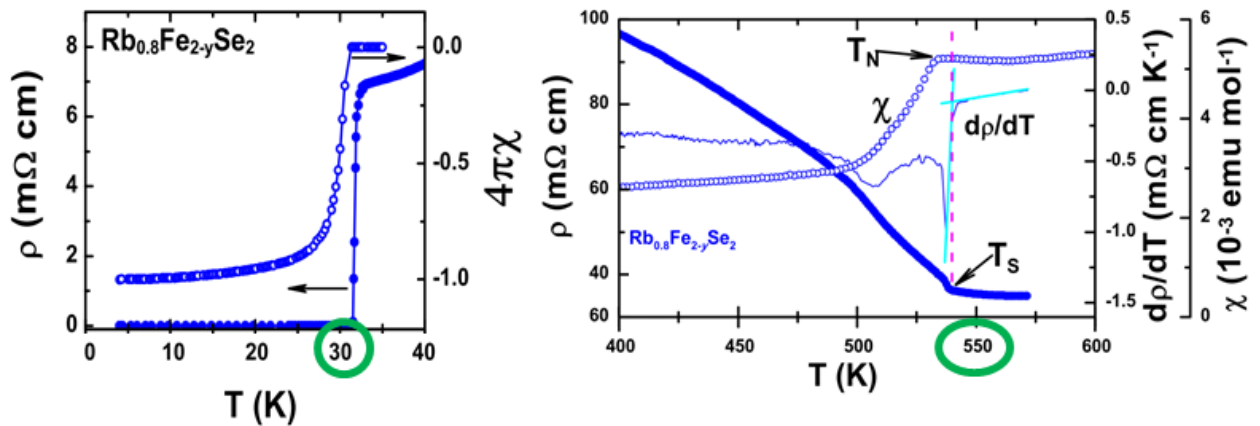
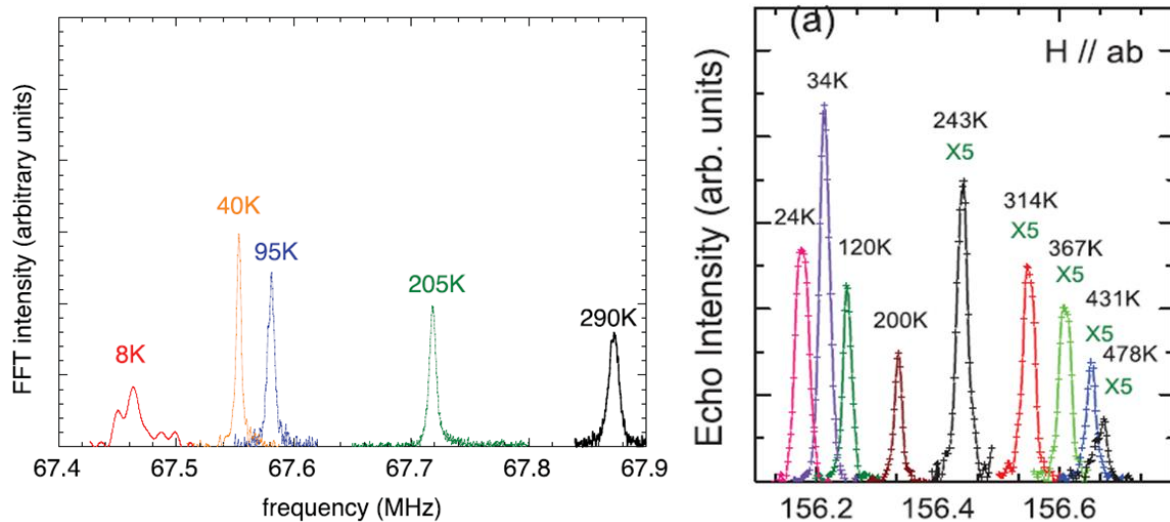


Figure III-4 : Mesures macroscopiques de  $T_c$  et  $T_N$  pour  $Rb_2Fe_4Se_5$  (Liu 2011)

### d) Désaccord sur l'existence d'une séparation de phase

Avant et pendant que nous réalisons cette étude RMN, certains résultats de diffraction de rayons X (Ricci 2011a,b), de neutrons (Wang Meng 2011) ou encore de conductivité optique (Yuan 2012) émettaient l'hypothèse que les phases SC et AF sont en fait séparées spatialement. Dans de récentes mesures de microscopie par effet tunnel (STM) sur des films minces, une séparation de phases AF et SC a été observée dans  $K_yFe_{2-x}Se_2$  (Li W. 2012). Une étude d'ARPES a aussi mesuré la signature électronique dans l'espace réciproque d'une phase isolante séparée à l'échelle mésoscopique d'une autre supraconductrice (Chen 2011). Mais STM et ARPES sont des techniques sondant seulement la surface des matériaux ou des effets particuliers de reconstruction peuvent apparaître, surtout en présence de lacunes de Fe. Cependant, des études de  $\mu$ SR (Shermadini 2012) et de Mössbauer (Ksenofontov 2011) ont-elles aussi montré que les matériaux 245 Rb ou K sont ségrégués entre des phases SC et AF séparés spatialement. Et ces sondes locales et sensibles au magnétisme sont particulièrement à même de détecter une séparation entre des régions isolantes AF et d'autres supraconductrices.

Cela est bien sûr aussi le cas de la RMN, et pourtant, les différentes études de RMN menées sur les noyaux de  $^{87}\text{Rb}$  (Ma 2011) et de  $^{77}\text{Se}$  [Kotegawa 2011; Torchetti 2011; Yu W. 2011] dans ces matériaux n'ont observé qu'une seule raie RMN présentant toutes les caractéristiques d'une phase métallique et supraconductrice très homogène, et n'ont observé aucun signe suggérant une séparation de phase.



**Figure III-5 : Spectres RMN à différentes températures des atomes de  $^{77}\text{Se}$  dans  $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  (gauche, Torchetti 2011) et de  $^{87}\text{Rb}$  dans  $\text{Ti}_{0.47}\text{Rb}_{0.34}\text{Fe}_{1.63}\text{Se}_2$  (droite, Ma 2011). Toutes les études de RMN n'ont visualisé qu'un seul signal métallique et aucune ne conclue à une séparation de phase.**

Ces découvertes favorisaient donc plutôt un scénario de couplage fort, où la physique peut être comprise en considérant un isolant de Mott dopé en porteurs de charges comme pour les cuprates (Yu R. 2011). Plusieurs questions se posaient alors :

- Pourquoi les mesures RMN paraissent-elles contraire à celles des autres sondes locales ? Y a-t-il ou non coexistence entre phases AF et SC ?
- Quelle est la nature de la phase métallique et SC ?
- Cette phase contient-elle des lacunes de Fe (ordonnées ou pas) comme c'est le cas pour la phase isolante ?
- La phase métallique est-elle aussi AF ou bien affectées par une phase AF adjacente ?
- Quel est le dopage effectif, en trou ou électrons, de la phase SC ?

Pour résumer, nous nous demandons si ces composés présentent ou non les même caractéristiques que les autres supraconducteurs à base de Fe. Répondre à cette question est essentiel pour trancher le débat sur la force et le rôle des corrélations dans ces familles de supraconducteur.



## 2. Mesures par RMN : mise en évidence de la séparation de phases

### a) Détails expérimentaux

Nous avons travaillé sur un mono cristal de  $\text{Rb}_{0.74}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ . Ce dernier a été synthétisé dans le cadre d'une étude macroscopique systématique de la famille  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  (Tsurkan 2011). La synthèse des monocristaux est réalisée sous atmosphère d'argon par la méthode de Bridgman. Le trempage a été réalisé pendant 5h à une température de  $1070^\circ\text{C}$  puis la mixture a été refroidie à raison de  $3\text{mm/h}$ . Des mesures de diffraction de rayons X, d'aimantation, de conductivité ainsi que de chaleur spécifique permettent de caractériser les échantillons et de tracer un diagramme de phase de cette famille. L'échantillon présentant la plus haute température de transition supraconductrice  $T_c = 32.4\text{K}$  (cf. Figure III-6) est celui se rapprochant le plus de la composition «  $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  ». il est appelé « BR26 » et c'est sur celui-ci que porte notre étude RMN. Il présente par ailleurs une transition magnétique à  $T_N \approx 600\text{K}$ .

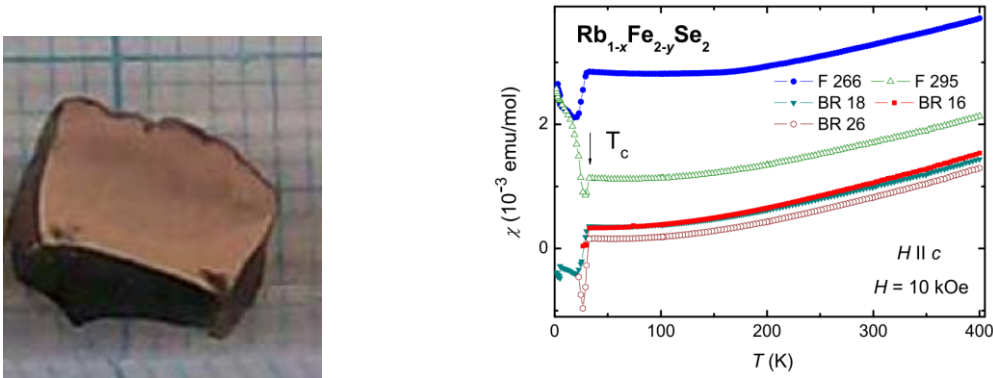


Figure III-6 : Gauche : cliché de l'échantillon de cette étude. Droite : mesure de la susceptibilité magnétique macroscopique. On observe une faible décroissance jusqu'à  $T = 100\text{K}$ , puis un plateau avant la transition SC apparaissant à  $T_c = 32.4\text{K}$ .

La présence et la diffusion facile des alcalins Rb rend cet échantillon sensible à l'air. Celui-ci doit donc autant que possible être protégé de l'air ambiant. Une exposition d'au maximum quelques minutes est possible sans détériorer l'échantillon. Lors de nos mesures RMN, l'échantillon a toujours été confiné sous une atmosphère d'hélium ou d'azote gazeux afin d'éviter sa dégradation. Une exposition à l'air n'a toutefois pas pu être évitée lors de son insertion et extraction dans la bobine RMN, ainsi que lors des changements entre gaz d'échanger hélium / azote et du changement d'orientation (axe  $c$  parallèle ou perpendiculaire au champ  $H_0$ ). L'échantillon a finalement été exposé à l'air pendant 7 minutes, par des étapes ne dépassant pas 2 minutes. Lors de nos dernière mesures et après une nouvelle exposition à l'air, nous avons observé une diminution et un élargissement du signal RMN, significatifs d'une détérioration partielle de l'échantillon.

Les atomes de  $^{87}\text{Rb}$  et de  $^{77}\text{Se}$  portent chacun un spin nucléaire, respectivement  $I_{\text{Rb}} = 3/2$  et  $I_{\text{Se}} = 1/2$ . Leur facteur gyromagnétiques sont respectivement  $\gamma_{\text{Rb}} = 13,9310\text{MHz/T}$  et  $\gamma_{\text{Se}} = 8,1180\text{MHz/T}$ . Il a été possible de faire la RMN de ces deux noyaux sans changer de bobines mais en variant le champ  $H_0$  d'un facteur deux: Les mesures RMN ont été réalisées sous un champ magnétique variable autour de  $\mu_0 H_0 = 13.5\text{ T}$  (pour  $^{77}\text{Se}$ ) et de  $\mu_0 H_0 = 7.5\text{ T}$  (pour  $^{87}\text{Rb}$ ). Toutes les mesures présentées ici ont été réalisées avec le champ magnétique appliqué



parallèlement à l'axe cristallographique  $c$  du cristal. Nous avons aussi réalisé des mesures avec le champ perpendiculaire à cet axe, et ces mesures présentent des résultats similaires. Tous les spectres ont été obtenus avec la technique standard de recombinaison par transformée de Fourier. Les mesures de relaxation ont été réalisées avec une séquence saturation-rétablissement. La transition supraconductrice a été observé in-situ et en présence du champ  $H_0$  par le désaccord de la cavité résonnante à  $T_c = 27$  K à 7.5 T et à  $T_c = 24$  K à 13.5 T (cf. Figure III-7). Nous remarquons ici l'effet du champ RMN appliqué qui implique une réduction de la température de transition SC par rapport à celle mesurée lors de la caractérisation de l'échantillon ( $T_c = 32.4$ K).

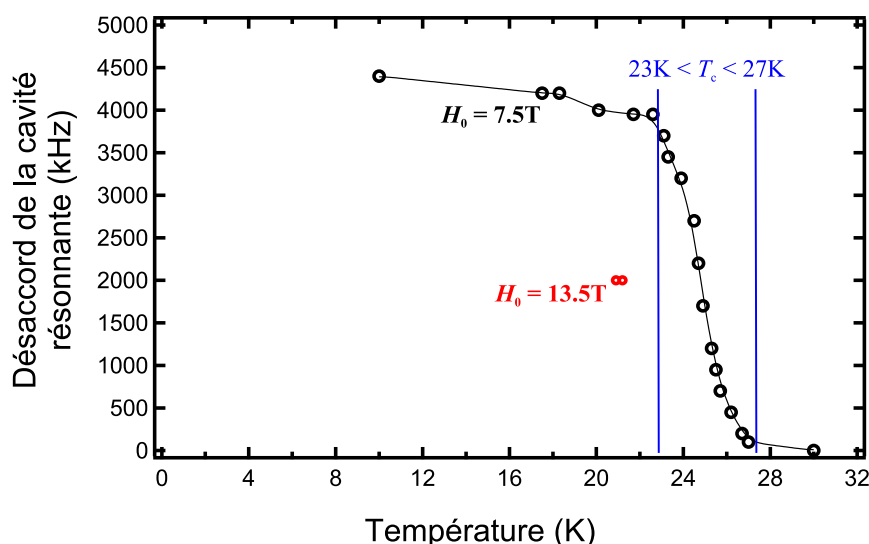


Figure III-7 : Désaccord de la cavité RMN à la transition supraconductrice.

### b) RMN du $^{87}\text{Rb}$ : Deux signaux de dynamiques différentes

Des spectres typiques RMN du noyau de  $^{87}\text{Rb}$  sont tracés sur la Figure III-8. Ils consistent en un ensemble de trois raies fines et d'un large fond sous-jacent indépendants de la température. Nous montrerons que ces deux signaux correspondent respectivement aux phases SC et AF. La première preuve que ces deux signaux correspondent à deux phases aux propriétés physiques différentes est qu'ils n'ont pas la même dynamique. La Figure III-9 montre que les temps de relaxation  $T_2$  de ces deux signaux sont différents à température ambiante :  $T_2 > 1$ ms pour le signal fin et  $T_2 = 12(1)\mu\text{s}$  pour le signal large. Nous pouvons alors les séparer expérimentalement grâce à des mesures par contraste de  $T_2$ : en travaillant à  $T = 285$ K avec une séquence où les pulses  $\pi$  et  $\pi/2$  sont séparés d'un temps  $\tau = 200\mu\text{s}$  ( $T_2^{\text{AF}} \ll \tau \ll T_2^{\text{SC}}$ ), nous obtenons seulement le signal relaxant lentement correspondant au spectre rouge du bas de la Figure III-8 (voir aussi Figure III-10); alors qu'en travaillant à  $\tau = 15\mu\text{s}$ , ( $\tau \approx T_2^{\text{AF}} \ll T_2^{\text{SC}}$ ), nous obtenons les deux signaux et donc le spectre vert. Il suffit alors de soustraire l'un à l'autre pour isoler la composante large sous-jacente : spectre gris de la Figure III-8.

A l'inverse de la RMN de  $^{87}\text{Rb}$ , la RMN du noyau de  $^{77}\text{Se}$  présente seulement une raie fine due à la phase SC et pas de large signal AF comme il est montré sur la Figure III-10. Sachant que nous manquons sans doute une partie du signal RMN de  $^{77}\text{Se}$ , nous l'avons cherché sur une large gamme de fréquence en travaillant avec un  $\tau$  très court mais sans réussite. Nous pouvons tout de même

d'ores et déjà conclure à une séparation (macroscopique ou mésoscopique) de deux phases que l'on appellera respectivement AF et SC.

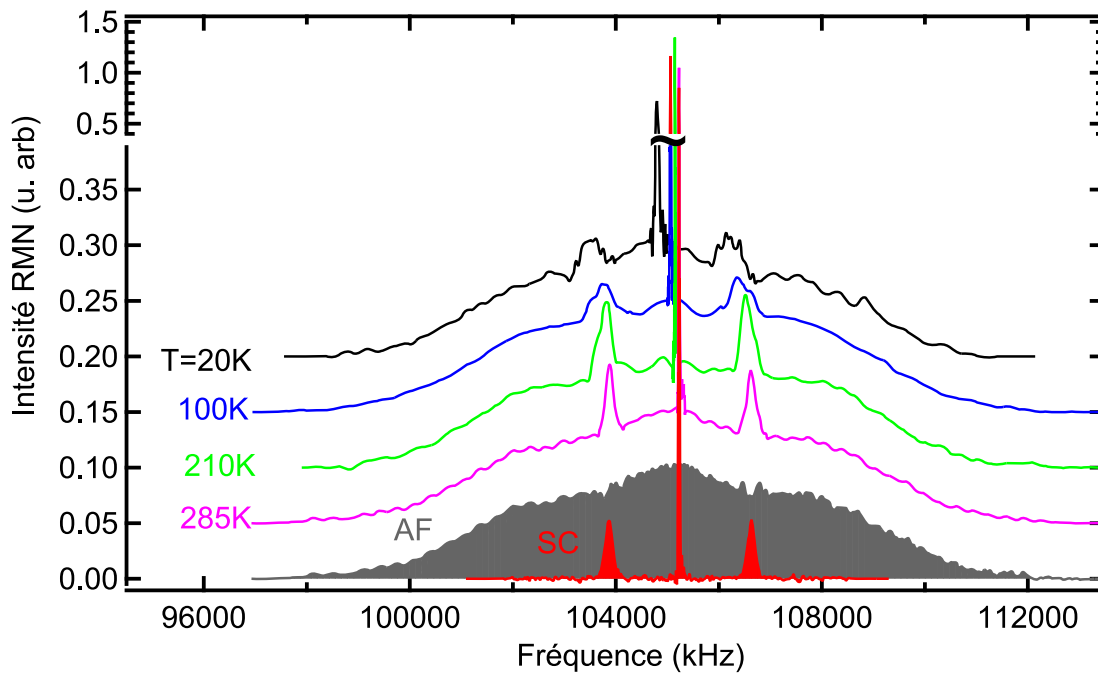


Figure III-8 : Les spectres RMN de  $^{87}\text{Rb}$  pour  $H//c$  à plusieurs températures présentent une contribution SC fine et une AF large qui peuvent être séparées par des expériences de contraste comme montré en bas de la figure. Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de clarté.

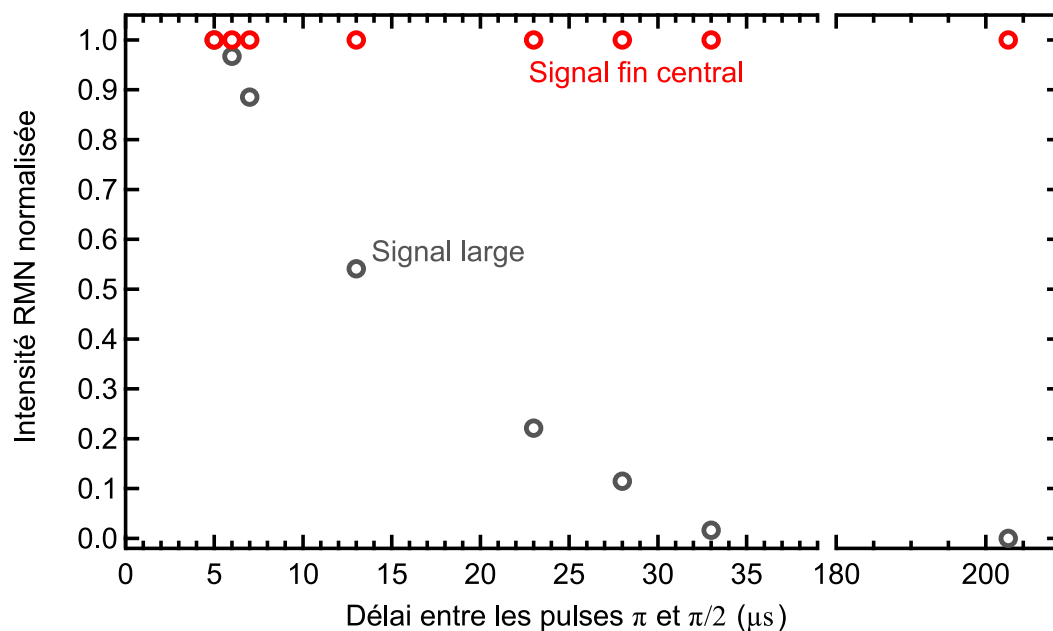


Figure III-9 : Signal RMN en fonction du délai  $\tau$  séparant les pulses  $\pi$  et  $\pi/2$ . Les raies fines ont une dynamique lente et leur intensité ne varie pas pour  $\tau < 200\mu\text{s}$ . Le large fond sous-jacent à quant à lui une dynamique rapide : son  $T_2$  est de l'ordre de  $12\mu\text{s}$  et il n'y a plus du tout de signal pour  $\tau > 40\mu\text{s}$ . Ceci permet de séparer par contraste les deux types de signaux.

### c) RMN du $^{87}\text{Rb}$ et du $^{77}\text{Se}$ associés à la phase supraconductrice et non magnétique

Concentrons-nous tous d'abord sur les parties étroites et intense des spectres du  $^{87}\text{Rb}$  et du  $^{77}\text{Se}$  tracées sur la Figure III-10 et qui ont déjà été observées dans les précédents rapports (Kotegawa 2011; Ma 2011; Torchetti 2011; Yu W. 2011). Le noyau de  $^{87}\text{Rb}$  portant un spin  $3/2$ , le spectre est composé d'une raie centrale (transition nucléaire  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) et de deux satellites quadrupolaires (transition nucléaire  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ) dus au gradient local de champ électrique (EFG). Le noyau de  $^{77}\text{Se}$  porte lui un spin  $1/2$ , il n'est donc pas sensible à l'EFG et ne présente qu'une seule transition centrale.

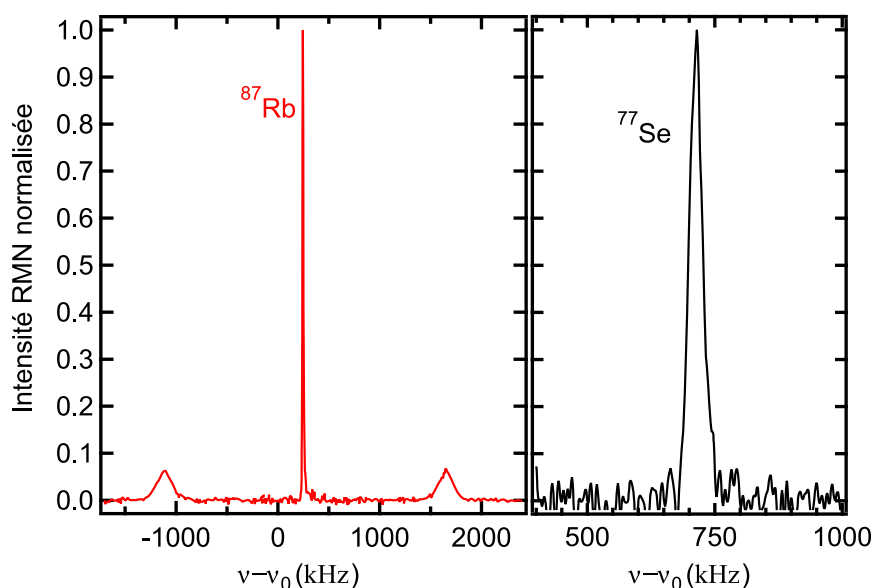


Figure III-10 : Spectres RMN  $^{77}\text{Se}$  ( $\mu_0 H_0 = 13.5\text{T}$ ) et  $^{87}\text{Rb}$  ( $\mu_0 H_0 = 7.5\text{T}$ ) pour la seule phase SC (obtenus par expériences de contraste pour Rb) pour  $H//c$ .

La Figure III-13 présente des spectres des raies centrales  $^{87}\text{Rb}$  et  $^{77}\text{Se}$  pour plusieurs températures. Les déplacements de Knight correspondants sont tracés sur la Figure III-11. Ceux-ci présentent le même comportement, qui est de plus proportionnel à la susceptibilité macroscopique de spin des couches de Fe mesurée lors de la première caractérisation de l'échantillon (Figure III-6 Droite). Ceci prouve que les deux noyaux sont couplés de manière hyperfine aux couches de Fe. Sur la Figure III-11 et afin que les deux courbes de déplacement de raies se superposent, l'échelle des ordonnées correspondant au déplacement de la raie de Rb correspond à celle de la raie de Se divisée par 2. Ceci indique que les noyaux de Rb sont deux fois moins couplés aux plans de Fe que ceux de Se. L'axe a aussi été décalé verticalement pour compenser la différence de shift orbital entre les deux noyaux.

La dynamique de spin correspondante sondée par le temps de relaxation longitudinale  $T_1$  présente un comportement de type Korringa ( $1/T_1 T$  est proportionnel à  $K^2$ ), typique de l'état normal dans ce type de matériaux (Figure III-12 gauche). A la transition supraconductrice, les déplacements de Knight (Figure III-11 gauche) ainsi que  $1/T_1$  (points rouge de la Figure III-12 droite) des raies  $^{87}\text{Rb}$  et  $^{77}\text{Se}$  chutent brusquement. Ceci démontre que ces raies étroites proviennent d'atomes de Rb et

de Se présents dans une phase supraconductrice. Cela est aussi confirmé par la brutale augmentation des largeurs de raie en dessous de  $T_c$  (Figure III-11 droite) qui témoigne du développement d'une distribution de champ magnétique due à l'apparition de vortex, comme analysé en détail dans  $K_xFe_{2-y}Se_2$  (Torchetti 2011).

Ces deux signaux présentent donc toutes les caractéristiques d'un signal provenant d'une phase métallique et présentant une transition supraconductrice. Leur faible largeur sera analysée plus loin à la lumière du signal magnétique pour conclure quant à l'agencement entre les deux phases.

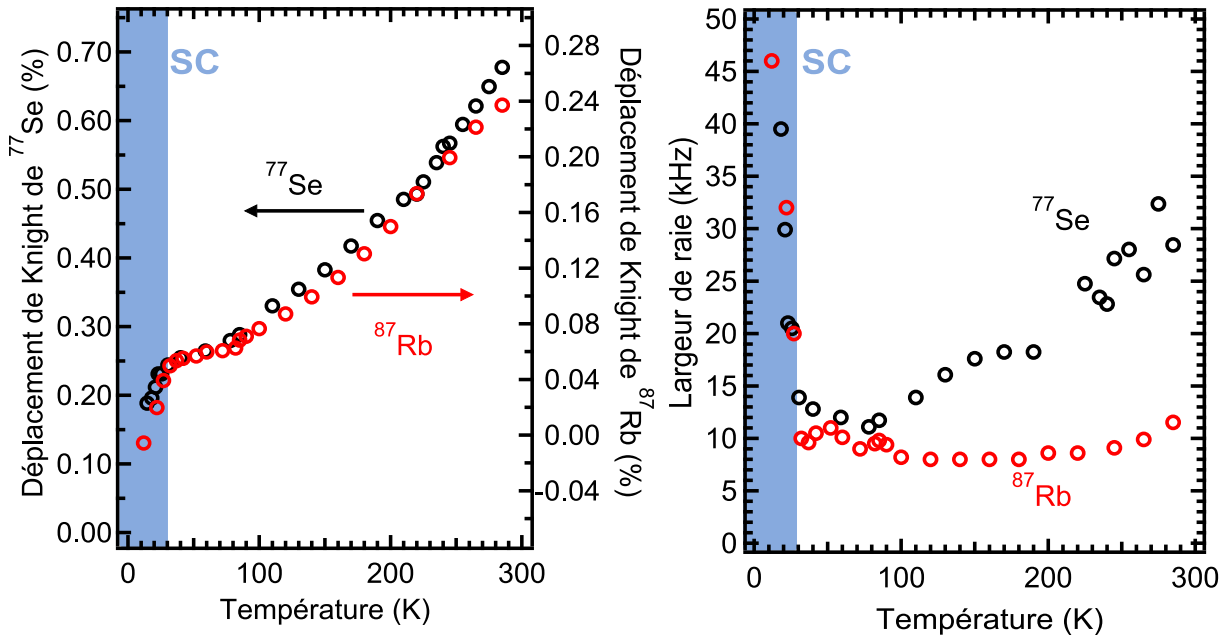


Figure III-11 : Dépendance en température du déplacement de Knight des raies  $^{87}\text{Rb}$  et  $^{77}\text{Se}$  et Largeur à mi-hauteur correspondantes. Les régions hachurées indiquent où apparaît la SC.

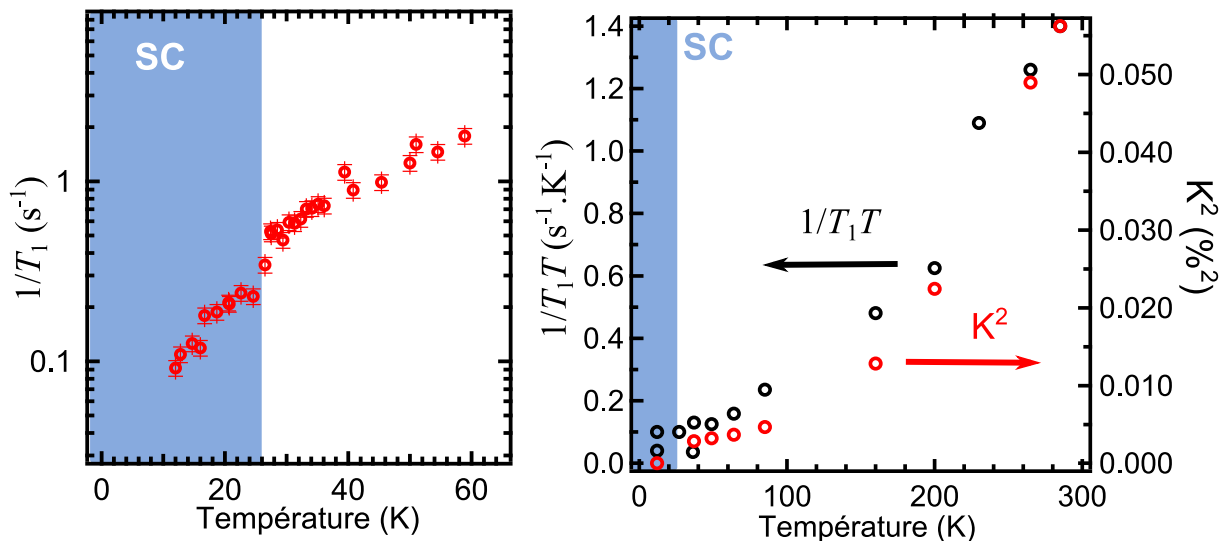


Figure III-12 : Dépendance en température du taux de relaxation  $1/T_1$  pour la phase SC  $^{87}\text{Rb}$  autour de  $T_c$  (Gauche) et comparé au carré du déplacement de Knight entre 20K et 300K. La loi de Korringa est vérifiée.

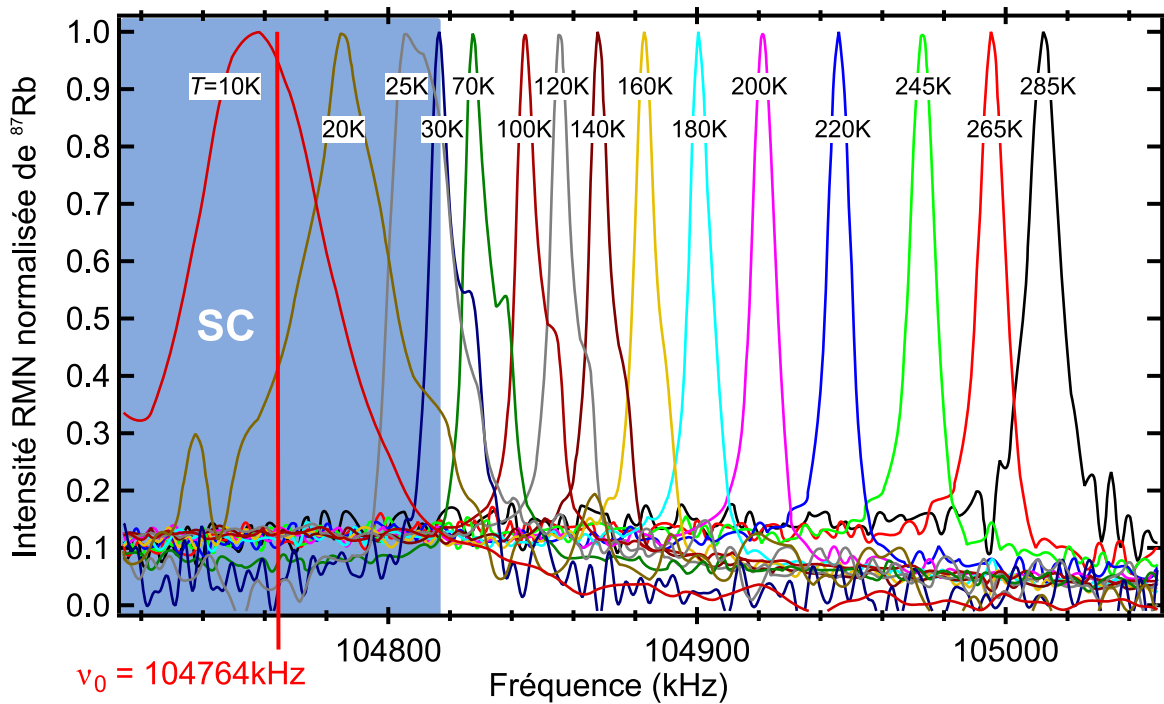
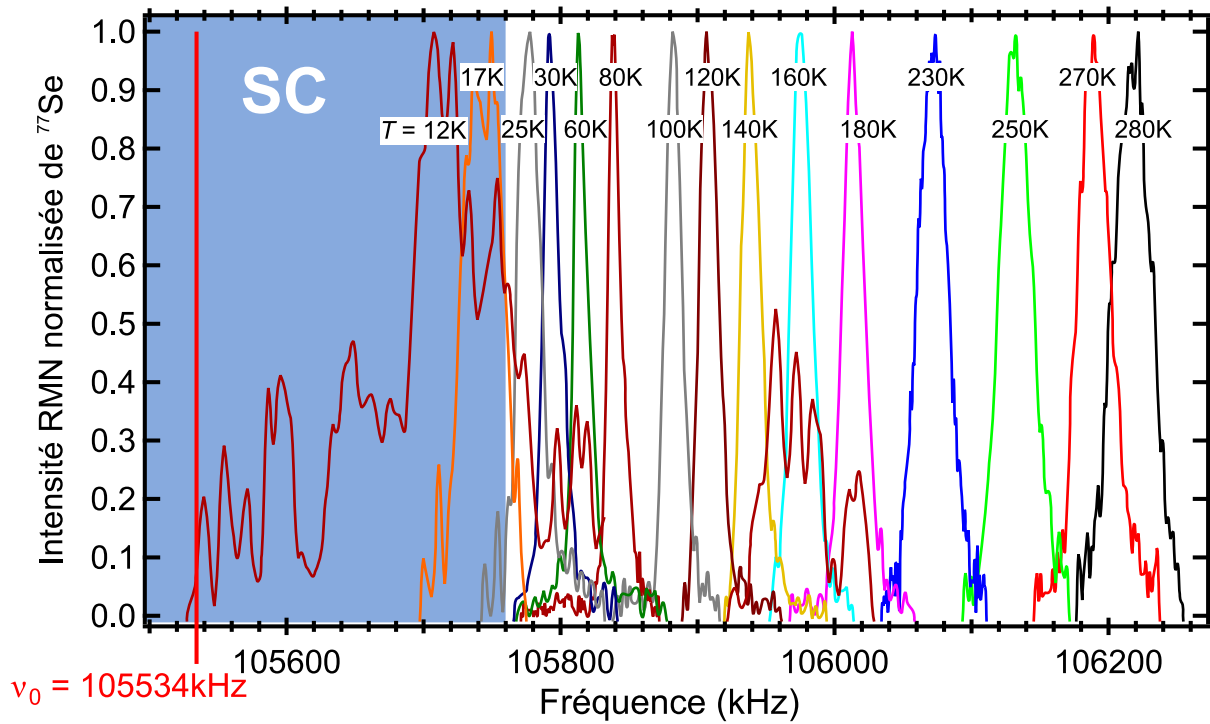


Figure III-13 : Dépendance en température des Spectres RMN  $^{77}\text{Se}$  (Haut) et  $^{87}\text{Rb}$  (Bas) pour la seule phase métallique pour  $H_0/c$ .

#### d) RMN du $^{87}\text{Rb}$ associé à la phase magnétique

Discutons maintenant du large fond de  $^{87}\text{Rb}$  vue sur la Figure III-8 et non détecté par les études précédentes. Cette raie très large reste inchangée lorsque l'on refroidit le matériau, et ce même en dessous de  $T_c$ . Sa largeur autour de 14 MHz ainsi que le fait que la raie centrale ne peut être distinguée des satellites quadrupolaires impliquent une très large distribution de champ magnétique d'environ 1 Tesla, soit  $10^3$  fois plus large que la raie associée au signal non magnétique. Ceci signale la présence de moments magnétiques gelés sur les sites de Fe. Par conséquent, nous pouvons attribuer cette contribution à la phase AF observée par diffusion de neutrons (Bao 2011a; Pomjakushin 2011; Wang Meng 2011). Son taux de relaxation  $1/T_1$  à basse température diffère de celui de la raie centrale, comme montré sur la Figure III-14\*, ce qui nous permettra plus loin de discuter l'interaction entre les deux phases. Nous avons de plus mesuré que son temps de relaxation transverse  $T_2$  à température ambiante est d'environ 12(1)  $\mu\text{s}$ ., tandis que celui de la phase SC lui est d'un ou deux ordre de grandeur supérieur ( $\approx \text{ms}$ ) (Figure III-9), ce qui nous a permis de contraster les deux signaux (Figure III-8). La largeur de 1 Tesla observée est compatible avec des moments locaux de  $3.3\mu_B$  et des lacunes de Fe ordonnées en une sur-structure  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  si l'on prend en compte le couplage hyperfin typique du Rb aux couches de  $\text{FeSe}^\dagger$ . Le comportement constant en température est aussi compatible avec le fait que l'ordre AF se développe à plus haute température ( $T_N \approx 600\text{K}$ ). Une simulation plus raffinée du spectre RMN dépasse l'étendue de ce travail car le couplage hyperfin ainsi que le tenseur EFG nous sont inconnus, tout particulièrement proche des lacunes de Fe.

La largeur de raie et le très court  $T_2$  rend ce signal AF difficile à détecter, expliquant pourquoi les études RMN  $^{87}\text{Rb}$  précédentes ne l'ont pas vu (Ma 2011). L'on pourrait s'attendre à un large signal AF similaire dans le spectre  $^{77}\text{Se}$ . Cependant, le couplage hyperfin reliant les spins de Fe aux noyaux de  $^{77}\text{Se}$  est deux fois plus important que celui les reliant à ceux de  $^{87}\text{Rb}$  (cf. Figure III-11 gauche), ce qui implique que le signal AF  $^{77}\text{Se}$  doit être deux fois plus large, et avec un temps de relaxation  $T_2$  quatre fois plus court. Un tel  $T_2$  de seulement quelques  $\mu\text{s}$  rend le signal impossible à détecter dans une expérience standard de pulses RMN, ce qui explique qu'il n'a pas encore été détecté ni par notre groupe ni par d'autres (Kotegawa 2011; Ma 2011; Torchetti 2011; Yu W. 2011). Ceci souligne l'avantage d'un travail de RMN sur les noyaux de  $^{87}\text{Rb}$ , et plus généralement sur des noyaux suffisamment peu couplés à « la physique » du matériau pour en atténuer les effets drastiques et ainsi permettre une analyse fine des phénomènes.

---

\* La mesure du taux de relaxation  $1/T_1$  de la phase magnétique (en vert sur la Figure III-14) est très bruitée. Cette dispersion des résultats expérimentaux s'explique par un signal très faible allié à un temps de relaxation très long (il fallait plus d'une minute pour que le signal sature complètement) rendant ainsi les données nécessaires à un bon ajustement par une loi de relaxation difficiles à obtenir.

† En prenant en compte le fait que les atomes de Rb sont deux fois moins couplés aux plans Fe que les atomes de Se et en supposant que le couplage Se/Fe est similaire à celui As/Fe dans  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ :  $A_{\text{hf,As}} \approx 0.47\text{T}$  (Kitagawa 2008) nous pouvons évaluer  $A_{\text{hf,Rb}} \approx 0.25\text{T}$ .

### e) Volumes sondés : analyse des intensités RMN

Nous allons maintenant comparer les intensités absolues des spectres RMN de  $^{87}\text{Rb}$  et  $^{77}\text{Se}$  afin d'évaluer si ces deux noyaux nous permettent ou non de sonder la totalité de l'échantillon. Nous devons pour cela évaluer le rapport d'intensités relatives expérimental et le comparer à celui attendu de par la stœchiométrie de l'échantillon. Rappelons que l'intensité du signal RMN à une fréquence donnée est proportionnelle à différents paramètres du noyau sondé et des conditions de mesures :

$$I_{RMN} \propto \gamma^2.I(I+1).a.N.H_0.T^{-1}$$

Où  $a$  est l'abondance de l'isotope et  $N$  le nombre d'atomes du type sondé dans l'échantillon.

La comparaison des intensités totales des spectres RMN de  $^{87}\text{Rb}$  et  $^{77}\text{Se}$  nous permet donc d'évaluer le nombre relatifs de noyaux sondés d'un type par rapport à l'autre. Cette comparaison est délicate et peut être faussée par plusieurs paramètres expérimentaux. Nous devons en particulier nous assurer que le facteur de qualité de la bobine RMN est similaires pour les deux spectres, et que les paramètres de pulses assurent une condition de saturation «  $\pi/2 - \pi$  » dans les deux cas. Par ailleurs, il faut garantir la non contribution des phénomènes dynamiques de relaxations longitudinale ( $T_1$ ) et transversale ( $T_2$ ).

Les paramètres relatifs à chaque noyau sont donnés dans le (Tableau II-1 p.47) et les paramètres de mesures ainsi que les intensités relatives obtenues sont présentés dans le Tableau III-1. Compte tenu de tous les paramètres explicités ci-dessus, nos mesures permettent d'évaluer le nombre de noyaux de  $^{77}\text{Se}$  sondés à un tiers ( $9,3/30 = 0,31$ ) de ceux de  $^{87}\text{Rb}$ . Or la stœchiométrie de l'échantillon  $\text{Rb}_{0,74}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$  implique que nous devrions trouver une intensité relative du signal de  $^{77}\text{Se}$   $2/0,74 = 2,7$  fois plus grande que celle du signal de  $^{87}\text{Rb}$ . La valeur expérimentale est donc d'un ordre de grandeur plus petite que celle attendue (9,3 au lieu de 81)

Ceci confirme que le signal SC  $^{77}\text{Se}$  ne représente qu'une petite fraction du volume total de l'échantillon, les noyaux de Se de la phase AF n'étant pas détectés.

Atome sondé	Température (K)	Champ $H_0$ (T)	Intensité RMN totale (u.arb.)	Intensité relative
Se	280	13	162	9.3
Rb	285	7,5	16000	30

**Tableau III-1 : calcul de l'intensité relative de chaque signal RMN pour comparaison**

Ces différents résultats confirment clairement les expériences  $\mu\text{SR}$  et Mössbauer concluant à une séparation de phase entre des régions métalliques SC et d'autres isolantes AF dans ces matériaux (Ksenofontov 2011; Shermadini 2012). Nos mesures permettent donc de revenir sur les études précédentes de RMN et ainsi de conclure définitivement sur l'effective séparation des phases AF et SC. Nous allons maintenant discuter de l'agencement spatial de ces deux phases.

### 3. Agencement spatial des phases supraconductrice et antiferromagnétique

#### a) Séparation spatiale des deux phases

Nos données apportent de nouvelles informations sur les deux phases AF et SC. Dans la phase AF, le  $T_1$  des  $^{87}\text{Rb}$  à basse température diffère grandement de celui dans la phase métallique et SC (cf Figure III-14). Malgré les incertitudes expérimentales discutées dans la note p65, il apparaît clairement que le  $T_1$  dans la phase AF est un ordre de grandeur inférieur à celui de la phase métallique en dessous de  $T_c$ . Ceci suggère fortement que cette phase AF ne coexiste pas à un niveau atomique avec de la supraconductivité, contrairement à ce qui a été déjà observé dans d'autres supraconducteurs à base de Fe (Laplace 2009).

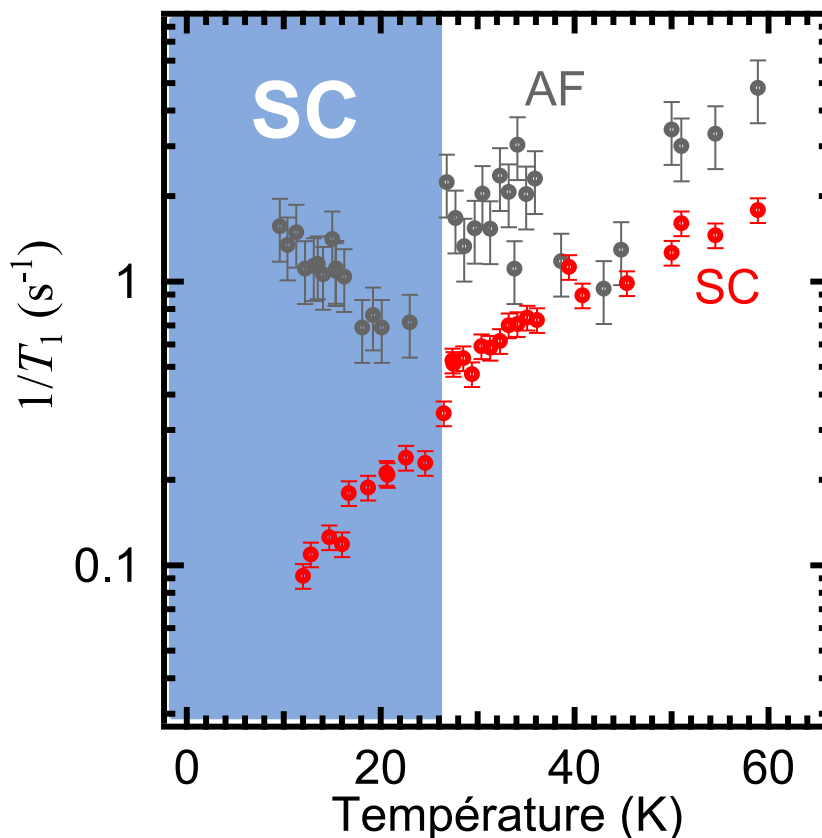
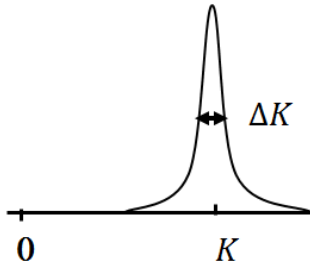


Figure III-14 : Dépendance en température du taux de relaxation  $1/T_1$  pour les phases SC (rouge) et AF (vert) de  $^{87}\text{Rb}$  autour de  $T_c$ . La région hachurée indique où apparaît la SC.

D'un autre côté et comme nous l'avons déjà souligné, la raie RMN de la phase métallique/SC au-dessus de  $T_c$  est étonnamment fine. Le rapport largeur de raie sur déplacement de Knight est un bon critère de cette finesse. Ce rapport est donné pour les raies  $^{87}\text{Rb}$  et  $^{77}\text{Se}$  dans le Figure et tableau III-15 et comparé à celui obtenu pour les raies de  $^{17}\text{O}$  et  $^{89}\text{Y}$  dans le cuprate  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  qui est un de ceux dont la raie RMN est la plus fine (Bobroff 2002). Nous voyons que les plus propres cuprates mesurés par RMN ont des raies 4 fois plus larges et ceci implique que la phase SC ne présente qu'un faible désordre local.





RMN	<sup>77</sup> Se	<sup>87</sup> Rb	<sup>89</sup> Y	<sup>17</sup> O
ΔK/K	0.04	0.1	0.25	0.2

Figure et tableau III-15 : Rapport de la largeur de raie RMN et du déplacement de Knight pour le composé  $\text{Rb}_{0.74}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  et un cuprate peu désordonné  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Cette très faible largeur du signal métallique implique une borne inférieure sur la distance des premiers moments magnétiques gelés. En effet, la proximité de tels moments implique un élargissement des raies RMN par effet dipolaire : le champ magnétique créé par un moment magnétique  $\vec{m}$  à une distance  $r$  est donné par \* :

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{u}_r)\vec{u}_r - \vec{m}}{r^3}$$

Une étude quantitative nous permet de montrer que la phase SC est très bien séparée spatialement des zones où il existe des moments magnétiques gelés de la phase AF : compte tenu des paramètres de maille du système  $\text{Rb}_{0.74}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ , nous avons calculé qu'un seul moment local gelé supérieur à  $0.1\mu_B$  induirait sur l'atome de Rb adjacent un champ dipolaire d'environ 2,4mT ce qui correspond à 34kHz en unité de fréquence Rb, alors que la distribution de champ observée n'est seulement que de 10-20kHz. Cela garantit l'absence de moment magnétique gelé d'amplitude significative dans la phase supraconductrice.

Nous avons aussi calculé les effets de la phase complète AF sur la raie <sup>87</sup>Rb SC pour différentes distances séparant les deux phases. Nous avons pour ceci utilisé dans notre simulation la structure magnétique en damier observée par neutron, et avons calculé le moment magnétique qu'elle engendrait sur les différents atomes de Rb à l'extérieur de la phase AF mais immédiatement proches de celle-ci (Figure III-16 Droite). Les champs créés diffèrent quelque peu selon que le calcul est réalisé sous une lacune de Fe ou bien sous un carré de Fe entier, mais l'ordre de grandeur reste le même : les Rb plus proches voisins et les seconds plus proches voisins de la phase AF doivent voir un champ dipolaire de ~0.2 T et 0.0013 T respectivement, i.e. 3000 kHz et 18 kHz en unité de fréquence Rb. Cette brutale décroissance est due à l'annulation du champ par les moments AF alternés. La largeur de raie Rb expérimentale est alors compatible avec une distance entre phases SC et AF d'au moins 15 Å, ce qui correspond à une unité de maille atomique.

Ces différents effets résumés sur la Figure III-16 nous permettent de conclure donc que les noyaux de Rb situés à moins d'une maille atomique de la phase AF ne contribuent pas au signal

\* Cette formule est valable à grande distance du moment dipolaire. Typiquement, un moment magnétique de  $1\mu_B$  crée un champ magnétique - en un point situé à 1Å dans la direction du moment - d'une amplitude de 2 Tesla.

mesuré correspondant à la phase métallique, soit parce qu'ils sont en quantité négligeable soit parce qu'ils contribuent plutôt au signal large de la phase AF.

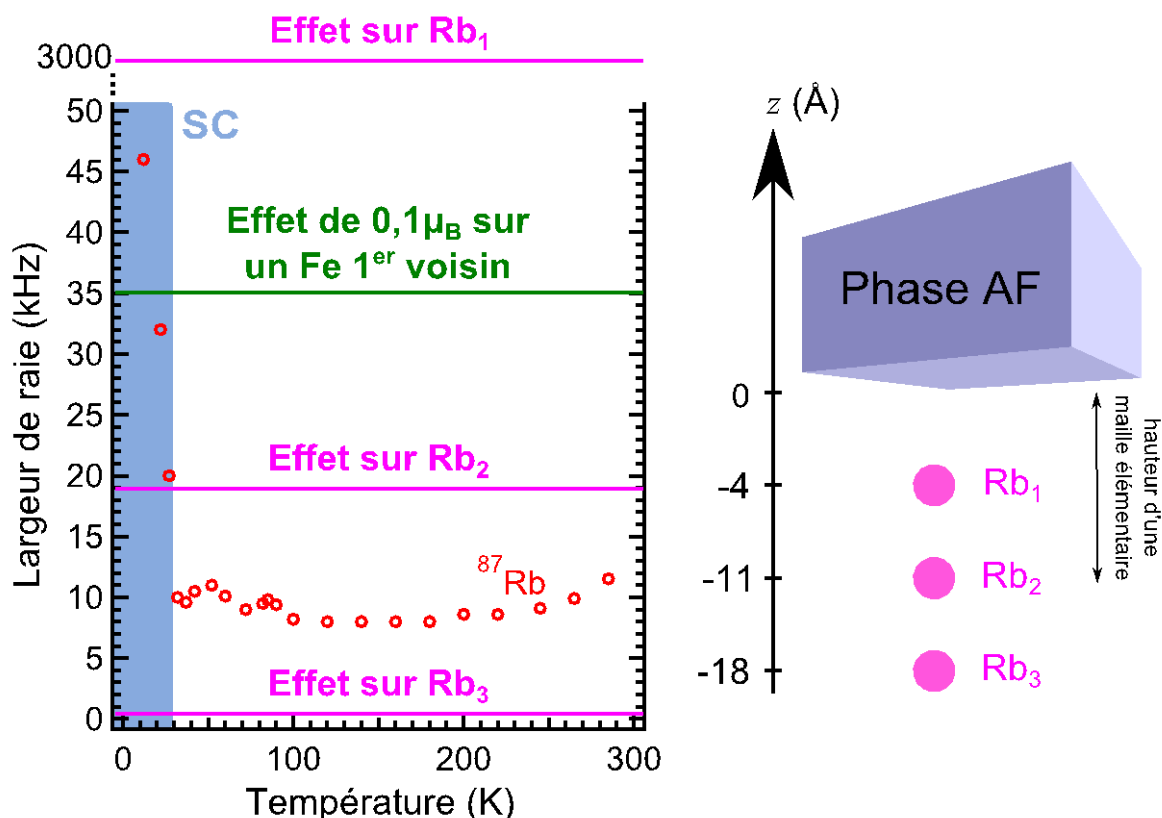


Figure III-16 : Résumé des contraintes imposées par la faible largeur de raie  $^{87}\text{Rb}$  quant à la proximité de moments magnétiques : à toute température avant  $T_c$ , la largeur de la raie métallique  $^{87}\text{Rb}$  est inférieure à ce qu'elle serait si la phase AF était à moins d'une maille atomique des Rb sondés, ou s'il existait des moments magnétiques gelés de  $0,1\mu_B$  sur des atomes de Fe adjacents. Nous concluons que les Rb séparés de moins d'une maille atomique de la phase AF ne sont pas significatifs dans le signal mesuré et que la phase métallique ne contient pas de moment magnétique gelé d'amplitude significative.

### b) Agencement en couches alternées

La RMN est une sonde locale, mais l'histogramme des fréquences de Larmor auquel elle donne accès ne permet pas de donner une image spatiale de l'échantillon : nous savons que des noyaux résonnent à telle ou telle fréquence, mais nous ne savons pas où ils sont situés. La RMN nous a permis de conclure que les deux phases AF et SC ne se recouvrent pas, mais nous devons donc recourir à des mesures complémentaires d'un autre type afin de connaître l'agencement spatial de ces deux phases.

Des expériences de  $\mu\text{SR}$  et de microscopie en champ proche sur le même échantillon suggèrent un arrangement consistant en une superposition alternée de phase SC et AF (Charnukha 2012) imitant une hétéro-structure naturelle comme présenté sur la Figure III-17 centre. Ces expériences de microscopie optique en champs proches - résolue à l'échelle nanométrique - couplé à la spectroscopie de muons à basse énergie (LE- $\mu\text{SR}$ ) ont permis d'évaluer la taille caractéristique

des domaines SC et AF. Ceux-ci ne font que quelques nanomètres d'épaisseur dans la direction perpendiculaire aux plans Fe-Se alors qu'ils atteignent 10 $\mu$ m dans les plans. Par ailleurs, les auteurs montrent que les moments magnétiques des domaines AF sont fortement affaiblis sur 40 $\mu$ m sous la surface de l'échantillon alors que la fraction volumique de la phase paramagnétique et supraconductrice est plus importante dans cette région (Figure III-17 droite).

De même, des expériences de microscopie électronique en transmission (TEM) sur un échantillon similaire (K<sub>0.73</sub>Fe<sub>0.68</sub>Se<sub>2</sub>) et présentant les mêmes caractéristiques macroscopique (SC et AF) ont elles aussi montré un arrangement en couche (Figure III-17 gauche): dans cet échantillon, des régions avec l'ordre connu de lacunes de Fe alternent avec d'autre régions sans lacunes de Fe (Yan 2012). Les régions avec lacunes de Fe ordonnées sont semblables à celles observées dans les échantillons différemment dopés, isolants et magnétiques, et les auteurs concluent donc que la SC apparait dans les régions sans lacunes de Fe.

Cette séparation de phase a aussi pu être observée dans un autre échantillon du même lot de synthèse par une expérience de diffraction de rayons X réalisée sur la ligne Suisse-Norvégienne du synchrotron européen ESRF. Les données montrent un dédoublement des réflexions de Bragg suivant et parallèlement à l'axe *c*. Ceci est cohérent avec les précédentes études (Bosak 2012) qui déduisent un rapport d'intensité entre les deux phases similaire à celui présenté dans ce rapport.

Cet arrangement en couche est pleinement compatible avec nos données puisque les deux phases ne doivent être séparées que d'une unité de maille pour que la contribution dipolaire AF dans les couches SC s'annule. Des expériences de transport résolues en orientations seraient les bienvenues pour confirmer cet agencement, mais à notre connaissance, elles n'ont pas encore été réalisées. La géométrie des échantillons et leur sensibilité à l'air peuvent expliquer ce fait par la difficulté de fabrication des contacts qu'elles engendrent.

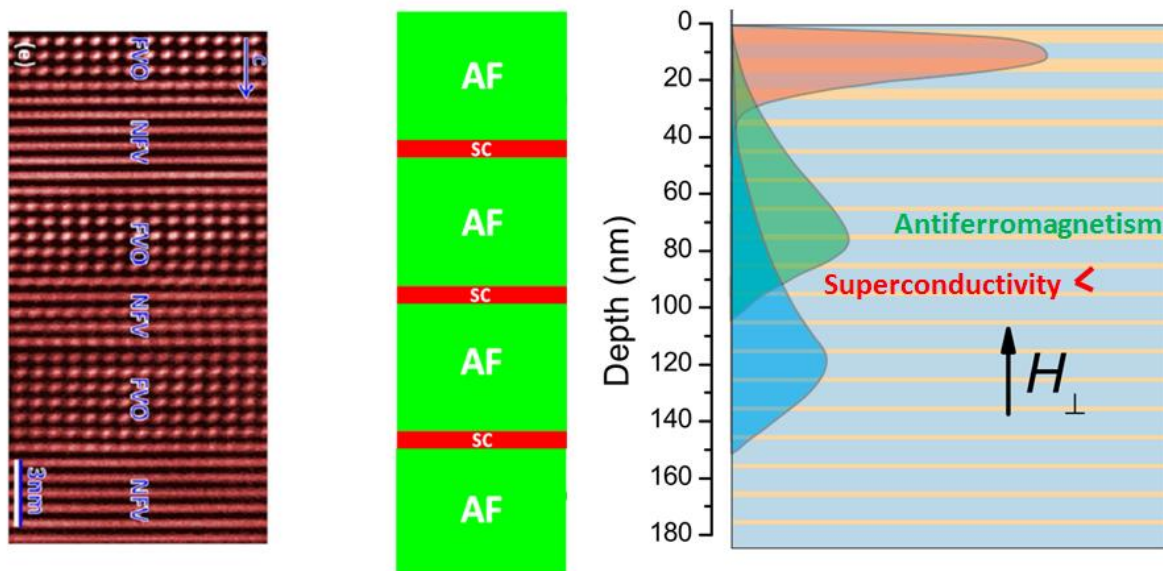


Figure III-17 : Gauche : agencement alterné de couches avec lacunes de Fe ordonnées (FVO) et de couches sans lacunes de Fe (NFO) vu par TEM (Yan 2012). Centre : schéma de l'arrangement spatial des phases AF et SC dans le matériau. Droite : agencement alterné de couches AF et de couches SC vu par  $\mu$ SR (Charnukha 2012).

#### 4. Absence de lacunes de Fe dans la phase SC

Bien que l'existence de deux phases AF et SC séparées était fortement supposée, aucune étude précédente n'était parvenue à déterminer la composition de la phase minoritaire et supraconductrice. Sa composition chimique et donc son taux de dopage en termes de porteurs de charge sont pourtant indispensables si l'on veut pouvoir comprendre l'origine de la supraconductivité dans cette famille 245 et la comparer à celle de la famille 122. Nous allons dans un premier temps apporter différentes preuves expérimentales de l'absence de lacunes de Fe dans la phase métallique / SC.

Les petites largeurs de raies  $^{77}\text{Se}$  et  $^{87}\text{Rb}$  témoignent de l'absence de lacunes de Fe dans les couches FeSe de la phase métallique / SC. En effet, une lacune de Fe modifierait le shift RMN des noyaux de  $^{77}\text{Se}$  et de  $^{87}\text{Rb}$  adjacents à cause de leur couplage hyperfin avec les atomes de Fe. La présence de lacunes de Fe impliquerait alors la présence d'une raie  $^{77}\text{Se}$  satellite décalée de 25% de moins que la raie principale puisque les  $^{77}\text{Se}$  sont couplés à quatre atomes de Fe. Nous n'observons aucun signe de ce satellite (Figure III-18) et concluons donc en l'absence de lacunes de Fe.

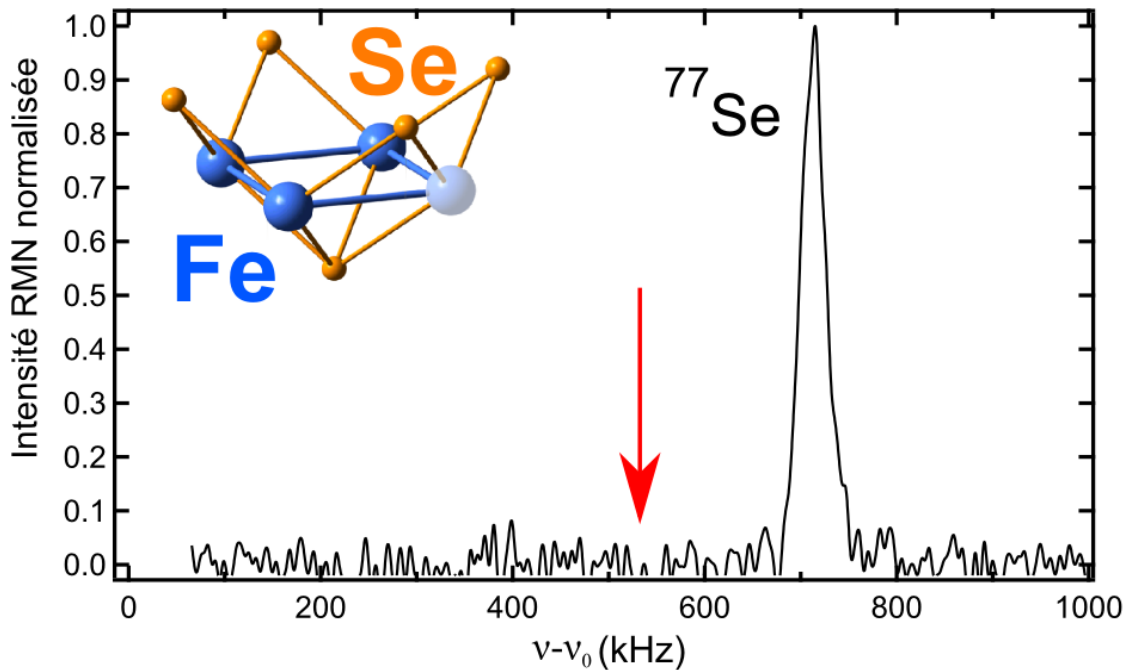


Figure III-18 : Spectre RMN du  $^{77}\text{Se}$  à  $T = 200\text{K}$  et  $H_0 // c$ . Nous n'observons pas de deuxième raie dans ce spectre qui rendrait compte des atomes de  $^{77}\text{Se}$  plus proches voisins d'une lacune de Fe et n'étant donc couplé hyperfinement qu'à trois atomes de Fe (voir insert). Le déplacement de Knight de cette raie serait égal à 3/4 de celui de la raie centrale et elle devrait donc se trouver à l'endroit indiqué par la flèche rouge.

Une autre indication encore plus forte de l'absence de lacune de Fe provient du fait que les satellites quadrupolaires Rb sont bien résolus et plutôt fins. En effet, le shift quadrupolaire de 1.4MHz entre la raie centrale et les satellites présentés sur la Figure III-10 gauche serait grandement modifié par des lacunes de Fe. Nous avons simulé l'effet de lacunes de Fe sur les satellites quadrupolaire en utilisant un modèle grossier de charges ponctuelles. Nous utilisons pour cela la formule chimique ionique  $\text{Rb}_{1-x}^+ \text{Fe}_{2-y}^{2+} \text{Se}_2^{2-}$  et renormalisons nos résultats par un facteur de

Sternheimer empirique (cf. p. 38). Comme montré sur la Figure III-19, quelques pourcents de Fe vacants suffisent à diviser le satellite quadrupolaire en plusieurs raies (spectres vert et bleu), ce qui contredit clairement nos observations expérimentales (spectre noir). Ceci reste vrai même si les lacunes de Fe sont ordonnées suivant la structure  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  (spectre magenta), indépendamment du nombre de Rb. Nous concluons qu'il n'y a pas plus de 1% de lacunes de Fe dans les couches métalliques / SC. Au contraire, des lacunes de Rb (spectre rouge de la Figure III-19) n'affectent que peu le satellite quadrupolaire, nos données restent donc compatibles avec des couches de Rb partiellement occupées.

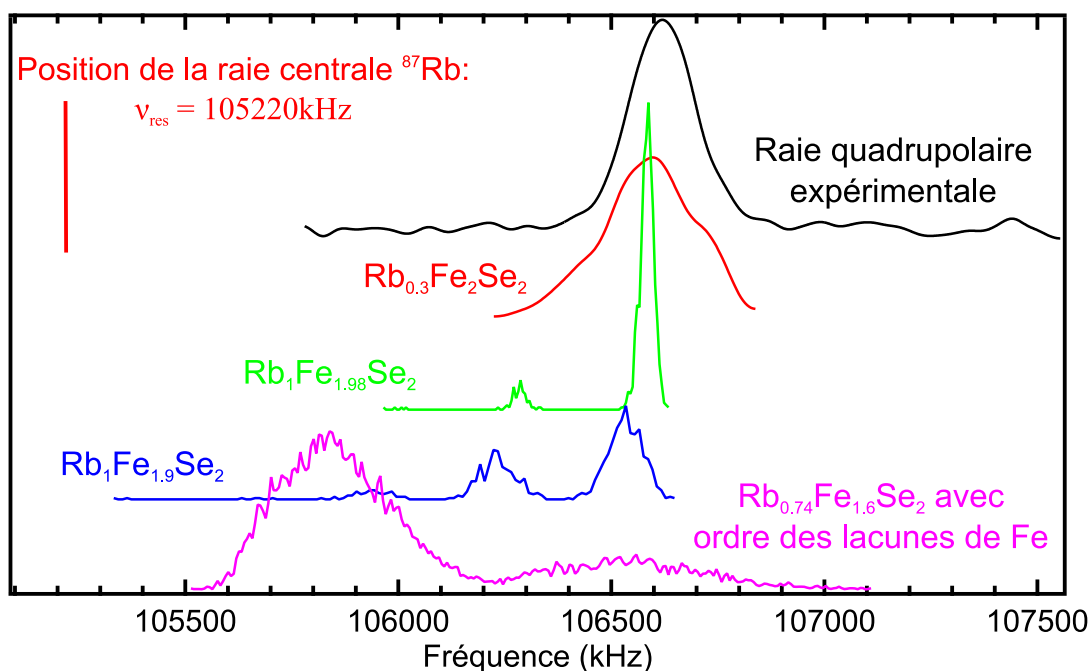


Figure III-19 : La forme du satellite quadrupolaire  $^{87}\text{Rb}$  (noir) est comparé aux simulations EFG de charge ponctuelles dans  $\text{Rb}_{1-x}^+ \text{Fe}_{2-y}^{2+} \text{Se}_2^{2-}$  en supposant: une distribution aléatoire de sites Rb pour  $x = 0.3$  (rouge) ou bien des lacunes de Fe distribuées soit aléatoirement (vert, bleu) soit ordonnées selon une structure  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  (magenta).

Pour les détails de cette étude des satellites quadrupolaires, se reporter à l'annexe A p. 144. Y sont notamment détaillés les effets de lacunes de Rb, Fe ou Se à courte et plus grandes distances, ainsi qu'en fonction du taux d'occupation de chacun des sites. Le travail sur de potentielles lacunes de Se permet de conclure que nos spectre expérimentaux sont compatibles avec un taux d'occupations des sites Se compris entre 80% et 100%.

## 5. Détermination du taux de Rb dans la phase SC

Cette analyse des formes de raies nous permet de conclure avec confiance que les couches de Fe-Se sont stœchiométriques dans la phase SC, i.e. avec une composition  $\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ , alors que la phase AF est de composition  $\text{Rb}_{0.74}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ . Les structures chimiques des phases AF et SC sont donc différentes et l'on peut supposer qu'il en est de même pour la teneur en Rb. Nous allons estimer cette stœchiométrie en Rb notée  $x$  en utilisant les intensités des spectres RMN  $^{87}\text{Rb}$  comparés aux

résultats de  $\mu$ SR (Shermadini 2012) et de Mössbauer (Ksenofontov 2011). En effet, si nos mesures de RMN sont sensible au nombre de noyaux de  $^{87}\text{Rb}$  dans chaque phases de l'échantillon, celles de  $\mu$ SR sont sensible aux volumes de chaque phases et celles de Mössbauer au nombre d'atomes de Fe présents dans chacune d'elles. La comparaison de ces trois sondes locales nous permettra de déduire la teneur en Rb de la phase métallique / SC. Nous rappelons dans un premier temps les résultats obtenus par  $\mu$ SR et Mössbauer, afin de les comparer à nos propres mesures d'intensité RMN.

Des expériences de spectroscopie Mössbauer (Ksenofontov 2011) et de  $\mu$ SR (Shermadini 2012) ont été réalisées sur des mono-cristaux et des poly-cristaux issus de la même synthèse. Ces mesures concluent aussi à une séparation de phases SC et AF (Figure III-20).

Les mesures de Mössbauer sont compatible avec l'arrangement en damier vu par les expériences de diffraction de neutrons, et par la sur-structure en  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  des lacunes de Fe, de même qu'avec l'arrangement en couches des domaines AF et SC. Par ailleurs, ces mesures permettent d'évaluer le rapport entre les quantités d'atomes de Fe dans chacune des deux phases : des mesures quantitatives indiquent que 88(1)% des atomes de Fe sondés appartiennent à la phase magnétique alors de 12(1)% des Fe sondés appartiennent à celle métallique/SC. D'autre part les expériences de  $\mu$ SR permettent d'évaluer le rapport de volume entre les deux phases car les muons sondent le volume de l'échantillon. Ces mesures indiquent que 88(1)% du volume de l'échantillon est magnétique et que les 12(1)% restant sont SC. En résumé, ces deux mesures donnent :

$$\frac{N_{Fe,SC}}{N_{Fe,AF}} = \frac{12(1)}{88(1)} \text{ et } \frac{V_{SC}}{V_{AF}} = \frac{12(1)}{88(1)}$$

Ces deux résultats paraissent à priori incompatibles avec le fait que les zones supraconductrices ne contiennent pas de lacunes de Fe. En effet, les deux types de mesures concluent au même rapport d'intensité entre phase AF et SC, alors que l'une mesure un rapport de volumes quand l'autre mesure un rapport de quantité d'atomes de Fe. En fait, tout ceci est cohérent si l'on tient compte des incertitudes expérimentales. Pour le montrer, nous pouvons par exemple calculer le rapport des quantités d'atomes de Fe en supposant le rapport des volumes mesuré en  $\mu$ SR et la stœchiométrie  $\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  pour les plans de la phase AF et  $\text{Fe}_2\text{Se}_2$  pour ceux de la phase SC. Nous trouvons un résultat est compatible avec les mesures de Mössbauer compte tenu des incertitudes expérimentales :

$$\frac{N_{Fe,SC}}{N_{Fe,AF}} = \frac{V_{SC}}{V_{AF}} \cdot \frac{2}{1.6} \approx \frac{15}{88}$$

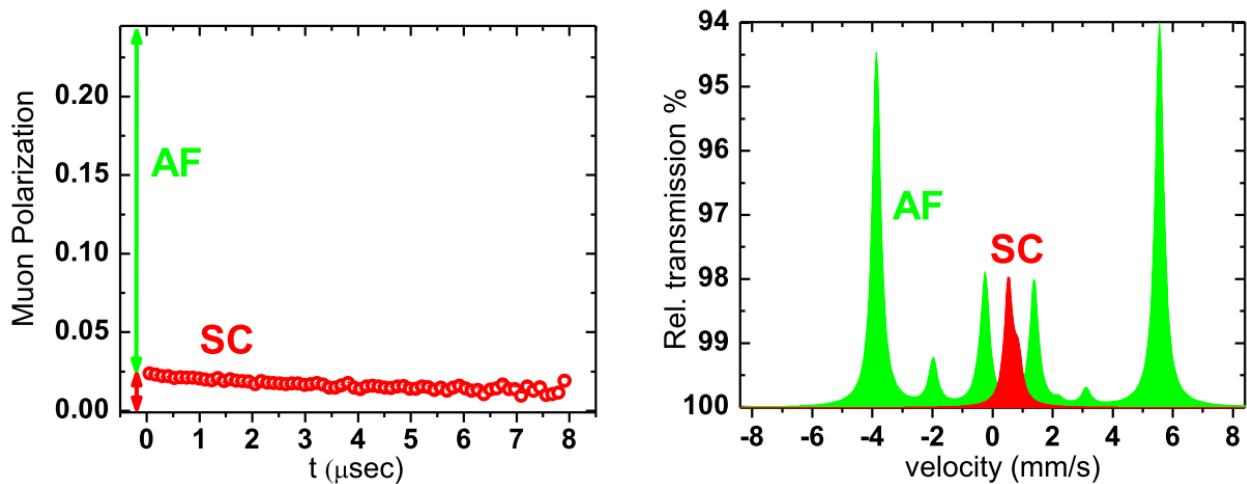


Figure III-20 : mesures de  $\mu$ SR (Sheradini 2012) et de spectroscopie Mössbauer (Ksenofontov 2011) concluant à une séparation de phase et évaluant respectivement les volumes et les nombres d'atomes de Fe relatifs de chaque phase.

Nos propres mesures par RMN d'intensité des spectres AF et métallique/SC de  $^{87}\text{Rb}$  montrent que les intensités de signal SC/AF sont en proportion  $4/96 \pm 0.5$ . Ce rapport ne dépend pas de la température, ce qui implique que 96% des atomes de Rb sont présents dans la phase AF alors que seulement 4% d'entre eux sont dans la phase métallique / SC. En reliant cela aux mesures de  $\mu$ SR, nous pouvons déterminer la stœchiométrie en Rb  $x$  de la phase SC : le rapport d'intensités RMN SC/AF de  $4/96$  correspond au rapport de volumes  $12/88$  déterminé par  $\mu$ SR multiplié par  $x/0.74$ . Ceci mène à  $x = 0.29 \pm 0.06$ .

Cette valeur peut être retrouvée de façon indépendante en comparant les intensités des signaux RMN de  $^{77}\text{Se}$  et de  $^{87}\text{Rb}$  correspondant à la phase supraconductrice : on prend la totalité du spectre mesurée pour  $^{77}\text{Se}$  et la partie fine pour  $^{87}\text{Rb}$ . Les données sont présentées dans le Tableau III-2. Le rapport de stœchiométrie entre Rb et Se  $x/2$  est égal à celui entre les intensités relatives  $1.2 / 9.3$ . Ceci mène à  $x = 0.26 \pm 0.08$ , ce qui est bien compatible avec la première estimation.

Atome sondé	Température (K)	Champ $H_0$ (T)	Intensité RMN	Intensité relative
$^{77}\text{Se}$	280	13	$160 \pm 10$	$9.3 \pm 0.5$
$^{87}\text{Rb}$ SC	285	7.5	$650 \pm 50$	$1.2 \pm 0.1$

Tableau III-2 : Calcul de l'intensité relative du signal RMN de Se et de celui de Rb de la phase SC et AF.

Nous concluons donc que la phase SC est de stœchiométrie  $\text{Rb}_{0.3(1)}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ . Cela implique un dopage des plans Fe de 0.15 électrons par Fe, ce qui est typique du dopage des pnictures de Fe supraconducteurs.

## 6. Discussion

Notre étude par RMN peut être résumée sur la Figure III-21. Elle permet de conclure à la séparation entre phase SC et AF dans les supraconducteurs Fe-Se de la famille 245 et est compatible



avec l'agencement en couche des phases AF et SC observé par  $\mu$ SR (Charnukha 2012) et TEM (Yan 2012). Par ailleurs, nous montrons que la phase SC dans le volume est de composition  $\text{Rb}_{0.3(1)}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ , ce qui signifie d'une part que les couches de FeSe sont exemptes des lacunes de Fe présentes dans la phase AF, d'autre part qu'elles sont dopées avec 0.15 électrons par atome de Fe. Ces deux découvertes rapprochent considérablement la supraconductivité de cette famille avec celle de la famille 122. En effet, à un tel niveau de dopage, la plupart des pnictures de Fe sont connus pour être supraconducteurs. De plus, le temps de relaxation  $T_1$ , le déplacement de Knight et les largeurs de raies dans l'état métallique et supraconducteur sont très similaires à ceux des autres supraconducteurs à base de Fe comme  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . Nous allons dans un premier temps discuter de l'hétérostructure naturelle et inhabituelle observé dans ces composés, ainsi que des relations physico-chimiques existantes entre les deux phases. Nous discuterons ensuite nos résultats concernant la stœchiométrie en Rb et le taux de dopage en électrons des plans Fe-Se à la lumière de différentes études réalisées en parallèle ou postérieures à la nôtre. Enfin, nous examinerons les questions restant en suspens quant à la nature de la supraconductivité dans cette famille 245.

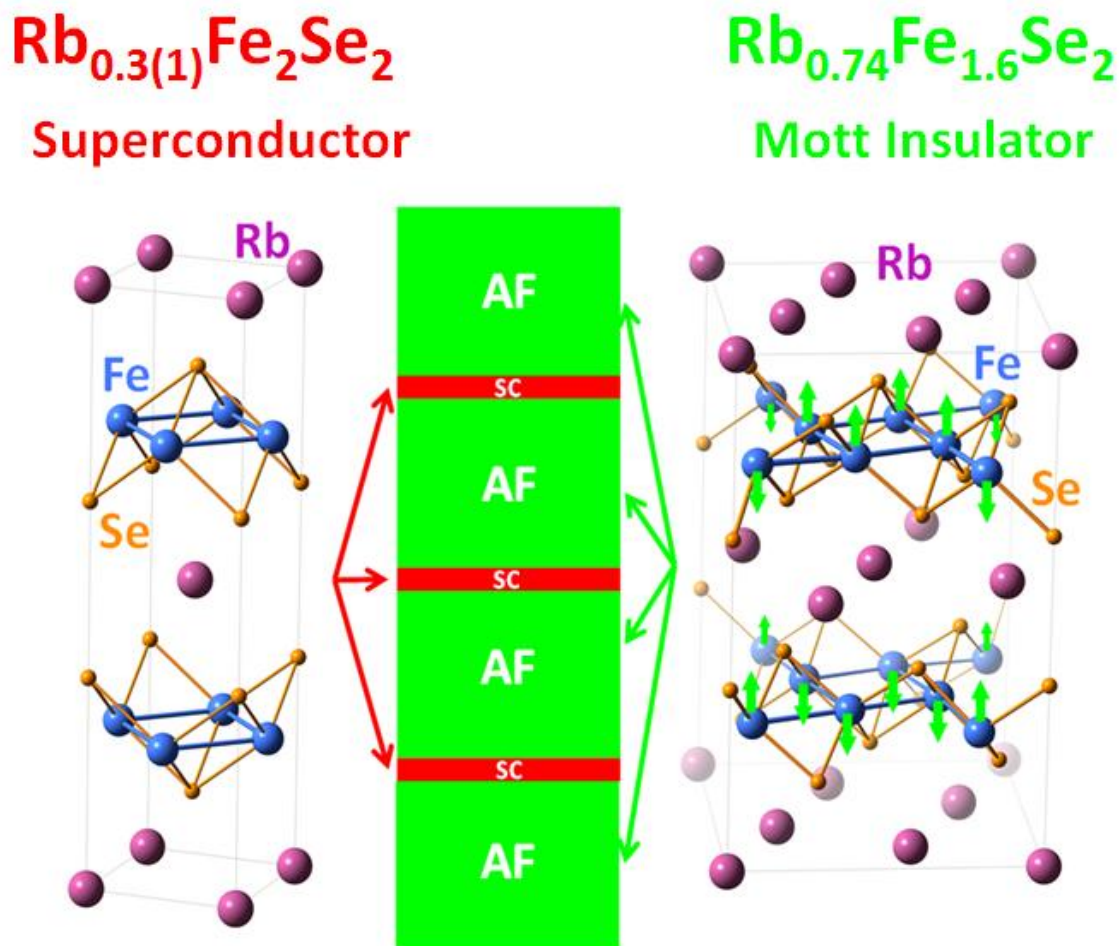


Figure III-21 : Proposition d'un arrangement alterné de couches AF  $\text{Rb}_{0.74}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  (vert) et SC  $\text{Rb}_{0.3}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  (rouge).



## a) Interactions entre les phases AF et SC

Les composés de la famille 245 se sont révélés être originaux puisqu'ils présentent une hétérostructure naturelle où des couches supraconductrices alternent avec un état antiferromagnétique original présentant des lacunes de Fe ordonnées. L'agencement spatial de ces deux phases ainsi que l'existence d'interactions entre elles font encore débat, nous nous proposons dans cette partie de discuter de ces questions. Nous commencerons par rappeler les différentes structures chimiques accessibles à partir d'une même composition nominale, et présenterons les comportements des différentes phases aux alentours de la température d'ordonnement des lacunes de Fe  $T_L$  (variant selon les composés, mais proche de 600K).

Des études par diffraction de rayons X dédiées à la caractérisation des différentes phases cristallines des échantillons de la famille  $K_xFe_{2-y}Se_2$  (Shoemaker 2012) confirment l'existence de la phase  $KFe_{1.6}Se_2$ , semi-conductrice et AF présentant des lacunes de fer ordonnées ; ainsi que celle de la phase  $K_xFe_2Se_2$ , métallique / SC et exemptes de lacunes de Fe. A celles-ci s'ajoutent la phase isolante  $KFe_{1.6}Se_2$  présentant des lacunes de Fe non ordonnées et accessible seulement à très haute température ( $T_L \sim 600K$ ) ainsi que celle oxydée observé après exposition à l'air. Par ailleurs, des études de diffraction de neutrons (Zhao 2012) permettent de mettre en évidence une phase semi-conductrice  $K_{0.85}Fe_{1.54}Se_2$  présentant un ordre rhomboédrique de lacunes de Fe et des moments magnétiques de  $2.8\mu_B$  orientés dans le plan ab (orientation perpendiculaire à la phase 245). Cette phase n'est pas observée dans les échantillons supraconducteurs et les auteurs concluent qu'elle serait le composé parent de la phase supraconductrice.

Plusieurs études ont étudié le comportement des deux phases AF et SC aux alentours de la température d'ordonnement  $T_L$  des lacunes de Fe. Au-dessus de  $T_L$ , les phases sans lacune de Fe sont absorbées dans les phases avec lacunes (Liu 2012; Weyeneth 2012) et la cristallisation des deux phases dépend de la façon dont le refroidissement est effectué : Lorsque l'échantillon est refroidi progressivement à partir d'une température  $T > T_L$ , les domaines supraconducteurs sont des barreaux rectangulaires et micrométriques et sont déconnectés les uns des autres. Au contraire, lorsque le refroidissement est réalisé de manière brusque, les phases supraconductrices sont distribuées de façon uniforme et continue (Liu 2012). Les phases SC forment alors un réseau au sein de l'échantillon expliquant l'écrantage Meissner quasi parfait. Il est de plus possible de passer de façon réversible de l'état en réseau à l'état en barreaux par un recuit au-dessus de  $T_L$  suivi d'un refroidissement plus ou moins brusque. Par ailleurs, un recuit impliquant des températures très supérieures à  $T_L$  réduit la proportion de domaines supraconducteurs, alors qu'un recuit juste au-dessus de  $T_L$  renforce la supraconductivité : la température de transition supraconductrice est plus élevée de quelques degrés et plus brutale (Weyeneth 2012; Zhang 2013). Ces différentes cristallisations suivant la procédure de synthèse peuvent expliquer les résultats divergents et quelquefois contradictoires obtenus les premiers mois suivant la découverte de cette famille de composé, notamment en ce qui concerne l'observation de supraconductivité en présence ou non de lacunes de Fe.

Si l'existence d'une phase SC sans lacunes de Fe est maintenant confirmée par de multiples mesures (Bosak 2012; Lazarević 2012; Shoemaker 2012; Speller 2012), l'agencement spatial de cette phase au sein du matériau est encore débattu. Cet agencement spatial doit expliquer le fait que tout en n'étant qu'une faible partie de l'échantillon ( $\sim 10\%$ ), la phase SC parvient à écranter la quasi-

totalité d'un champ magnétique appliqué (Liu 2011). Il paraît admis que la phase SC est séparée en plusieurs îlots, mais l'orientation relative de ces îlots n'est pas claire et nous venons de voir qu'elle pourrait dépendre de la procédure de cristallisation. La présence d'îlots a été montrée par des mesures de pénétration de champs magnétiques ainsi que de boucles d'hystérésis de l'aimantation dans  $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  (Shen 2011). Ces mesures présentent plusieurs anomalies (petite amplitude de l'hystérésis, un creux à la place du pic en  $H=0$  dans le cycle d'hystérésis, ainsi qu'une pénétration magnétique se réalisant en plusieurs étapes) qui peuvent être comprises dans une image percolative où la phase SC est séparée en plusieurs îlots faiblement couplés entre eux. Des mesures optiques montrent que les régions SC sont toutes reliées entre elles en un réseau (Homes 2012), ce qui paraît indispensable à l'écrantage Meissner, mais ces mesures montrent aussi que les régions SC sont très distordues. Pourtant la bonne résolution du vecteur  $Q$  de résonance des spins en diffusion inélastique de neutrons et les règles de sélection Raman permettent de conclure que les différentes régions sont corrélées et orientées dans la même direction (Kretzschmar 2012). Ceci paraît compatible avec les études que nous avons présentées, l'une de  $\mu\text{SR}$  (Charnukha 2012) et l'autre de TEM (Yan 2012) et qui concluent à un agencement en couches alternées selon l'axe  $c$  et très étendues dans le plan  $ab$ .

Afin de bien comprendre cette famille de composés et de savoir si la supraconductivité qu'ils présentent est similaire à celle de la famille 122, il est important de comprendre les interactions existantes entre les phases AF et SC. Notre étude conclut à une réelle séparation mésoscopique de ces phases, ce qui suggère que les phénomènes physiques ayant lieu dans chacune d'elles sont indépendants. Des mesures d'INS confirment que les phases sont bien séparées et n'interagissent pas entre elles en observant deux contributions indépendantes dans le spectre magnétique (Taylor 2012) : la première consiste en des excitations d'onde de spin associées à la phase AF qui ne semblent pas affectées par la  $T_c$  et la seconde en un pic magnétique résonnant (11 meV et vecteur dans le plan (0.25,0.5)) associé à la phase SC et qui augmente au-dessous de  $T_c$ . Pourtant, d'autres mesures suggèrent au contraire que la phase SC peut influencer certaines propriétés physiques de la phase AF, notamment sa température de transition. En effet, lorsqu'il est possible de synthétiser un échantillon avec la seule phase magnétique où les lacunes de Fe sont présentes et ordonnées, comme cela a été le cas pour  $\text{TlFe}_{1.6}\text{Se}_2$  (May 2012), un nouvel ordre magnétique est observé sous une température de transition  $T_N = 100\text{K}$ . Ce nouvel ordre n'avait jamais été observé en présence de phases métalliques / SC sans lacunes de Fe, ce qui suggère que ce sont les phases supraconductrices qui empêchent cet ordre d'apparaître. Les mesures concernant l'interaction entre les phases SC et AF sont donc encore contradictoires. Nos mesures n'ont quant à elles décelé aucun effet marqué de la phase AF sur la phase SC. Elles ne permettent toutefois pas d'exclure un effet de proximité affectant les bords des phases SC. En effet, la première couche atomique SC au voisinage de la phase AF pourrait participer au signal RMN AF et non SC, compte tenu des champs internes élevés en son sein. L'analyse du signal SC par RMN n'inclurait donc pas, par construction, cette zone frontalière entre AF et SC.

## b) Détermination de la stœchiométrie de Rb et du dopage électronique

Si l'absence de lacune de Fe dans la phase supraconductrice est aujourd'hui acceptée par la communauté, la stœchiométrie du Rb dans cette phase fait encore l'objet de débat. Notre étude nous a permis de conclure à une composition pour la phase métallique / SC de  $\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$  avec

$x = 0.3(1)$  ce qui correspond à un dopage de 0.15 électrons par atome de Fe. Ce résultat est confirmé par plusieurs mesures indépendantes, mais aussi infirmé par d'autres. La question même de la stabilité d'une structure de type 122 avec un si peu d'atomes présents entre les plans Fe-Se est parfois posée (Ding 2013), mais doit être relativisée par l'intrication de ses phases entre des domaines AF plus stables chimiquement.

Le nombre d'électrons dopants peut être évalué par des mesures quantitatives sur la surface de Fermi. Par exemple, des mesures d'ARPES permettent de mesurer l'aire de la surface de Fermi et ainsi de remonter au dopage en porteur de charge de la phase supraconductrice. Cette technique a permis d'évaluer le dopage de l'échantillon  $\text{Rb}_{0.77}\text{Fe}_{1.61}\text{Se}_2$  à 0.15 électrons par atomes de Fe (Borisenko 2012). Ce résultat correspond exactement au nôtre, de même que la séparation de phase entre 88% AF et 12% SC observée grâce à des mesures de  $\mu\text{SR}$  par les mêmes auteurs et dans ce même échantillon.

De même, des mesures de diffusions inélastiques de neutrons concluent à un semblable résultat en termes de nombre de porteurs de charge: cette sonde sensible au volume de l'échantillon permet de remonter aux fluctuations de spins de l'échantillon ainsi qu'à des modes magnétiques résonnants. Des mesures dans l'état SC de l'échantillon  $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  utilisé dans notre étude ont montré l'existence d'un pic résonnant à  $Q = (1/2, 1/4)$  et à  $\hbar\omega_{\text{res}} = 14\text{meV}$  (Park 2011). Ces excitations résonnantes magnétiques ont un caractère bi-dimensionnel et possèdent une forme elliptique dans les plans Fe (Friemel 2012b). Cette structure peut être reproduite par des calculs théoriques de la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique de spins par RPA (random phase approximation) et en partant de la structure sans lacune de Fe  $\text{AFe}_2\text{Se}_2$  (Maier 2011). Ici, la position de la résonance correspond au vecteur d'emboîtement de la surface de Fermi qui connecte les parties plates des poches d'électrons, ce qui est aussi mis en évidence par la réponse magnétique importante de l'état normal à  $T = 35\text{K}$  (Friemel 2012b). Afin d'ajuster le vecteur d'emboîtement déterminé expérimentalement aux calculs, il faut appliquer un déplacement rigide des bandes correspondant à un dopage de 0.18 électrons par atome de Fe, soit une composition de la phase métallique / SC de  $\text{Rb}_{0.36}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  qui est tout à fait compatible avec notre propre estimation aux incertitudes expérimentales près propres à cet ajustement.

Au contraire, des expériences de diffraction de rayons X et de neutrons sur des échantillons de composition nominales  $\text{Rb}_{0.85}(\text{Fe}_{0.9}\text{Se})_2$  et  $\text{Rb}_{0.85}(\text{FeSe}_{0.98})_2$  mènent à un résultat différent bien que la séparation de phases magnétiques et supraconductrices soit aussi observée (Pomjakushin 2012). Cette étude conclut à l'instar de la nôtre que la phase supraconductrice ne présente aucune lacune de Fe, mais elle conclut sur une stœchiométrie de Rb  $x_{\text{Rb}} = 0.55(5)$ , ce qui correspond à un dopage de 0.27(3) électrons par Fe et diffère donc de notre propre estimation. Ce résultat est obtenu en ajustant la figure de diffraction de neutron de la phase supraconductrice en prenant la symétrie  $I/4\text{mmm}$  d'une phase  $\text{AFe}_2\text{Se}_2$  (ou d'un pnicture de Fe  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ), le paramètre libre étant le taux d'occupation des sites alcalins. La façon dont la fraction de volume de la phase supraconductrice est évaluée n'est pas explicitée par les auteurs, bien qu'elle soit essentielle à l'obtention de l'intensité absolue du signal de diffraction utilisée pour le calcul de  $x_{\text{Rb}}$  et complexe à déterminer précisément compte tenu de sa faible valeur (autour de 10%). Par ailleurs, les températures de transitions SC des échantillons utilisés ( $T_c = 24\text{K}$  et  $27\text{K}$ ) sont inférieures à celle de l'échantillon que nous avons étudié ( $T_c = 32\text{K}$ ), ce qui peut être cohérent avec un dopage supérieur en électrons, au-delà du dopage

optimal. La valeur deux fois plus élevée semble toutefois incompatible avec une telle valeur de température de transition si elle est comparée au diagramme de phase de la famille 122. Des études par STEM et spectroscopie à rayon X à énergie dispersive (EDXS) sur un échantillon de composition nominale  $\text{Rb}_{0.85}\text{Fe}_{1.90}\text{Se}_2$  viennent renforcer le résultats précédent (Weyeneth 2012) : Dans cet échantillon, les deux phases sont bien séparées et la luminosité des signaux permettent de remonter aux compositions  $\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  pour la phase AF et  $\text{Rb}_{0.5}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  pour la phase SC.

Une autre étude des différentes phases de la famille 245 par diffraction de rayons X, a montré qu'il pouvait exister différentes phases métalliques / SC  $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$  suivant les échantillons, avec  $x$  variant entre 0.38 et 0.58 (Shoemaker 2012). Il s'avère donc que le taux en Rb ou K de la phase métallique / SC peut dépendre des échantillons et des procédés chimiques de synthèse. Ces taux d'atomes inter-plans variant entre 0.3 et 0.6 correspondent à des taux de dopage variant entre 0.15 et 0.3 électrons par atomes de Fe, tout en ne modifiant la température de transition SC que de quelques Kelvin ( $T_c$  varie entre 24K et 32K). Il apparaît donc utile de réaliser une étude systématique des températures de transition SC en fonction du taux d'occupation des sites inter-plan et donc du dopage en termes de porteurs de charge, ceci afin de réaliser un diagramme de phase comparable à celui connu de la famille 122. Une telle étude s'avère difficile compte tenu de la forte dépendance des compositions chimiques avec les méthodes de synthèse et de la proximité des phases majoritaires AF qui rendent la détermination de la stœchiométrie de la phase métallique / SC difficile. Notons finalement que les techniques de rayons X et de STEM ne sont pas les plus appropriées pour déterminer la stœchiométrie d'un système, surtout dans le cas très spécifique d'un composé avec ségrégation de phase et lacunes de fer. En comparaison, nos propres mesures par RMN du Rb sont plus directes puisqu'elles reposent juste sur la mesure de l'aire des signaux de Rb, et ne présupposent aucun modèle.

### c) Conséquences de notre étude

Notre étude a donc permis de trancher le débat concernant la séparation des phases AF et SC dans les matériaux de la famille 245. Elle a de plus permis de montrer que la phase SC est séparée spatialement de la phase AF, qu'elle ne contient ni moments magnétiques gelés, ni lacunes de Fe et est donc similaire à celle de la famille 122. Elle contient par contre des lacunes d'atomes inter plans (K, Rb, Cs). Tous ces résultats ont depuis été confirmés par de nombreuses études. Le taux d'occupation des sites inter-plans est estimé à 0.3(1) mais cette valeur est toujours débattue et semble en fait dépendre des échantillons et des procédés de synthèse. Le taux de dopage correspondant pourrait varier de 0.15 et 0.3 électrons par atomes de Fe. La valeur la plus basse (celle que nous obtenons dans notre étude) correspond à une zone du diagramme de phase de la famille 122 où les composés sont supraconducteurs, mais celle la plus haute correspond à une zone sur-dopée sans supraconductivité.

A la découverte de la famille 245, la coexistence observée de supraconductivité et de forts moments locaux antiferromagnétiques avait été vue comme un signe en faveur d'un scénario isolant de Mott à fortes corrélations et contre une approche itinérante avec des couplages plus faibles et des emboitements au niveau de Fermi (Guo 2010; Qian 2011; Yu R. 2011). Mais nous avons démontré ici que les phases SC et AF sont ségréguées, et que la supraconductivité dans les composés 245 peut être simplement typique d'un composé Fe-Se dopé en électrons et sans lacunes de Fe ou

moments locaux. Ainsi, un scénario physique où la supraconductivité émanerait d'un isolant de Mott dopé n'est pas nécessaire pour expliquer la supraconductivité dans la famille 245 des Fe-Se et notre étude montre que la supraconductivité qui apparaît dans la famille 245 est en fait présente dans une phase très semblable à celle des pnictures de Fe 122.

A l'appui de cette conclusion, les expériences de diffusion inélastique de neutrons (INS) mesurent dans le composé 245 une résonance typique de la supraconductivité à une énergie  $E_{\text{res}} = \hbar\omega_{\text{res}}$  qui correspond au même rapport  $E_{\text{res}}/k_{\text{B}}T_{\text{c}} \sim 5$  à 6 que les autres pnictures de Fe (Figure III-22).

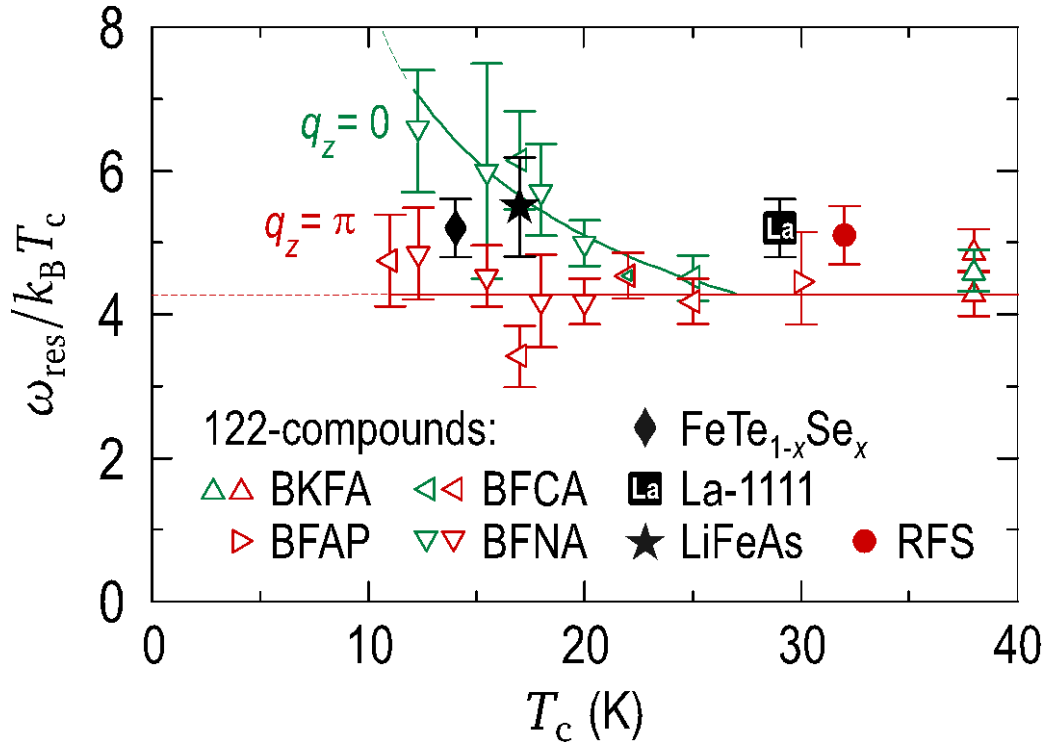


Figure III-22 : Energie normalisée de la résonance  $\hbar\omega_{\text{res}}/k_{\text{B}}T_{\text{c}}$ , pour la famille  $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  (RFS) et comparé aux résultats des supraconducteurs à base Fe pour  $q_z = 0$  et  $q_z = \pi$  (Inosov 2011). Ce rapport est un peu plus grand pour la famille  $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  que pour les composés 122 mais est comparable à ceux des familles 11, 111 et 1111 (Park 2011).

Par contre, ces mêmes mesures révèlent que la position dans l'espace réciproque de cette résonance diffère de celle des autres pnictures de Fe. Les études d'INS (Park 2011, Friemel 2012a,b; Taylor 2012) montrent des modes résonnants magnétiques non pas au vecteur  $Q = (1/2, 1/2)$  typique des familles 11, 122 et 1111 mais en  $Q = (1/2, 1/4)$ , ce qui est très proche de ce qui est prédit pour une SC de symétrie d (Maier 2011) :  $Q = (0.5, 0.3125, 0 \text{ ou } 0.5)$  (Kotegawa 2012). Ces résultats semblent communs à toute la famille  $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ , quel que soit l'atome alcalin A ou la stœchiométrie moyenne de A et de Fe déterminée expérimentalement.

Le débat entre une symétrie d et une symétrie de type s avec le même signe dans toutes les poches de la surface de Fermi, ou même une symétrie de type  $s_{\pm}$  différentes de celle proposée pour les pnictures de Fe (Khodas 2012) est donc toujours ouvert (Mazin 2011b). Les expériences d'ARPES qui pourraient permettre de trancher ce débat mesurant la présence ou non de points de gap nul

dans la surface de Fermi de la phase SC sont très délicates compte tenu de la phase majoritaire AF adjacente qui, on l'a vu, peut considérablement fausser les mesures.

De plus, notre étude est compatible avec un agencement d'îlots supraconducteurs connectés entre eux en un réseau, afin d'expliquer l'écrantage Meissner quasi-total. La majorité des mesures concluent que ces îlots sont tous orientés dans la même direction, et peuvent être agencés en couches étendues dans le plan  $ab$ . L'origine de cet agencement en hétérostructure naturelle reste pour l'instant mystérieuse. Les questions portant sur les causes de cet agencement et les façons de le contrôler restent ouvertes.

## IV. Effet du Mn substitué au Fe dans BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I p.14, de la supraconductivité à haute température critique peut être induite dans les pnictures de Fe par différents moyens (Paglione 2010). Partant d'un semi-métal AF comme l'archétype BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, la supraconductivité peut être obtenue par un dopage en trous (substitution du Ba par du K) (Rotter 2008), par un dopage en électrons (substitution du Fe par du Co (Sefat 2008) ou du Ni (Ni 2010), par l'application de pression (Okada 2008), ou encore par un dopage isovalent (P en As ou Fe en Ru) (Jiang 2009; Sharma 2010; Laplace 2012). Le diagramme de phase résultant est très semblable dans tous les cas. Tout se passe comme si la seule exigence pour obtenir de la supraconductivité est de détruire suffisamment l'ordre AF, quel que soit le mécanisme en jeu.

De façon remarquable, il y a une exception à ce comportement général : la substitution du Fe par le Cr ou le Mn. Alors qu'on s'attend dans les deux cas à un dopage en trou semblable au K en site Ba, les substitutions de Cr ou de Mn en site Fe ne conduisent pas à un état supraconducteur (Sefat 2009; Kim J. S. 2010; Kim M. G. 2010; Popovich 2010; Kim 2011; Marty 2011; Thaler 2011; Ma 2012).

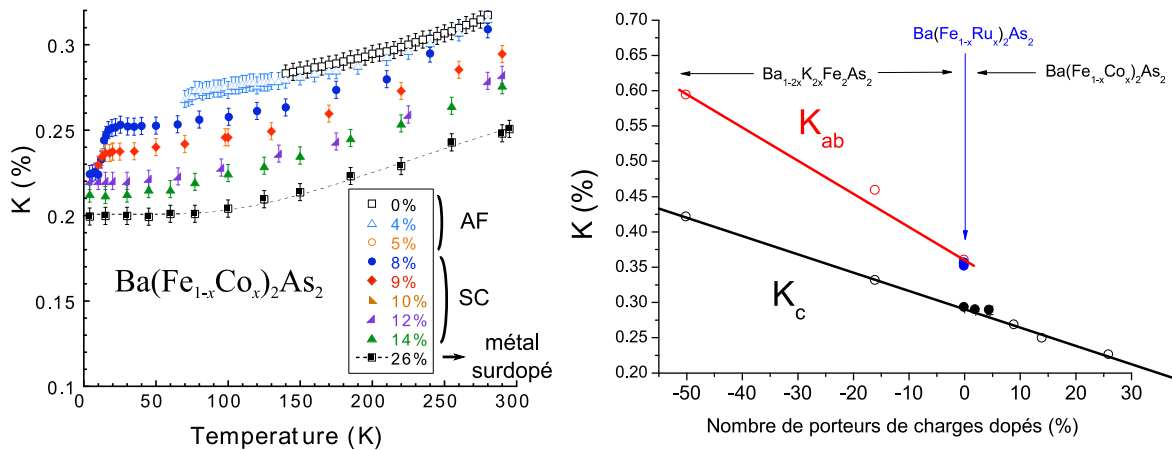
Nous allons détailler dans un premier temps les effets d'éléments dopants en site Fe dans la famille 122, et le comportement inattendu pour les substitutions au Mn et au Cr. Nous montrerons ensuite comment nos mesures permettent de comprendre l'origine de ce paradoxe : les atomes de Mn insérés ne participent en fait pas au dopage en termes de porteurs de charges, à l'inverse du Co : les trous additionnels ne se délocalisent pas. Au contraire, ils restent localisés sur le Mn d'où apparition d'un moment local qui affecte peu l'ordre AF, ce qui empêche l'apparition de la supraconductivité.

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication (Texier 2012b), accompagnée du label « Editor's choice ».

### 1. Effets des éléments dopants substitués dans la famille 122

#### a) Dopage en porteur de charge et désordre induit

Sur la Figure IV-1 gauche représentant la dépendance du déplacement de Knight RMN en fonction de la température et pour différents taux de dopages en électrons du composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> de la famille 122 (reproduction de la Figure I-6 c p.16), nous voyons qu'à température donnée, la susceptibilité magnétique des plans Fe augmente avec le taux de dopage en électrons. Par ailleurs, d'autres mesures montrent un comportement symétrique avec un dopage en trous hors plans (Zhang 2010; Li 2011) et l'absence d'effet d'un dopage isovalent (Laplace 2011). Une étude systématique présentée sur la Figure IV-1 droite montre que la susceptibilité magnétique des plans Fe est linéaire avec le taux de dopage en porteur de charge des plans FeAs (Laplace 2011). Ce comportement permet d'évaluer facilement le taux de dopage en porteurs de charges d'un composé donné.



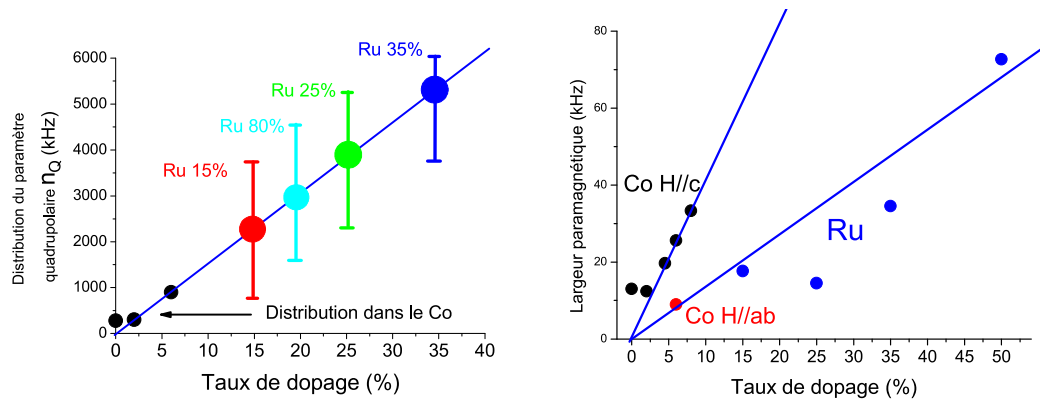
**Figure IV-1 : Gauche : Mesure RMN du déplacement de Knight  $K$  du composé  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  (Ning 2010) Droite : Le déplacement RMN est linéaire avec le nombre de porteurs de charges dopés dans les plans FeAs ( $x > 0$  : dopage en électrons,  $x < 0$  : dopage en trous). Les déplacements RMN ont été déterminés dans différentes études à  $T = 200\text{K}$  et pour des substitutions en Co (Ning 2010; Laplace 2011), en K (Zhang 2010; Li 2011) et en Ru (spectre de poudre, Laplace 2011). Le nombre de porteur de charge est déterminé à partir d'un comptage de valence ionique en respectant l'électro-neutralité de la charge (Laplace 2011).**

Par ailleurs, l'insertion d'éléments dopants dans un système corrélé introduit généralement du désordre. Ce désordre peut être lié à la charge de l'impureté ou bien à son spin, et induire des oscillations de Friedel (pour un désordre de charge) ou de type RKKY (pour un désordre de spin). Il peut avoir des conséquences également sur les états supraconducteurs ou antiferromagnétiques. On pourra trouver une étude détaillée de ces effets dans la revue (Alloul 2009).

Dans la famille 122, il est montré que les substitutions de Co ou de Ru en site Fe ont le même effet en terme de désordre de charge : un désordre de charge, uniquement local (l'effet de ne se fait sentir que sur les atomes les plus proches voisins) et fonction seulement du taux de dopage et non de la nature de l'élément dopant (Figure IV-2 gauche). Ce résultat est obtenu en étudiant la distribution électrique quadrupolaire induite par le dopage (Laplace 2011). Par ailleurs, le désordre local de charge sur les atomes premiers voisins impliquent une modification des moments quadrupolaires électriques et donc des fréquences de résonances RMN. Des raies satellites signalant ces effets ont été observées dans le cas de dopage au Co (Julien 2009 ; Ning 2010).

L'effet du désordre de spin est quant à lui mesuré en évaluant la distribution de déplacement de Knight liée à l'élargissement paramagnétique de la raie RMN. Cet élargissement est linéaire avec le taux de dopage (Figure IV-2 droite), mais très faiblement dépendant de la température. Ceci indique que les atomes de Co et de Ru n'induisent pas de moments magnétiques et donc pas d'effets de type RKKY avec un élargissement en  $1/T$  contrairement par exemple au cas d'impuretés Sn en site As dans  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  (Mukhopadhyay 2009). Il est par ailleurs démontré que les propriétés de spin des plans Fe-As ne sont pas affectées par les substitutions au Co et que la largeur de la raie RMN de  $^{75}\text{As}$  dans la famille  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  est augmentée par n'importe quel faible désordre structural ou électrique (Laplace 2010).



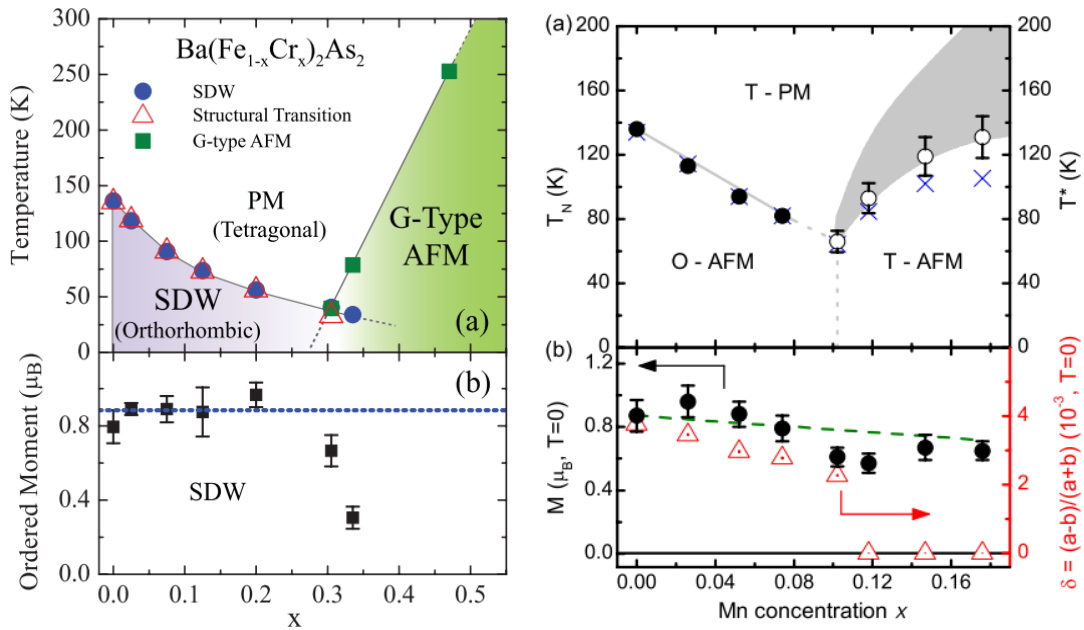


**Figure IV-2 : Désordre de charge (gauche) et de spin (droite) induit par les éléments dopant Co et Ru dans la famille 122 (Laplace 2011)**

Une des particularités des supraconducteurs à base de Fe est donc que les substitutions en site Fe n'induisent pas de désordre important, et permettent l'apparition de la phase SC. Ceci est à mettre en perspective avec les fortes inhomogénéités induites par des substitutions hors plan de K dans cette même famille 122, et dues à un désordre de charge (Fukazawa 2009; Julien 2009). Ces effets diffèrent de ceux obtenus dans les cuprates qui sont eux très sensibles aux substitutions intraplan et où de telles substitutions n'induisent pas de phase SC (Alloul 2009). On observe par exemple de fortes variations spatiales de la densité d'état locale corrélées à la position des atomes dopants (Parker C. V. 2010), ou encore une largeur de raie variant avec la température en  $1/T^\alpha$  ( $\alpha > 1$ ) suite à une polarisation de spin de type RKKY (Bobroff 1997a). Une caractéristique des systèmes très corrélés comme les cuprates est qu'une telle polarisation du réseau n'est pas seulement observée dans le cas d'éléments dopant magnétiques mais aussi non magnétiques comme Li ou le Zn (Bobroff 1999).

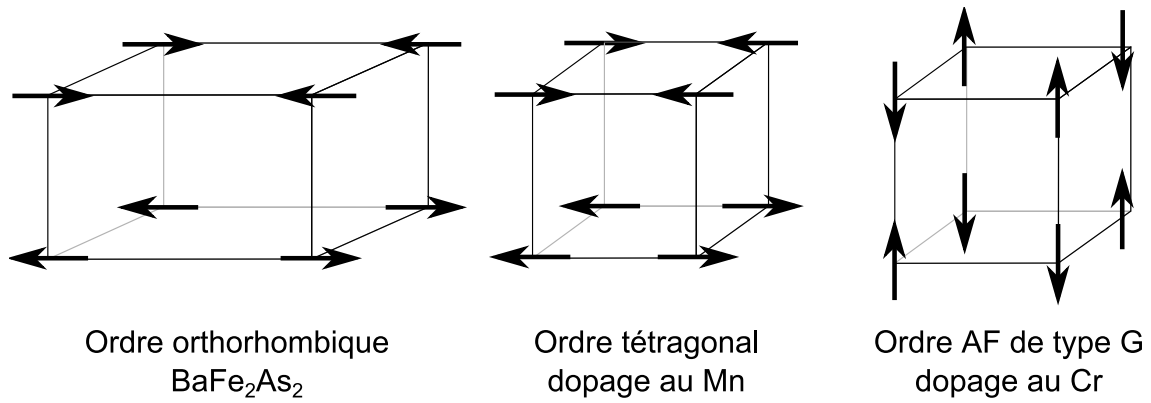
### b) Cas particulier des substitutions au Mn ou au Cr

Les premiers essais de dopage en trou par des substitutions en site Fe ont été réalisés dans le composé  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{As}_2$  (Sefat 2009). Des mesures de transport et d'aimantation ont montré qu'aucune supraconductivité n'apparaît avec l'insertion de Cr malgré la réduction de la température de transition AF et structurale de près de 6K par pourcentage de Cr inséré inférieur à  $x = 18\%$  (Figure IV-3). Au-delà de ce taux de Cr, il a été observé une compétition entre l'ordre AF du composé parent et un nouvel ordre magnétique. Des expériences de diffraction de neutrons (Marty 2011) ont montré que ce nouvel ordre devenait dominant pour  $x > 30\%$  et correspondait à l'ordre AF tétragonal de type G (Figure IV-4) observé dans le composé où tous les atomes de Fe ont été remplacé par des atomes de Cr  $\text{BaCr}_2\text{As}_2$  (Singh D. J. 2009).



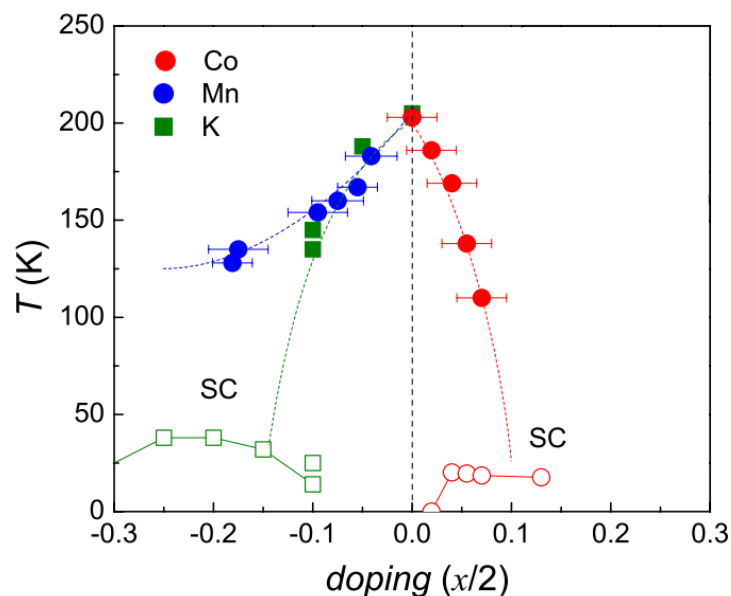
**Figure IV-3 : Diagrammes de phase et amplitude des moments magnétiques de Fe pour  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{As}_2$  (Marty 2011) et  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$  (Kim M. G. 2010). Dans les deux cas, le dopage réduit dans un premier temps les températures de transitions magnétiques et structurales sans les découpler et modifie peu l'amplitude des moments magnétiques de Fe. Au-delà de  $x \approx 11\%$  pour le Mn ou  $30\%$  pour le Co, l'ordre AF orthorhombique du composé parent laisse place à un nouvel ordre AF de type G ou tétragonal (Figure IV-4).**

Des observations similaires ont été réalisées dans les systèmes où le Fe est substitué par du Mn (Kim M. G. 2010; Thaler 2011). Le système  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$  voit aussi ses températures de transitions AF et structurale se réduire à raison de  $\sim 6\text{K}$  par pourcentage de Mn jusqu'à un taux de Mn de  $x \approx 11\%$  (Figure IV-3). Ceci se fait sans la séparation en température – ou découplage - des deux transitions observée par exemple avec un dopage en Co, et sans faire apparaître de supraconductivité. Au-delà de cette concentration, un nouvel ordre magnétique apparaît, cette fois ci sans transition structurale (Figure IV-4). Ce nouvel ordre AF tétragonal n'est observé dans aucun autre pnicture de Fe et diffère de celui de type G observé dans  $\text{BaMn}_2\text{As}_2$  (An 2009; Singh Y. 2009; Johnston 2011). L'amplitude des moments magnétiques portés par les atomes de Fe ne diminue que très peu jusqu'à  $x \approx 20\%$ . Ceci suggère que le Mn ne participe pas à l'état AF tétragonal. Pourtant, et de la même façon que dans  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{As}_2$ , les températures de transition  $T_N$  du nouvel ordre AF augmentent avec le taux de dopage. Des études de Mössbauer (Ma 2012) montrent qu'en plus de réduire  $T_N$ , l'insertion d'un faible taux de Mn induit une distribution des environnements magnétiques locaux. Les auteurs proposent que la coexistence d'ordre AF commensurable et incommensurable, et/ou qu'une substitution inhomogène des Mn seraient la cause de cette distribution.



**Figure IV-4 : Comparaison des différents types d'ordre AF présents dans la famille 122. a) ordre de type onde de densité de spin présent dans le composé parents et dans ceux dopés au Co, Ni, Ru. b) ordre présents dans les composés dopés au Mn pour  $x > 11\%$ . c) ordre AF présents dans les composés dopés au Cr pour  $x > 20\%$ .**

Ces comportements indiquent que les effets de dopants de type trous (Mn, Cr) ou électrons (Co, Ni) sur le site Fe dans la famille BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> sont asymétriques. La situation est analogue dans la famille SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> où des comportements très similaires ont été observés (Kim J. S. 2010). Le diagramme de phase résumant la situation et présenté sur Figure IV-5 provient de cette étude. Il a été proposé que cette asymétrie provient du fait que la supraconductivité est sensible non pas au dopage en terme de porteurs de charges, mais en terme de modification structurale (Kim J. S. 2010). Il a aussi été mentionné le fait que lors de la synthèse de composés de la famille Ba(Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, différentes phases non miscibles peuvent cristalliser, ce qui complique l'interprétation de données macroscopiques (Pandey 2012). Nous allons montrer qu'en fait, l'insertion de Mn en site Fe ne participe pas au dopage électronique du système mais fait apparaître des moments magnétiques locaux, expliquant ainsi la différence entre les deux diagrammes de phases.



**Figure IV-5 : Diagramme de phases des familles de pnictures de Fe SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> dopé en électrons (Co), en trous hors plans Fe (K) et en trous dans les plans Fe (Mn). On observe la symétrie entre dopage au Co et au K mais pas au Mn. (Kim J. S. 2010)**

## 2. Caractérisation des échantillons

### a) Un spectre RMN présentant deux raies paramagnétiques

Nous avons étudié trois monocristaux de  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$  ( $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$ ,  $5\%$  et  $12\%$ ) synthétisés sous flux propre dans des creusets de zirconium scellés dans des ampoules de quartz et sous atmosphère d'argon, comme décrit dans (Liu Y. 2010). La RMN des noyaux de  $^{75}\text{As}$  a été réalisée à deux valeurs du champ magnétique appliqué :  $\mu_0 H_0 = 7.5 \text{ T}$  et  $\mu_0 H_0 = 13.5 \text{ T}$ . Tous les spectres ont été obtenus par recombinaison standard par transformée de Fourier après une séquence de pulses  $\pi/2 - \tau - \pi$ . La qualité et l'homogénéité des cristaux est mise en évidence par la finesse du spectre RMN à haute température. En effet, des études précédentes ont montré que la largeur de la raie RMN de  $^{75}\text{As}$  dans la famille  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  est augmentée par n'importe quel faible désordre structural ou électrique (Laplace 2010). Ici, la largeur de raie à haute température est aussi faible que celle observée dans des matériaux très homogènes dopés au Co ( $\approx 20\text{kHz}$ ) et d'un ordre de grandeur plus faible que pour des dopages au Ru ou au K (Fukazawa 2009; Laplace 2012).

Le noyau  $^{75}\text{As}$  portant un spin  $I = 3/2$ , les mesures RMN de ce noyau sont sensibles au champ magnétique local mais aussi au gradient de champ électrique local (EFG). Lorsque le cristal est orienté selon un axe cristallographique donné par rapport au champ magnétique appliqué, le spectre RMN se décompose en une raie centrale et en deux satellites quadrupolaires.

Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur la raie centrale, correspondant à la transition nucléaire  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ , et dont la fréquence de résonance est :

$$\nu = \mu_0 \bar{\gamma} H_0 + \mu_0 \bar{\gamma} H_0 \cdot {}^{75}K_{\text{central}} + \alpha \frac{\nu_Q^2}{\mu_0 \bar{\gamma} H_0} \quad (1)$$

Cette relation a été détaillée dans le chapitre I, mais on rappelle ici que  $\gamma = 2\pi\bar{\gamma}$  est le facteur gyromagnétique du noyau d' $^{75}\text{As}$  ; que le second terme est proportionnel au déplacement  ${}^{75}K$  induit par interactions hyperfines avec les électrons orbitaux et les susceptibilités de spin ; et que le dernier terme est la contribution de l'EFG, où  $\nu_Q$  est proportionnel au gradient de champ électrique selon l'axe principal et  $\alpha$  dépend seulement de l'orientation du cristal par rapport à  $H_0$  et de l'asymétrie du tenseur EFG. Toutes les mesures ont été faites après une orientation in-situ du cristal avec le champ appliqué parallèle à l'axe cristallographique  $c$ . Pour une telle orientation, les termes EFG s'annulent car  $\alpha = 0$  pour des raisons de symétrie dans le cas spécifique des noyaux d' $^{75}\text{As}$  dans la famille  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  (cf p. 49). Le spectre RMN résultant doit donc se déplacer proportionnellement à  $H_0$ . C'est en effet le cas comme il est montré sur la Figure IV-6 où la position du spectre et sa forme varient linéairement avec le champ appliqué. Nous observons de plus un satellite à droite de la raie centrale et dont le déplacement est lui aussi paramagnétique.

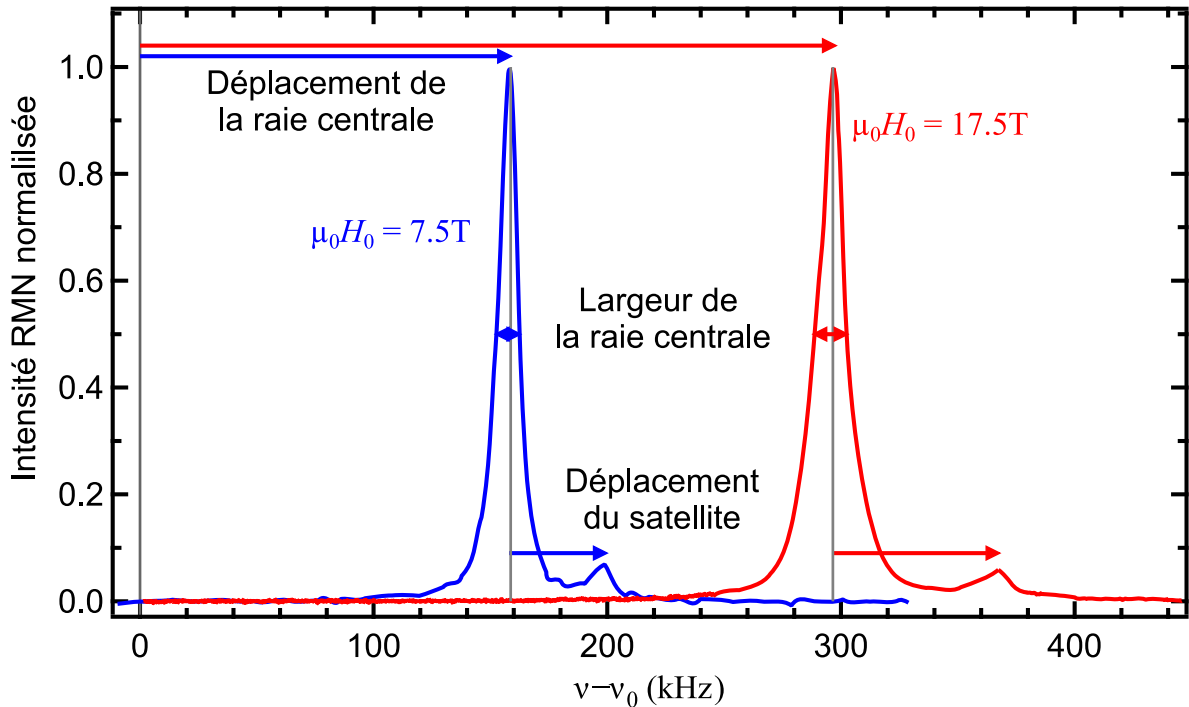


Figure IV-6 : Spectre RMN de  $^{75}\text{As}$  typiques obtenus pour  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$  pour deux champs différents avec  $H_0 // \text{axe } c$  à  $T = 200 \text{ K}$ .  $\nu_0 = \mu_0 \gamma H_0$  est la fréquence de référence. Tous les comportements spectraux (déplacement, largeur, satellite) sont proportionnels à  $H_0$ .

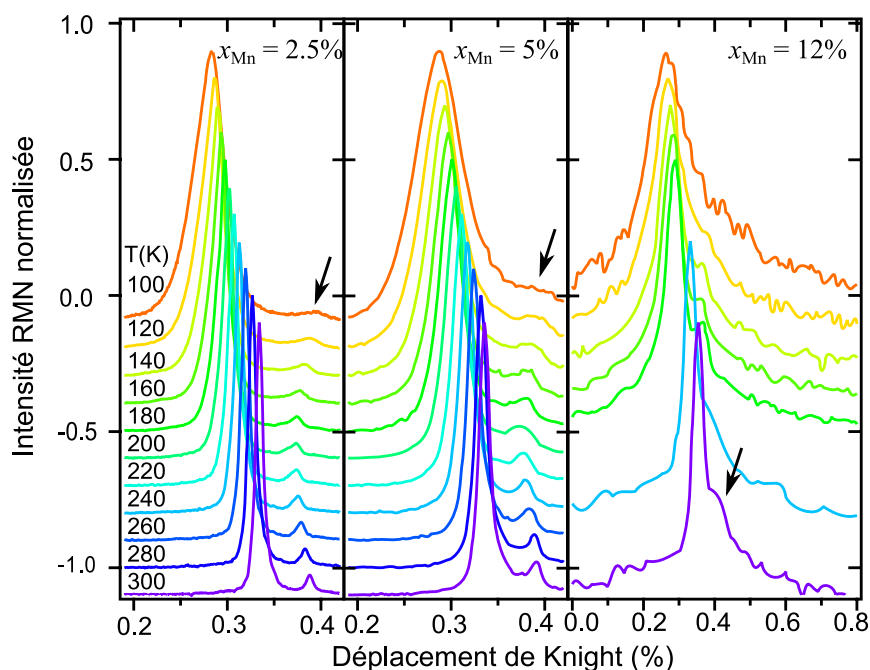
### b) Comportements en température et transition magnétique

Les dépendances en température des spectres pour différentes concentrations de Mn sont tracées sur la Figure IV-7 où nous pouvons suivre les deux raies composant le spectre RMN pour les trois valeurs de taux de Mn et pour des températures comprises entre 300K et 100K. Nous constatons un élargissement de raie principale avec le taux de Mn et que cet élargissement augmente quand la température est réduite. Le satellite (indiqué par les flèches sur la Figure IV-7) s'élargit lui aussi avec le taux de Mn. Il n'est bien défini que pour  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$  et  $x_{\text{Mn}} = 5\%$ . Pour  $x_{\text{Mn}} = 12\%$ , le satellite se confond avec la raie centrale et n'est discernable qu'à haute température.

Les spectres n'ont pu être mesurés en dessous de  $T = 100\text{K}$  car en dessous de cette température, l'intensité spectrale chute à zéro. Cette chute est visible sur la Figure IV-8 où est tracé le produit  $I^*T$  où  $I$  est l'intensité RMN intégrée sur tout le spectre et  $T$  est la température. Dans une situation standard, ce produit  $I^*T$  est constant. Ici, il chute brutalement en dessous de  $T = 110(5) \text{ K}$  pour  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$  et  $T = 105(5) \text{ K}$  pour  $x_{\text{Mn}} = 5\%$ . Ceci est une signature directe de la transition vers l'état AF: l'ensemble des moments de Fe se gèle ce qui induit de forts champs locaux qui déplacent fortement la raie RMN en dehors de notre fenêtre spectrale limitée (cf p. 47). Pour  $x = 12\%$ , la chute d'intensité commence déjà à  $T = 200\text{K}$ , i.e. au-dessus de la température de transition du composé parent et est progressive jusqu'à  $T = 100\text{K}$ , où la totalité du signal est perdue. Ceci signale une transition AF plus large qui peut être caractéristique du nouvel ordre AF tétragonal observé par diffraction de neutrons (Kim M. G. 2010) ou bien découler de l'apparition de domaines dus à la compétitions entre les deux types d'ordres AF. Les données pour  $x = 12\%$  ne seront pas prises en

compte dans l'analyse quantitative qui va suivre où nous nous intéressons aux comportements de la raie centrale et du satellite dans l'état normal. Cet état est altéré dès  $T = 200\text{K}$  pour  $x = 12\%$  et la perte d'intensité correspondante nous empêche de l'étudier sur une plage de température suffisante. De plus, nous nous intéressons prioritairement aux échantillons présentant le plus faible taux de Mn et donc le plus proche de la limite diluée afin que les effets de ces derniers ne se superposent pas et que nous puissions étudier les effets dus à un seul atome de Mn. Nous remarquons tout de même que les signatures (élargissement de la raie centrale et apparition d'un satellite) sont qualitativement les mêmes à  $x = 2.5\%$ ,  $5\%$  et  $12\%$ . Pour  $x_{\text{Mn}} = 5\%$ , nous pouvons noter que préalablement à la chute abrupte à  $T = 105(5)\text{K}$ , une faible diminution de l'aire du spectre RMN ( $< 20\%$ ) est observée dès  $T = 200\text{K}$ . Ceci peut être la signature d'un développement du nouvel ordre AF sur une faible proportion de l'échantillon, mais ne nous empêche nullement de nous concentrer sur la phase très majoritaire de l'échantillon non AF jusqu'à  $T = 105\text{K}$ .

Les modifications des spectres observées au-dessus de  $T_N$  - élargissement de la raie centrale et apparition d'un satellite - sont caractéristiques de la présence de moments paramagnétiques locaux sur les atomes de Mn. En effet, des moments locaux d'impuretés induisent dans leur voisinage une polarisation des spins électroniques du réseau, qui à son tour, élargit le spectre RMN et peut induire l'apparition de satellites sur les ailes de la raie centrale (Alloul 2009). Nous allons dans un premier temps détailler l'implication de telles impuretés magnétiques sur le spectre RMN dans le cas général. Nous discuterons ensuite de nos résultats, d'abord concernant le satellite qui témoigne de l'environnement immédiat de l'impureté de Mn, puis concernant la position de la raie centrale qui est directement liée à la susceptibilité intrinsèque des plan Fe loin des atomes de Mn. Enfin, nous étudierons la polarisation de spin induite par les atomes de Mn à travers l'étude de la forme et de l'élargissement de la raie centrale.



**Figure IV-7 : Spectre RMN de  $^{75}\text{As}$  pour  $H_0 //$  axe c au-dessus de  $T_N$  pour  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$ ,  $5\%$  et  $12\%$ . Les spectres ont été arbitrairement décalés verticalement. Les flèches indiquent le satellite premier voisin Mn.**

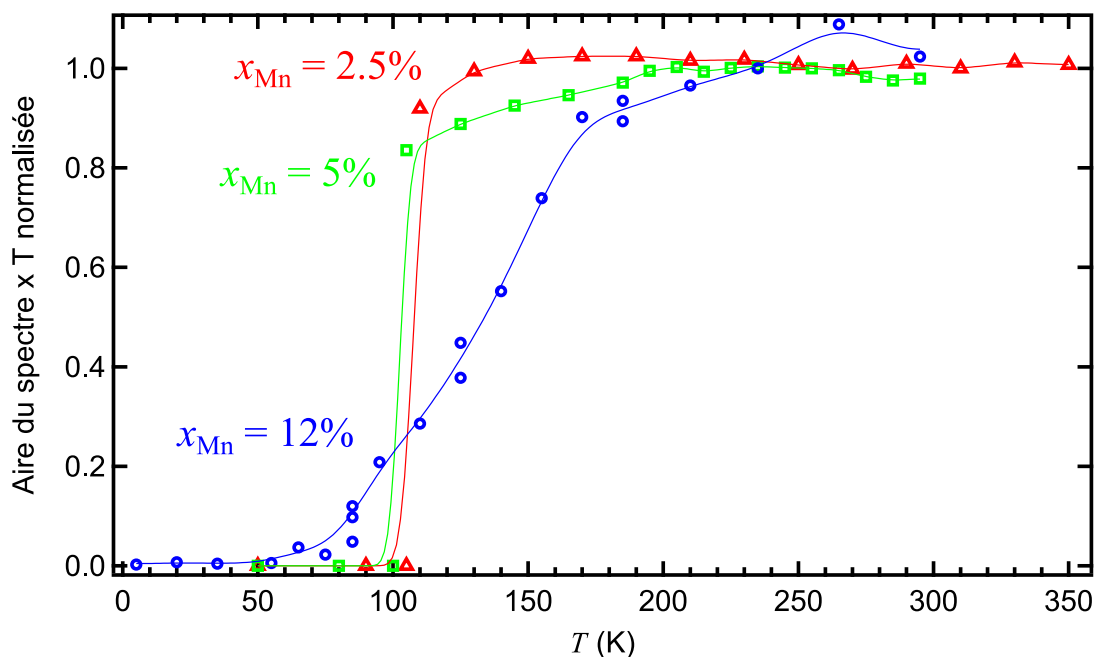


Figure IV-8 : Chute d'intensité RMN à la transition magnétique : brusque à  $T = 100\text{K}$  pour  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$  et  $11\%$  ; large entre  $T = 200\text{K}$  et  $T = 50\text{K}$  pour  $x_{\text{Mn}} = 12\%$ . Les courbes solides servent à guider le regard.

### 3. Modification des spectres RMN en présence d'impuretés magnétiques

De nombreuses études par RMN de composés comportant des impuretés magnétiques ont été réalisées dès les années 50 dans des alliages dilués, notamment lors de la découverte de l'effet « RKKY » d'interaction entre deux spins nucléaires via un bain métallique (Ruderman 1954; Kasuya 1956; Yosida 1957), puis dans la confirmation (Walstedt 1965; Narath 1966) du modèle proposé par Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida pour décrire cet effet qui porte maintenant leur nom. Les études de verres de spins, d'effet Kondo et plus récemment des corrélations magnétiques dans les cuprates supraconducteurs sont autant d'exemples des potentialités que possède la RMN pour sonder des systèmes comportant des moments magnétiques localisés. Nous allons ici décrire les spécificités des mesures de RMN en présence de moments magnétiques locaux. Nous différencierons les effets induits à courtes et grandes distance d'un moment localisé. Pour des compléments, le lecteur pourra se reporter à plusieurs manuscrits de thèse de (Hippert 1979, Bobroff 1997b, Ouazi 2004b) ainsi qu'à plusieurs revues (Heeger 1970; Narath 1972; Alloul 1973, 2009; Walstedt 1974).

#### a) Interactions entre l'impureté magnétique et le noyau sondé

Un noyau de spin  $\vec{I}$  peut interagir avec un spin atomique localisé  $\vec{S}$  par interaction de contact ou dipolaire directe, mais dans un métal, ces deux interactions sont négligeables devant celle médiée par les électrons de conduction. Les deux spins  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  sont en effet chacun couplés au bain de spins électroniques (on note les couplages hyperfins respectifs  $A_i$  et  $J$ ) et ce dernier peut être polarisé par le moment local et ainsi modifier le champ magnétique local du noyau. C'est l'effet « RKKY », dont le Hamiltonien à grande distance s'écrit :

$$H_{RKKY} = -\alpha A_I J \frac{\cos(2\vec{k}_F \cdot \vec{r} + \varphi)}{r^d} \vec{I} \cdot \vec{S}$$

où  $\vec{k}_F$  est le vecteur d'onde de Fermi,  $\alpha$  dépend des caractéristiques du bain électronique, et  $d$  est la dimension dans laquelle évoluent les spins.

En présence de corrélations électroniques dans le matériau, celles-ci peuvent modifier la forme de cet effet. Par exemple, en présence de corrélations AF, la polarisation du réseau se fait de manière alternée de site en site, alors qu'elle se fait de manière alternée radialement pour un modèle « RKKY ». La quantité importante qui est sondée, que ce soit dans un métal corrélé ou non, est la partie réelle de la susceptibilité magnétique électronique  $\chi'(r)$ . En effet, un moment local  $g\mu_B \langle S_z \rangle$  porté par un atome agit approximativement comme un champ local  $H(r) \propto \langle S_z \rangle \delta(r)$ . Le système ne doit plus alors seulement répondre au champ RMN homogène  $H_0$ , mais aussi au champ ponctuel spatialement induit par l'impureté magnétique. Le moment local induit alors à une distance  $r$  de l'impureté une polarisation des spins du métal proportionnelle à  $\chi'(r)$ .

### b) Effet de la polarisation induite sur le spectre RMN

Considérons à titre d'exemple typique la polarisation du bain de spins électroniques induite par un moment magnétique localisé représentée à 2 dimensions sur la Figure IV-9. Le moment magnétique situé en (0,0) (en vert) polarise alternativement les spins électroniques parallèlement (bleu) et antiparallèlement (rouge) à sa propre direction. Loin de l'impureté, les spins électroniques ne sont presque plus polarisés (blanc). Le spectre RMN consiste en l'historgramme des champs magnétiques locaux vus par chaque noyau.

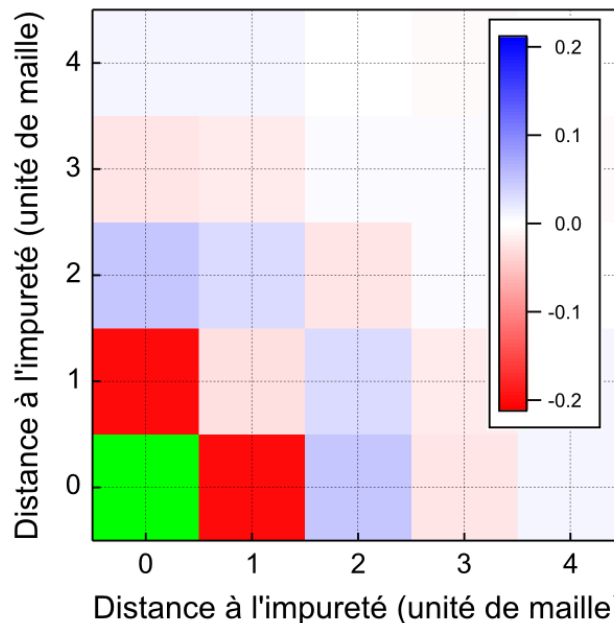
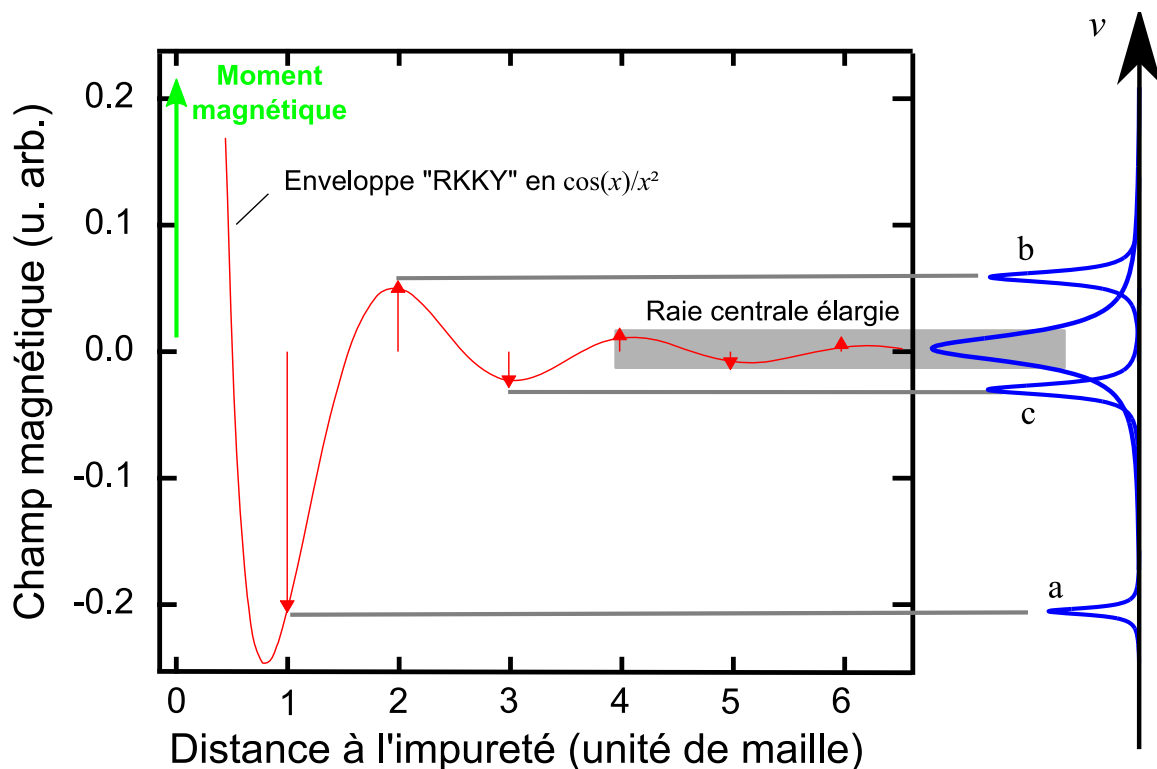


Figure IV-9 : Réseau polarisé autour du moment magnétique localisé situé en (0,0) (en vert). Les spins électroniques sont tour à tour parallèles (bleu) et antiparallèles (rouge) à l'impureté.



La Figure IV-10 représente les différents champs magnétiques locaux engendrés sur les atomes du réseau en fonction de la distance au moment magnétique local selon une direction. La représentation est réalisée à une dimension pour plus de clarté mais le raisonnement suivant reste similaire à 2 et 3 dimensions. Les noyaux voient leur fréquence de Larmor décalée dans le sens positif ou négatif suivant la polarisation des spins électroniques parallèlement ou antiparallèlement. Ce décalage est d'autant plus important que le noyau est situé proche de l'impureté et en ressent donc ses effets. Lorsque le décalage est suffisamment important par rapport à la largeur de la raie RMN sans impuretés, de nouvelles raies « satellites » apparaissent dans le spectre RMN (a,b,c sur la Figure IV-10). En dimension  $d \geq 2$  et dans une limite diluée, ces satellites ont une intensité d'autant plus faibles qu'ils correspondent à des noyaux situés proches d'une impureté car ceux-ci sont moins nombreux. Leur comportement est similaire à celui de la raie RMN du noyau du moment magnétique lui-même (Boyce 1974; Alloul 1975; Stakelon 1976; Mahajan 1994) : leur position en fréquence possède une composante proportionnelle à la susceptibilité magnétique de l'impureté  $\chi'_{Mn}$  dont l'amplitude suit généralement la loi de Curie et est donc inversement proportionnelle à la température.



**Figure IV-10 : Coupe à une dimension du réseau polarisé par le moment magnétique local et spectre RMN correspondant. Les noyaux proches de l'impureté voient leur fréquence de Larmor décalée de façon à induire des raies satellites (a, b, c) et ceux plus éloignés contribuent à un élargissement de la raie centrale, sans modifier sa position.**

Au-delà d'une certaine distance de l'impureté, les fréquences de Larmor de noyaux ne sont plus suffisamment décalées pour donner lieu à un satellite se différenciant de la raie centrale. La contribution consiste alors en un élargissement de la raie centrale, avec une structure plus ou moins bien résolue et rendant compte des satellites sous-jacents. Cet élargissement  $\Delta\nu$  est en général symétrique. Il est proportionnel à l'amplitude du moment localisé  $\langle S_z \rangle$ , au taux d'impureté  $x$  si  $x$  est

suffisamment faible (limite dite « diluée »), et dépend d'une façon non triviale de la susceptibilité magnétique du réseau  $\chi'(r)$  :

$$\Delta\nu(T) \propto \langle S_z(T) \rangle \cdot x \cdot f(\chi'(r, T)) \quad (2)$$

Par exemple, dans un métal, les interactions « RKKY » mènent à un élargissement de forme Lorentzienne (un calcul analytique est réalisé dans Walstedt 1974, Bobroff 1997b) dont la dépendance en température suit celle d'un moment local (Alloul 2009). Dans des matériaux présentant de fortes corrélations électroniques, le modèle « RKKY » ne s'applique plus et l'on observe une déviation à cette loi : la largeur de la raie centrale dépend de la longueur caractéristique des corrélations  $\zeta$  qui peuvent dépendre de la température et se combiner avec le comportement de Curie-Weiss du moment local. Dans les cuprates sous dopés, ceci résulte dans un comportement typique en  $1/T^2$  car se combinent la dépendance en  $1/T$  de  $\langle S_z \rangle$  et celle en  $\sim 1/T$  de  $\chi'(r)$  (voir par exemple Bobroff 1997a et les thèses de Bobroff 1997b, Ouazi 2004a).

La réponse RMN à une impureté magnétique permet donc de sonder la susceptibilité magnétique du bain électronique dans l'espace réel  $\chi'(r)$  et de quantifier l'importance des corrélations électroniques du système. Les résultats pourront être comparés à ceux issues de diffraction de neutrons, où la susceptibilité magnétique est sondée dans l'espace réciproque  $\chi'(q)$  (Balatsky 1999).

Dans les supraconducteurs à base de Fe, le bain électronique peut être raisonnablement approximé par un métal à 2 dimensions confiné dans les plans Fe. Les impuretés magnétiques induites dans nos échantillons le sont en remplacement des atomes de Fe. Il est dans certains cas possible de mesurer la RMN du noyau de l'impureté elle-même (Bobroff 1999), ici le Mn, mais nous n'y sommes pas parvenus. Les difficultés sont dues à la proximité du noyau sondé avec le spin électronique : la raie RMN est très déplacée par rapport à la fréquence de référence, et le spin nucléaire possède un temps de relaxation  $T_2$  très court et souvent inférieur au temps mort de l'électronique de mesure. Nous ne nous intéresserons donc qu'aux effets de l'impureté sur le spectre RMN des noyaux d' $^{75}\text{As}$  qui sont chacun couplés de façon hyperfine à 4 sites Fe (chacun de ces sites pouvant être occupé par un élément dopant). L'hybridation hyperfine des orbitales effectue un transfert de la polarisation des 4 sites de Fe sur le noyau d'As comme il est montré sur la Figure IV-11 dans les cas où un seul ou aucun des sites Fe est occupé par un atome de Mn (cas les plus probables en limites diluée). Nous différencierons ces deux cas car leur signatures sur le spectre RMN sont différentes : le premier induit l'apparition du satellite premier voisin observé sur la Figure IV-6 et le second l'élargissement en température observé sur la Figure IV-7.

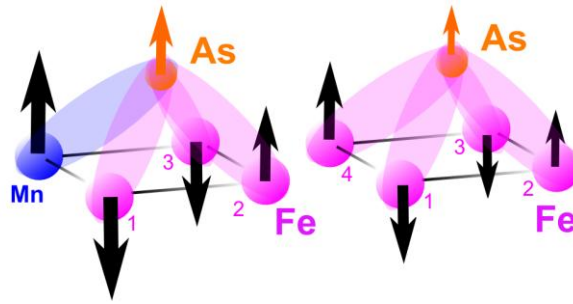


Figure IV-11 : Transfert de polarisation sur le noyau d'As par couplage Hyperfin aux environs immédiats de l'impureté (gauche) et loin de l'impureté (droite)

#### 4. Apparition d'une raie satellite due aux As premiers voisins du Mn

##### a) Intensité de la raie satellite

L'intensité expérimentale de la raie satellite située à droite de la raie principale (marquée par les flèches sur la Figure IV-7) est indépendante de la température et augmente avec le taux de Mn comme il est montré sur la Figure IV-12, il est donc naturel d'associer ce satellite avec les régions immédiatement proches des atomes de Mn.

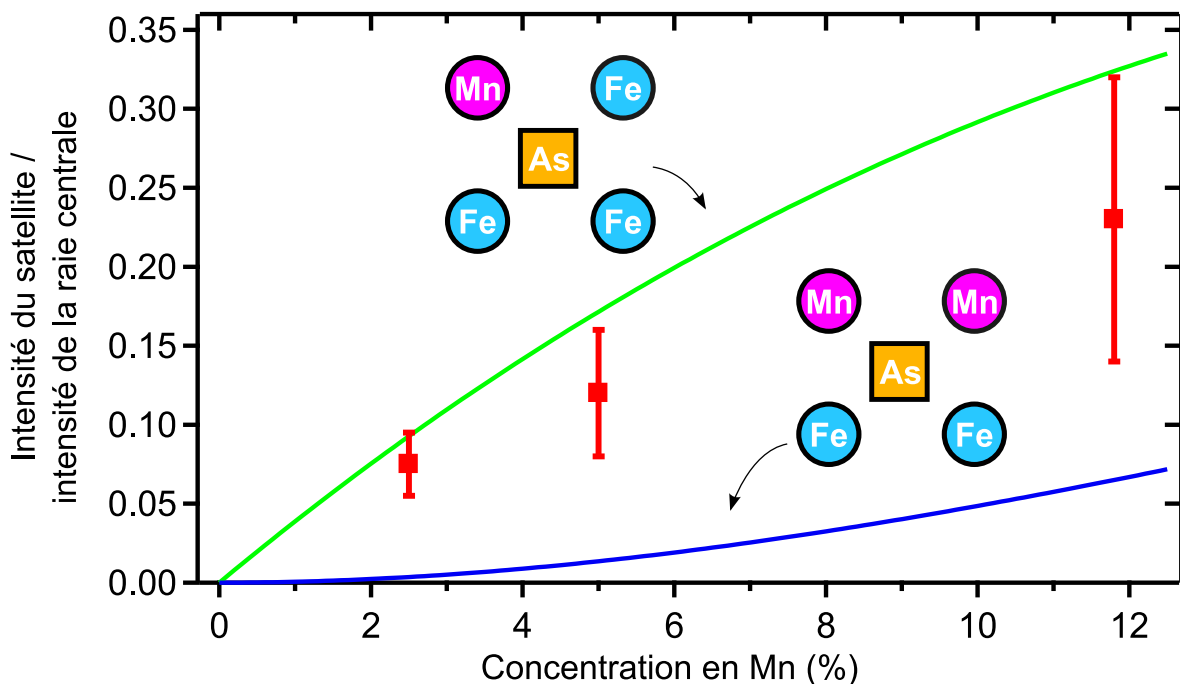


Figure IV-12 : Rapport d'intensité entre le satellite premier voisin et le spectre RMN entier de l' $^{75}\text{As}$  en fonction du taux de Mn  $x$ . Les courbes verte et bleue sont les rapports probabilistes attendus si le satellite correspond à un  $^{75}\text{As}$  avec respectivement un ou deux Mn premiers voisins.

L'intensité de raies satellites correspondant aux noyaux d'As possédant 2, 3, ou 4 atomes de Mn premiers voisins est proportionnelle au nombre de noyaux sondés dans chaque cas. Ce nombre peut être évalué en supposant les impuretés distribuées aléatoirement. Si un taux d'impuretés  $x$  est distribué aléatoirement dans le réseau, la probabilité de trouver  $N$  (entre 0 et 4) impuretés sur des

sites premiers voisins d'un noyau sondé est donnée par :  $P(N, x) = \binom{N}{4} x^N \cdot (1-x)^{4-N}$ . Ces différentes lois sont tracées sur la Figure IV-13. Pour  $N = 1$ , on a  $P(1, x) = 4 \cdot x \cdot (1-x)^3$  et dans une limite diluée ( $x \ll 1$ ), il y a donc proportionnalité entre nombre d'impureté et intensité du satellite premier voisin. Le rapport d'intensité Int (satellite) / Int (totale) est donc une mesure directe de la fraction d'atome d' $^{75}\text{As}$  impliqués dans les régions spatiales associées à un satellite.

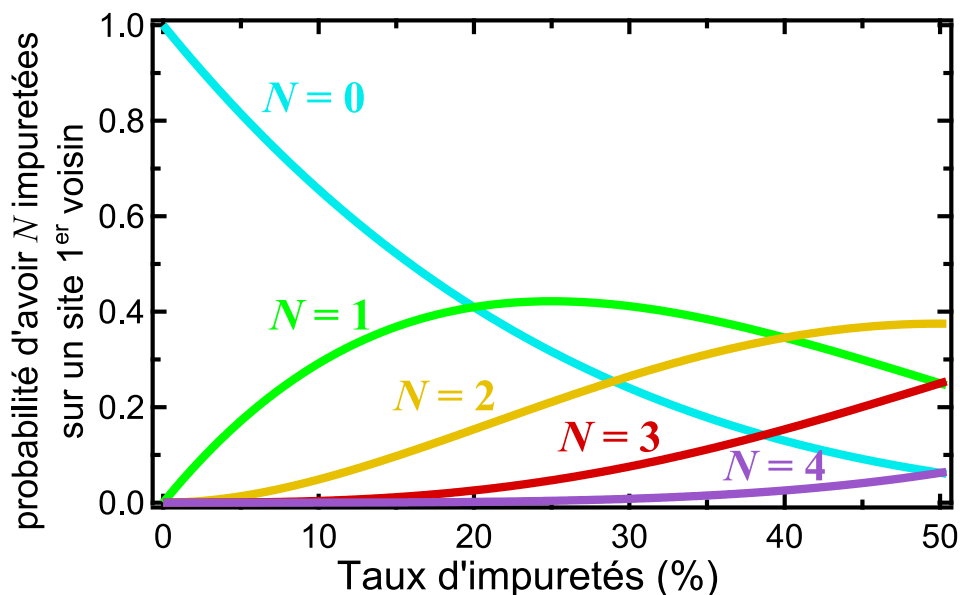


Figure IV-13 : Probabilité de trouver 0, 1, 2, 3 ou 4 impuretés sur des sites premiers voisins en fonction du taux d'impuretés distribuées aléatoirement dans le système.

Le rapport expérimental Int (satellite) / Int (totale) est à peu près égal à ce qui est attendu pour des site d'As avec un premier voisin Mn, comme vu sur la Figure IV-12, où nous avons tracé pour comparaison le nombre moyen statistique de sites As avec exactement un ou deux Mn premiers voisins, donné respectivement par les lois  $4x(1-x)^3$  et  $6x^2(1-x)^2$ .

Nous concluons donc que le satellite correspond aux noyaux d' $^{75}\text{As}$  dont les 4 sites avec les lesquels il est couplé sont occupés par 3 atome de Fe et 1 de Mn. La déviation à la loi probabiliste à grand taux de Mn n'est pas significative d'une part à cause de la grande incertitude sur la valeur expérimentale de l'intensité du satellite, et d'autre part parce qu'à de tels taux de Mn, des ségrégations entre régions riches et pauvres en Mn peut apparaître. Or le calcul purement probabiliste ne dépend que du nombre de Mn et ne prend pas en compte de tels effets.

Nous n'avons pas été capables de détecter le satellite provenant de noyaux d' $^{75}\text{As}$  ayant deux Mn premiers voisins, sans doute à cause de sa très faible intensité, typiquement d'un ordre de grandeur inférieure à celui observé. Par contre, les raies centrales des spectres pour  $x = 2.5\%$  présentent une structure sous la forme d'un épaulement sur leur partie droite (Figure IV-14). Cet épaulement n'est pas visible pour  $x = 5\%$ , et n'est pas suffisamment séparé de la raie centrale pour pouvoir en mesurer son aire ou son déplacement RMN. Il semble toutefois correspondre à la signature des noyaux d' $^{75}\text{As}$  seconds voisins, c'est à dire situés à deux mailles d'un atome de Mn.

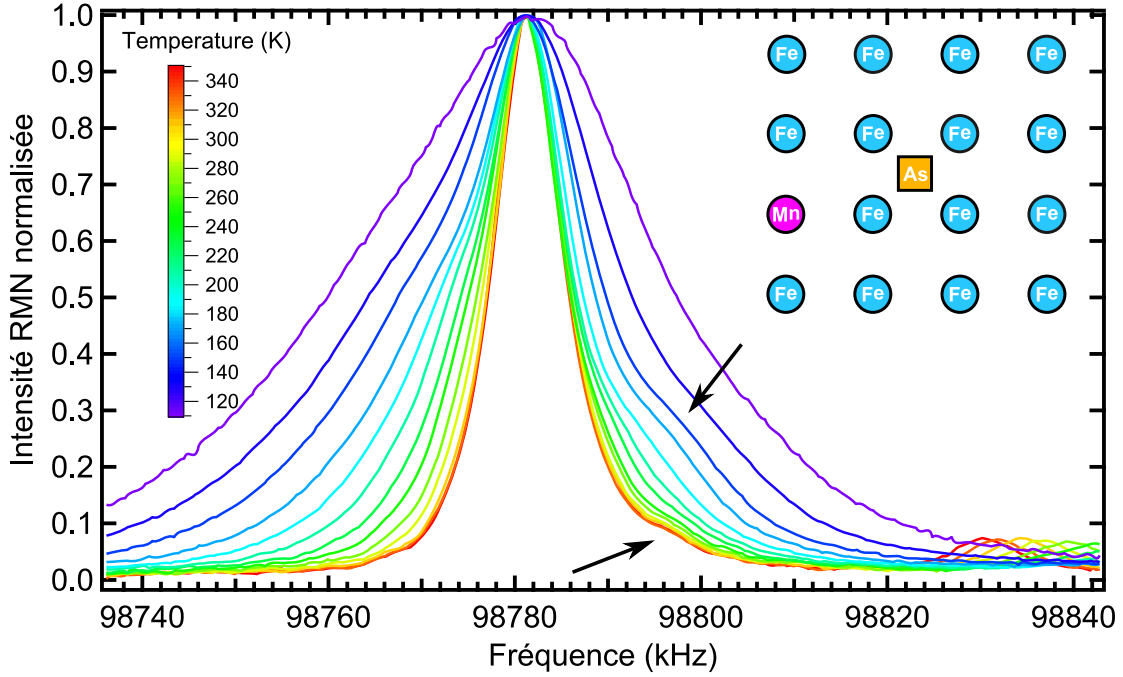


Figure IV-14 : Zoom sur la raie centrale des spectres pour  $x = 2.5\%$ . Les épaulements visibles sur la droite des raies, et signalés par les flèches sont la signature des noyaux d'As ayant un moment de Mn à une maille atomique de distance (cf. insert).

### b) Position de la raie satellite

Nous avons vu que le satellite Mn premier voisin est dû à la modification de la résonance RMN de  $^{75}\text{As}$  dans le voisinage immédiat du Mn. A partir de l'équation ( 1 ), cela peut venir d'une modification de  $^{75}K$  ou de l'EFG local. Un satellite similaire a été observé dans le cas de dopage en Co car l'EFG est fortement modifié par le Co (Ning 2010). Mais ici, puisque le décalage de fréquence de résonance du satellite observé est proportionnel à  $H_0$  (Figure IV-6), c'est bien une modification de  $^{75}K$  qui est en cause (une modification de l'EFG impliquerait une dépendance en  $1/H_0$  cf. p. 37). Cette modification provient d'un changement local dans la susceptibilité électronique dû au Mn. Pour exprimer le déplacement RMN de tels noyaux d' $^{75}\text{As}$ , il faut différencier les deux types d'atomes les environnant, leur susceptibilité magnétique et le couplage hyperfin les reliant au noyau d' $^{75}\text{As}$  (Figure IV-15) \* :

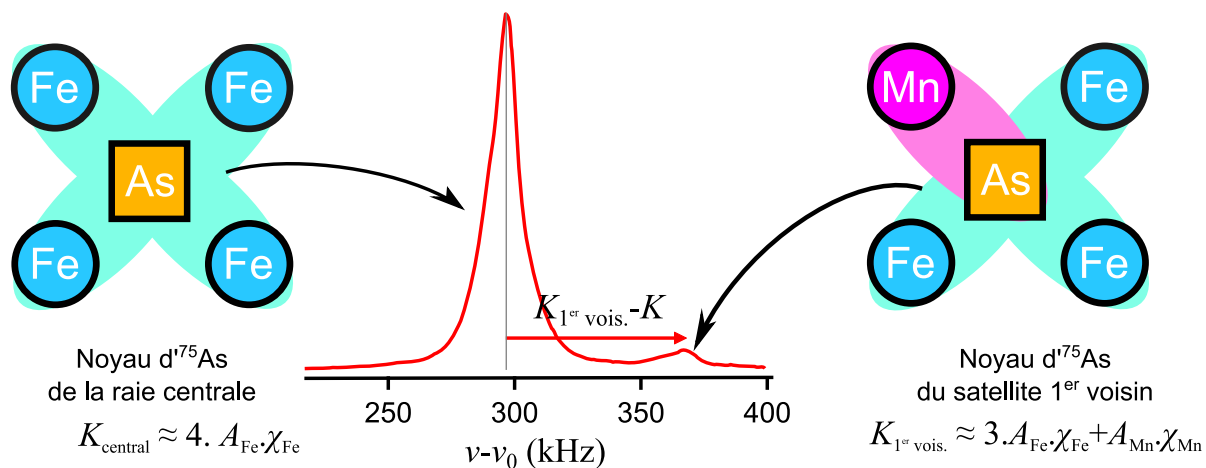
$$\begin{aligned}
 {}^{75}K_{1^{\text{er}} \text{ vois.}} &= A_{\text{Mn}} \chi'_{\text{Mn}} + A_{\text{Fe}} \sum_{i=1,2,3} (\chi'_{\text{Fe}} + \Delta\chi'_{\text{Fe},i}) + K'_{\text{orb}} \\
 &= A_{\text{Mn}} \chi'_{\text{Mn}} + \frac{3}{4} \cdot {}^{75}K_{\text{central}} + A_{\text{Fe}} \sum_{i=1,2,3} \Delta\chi'_{\text{Fe},i} + K''_{\text{orb}}
 \end{aligned} \tag{3}$$

Où  ${}^{75}K_{\text{central}} = 4A_{\text{Fe}} \cdot \chi'_{\text{Fe}} + K_{\text{orb}}$  correspond au déplacement RMN d'un noyau d'As pris dans une matrice ne comportant pas d'impureté magnétique.  $A_{\text{Fe}}$  ( $A_{\text{Mn}}$ ) est le couplage hyperfin entre un

\* Nous écrivons la susceptibilité magnétique d'un atome de Fe comme celle intrinsèque  $\chi'_{\text{Fe}}$  corrigé de la polarisation induite par le Mn  $\Delta\chi'_{\text{Fe}}$ . Nous prenons de plus  $N_A \cdot \mu_0 \cdot \mu_B = 1$ .

atome de Fe (Mn) et le noyau d' $^{75}\text{As}$  et  $K_{\text{orb}}$ ,  $K'_{\text{orb}}$ , et  $K''_{\text{orb}} = K'_{\text{orb}} - 3/4 K_{\text{orb}}$ , sont des déplacements indépendants de la température du à des effets orbitaux

Cette nouvelle expression de déplacement de Knight pour les noyaux sondés premiers voisins d'une impureté magnétique ne dépend pas du nombre d'impureté.



**Figure IV-15 : Le couplage hyperfin reliant le noyau d'As aux atomes de Mn est différent de celui reliant aux atomes de Fe. La susceptibilité de l'atome de Mn est par ailleurs bien plus importante que celle des atomes de Fe. Ceci entraîne une modification du déplacement de Knight  $K$  et l'apparition d'une deuxième raie appelée « satellite »**

Dans une première analyse grossière, nous supposons que la correction induite par le Mn suit la loi  $\Delta\chi'_{\text{Fe}} \propto \chi'_{\text{Mn}}$ , ce qui peut être faux si  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  dépend de la température à cause de corrélations AF (Bobroff 1997). En utilisant l'équation (3), nous déduisons la dépendance en température de la susceptibilité locale du Mn\* :

$$\chi'_{\text{Mn}}(T) \propto^{75} K_{1^{\text{er}} \text{ vois.}}(T) - \frac{3}{4} K_{\text{central}}(T) - K''_{\text{orb}} \quad (4)$$

La dépendance résultante en température de  $\chi'_{\text{Mn}}(T)$  est déduite et tracée sur la Figure IV-16 pour  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$  et  $5\%$ . Pour  $x = 12\%$ , seules les hautes températures sont tracées, car le satellite n'est pas résolu à plus basse température. Nous trouvons que  $\chi'_{\text{Mn}}(T)$  est le même pour  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$  et  $5\%$ , ce qui justifie a posteriori notre analyse en terme de susceptibilité de Mn locale. La dépendance en température de  $\chi'_{\text{Mn}}$  diffère de celle loin des Mn tracée sur la Figure IV-19 : la susceptibilité du Mn augmente en refroidissant alors que la susceptibilité loin du Mn diminue.  $\chi'_{\text{Mn}}(T)$  peut être ajustée par une loi de Curie-Weiss en  $1/(T+\theta)$  (Figure IV-16) typique d'un moment local paramagnétique. Ce comportement de Curie-Weiss démontre l'existence d'un moment local sur chaque atome de Mn. La plage de températures accessibles ici ( $T > 100\text{K}$ ) nous empêche de déterminer précisément  $\theta$  et des ajustements avec  $-50\text{K} < \theta < 50\text{K}$  sont compatibles avec nos données. La transition magnétique empêche de mesurer à plus basse température, ce qui aurait pu nous permettre de discriminer entre

\* Cette équation est aussi vraie  $\chi'_{\text{Mn}} \gg \Delta\chi'_{\text{Fe}}$ , ce que nous vérifierons a posteriori grâce à des simulations numériques (au chapitre V).

une simple loi de Curie et une loi de Curie-Weiss avec des corrélations ferromagnétiques ou AF entre moments Mn.

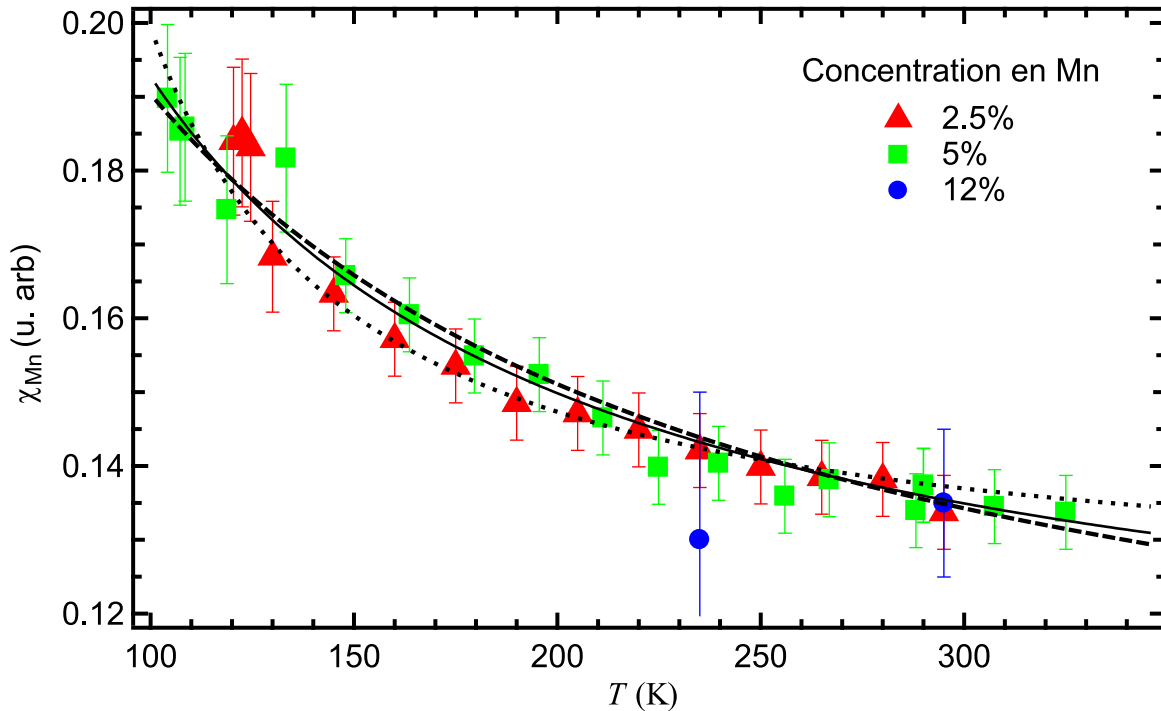


Figure IV-16 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique locale du Mn  $\chi'_{Mn}$  pour différents taux de Mn évaluée en utilisant l'Eq. 4 comme décrit dans le texte. Les lignes continue, en tirets et en pointillés sont des ajustements avec un modèle de Curie-Weiss :  $y_0 + C/(T+\theta)$  avec  $\theta$  respectivement fixé à 0K, 50K and - 50K.

### c) Détermination des paramètres quadrupolaires dans le voisinage du Mn

La dépendance en champ de la position du satellite observé nous a permis de conclure quant à son origine paramagnétique et non quadrupolaire. Nous allons maintenant utiliser la dépendance en orientation de cette position pour déterminer les paramètres quadrupolaire de ce satellite, donc pour les As proches des atomes de Mn. Cela nous permettra de vérifier la cohérence de notre analyse, c'est-à-dire que l'EFG des As près du Mn est effectivement suffisamment peu modifié par le Mn pour que sa position soit essentiellement paramagnétique et non quadrupolaire. A température ambiante, la fréquence quadrupolaire d'un noyau d'As est de  $\nu_Q = 2900\text{kHz}$  dans le composé parent  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  (Kitagawa 2008). Il a été mesuré qu'une substitution atomique d'un atome de Fe par un atome de Co engendrait une augmentation de la fréquence quadrupolaire de l'As 1<sup>er</sup> voisin de près d'un facteur 2 ( $\nu_Q = 5700\text{kHz}$ ) dans le système  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  (Ning 2010). Une substitution au Ru présente des modifications de l'EFG similaires (Laplace 2012).

Nous cherchons ici à déterminer la modification de la fréquence quadrupolaire  $\nu_Q$  induite par un atome de Mn sur un noyau d'<sup>75</sup>As premier voisin. Pour cela, il faut nous placer dans une orientation où le champ  $H_0$  n'est pas appliqué selon l'axe  $c$  impliquant que l'EFG ne s'annule pas, et utiliser l'expression de la fréquence de résonance d'un spin 3/2 dans un système tétragonal ( $\eta = 0$ ,  $K_{XX} = K_{YY}$ ) en fonction des angle  $\theta$  et  $\varphi$  donnée p. 39:

$$\nu_{-1/2 \leftrightarrow 1/2}(\theta) = \nu_0(1 + K_{XX} \sin^2(\theta) + K_{ZZ} \cos^2(\theta)) - \frac{3\nu_Q^2}{16\nu_0} [-9\cos^4(\theta) + 10\cos^2(\theta) - 1]$$

Pour déterminer les inconnues  $K_{XX}$ ,  $K_{ZZ}$ , et  $\nu_Q$ , nous avons mesuré la dépendance de la raie centrale et du satellite en fonction de l'orientation  $\theta$  de l'échantillon pour deux champs magnétiques différents ( $\mu_0 H_0 = 7.5\text{T}$  et  $\mu_0 H_0 = 13.5\text{T}$ ) et pour  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$ . Les spectres correspondants sont tracés sur la Figure IV-17 et les fréquences de résonances sont tracées sur la Figure IV-18. La précision sur l'orientation de l'échantillon est de l'ordre de  $5^\circ$  et celle sur la fréquence de résonance varie entre 5kHz et 15kHz en fonction de l'orientation et donc de la largeur de raie.

Un ajustement permet de déduire les données reportées dans le Tableau IV-1. La valeur de  $\nu_Q$  obtenue pour la raie principale est cohérente avec celle déterminée dans le composé parent  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  ( $\nu_Q = 2900\text{kHz}$ , Kitagawa 2008). Cette fréquence quadrupolaire est diminuée d'environ 20 % pour les noyaux d'As 1<sup>er</sup> voisins d'un atome de Mn et correspondant au satellite. Nous concluons donc que le Mn ne modifie l'EFG, i.e. son environnement structural, que de façon faible, comparé au Co ou Ru. Le déplacement RMN quadrupolaire correspondant pour le satellite est de 18kHz pour  $\theta = 90^\circ$  (-32kHz pour  $\theta = 42^\circ$ ) ce qui est d'un ordre de grandeur inférieur au déplacement paramagnétique (190kHz selon l'axe X et 210kHz selon l'axe Z). Ceci confirme que le satellite observé n'est pas dû à des effets quadrupolaires.

	$K_{XX}$ (%)	$K_{ZZ}$ (%)	$\nu_Q$ (kHz)
Raie principale	$0.36 \pm 0.03$	$0.32 \pm 0.03$	$2840 \pm 100$
satellite	$0.41 \pm 0.03$	$0.37 \pm 0.03$	$2240 \pm 150$

**Tableau IV-1 : Résultat des ajustements de la Figure IV-18 ( $\eta = 0$ )**

Proche des atomes de Mn, le paramètre d'asymétrie  $\eta$  des paramètres quadrupolaire peut être modifié. Les incertitudes de mesures ne permettent pas d'évaluer cette asymétrie avec fiabilité, mais en supposant une très grande asymétrie (pouvant aller jusqu'à  $\eta = 0.9$ ), le déplacement paramagnétique est toujours dominant et ceci ne modifie donc pas nos précédentes conclusions.



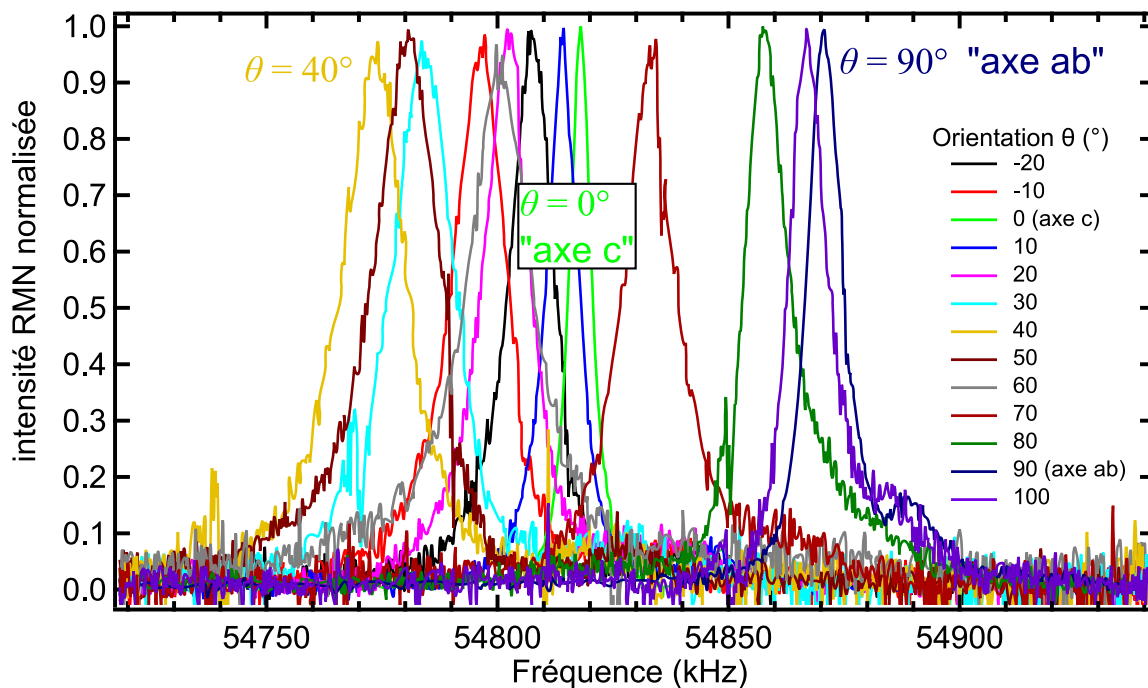


Figure IV-17 : Spectres RMN de la raie centrale pour  $x = 2.5\%$  et  $\mu_0 H_0 = 7.5\text{T}$  et pour différentes orientations  $\theta$  de l'échantillon dans le champ RMN.

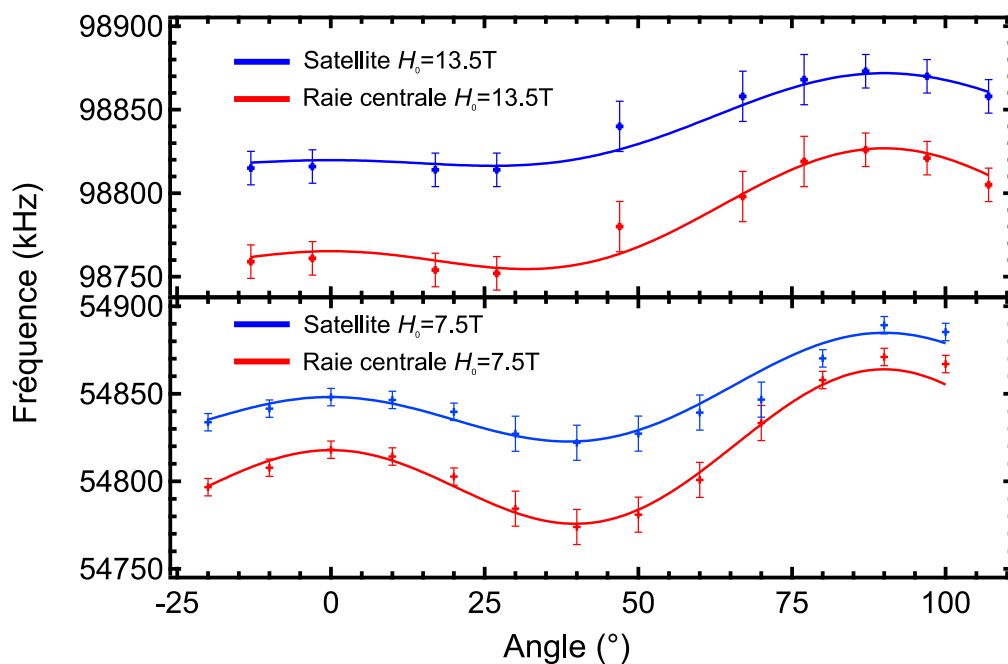


Figure IV-18 : Détermination de  $K_{xx}$ ,  $K_{zz}$ , et  $\nu_Q$  pour  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$  par ajustement de la position des raies principale et satellite en fonction de l'orientation de l'échantillon dans le champ magnétique appliqué pour de valeur de ce dernier :  $\mu_0 H_0 = 7.5\text{T}$  et  $\mu_0 H_0 = 13.5\text{T}$ .

## 5. Position de la raie centrale : absence de dopage en trou par les Mn

Nous nous intéressons maintenant aux régions suffisamment éloignées des sites Mn pour ne pas en ressentir ses effets et ainsi aborder le problème de l'effet moyen du Mn sur le taux de dopage en porteurs de charge des couches de Fe. Ces régions sont sondées par le déplacement RMN de la raie centrale  ${}^{75}K = {}^{75}K_{\text{central}}$ \*. Sur la Figure IV-19,  ${}^{75}K$  est tracé en fonction de la température pour les composés de cette étude ainsi que pour le composé parent  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  (Ning 2010), un composé dopé en électrons  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.895}\text{Co}_{0.105})_2\text{As}_2$  (Ning 2009b) et un dopé en trous  $\text{Ba}_{0.68}\text{K}_{0.32}\text{Fe}_2\text{As}_2$  (Li 2011).

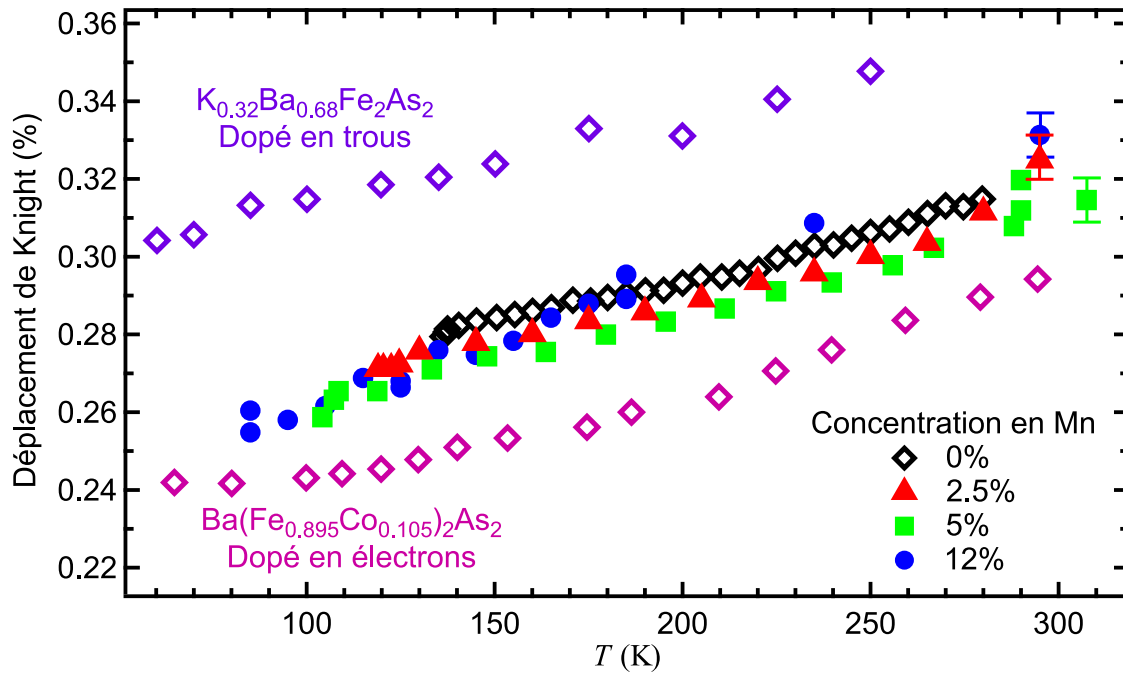


Figure IV-19 : Les déplacements de Knight de l' ${}^{75}\text{As}$ ,  ${}^{75}K$  pour la raie centrale de  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$  avec  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$ ,  $5\%$ ,  $12\%$  (respectivement les triangles, carrés et cercles) sont comparés à ceux du composé parent  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  pris dans (Ning 2010) (diamants noirs), du composé dopé en électrons  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.895}\text{Co}_{0.105})_2\text{As}_2$  pris dans (Ning 2009b) (diamants roses), et du composé dopé en trous  $\text{Ba}_{0.68}\text{K}_{0.32}\text{Fe}_2\text{As}_2$  pris dans (Li 2011) (diamants violets). Les barres d'incertitude données à  $T \approx 300\text{K}$  sont dues à l'alignement des échantillons dans le champ  $H_0$  et aux largeurs des raies centrales. Elles augmentent donc légèrement avec le refroidissement.

Le déplacement de la raie centrale  ${}^{75}K$  présente la faible décroissance avec la température typique des pnictures de Fe. Il a été observé pour plusieurs matériaux qu'un dopage en trou ou en électrons déplace la courbe d'un décalage proportionnel au niveau de dopage, positif pour les trous, et négatif pour les électrons (Ning 2009b; Li 2011). Cet effet a par ailleurs été traité en détail dans la thèse de Laplace 2011. Donc si chaque atome  $\text{Mn}^{2+}$  dopait le système en trous comme il est naïvement attendu de par sa valence, cela mènerait à un décalage positif de  $K(T)$  augmentant avec le taux de Mn. Par exemple, dans cette hypothèse, le déplacement  ${}^{75}K$  du composé avec  $x_{\text{Mn}} = 12\%$  (bleu dans la Figure IV-19) devrait approcher celui de  $\text{Ba}_{0.68}\text{K}_{0.32}\text{Fe}_2\text{As}_2$  (violet).

\* Nous ne nous intéressons ici qu'à la position de la raie centrale et nous nous affranchissons donc des effets d'élargissement symétriques – donc n'influençant pas la position – étudiés ultérieurement.

Nos mesures sont incompatibles avec un tel comportement. Au contraire, les déplacements de tous les échantillons substitués en Mn ne diffèrent pas de celui du composé sans Mn en dehors des incertitudes expérimentales (Ces dernières sont principalement dues à l'orientation des échantillons dans le champ  $H_0$  et ont été évalués à  $T \approx 300\text{K}$ . Elles augmentent quelque peu avec le refroidissement de l'échantillon à cause de l'élargissement de la raie centrale l'accompagnant, mais restent du même ordre de grandeur). Cela démontre le fait que les substitutions Mn en site Fe ne dopent pas significativement le système, ni en électrons, ni en trous, contrairement aux cas des substitutions Co en site Fe ou K en site Ba. Les trous supplémentaires apportés par les atomes de Mn ne se délocalisent donc pas. Au lieu de cela, ils restent localisés ce qui explique qu'ils forment des moments magnétiques locaux sur les sites des atomes de Mn.

## 6. Effets de type RKKY du Mn dans les plans Fe

### a) Dépendance en température des largeurs de raies RMN

Tout comme dans un métal ou dans un système corrélé, le moment paramagnétique local porté par le Mn induit une polarisation alternée des spins des couches de Fe. Ceci est mis en évidence par le comportement de la largeur de la raie centrale RMN: Les impuretés de Mn induisent un élargissement symétrique supplémentaire caractéristique, qui est reporté sur la Figure IV-20. La dépendance en température de la largeur  $\Delta\nu$  est proportionnelle au taux de Mn  $x_{\text{Mn}}$  jusqu'à 5% et suit le comportement en température de la susceptibilité de Mn local de la Figure IV-16. Ceci est clairement différent du comportement indépendant de la température de la largeur de raie d'un matériau typique dopé au Co tracé pour comparaison, et est conforme à l'équation ( 2 ). Ceci démontre à nouveau que le Mn porte un moment local alors que le Co non. Les données du  $x_{\text{Mn}} = 12\%$  doivent être prises avec précaution comme il a déjà été souligné.

Selon l'équation ( 2 ), cet élargissement est proportionnel à l'amplitude des moments portés par les atomes de Mn, et au nombre de Mn, mais dépend aussi de la forme et de la dépendance en température de la susceptibilité magnétique spatiale des plans Fe  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  et peut donc servir à sonder les corrélations électroniques du système. Cependant, dans notre étude, la plage limitée de température nous empêche de discriminer entre un comportement des dépendances des largeurs de raie en  $1/(T+\theta)$  typique d'un métal (Alloul 2009), ou autre, comme par exemple la variation en  $1/T^2$  typique des cuprates sous-dopés (Bobroff 1997a) (cf. ajustements de la Figure IV-20). Dans le scénario métallique Curie-Weiss, nous trouvons une valeur négative de  $\theta$  ( $-50\text{K} < \theta < -70\text{K}$ ), synonyme de corrélations ferromagnétique entre atomes de Mn.

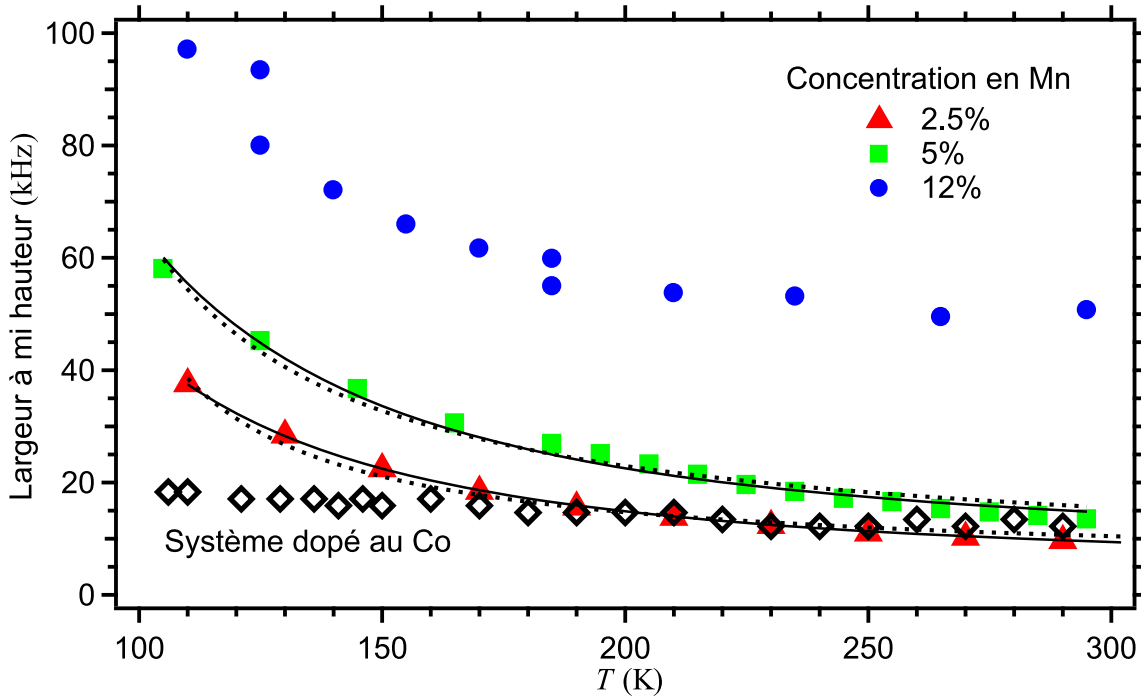


Figure IV-20 : Dépendance en température de la largeur de raie mesurée à mi-hauteur de la raie centrale pour un dopage en Mn  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$ ,  $5\%$ ,  $12\%$  et un dopage en Co ( $x_{\text{Co}} = 6\%$ ) pour  $H_0 = 13.5$  T. Ligne pointillée : ajustement avec  $y_0 + C/(T + \theta)$ . Ligne continue: ajustement avec  $y_0 + C/T^2$ .

### b) Simulation numérique des spectres RMN

Les noyaux d' $^{75}\text{As}$  sondés subissant la polarisation à grande distance de l'impureté magnétique à travers le couplage hyperfin qui agit comme un facteur de forme (plutôt isotrope dans les supraconducteurs à base de Fe), nous ne pouvons déduire directement des spectres RMN la forme de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$ . Nous procéderons donc plutôt en supposant plusieurs formes de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$ , en simulant les spectres RMN correspondant et en comparant ces derniers avec l'expérience.

Nous avons essayé de discriminer entre différentes formes possibles pour la susceptibilité spatiale des plans Fe  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  en analysant la forme de la raie RMN. Nous avons simulé les spectres en utilisant notamment un modèle « RKKY » pour un métal 2D et un modèle de corrélations AF comme celui utilisé pour les cuprates. (Alloul 2009).

$$\chi'_{\text{RKKY}}(x, y) = \frac{A}{x^2 + y^2} \cos\left(\frac{2\pi(x^2 + y^2)^{1/2}}{\lambda}\right)$$

$$\chi'_{\text{AF}}(x, y) = A \cdot (-1)^{x+y} e^{-\frac{(x^2+y^2)}{\lambda^2}}$$

Où  $\lambda$  est soit inversement proportionnel au vecteur d'onde de Fermi  $k_f$  dans la première équation, soit proportionnel à la portée de corrélations AF dans la deuxième, et  $x$  et  $y$  sont exprimés en unité de maille. Les projections à 1D de ces polarisations sont tracées dans la Figure IV-21. Nous avons fixé les mêmes  $A$  et  $\lambda$  pour tous les taux de Mn. Chaque spectre simulé est convolué avec une gaussienne pour tenir compte des autres sources de désordre déjà présentes dans le composé parent. Des simulations typiques sont comparées aux spectres expérimentaux dans la Figure IV-21.

Les deux modèles de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  reproduisent bien l'élargissement de la raie centrale et le satellite premier voisin pour  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$  et  $x_{\text{Mn}} = 5\%$ . Pour  $x_{\text{Mn}} = 12\%$ , les simulations n'arrivent pas à bien reproduire le spectre expérimental. Mais à un taux de Mn si important, une forte superposition des effets induits par le Mn doit avoir lieu, dont la description sort de la portée de cette étude.

La forme des spectres expérimentaux et leur dépendance en température sont bien expliquées par l'existence de moments locaux sur les Mn, qui induisent une polarisation alternée des spins des couches de Fe. Mais nous ne sommes pas capable de discriminer entre différentes formes de cette polarisation, i.e. de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$ . Nous renvoyons le lecteur à l'étude poussée réalisée dans la chapitre suivant où un dopage au Co ajouté à un dopage au Mn nous permettra de sonder les corrélations électroniques sur une plus large gamme de température et donc de façon plus pertinente

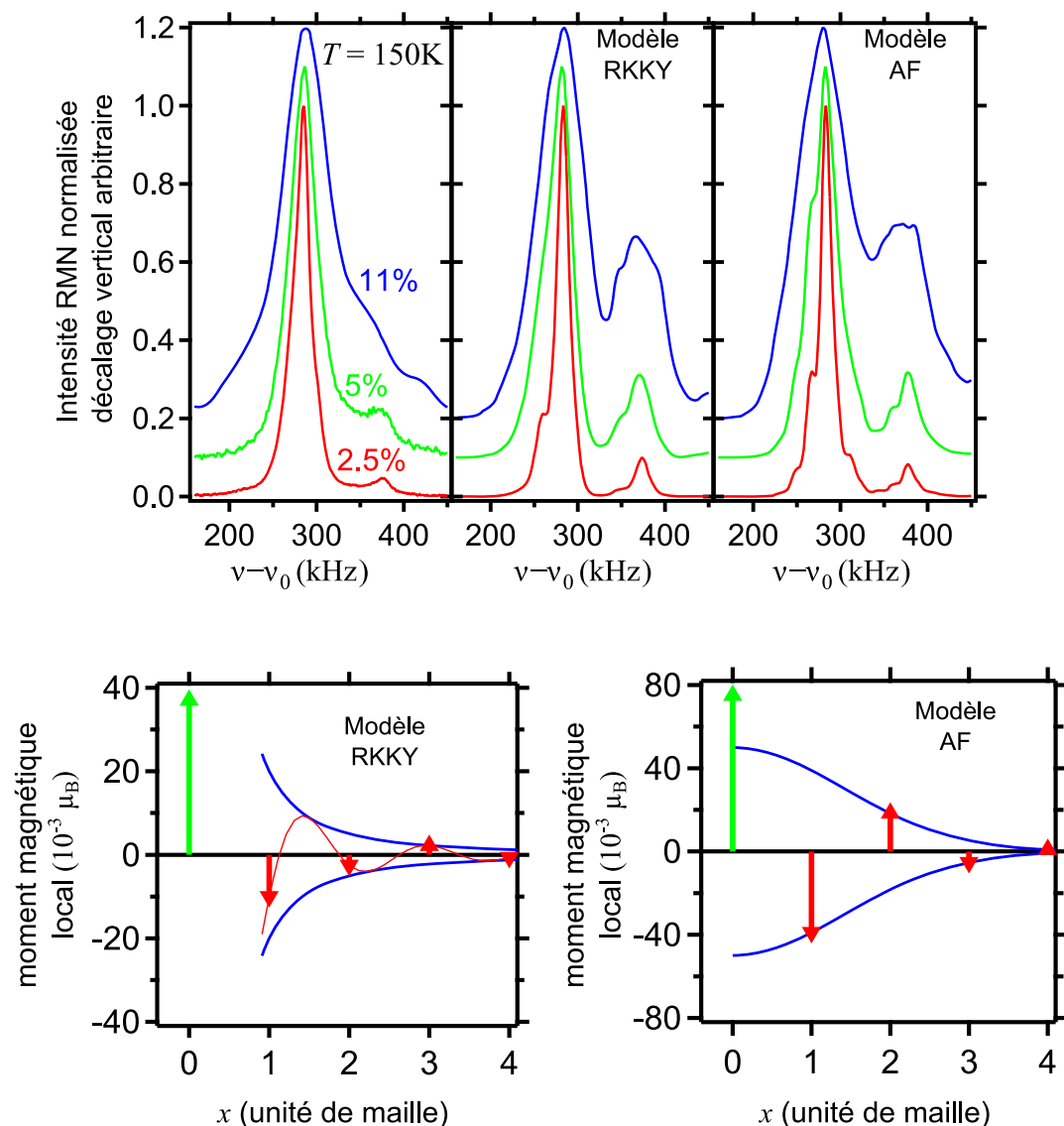


Figure IV-21 : a) Spectres RMN pour  $x_{\text{Mn}} = 2.5\%$ ,  $5\%$ ,  $12\%$  à  $T = 150\text{ K}$ . b), c) Simulations des spectres en utilisant respectivement un modèle de polarisation « RKKY » et AF. d), e) projection à une dimension de la polarisation des spins (rouge) induite par un moment local de Mn. (vert). Voir le texte pour le modèle de l'enveloppe (courbe bleu).

## 7. Discussion

A partir de nos résultats, nous concluons que la substitution de  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{Mn}^{2+}$  dans le composé  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  ne modifie pas le dopage en terme de porteurs de charge et maintient le caractère semi-métallique du système avec une concentration équivalente de porteurs de charges de type électrons et de de type trous. Les trous additionnels apportés par les atomes de Mn restent localisés et cela résulte dans la formation de moments magnétiques locaux, contrairement aux cas du dopage en Co ou en Ni. Ces moments se couplent aux bandes électroniques des électrons des Fe et induisent une polarisation alternée des spins dans les plans de Fe. Ce comportement est habituel et est rencontré dans les métaux comme dans les systèmes à fortes corrélations électroniques.

La présence de moments magnétique sur les atomes de Mn a par ailleurs été observée dans le composé pur  $\text{BaMn}_2\text{As}_2$ . Des mesures de diffraction de Neutrons (Singh Y. 2009) montrent que ce composé présente un ordre AF en dessous de  $T_N = 625\text{K}$ , avec des moments magnétiques de  $3.88(4)\mu_B / \text{Mn}$  à  $T = 10\text{K}$  orientés selon l'axe  $c$  et ordonnés dans une structure de type G où tous les moments magnétique premiers voisins sont anti-alignés (cf. Figure IV-4). Des mesures complémentaires de susceptibilité magnétique et de RMN analysées en utilisant un modèle de Heisenberg et des simulations Monte Carlo ont permis d'évaluer le paramètre de couplage de l'interaction d'échange entre Mn premiers et seconds voisins (Johnston 2011). Ce composé a par ailleurs été dopé en trou grâce à une substitution de K en site Ba et la nouvelle famille ainsi créée pourrait permettre de faire le pont entre les supraconducteurs à base de Fe et la famille des cuprates (Pandey 2012).

Suite à notre étude, des conclusions identiques aux nôtres quant au non dopage en trou par le Mn et à l'apparitions de moments magnétique locaux ont été obtenues de façon indépendante dans le composé  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.925}\text{Mn}_{0.075})_2\text{As}_2$  par diffraction inélastique de neutrons (INS) (Tucker 2012) : en plus des fluctuations AF en  $Q_{\text{stripe}} = (1/2, 0)$  typique de la famille des pnictures de Fe 122 et correspondant à l'emboîtement entre poches d'électrons et de trous de la surface de Fermi, il a été observé des fluctuations au vecteur  $Q_{\text{Néel}} = (1/2, 1/2)$  coexistant avec les premières. Ces fluctuations ne présentent aucune signature d'origine nucléaire mais au contraire une modulation sinusoïdale dans la direction transverse typique de corrélations AF de spins entre les plans. Ceci est donc la signature de moments magnétiques portés par les atomes de Mn polarisant les atomes de Fe environnants. De plus, le paramètre  $\eta$  mesurant l'anisotropie dans les directions des longueurs de corrélations attendues à  $Q_{\text{stripe}}$  est mesuré ayant des valeurs positives, ce qui signifie que les longueurs de corrélations des fluctuations de spins sont plus petites dans la direction ferromagnétique, c'est-à-dire transverse à  $Q_{\text{stripe}}$ . C'est l'inverse de ce qui est attendu pour des composés dopés en trous et cela indique que les substitutions en Mn ne participent pas à un dopage de ce type.

Des résultats similaires sont aussi obtenus dans la famille 1111 : aucune phase SC n'est observée dans le composé  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}$  mais une transition métal - semiconducteur est observée à partir de  $x = 3\%$  (Bérardan 2009; Frankovsky 2013). La transition structurale disparaît quant à elle à partir de  $x = 5\%$ . Au-delà, des mesures de  $\mu\text{SR}$  montrent l'existence d'un ordre magnétique à courte distance différent de celui observé dans la famille 122 (Frankovsky 2013).

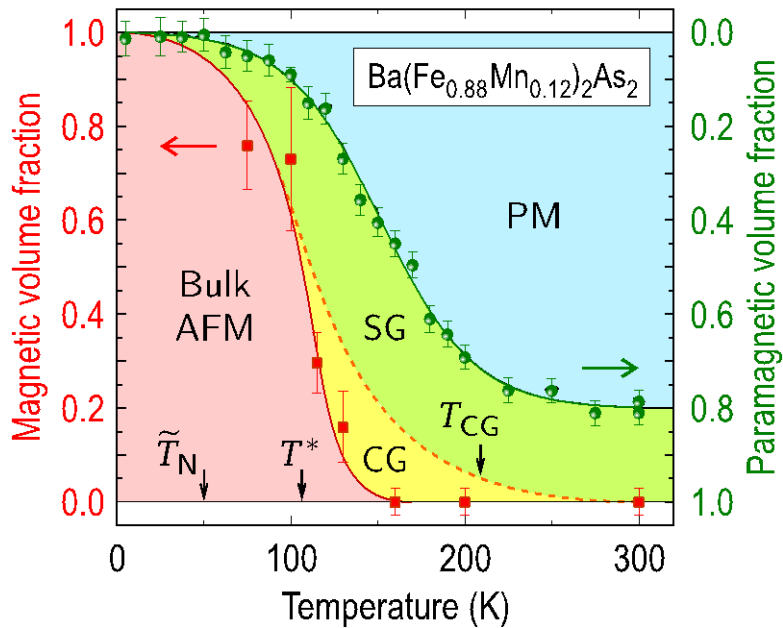
A petite concentration de Mn (quelques %), nos analyses de déplacement de Knight et d'EFG indiquent que le Mn ne change pas le dopage électronique et n'induit pas non plus de fort désordre structural ou électronique. Les moments locaux de Mn ne modifient que marginalement la surface multi-bandes de Fermi, et ne détruisent donc pas l'ordre de Néel. Ces résultats sont confirmés par des mesures de  $\mu$ SR ainsi que de diffusion inélastique de neutrons (INS) (Inosov 2013) et expliquent pourquoi le diagramme de phase de  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$  est si différent de celui des pnictures de Fe dopé au Co, Ni, K ou au Ru :

A  $x_{\text{Mn}} \geq 10\%$ , le système transite vers un nouveau type d'ordre magnétique avec des températures de Néel similaires mais des transitions élargies. Le problème posé ici est celui d'un système où des impuretés magnétiques en forte concentration sont aléatoirement distribuées dans un semi-métal présentant un emboîtement à la surface de Fermi et une transition AF de type onde de densité de spins. Ce nouvel ordre magnétique découle d'une situation intriquée entre les moments de Fe et de Mn dans des proportions similaires, et il est possible que la transition de phase observée en fonction de la concentration de Mn soit de type « crossover » et due à des percolations, menant vers un état de type Griffiths (état où des petites zones ordonnées existent au sein d'un système désordonné - Griffiths 1969) où les interactions directes entre Mn ne sont plus négligeables. Cette phase se formerait au-dessus du point critique quantique associé à la suppression de l'ordre AF de type onde de densité de spins du composé  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  par l'insertion de moments magnétiques localisés apportés par les substitutions de Mn (Inosov 2013).

Nous avons vu grâce à nos mesure de RMN que ces impuretés magnétiques n'affectent quasiment pas les transitions AF des composés pour  $x = 2.5\%$  et  $x = 5\%$ , mais qu'elles élargissent considérablement celle pour  $x = 12\%$ . Des mesures de  $\mu$ SR et de diffusion de neutrons sur le même échantillon viennent confirmer le fait que des régions ordonnées de façon AF se forment à des températures supérieures à la température de Néel du composé parent  $T_N = 135\text{K}$  ; le volume de ces régions augmentant ensuite de façon continue avec le refroidissement de l'échantillon. De plus, des mesures INS montrent que le gap de spin est considérablement diminué dans ce composé, mais qu'un gap partiel est ouvert à mesure que se développe le nouvel ordre AF. Des mesures de diffraction de Larmor de neutrons montrent que ce nouvel ordre magnétique est bel et bien caractérisé par une distorsion orthorhombique. Cette distorsion n'avait pas été observée par les précédentes mesures de diffraction de rayons X car la coexistence de ces domaines orthorhombiques AF avec les autres domaines tétraonaux n'ayant pas transité élargit les signaux et rend l'interprétation difficile. (Inosov 2013)

La combinaison de mesures de  $\mu$ SR et de diffusion de neutron permet de tracer le diagramme de phase du composé  $(\text{BaFe}_{0.88}\text{Mn}_{0.12})_2\text{As}_2$  ( $x = 12\%$ ) présenté sur la Figure IV-22. Les points verts sont issus des mesures de  $\mu$ SR en champ magnétique transverse et permettent de caractériser en température la portion paramagnétique de l'échantillon (PM). Les carrés rouges sont issus des mesures de  $\mu$ SR en champ magnétique nul et permettent de caractériser l'apparition de la phase AF à grande distance (Bulk AFM). Les portions de l'échantillon n'étant dans aucun de ces deux états présentent une dépolarisation rapide des muons en champ nul typique d'un système présentant des moments magnétiques gelés mais non ordonnés à grande distance. L'observation dans certains cas (partie jaune) d'un pic de Bragg de diffusion de neutrons permet de différencier la

phase de verre de spin proprement dite (Spin Glass, SG) d'une phase où les moments magnétiques sont ordonnés sur une courte distance (Cluster Glass, CG).



**Figure IV-22 : Diagramme de phase du composé  $\text{BaFe}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{As}_2$  ( $x = 12\%$ ) obtenu par des mesures de  $\mu\text{SR}$  et de diffusion de neutrons (Inosov 2013).**

Ce nouvel état magnétique prend le pas sur l'ordre AF de type onde de densité de spins tout en empêchant le système de devenir supraconducteur. Qui plus est, même si les moments magnétiques de Mn ne s'ordonnaient pas dans un nouvel état de Néel, la supraconductivité serait sans doute fortement affaiblie, et peut-être même détruite à cause de la présence de ces moments magnétiques locaux qui peuvent casser les paires de Cooper supraconductrices. Il a d'ailleurs été observé que ce phénomène avait lieu dans le composé  $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$  ( $0 < x < 0.08$ ) (Cheng 2010) : des mesures d'aimantation montrent que les atomes de Mn insérés dans le composé supraconducteur  $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$  portent un moment magnétique de  $2.6\mu_B$  et détruisent la supraconductivité en cassant les paires de Cooper à un taux de  $4.2\text{K} / \%$  de Mn. Il suffirait donc de 7% de Mn pour détruire totalement la supraconductivité d'un composé présentant une transition SC à  $T_c = 30\text{K}$ . De même, des atomes de Mn insérés dans le composé  $\text{LaFeAsO}_{1-y}\text{F}_y$  empêchent l'apparition de la phase SC alors que les conditions électroniques pour une telle apparition sont réunies grâce au dopage en électrons induit par l'insertion d'atomes de F (Frankovsky 2013). Le fait que de telles impuretés magnétiques et que des fluctuations de type Néel – en  $Q_{\text{Néel}} = (1/2, 1/2)$  – puissent détruire la phase SC a été compris théoriquement (Fernandes 2013).

La raison pour laquelle le Mn et le Cr, situés du côté dopage en trou du Fe, portent des moments locaux alors que ce n'est pas le cas pour le Ni et le Co, situés du côté dopage en électrons pourrait être lié à des effets combinés impliquant la structure complexe multi-bandes du matériau, le fort couplage de Hund, et la position du niveau d'impureté. Des calculs de structures de bandes seront nécessaires pour expliquer ceci plus quantitativement.



En résumé, cette étude de l'effet du Mn dans le composé  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  a non seulement permis de mieux comprendre la nature seulement magnétique du diagramme de phase, mais aussi d'ouvrir une nouvelle voie vers des mesures de corrélations dans ces matériaux. En effet, les moments locaux portés par les Mn peuvent être utilisés conjointement avec la RMN de  $^{75}\text{As}$  pour mesurer  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  et ainsi sonder la nature des corrélations dans ces composés. Dans cet esprit, nous étudierons dans le chapitre suivant l'effet d'un petit nombre de Mn insérés en limite diluée dans le composé supraconducteur  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$ . A ce taux de dopage en Co, l'ordre AF gelé a disparu et nous pourrions donc nous servir des moments magnétiques locaux portés par les atomes de Mn pour sonder  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  et les corrélations électroniques du système sur une gamme de température bien plus importante que celle accessible dans l'étude qui précède.

## V. Les moments locaux des Mn comme sonde des corrélations électroniques

Nous avons montré dans la section précédente que lorsque des atomes de Mn sont insérés dans les plans Fe des pnictures de Fe de la famille 122, ceux-ci ne contribuent pas au dopage électronique des plans de Fe mais portent des moments magnétiques locaux. Ces moments magnétiques apportent plusieurs contributions aux spectres RMN. D'une part, l'apparition d'une raie satellite correspondant aux noyaux d'As premiers voisins d'un atome de Mn, et ayant un comportement similaire à celui de l'impureté. D'autre part, un élargissement de la raie centrale proportionnel au taux de Mn (en limite diluée) et rendant compte de la susceptibilité magnétique des plans Fe et donc des corrélations électroniques présentes dans le matériau. La transition magnétique qui apparaît aux alentours de  $T_N = 105\text{K}$  et les forts taux de Mn rendaient impossible l'étude poussée des corrélations électronique du matériau via cet élargissement. Nous nous proposons dans cette partie d'insérer des atomes de Mn cette fois en faible concentration dans des échantillons de la famille 122 rendus supraconducteurs par un dopage au Co (Figure V-1). Nous pourrons ainsi suivre les effets des moments magnétiques des Mn sur une gamme de température bien plus large jusqu'à la transition SC vers  $T_c = 20\text{K}$ . Nous espérons de cette façon pouvoir sonder les corrélations électroniques présentes dans ces systèmes et ainsi apporter une nouvelle contribution à la question toujours très débattue de l'importance des corrélations électroniques dans les supraconducteurs à base de Fe. Cette technique qui consiste à perturber le système afin d'en révéler des propriétés intrinsèques a déjà été utilisée, notamment pour étudier les corrélations dans les cuprates (Mahajan 1994, Bobroff 1997a; Julien 2000, Ouazi 2004a; Alloul 2009).

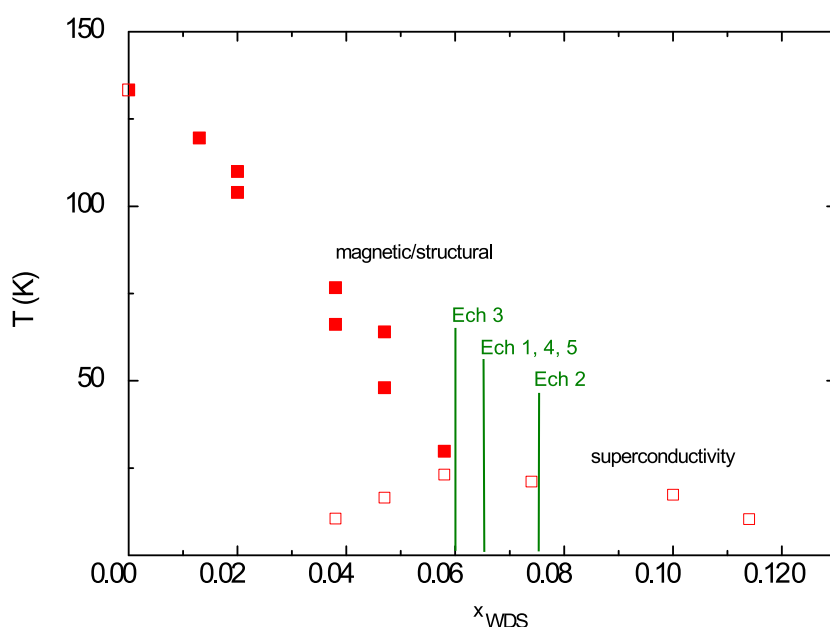


Figure V-1 : Diagramme de phase de la famille  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  (Ni 2008) permettant de situer les taux de dopage en Co des échantillons utilisés dans cette étude.

Nous présenterons tout d'abord les mesures de RMN et de magnétométrie des effets induits par les moments localisés sur les Mn à courtes et grandes distances dans les différents échantillons. Nous déterminerons ensuite les dépendances en température des susceptibilités magnétiques  $\chi'_{\text{Mn}}$  et  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  des atomes de Mn et des plans Fe. A l'aide de simulation numérique, nous chercherons ensuite la forme  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  capable de reproduire au mieux les spectres RMN et ces différentes analyses nous permettront de conclure sur la nature et l'importance des corrélations électroniques dans les systèmes 122.

## 1. Résultats expérimentaux

### a) Présentation des échantillons et mesures macroscopiques

Nous avons choisi d'étudier la famille 122 pour des taux de dopage en Co tels que le système soit supraconducteur. Cette famille est en effet la plus étudiée depuis la découverte des supraconducteurs à base de Fe, et ce par de multiples techniques (Paglione 2010). Nous pourrions donc ainsi plus facilement comparer nos résultats concernant les corrélations électroniques à ceux obtenus à l'aide d'autres sondes de la matière. Les procédés de synthèses de composés de cette famille sont par ailleurs bien contrôlés, et l'on peut obtenir des monocristaux homogènes et permettant une étude RMN résolue en orientation. L'étude de composés dopés au Co entre 6% et 7.5% permet de se situer dans la zone du diagramme de phase où les températures de transitions SC sont les plus élevées, tout en ayant réduit considérablement la température de transition magnétique. De plus, la substitution en Mn doit d'une part être suffisamment faible pour que la limite diluée soit valide et que l'insertion de ces atomes nous servant à sonder localement la matière n'apporte pas de phénomènes physiques nouveaux ; et d'autre part être suffisamment élevée pour que ses effets se fassent sentir, notamment sur l'élargissement de la raie centrale qui nous renseignera sur l'importance des corrélations électroniques dans le matériau. Nous avons étudié cinq monocristaux  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)_2\text{As}_2$  synthétisés par l'équipe de Dorothee Colson (SPEC, CEA), avec une teneur en Co, ( $y \sim 6.5\%$ ) et différentes teneurs en Mn ( $x \leq 2.5\%$ ) qui sont précisées dans la Tableau V-1. Les températures de transition supraconductrice ont été mesurées par SQUID (Figure V-2). On observe comme attendu une chute de la température critique avec l'augmentation du taux de Mn et donc de l'effet de rupture des paires de Cooper (« pair breaking ») par ces impuretés magnétiques. L'échantillon n°5 présentant le plus haut taux de Mn n'est pas supraconducteur au-dessus de  $T = 3\text{K}$ . Il présente par ailleurs des raies RMN très élargies et le satellite premiers voisins Mn n'est quasiment pas discernable de la raie centrale, même à haute température où la raie centrale est la plus fine. Nous n'avons donc que très peu utilisé cet échantillon pour notre étude. La mesure de l'aimantation macroscopique de cet échantillon à  $T = 3\text{K}$  présentant le plus haut taux de Mn a tout de même permis de conclure en l'absence de cycle d'hystérésis typique d'un ordre magnétique gelé, et nous n'avons par ailleurs observé aucune signature d'une quelconque phase parasite ferromagnétique.

Les mesures de l'aimantation macroscopique des échantillons n°1, 3, 4 et 5 en température pour  $\mu_0 H = 7\text{T}$  montrent un comportement de type Curie puis l'apparition de la phase SC (Figure V-3). L'étude quantitative de ces mesures sera effectuée au paragraphe 2.a) (p. 118).

Echantillon	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5
Taux de Co	6.5%	7.5%	6%	6.5%	6.5%
Taux de Mn	0.65(0.15)%	0.9%	1%	1.5%	2.5%
T <sub>c</sub>	18K	13.5K	12.5K	8K	< 3K

Tableau V-1 : Teneur en Mn et Co des monocristaux étudiés

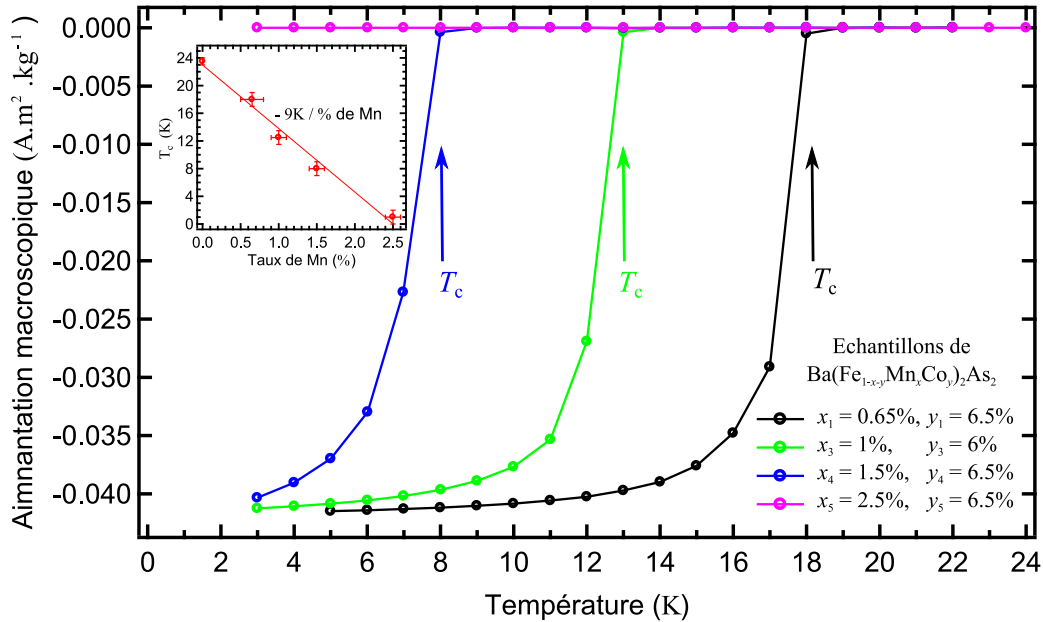


Figure V-2 : Mesure par SQUID de l'aimantation macroscopique pour  $T < 22\text{K}$  avec  $\mu_0 H = 3.10^{-4}\text{T}$  et en ayant refroidit sous un champ nul (ZFC). Les flèches indiquent les transitions SC. L'insert montre la chute de la température critique avec l'augmentation du taux de Mn due au cassage des paires de Cooper par les impuretés magnétiques.

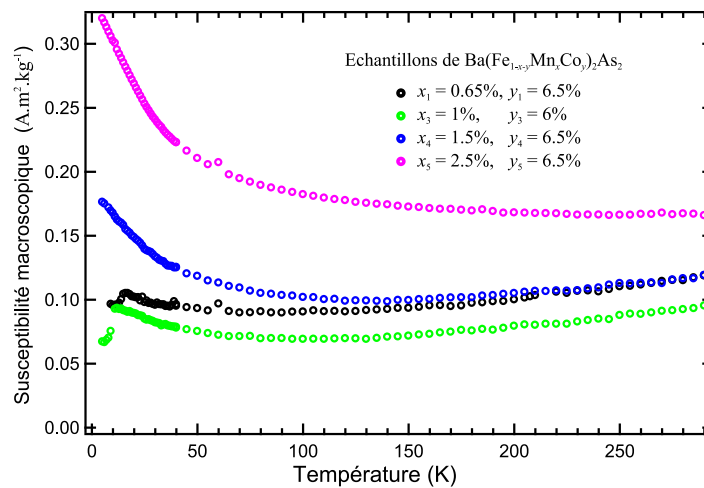
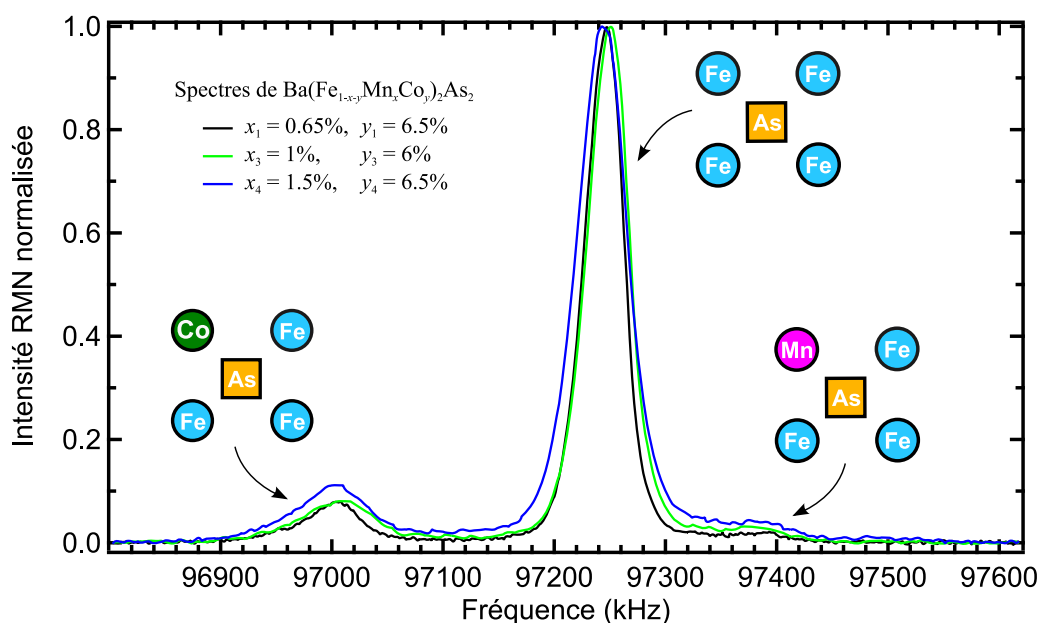


Figure V-3 : Mesure par SQUID de l'aimantation macroscopique massique en fonction de la température pour les échantillons n°1, 3, 4, 5 et pour  $\mu_0 H = 7\text{T}$ . On observe un comportement de type Curie avant l'apparition de la phase SC.

## b) RMN de $^{75}\text{As}$ : effets du Mn sur les spectres

Des spectres typiques à  $T = 100\text{K}$  sont tracés sur la Figure V-4. Nous retrouvons les effets des moments magnétiques locaux portés par les atomes de Mn dans leur environnement proche déjà observé dans le chapitre IV : la présence d'un satellite à droite de la raie centrale correspondant aux noyaux d'As liés à trois atomes de Fe et à un atome de Mn, ainsi que l'élargissement de la raie centrale augmentant avec le taux de Mn. De plus, Les atomes de Co modifient l'environnement quadrupolaire des As qui leurs sont premiers voisins. Cette modification a pour effet l'apparition d'un satellite à gauche de la raie centrale, comme il a été observé et analysé dans  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  (Julien 2009 ; Ning 2010). Ce satellite étant d'origine quadrupolaire, sa position est indépendante de la température.



**Figure V-4 : Spectres typiques à  $T = 100\text{K}$  et  $H_0 //$  axe  $c$  pour les échantillons N°1, 3 et 4. Trois signaux RMN distincts sont visibles sur chaque spectre : la raie centrale correspondant aux noyaux d'As entourés de 4 atomes de Fe, le satellite dû aux premiers voisins Co (à gauche) et celui dû aux premiers voisins Mn (à droite).**

La Figure V-5 montre les déplacements de Knight de la raie centrale de chaque échantillon, avec pour comparaison les déplacements de Knight du composé pur  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  et de deux autres composés dopés au Co ( $x_{\text{Co}} = 8\%$  et  $10.5\%$ ) (Ning 2010). Ceux-ci présentent la faible décroissance en température typique des pnictures de Fe. On observe de plus un décalage vertical proportionnel au taux de Co comme il a déjà été observé dans les pnictures de Fe (Ning 2010) et traduisant le dopage en termes de porteurs de charges du système. Le Mn n'induit pas de décalage supplémentaire car il ne dope le système ni en trous ni en électrons, comme il a été montré dans le chapitre précédent (p. 101). La déstabilisation de l'ordre magnétique induite par le Co nous permet d'étudier les effets du Mn jusqu'à plus basse température que dans la section précédente. En effet, les transitions magnétiques autour de  $T_N = 105\text{K}$  observée dans les échantillons  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$  avec  $x = 2.5\%$  et  $x = 5\%$  n'ont plus lieu. Ceci nous donne une plus grande plage de travail (jusqu'à la phase SC) pour étudier les effets du Mn à courtes et grandes distances, et donc les corrélations qu'ils mettent en jeu.

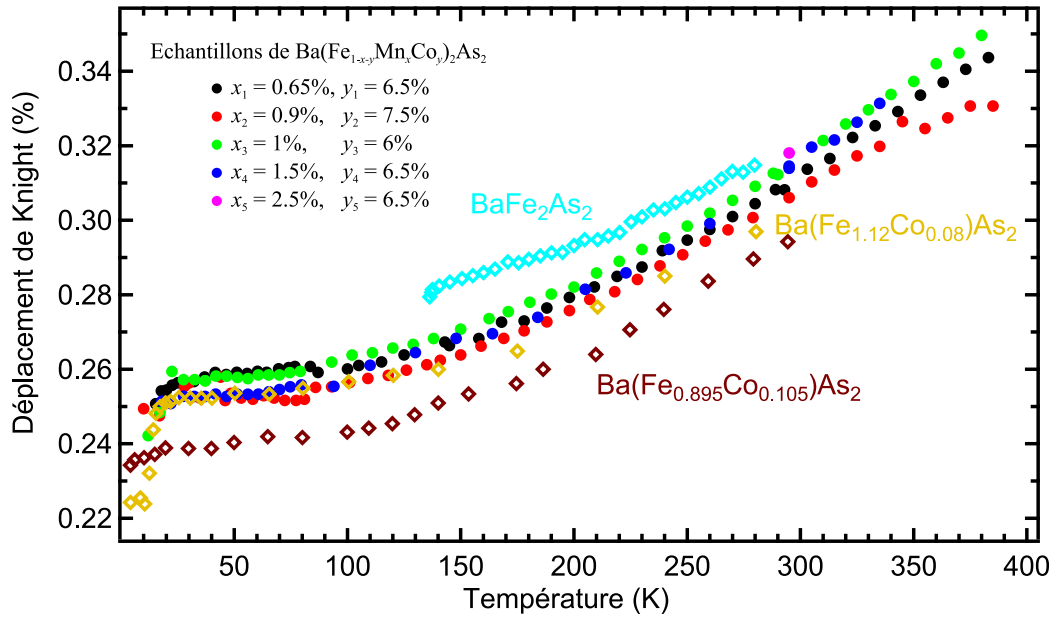


Figure V-5 : Déplacement de Knight de la raie centrale des échantillons de cette étude comparé à celui du composé parent  $BaFe_2As_2$  et à ceux échantillons avec des dopages typique en Co (Ning 2009b)

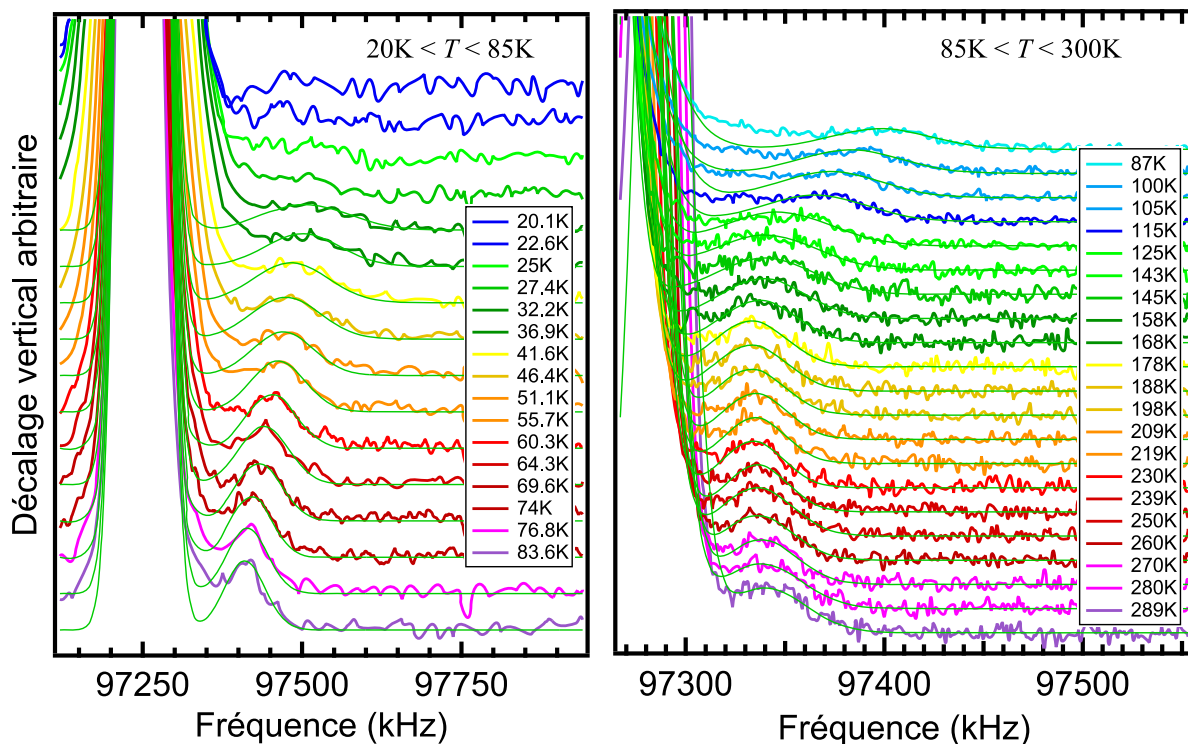
### c) Effets à courtes distances du Mn : apparition d'un satellite

La signature à courte distance des moments magnétiques locaux portés par les Mn est la même que dans l'étude de la section précédente sans substitution de Co : l'apparition d'un seul satellite dont le déplacement RMN est supérieur à celui de la raie centrale (il se situe donc à droite sur les spectres en fréquence). Ce satellite déjà visible sur la Figure V-4 est présenté en fonction de la température sur la Figure V-6. A chaque température, nous avons ajusté le satellite par une fonction Gaussienne (courbes fines vertes sur la Figure V-6) afin de pointer précisément sa position en fréquence et donc son déplacement RMN. Les déplacements de Knight correspondant à chaque échantillon sont tracés sur la Figure V-7. Nous remarquons que le comportement de ce déplacement en température est encore une fois similaire à celui présenté dans la section précédente : il commence par diminuer puis augmente d'autant plus que la température diminue. (le satellite se rapproche dans un premier temps de la raie centrale puis s'en écarte de plus en plus vite). Tout comme la raie centrale, le satellite s'élargit lui aussi d'autant plus que la température est basse, et nous n'arrivons plus à le distinguer en dessous de  $T \approx 30K$ . Les incertitudes augmentent avec le refroidissement car satellite et raie centrale sont alors de plus en plus confondus. En effet, les largeurs de la raie centrale et du satellite augmentent plus vite que le satellite ne s'écarte de la raie centrale.

Nous remarquons la superposition de toutes les courbes de la Figure V-7, ce qui signifie que l'effet ne dépend pas du taux d'impureté et ne fait donc intervenir que des effets à un atome de Mn. Le comportement est similaire à celui observé dans  $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$  : la susceptibilité du Fe domine à haute température et on observe une décroissance similaire à celle de la raie centrale. Les moments magnétiques locaux des atomes de Mn induisent une susceptibilité de type Curie en  $1/T$  qui domine le déplacement à basse température. L'étude quantitative du déplacement RMN du satellite en fonction de la température sera faite dans la 2<sup>ème</sup> partie de ce chapitre (p. 118).

### Echantillons de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)_2\text{As}_2$

$$x_1 = 0.65\%, y_1 = 6.5\%$$



$$x_4 = 1.5\%, y_4 = 6.5\%$$

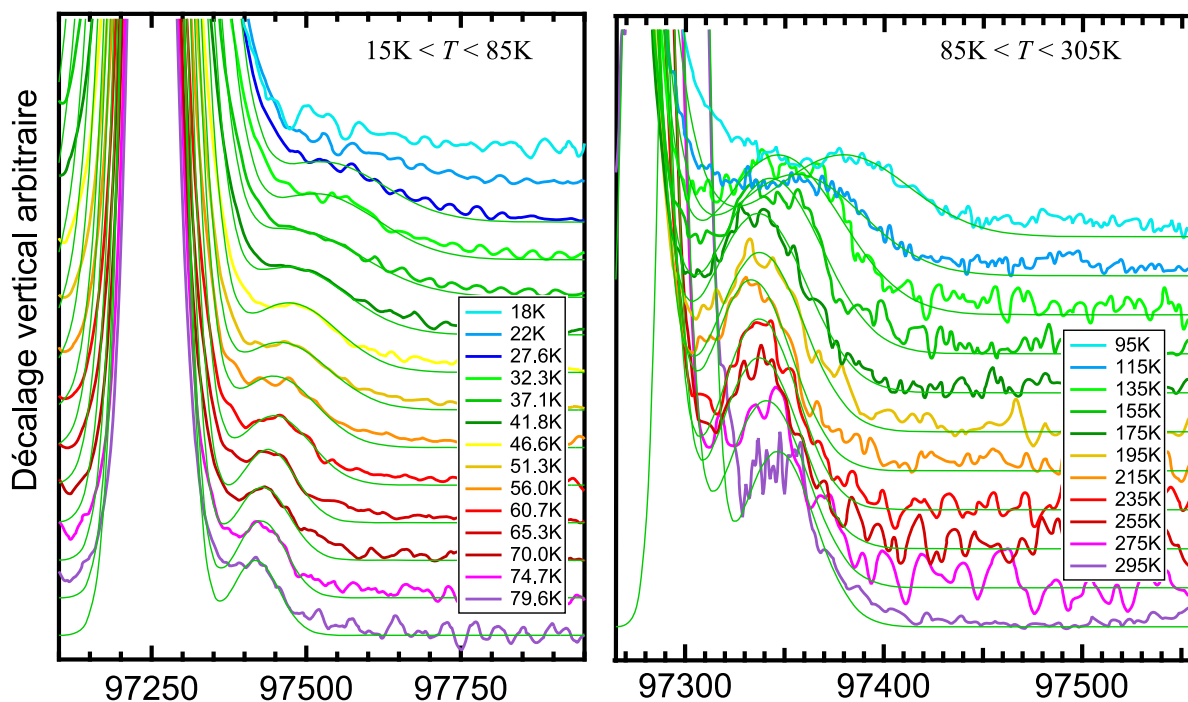


Figure V-6 : Zoom sur le satellite Mn des spectres expérimentaux pour  $x_{\text{Mn}} = 1.5\%$  (haut) et  $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$  (bas) entre  $T = 15\text{K}$  et  $T = 300\text{K}$  ( $\mu_0 H_0 = 13.3\text{T}$ ). Les spectres ont été artificiellement décalés les uns par rapport aux autres pour une meilleur lisibilité. Les courbes fines vertes sont les ajustements menant au repérage du déplacement RMN du satellite.

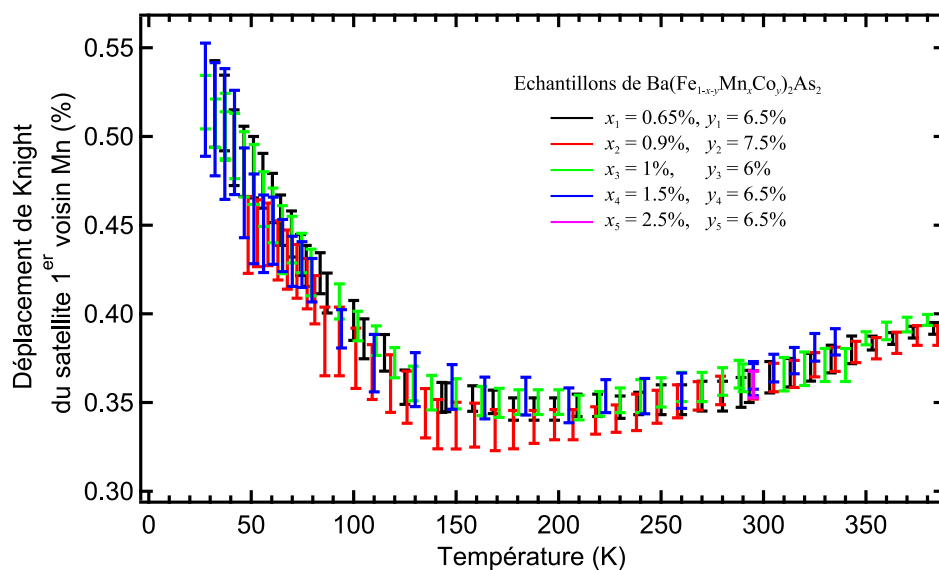


Figure V-7 : Déplacement de Knight du satellite Mn premier voisin.

Nous avons déjà vu que l'aire du satellite premier voisin est proportionnelle au nombre de noyaux d'As ayant un atome de Mn sur un des 4 sites plus proches voisins (p. 92 - 93) et que dans une limite diluée, ce nombre est comparable à la distribution de probabilité mettant en jeu le nombre de substitution Mn  $x$ , soit  $4x(1-x)^3$ . Nos données expérimentales sont comparées à cette loi sans aucun paramètre ajustable (Figure V-8). Nous observons un bon accord à bas taux de Mn, et une déviation à cette loi de plus en plus grande avec le taux de Mn. Cela confirme d'une part l'hypothèse du satellite premier voisin, d'autre part la concentration effective en Mn, et enfin le fait que l'on soit en limite diluée, au moins pour  $x \leq 1.5\%$ .

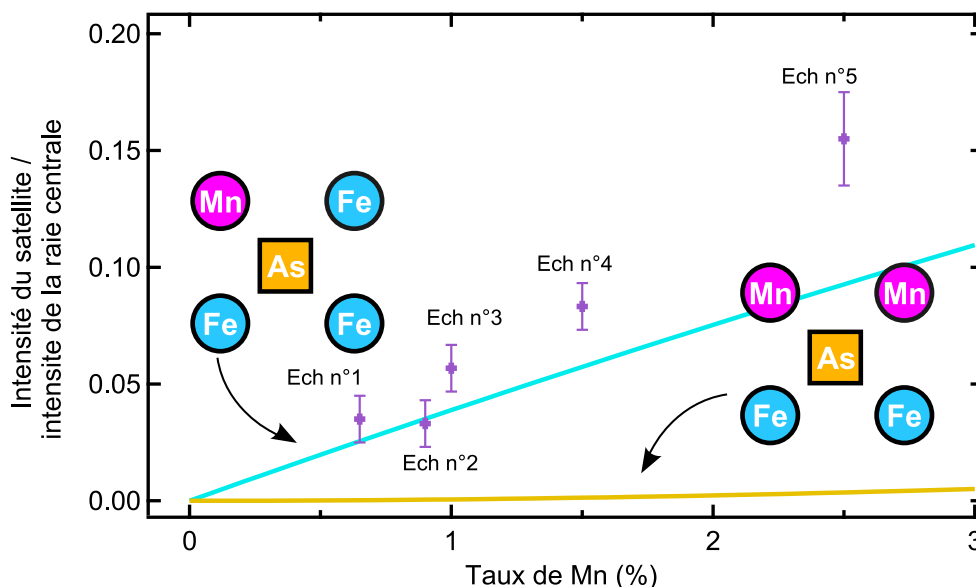


Figure V-8 : Rapport d'intensité entre le satellite premier voisin et le spectre RMN entier de  $^{75}\text{As}$  en fonction du taux de Mn (violet). Les courbes verte et bleue sont les rapports probabilistes attendus si le satellite correspondait à un  $^{75}\text{As}$  avec respectivement un ou deux Mn premiers voisins.



#### d) Effets à grandes distances du Mn sur les spectres RMN

L'effet à grande distance qu'est l'élargissement de la raie centrale est visible sur la série de spectres RMN mesurée entre  $T = 380\text{K}$  et  $T = 30\text{K}$  et présentée sur la Figure V-9. Nous retrouvons un comportement semblable à celui observé pour des échantillons dopés au Mn mais sans Co de la section précédente : un élargissement de la raie centrale d'autant plus important que la température décroît. Nous remarquons l'apparition d'une structure au sein de la raie centrale pour des températures supérieures à  $330\text{K}$ , laissant présumer que la raie centrale est en fait composée d'au moins deux pics d'intensités similaires\*. Les spectres à plus basses températures ( $T_c < T < 30\text{K}$ ) ont aussi été mesurés, mais nous ne les exposons pas ici car ils présentent un comportement atypique dont nous discuterons dans la dernière partie (p. 138).

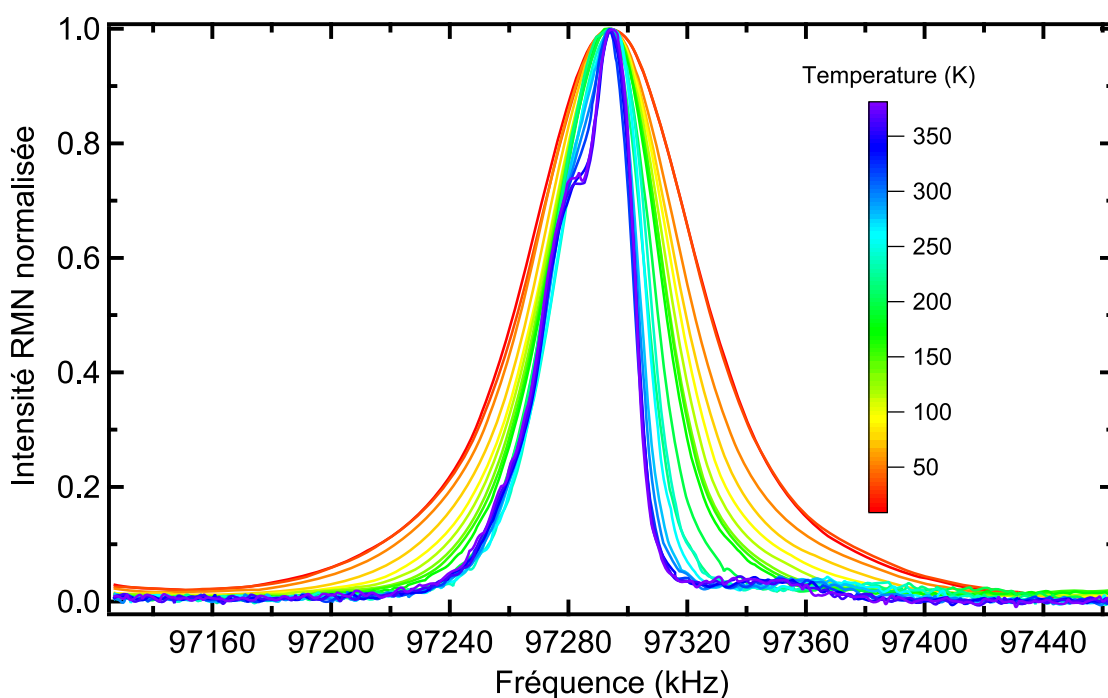


Figure V-9 : Spectres à  $H_0 = 13.3\text{T}$  de l'échantillon n°1  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)_2\text{As}_2$  pour  $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$  et pour différentes températures entre  $T = 380\text{K}$  et  $T = 30\text{K}$ . Les spectres ont été artificiellement décalés en abscisse pour pouvoir visualiser l'évolution de la largeur en fonction de la température.

\* Cette structure peut résulter de plusieurs phénomènes comme la modification du couplage hyperfin ou de l'environnement quadropolaire par les atomes de Co. Dans les deux cas, ce phénomène est un phénomène à plus d'une maille de distance car les effets premiers voisins résultent dans l'apparition du satellite visible sur la Figure V-4. Une mesure à un champ différent permettrait de discriminer entre ces deux contributions possibles.

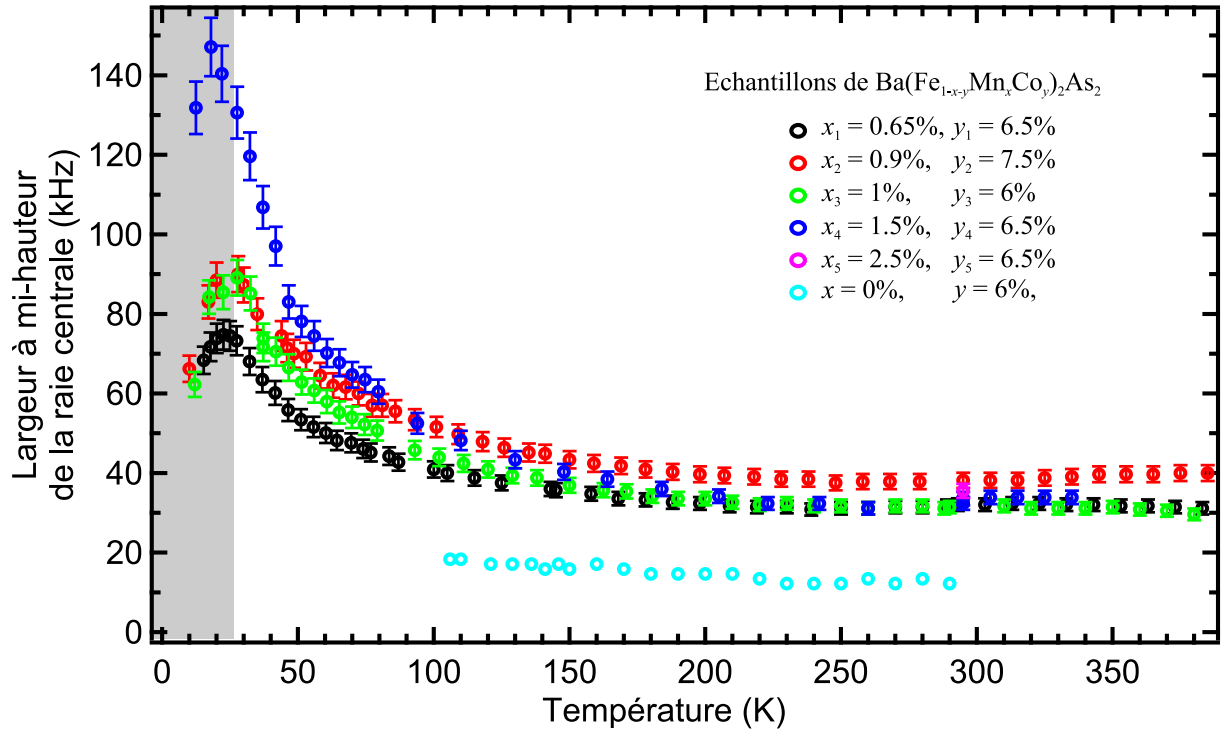


Figure V-10 : Largeur à mi-hauteur de la raie centrale en fonction de la température pour  $H_0 = 13.3T$  et  $H_0 //$  axe c pour les 5 composés de cette étude et un échantillon de référence (d'après Laplace 2011) dopé seulement avec 6% de Co. Les phénomènes apparaissant en-dessous de  $T = 30K$  (partie grisée) seront traités ultérieurement (p.138).

Nous avons mesuré des séries de spectres comme celle présentée sur la Figure V-9 pour les 4 premiers échantillons, et avons mesuré les largeurs à mi hauteurs de la raie centrale entre  $T = 380K$  et  $T = 5K$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-10. Nous observons un comportement qualitativement similaire à celui du satellite premier voisin : La largeur est constante entre  $T = 380K$  et  $T = 200K$ . Cette valeur à haute température correspond à la largeur intrinsèque de la raie centrale sans l'effet des moments magnétiques locaux. Cette largeur intrinsèque rend compte du désordre structural hyperfin induit par les différentes substitutions de Co et de Mn. Elle est deux fois plus importante que celle de l'échantillon de référence déjà utilisé comme comparaison dans le chapitre précédent. En dessous de  $T = 200K$ , les raies centrales subissent les effets à longues distances des moments magnétiques locaux des atomes de Mn et leur largeur diverge d'autant plus vite que le taux de dopage en Mn est important. En dessous de  $T = 30K$  est mesurée une diminution de la largeur de la raie centrale, qui est par ailleurs accompagnée d'une chute brutale de l'intensité RMN. Ces phénomènes à basses températures seront traités au paragraphe 7 p. 138 et nous nous restreindrons pour nos études quantitatives aux données expérimentales obtenues à des températures supérieures à 30K.

Nous avons tracé sur la Figure V-11 les largeurs à mi-hauteur des raies centrales des 4 premiers échantillons soustrait des valeurs de ces mêmes largeurs mesurées à  $T = 350K$ , où les moments magnétiques portés par les atomes de Mn sont quasi-nuls. L'élargissement de la raie centrale induit par les moments magnétiques locaux est proportionnel au taux de Mn, ce qui vient confirmer l'hypothèse de la limite diluée.

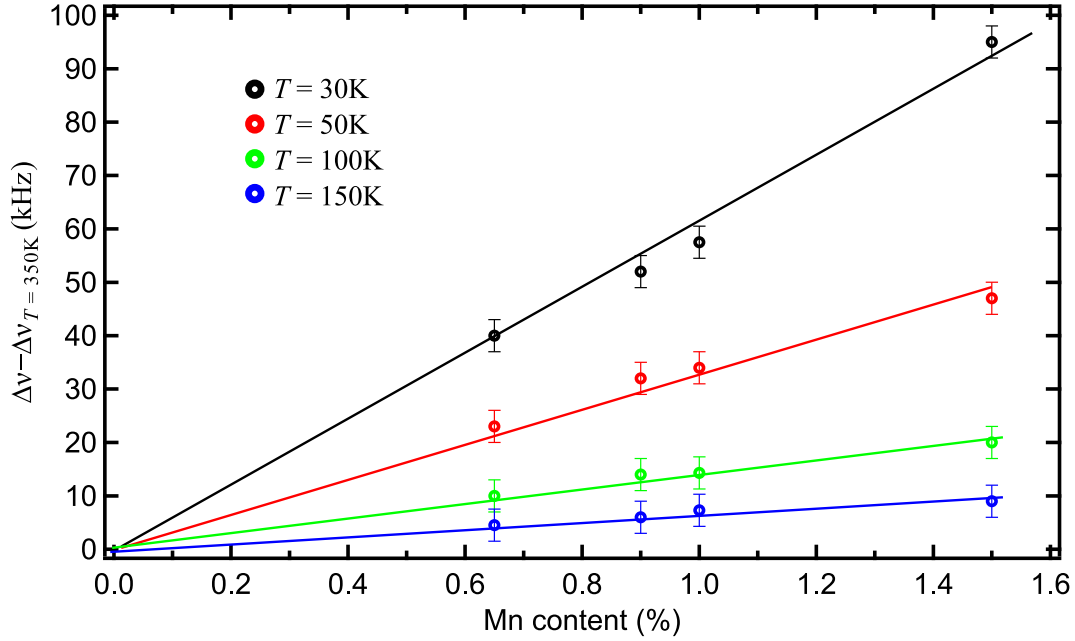


Figure V-11 : Élargissement de la raie centrale due aux atomes de Mn pour différentes températures : les largeurs intrinsèques mesurées à  $T = 350\text{K}$  ont été soustraites afin de déconvoluer l'effet du Mn des autres sources d'élargissement. L'élargissement est linéaire avec le taux de Mn.

## 2. Dépendance de $\chi'_{\text{Mn}}$ en température

Nous allons maintenant étudier les différents comportements en température afin de déterminer la dépendance en température de  $\chi'_{\text{Mn}}$ , puis celle de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$ . La première est déterminée grâce à l'aimantation macroscopique des échantillons et à la position en fréquence des satellites premiers voisins Mn. La deuxième intervient dans l'élargissement de la raie centrale avec le refroidissement.

### a) Analyse macroscopique

L'aimantation macroscopique mesurée par SQUID mesure la somme des contributions magnétiques des moments locaux de Mn et des plans Fe (Figure V-3 droite). La susceptibilité magnétique intrinsèque des plans Fe a par ailleurs été déterminée et présentée sur la Figure V-5 grâce au déplacement de Knight de la raie centrale des spectres RMN. Nous pouvons donc soustraire cette quantité à la mesure brute donnée par SQUID afin d'obtenir la mesure macroscopique de la susceptibilité des moments magnétiques locaux de Mn. Un facteur empirique est pour cela appliqué au déplacement RMN en ajustant les dépendances en températures des deux quantités entre  $T = 200\text{K}$  et  $T = 300\text{K}$ . Les résultats sont présentés sur la Figure V-12 pour  $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$ ,  $1\%$  et  $1.5\%$ .

Nos différentes courbes pour  $x_{\text{Mn}} \leq 1.5\%$  sont ajustables par une loi  $y_0 + C/T$ , caractéristique d'un modèle de Curie sans interaction entre Mn (courbes rouges de la Figure V-12). Si de telles interactions existaient, on attendrait un comportement de type Curie - Weiss en  $y_0 + C/(T+\theta)$ . Nos ajustements montrent que  $\theta \lesssim 10\text{K}$  ce qui indique que les interactions entre Mn sont faibles.

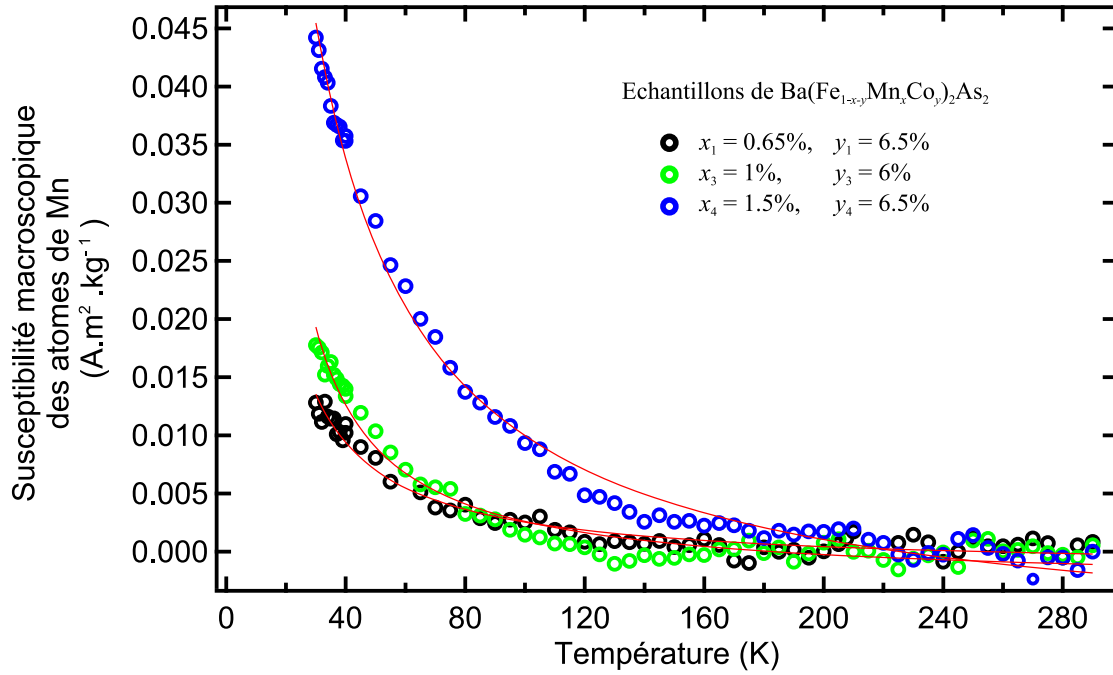


Figure V-12 : Susceptibilité macroscopique des moments magnétiques locaux portés par atomes de Mn en fonction de la température. On a pour cela soustrait la susceptibilité des plans de Fe mesurée par RMN à celle macroscopique de l'échantillon mesurée par SQUID. Les courbes rouges sont des ajustements réalisés avec une loi du type Curie:  $y_0 + C/T$ .

La constante  $C$  permet de remonter au moment magnétique moyen porté par les atomes de Mn  $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}$  (en unité de  $\mu_B$ ) selon la formule  $C = N.B.S(S+1).g^2.\mu_B^2/(3.k_B.T)$ .  $N$  est le nombre total d'atomes de Mn dans l'échantillon pouvant être évalué à partir de la masse de l'échantillon et de la masse molaire d'une maille atomique ; et  $B$  est l'induction magnétique (exprimée en T). Les ajustements mènent à une valeur identique dans les trois échantillons :  $\mu_{\text{eff}} = 1.6 \pm 0.3 \mu_B$ . Cette valeur est compatible avec un spin  $\frac{1}{2}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$  pour un spin  $S = \frac{1}{2}$ ), ce qui est cohérent avec l'origine de ce spin correspondant au trou localisé sur le site Mn.

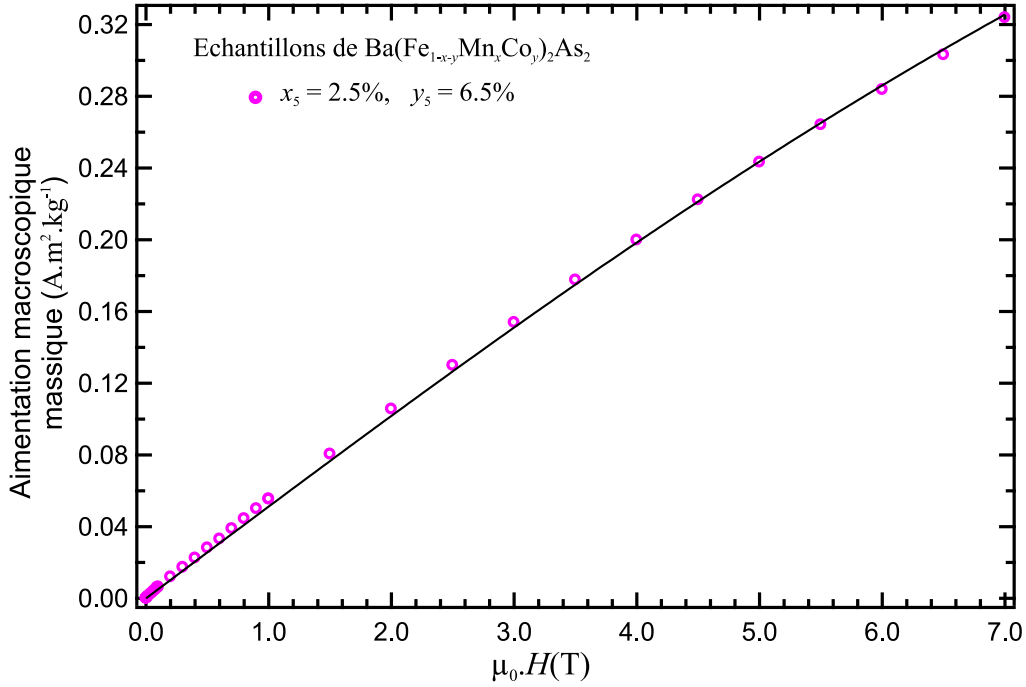
Tout ceci suggère donc que les atomes de Mn de ces trois échantillons portent un moment magnétique de spin  $S = \frac{1}{2}$  dû au trou additionnel, se comportant de façon paramagnétique et avec une température de transition faible ( $\theta = 0 \pm 5 \text{K}$ ). Les impuretés magnétiques sont donc peu corrélées entre elles et se comportent de façon isolée.

Il faut cependant noter que l'échantillon comportant 2.5% de Mn présente un comportement différent et est incompatible avec un modèle de Curie : la même analyse mène à  $\theta = 60 \pm 20 \text{K}$ , et à  $\mu_{\text{eff}} = 3.4 \pm 0.4 \mu_B$ . A ce taux de substitution, la distance entre Mn est  $\approx 6$  mailles atomiques, et les interactions deviennent logiquement significatives. A ce taux de substitution en Mn, la supraconductivité n'apparaît pas pour des températures supérieures à  $T = 2 \text{K}$  (Figure V-2), il est donc possible d'étudier le comportement à basse température de l'aimantation en fonction du champ magnétique (Figure V-13). A basse température, le comportement quantique des moments de Mn se manifeste et le comportement paramagnétique n'est pas linéaire mais est décrit par la fonction de Brillouin :

$$M(B/T) = N \cdot g \cdot \mu_B \cdot S \left[ \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{(2S+1)g \cdot \mu_B}{2k_B} \cdot \frac{B}{T+\theta}\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{g \cdot \mu_B}{2k_B} \cdot \frac{B}{T+\theta}\right) \right]$$

Où  $\theta$  rend compte d'éventuelles corrélations entre Mn.

La courbe expérimentale est ajustable avec une telle loi pour  $S = \frac{1}{2}$  (courbe noire de la Figure V-13), ce qui vient confirmer cette valeur du moment magnétique de spin. L'ajustement mène à une valeur de  $\theta = 5.5 \pm 1K$ , ce qui montre finalement que les corrélations entre atomes de Mn pour  $x_{Mn} = 2.5\%$  reste faibles.



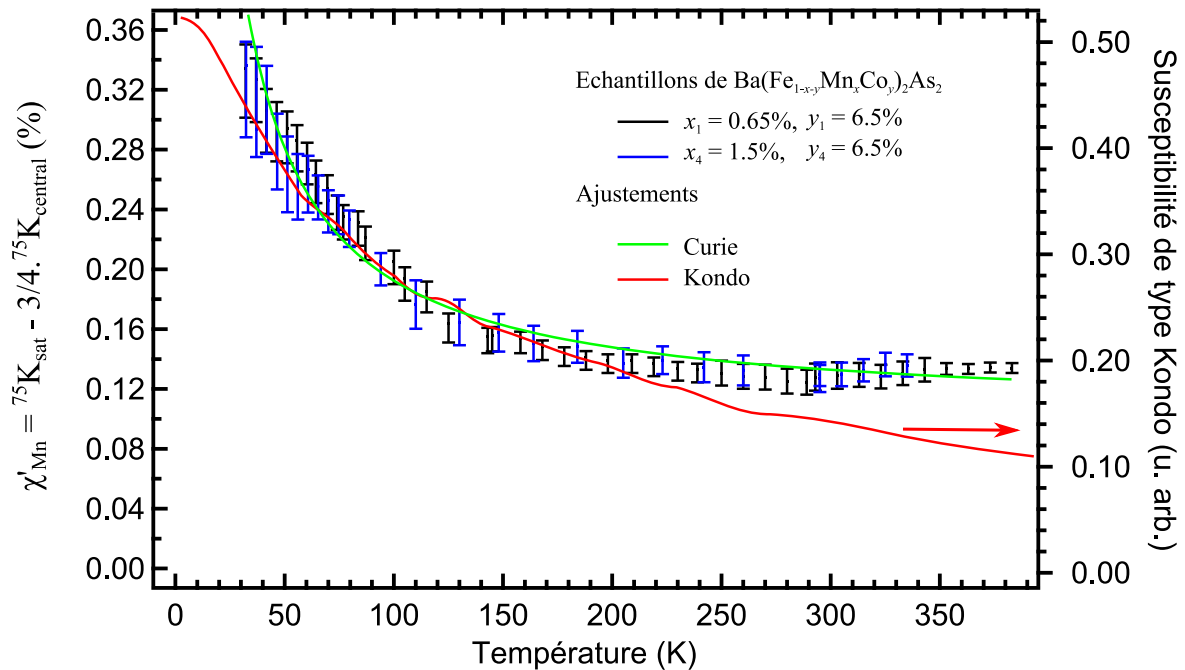
**Figure V-13 : Mesure par SQUID de l'aimantation macroscopique massique en fonction du champ magnétique appliqué et à  $T = 3K$  pour  $x_{Mn} = 2.5\%$ . Ces données sont compatibles avec un modèle paramagnétique de Brillouin pour un spin  $\frac{1}{2}$  et de faibles corrélations entre Mn.**

### b) Etude par RMN de la dépendance en température de $\chi'_{Mn}$

La RMN nous permet d'étudier la susceptibilité des moments magnétiques locaux de Mn par le satellite premier voisin (Figure V-6 et Figure V-7). De ces mesures, nous pouvons déduire la susceptibilité magnétique  $\chi'_{Mn}$  des moments locaux portés par les atomes de Mn comme expliquée au chapitre précédent (équation (4) p. 97) en supposant que  $\chi'_{Mn} \gg \Delta\chi'_{Fe}$  :

$$\chi'_{Mn}(T) \propto^{75} K_{sat}(T) - \frac{3}{4} K_{central}(T) - K_{orb}''$$

Le comportement en température du déplacement RMN  $K_{sat}(T)$  ne dépend pas du taux de Mn (Figure V-7), il en est donc de même pour la susceptibilité magnétique  $\chi'_{Mn}$ . Les résultats en température sont représentés pour  $x_{Mn} = 0.7\%$  et  $x_{Mn} = 1.5\%$  sur la Figure V-14.



**Figure V-14 : Susceptibilité des atomes de Mn en fonction de la température pour  $x_{Mn} = 0.7\%$  et  $x_{Mn} = 1.5\%$  et ajustement selon une loi de Curie (vert) et un comportement de type Kondo (rouge) mesuré sur des atomes de Fe inséré dans un métal de Cu (Alloul 1977). Un facteur 4 a été appliqué sur l'abscisse de cette dernière mesure, ajustant ainsi la température de Kondo des deux systèmes.**

Ces données expérimentales sont compatibles avec le modèle de Curie suggéré par les mesures de SQUID (ajustement vert sur la Figure V-14). Le traitement des interactions par un modèle de Curie Weiss mène à  $\theta = 15 \pm 20K$ . Les incertitudes sont deux fois plus grande que sur les mesures SQUID compte tenu de la difficulté à obtenir le déplacement RMN du satellite, et ne permettent donc là non plus de discriminer entre la présence ou non d'interactions. Cependant, le fait que les valeurs de  $\theta$  soient faibles et peu dépendante du taux de Mn indique plutôt l'absence de corrélations et confirme le modèle de Curie.

Il a été observé dans des métaux corrélés que les électrons de conduction peuvent se coupler aux impuretés magnétiques de telle sorte à les écranter partiellement. Cet effet appelé effet Kondo se traduit par un minimum dans la résistivité de l'échantillon (Kondo 1964). Il ne mène pas à une transition de phase brutale mais de type « crossover » à travers laquelle la susceptibilité magnétique dévie progressivement de la loi de Curie - Weiss pour saturer à basse température. Un tel phénomène a par exemple été observé par des expériences de RMN dans un métal de Cu où ont été insérés de impureté magnétiques de Fe (Alloul 1977), ainsi que dans les cuprates (Bobroff 1999, 2001). Afin de comparer nos mesures à un tel modèle de type Kondo, nous avons reporté sur la Figure V-14 (en rouge) la susceptibilité Kondo typique mesurée pour des impuretés de Fe (portant des moments magnétiques localisés) mesurée dans un métal de Cu, avec une température de Kondo  $T_K^{Fe,Cu} = 27.6K$  (Alloul 1977). Les deux comportements sont similaires si l'on applique un facteur 4 sur l'échelle des abscisses qui rend compte de températures de Kondo différentes dans les deux systèmes. Il est fréquent de mesurer de telles différences de températures de Kondo entre différents systèmes physiques (Alloul 2009), et nous ne pouvons donc pas non plus exclure que de tels effets

apparaissent dans les systèmes étudiés ici. Dans un tel cas, la température de Kondo serait alors  $T_K \approx 4.T_K^{\text{Fe,Cu}} \approx 120\text{K}$ .

Nos données expérimentales de RMN sont donc compatibles avec des atomes de Mn portant des spins  $S = 1/2$  et une dépendance en température de la susceptibilité magnétique de type Curie, sans pour autant pouvoir écarter une physique de Kondo. Les susceptibilités des atomes de Mn mesurées ne dépendent pas du taux de Mn, et les valeurs des températures de transition du modèle Curie - Weiss sont très faibles, si non-nulles, compte tenu des barres d'incertitudes. Si des interactions RKKY menant à une susceptibilité de Curie - Weiss, ainsi que des corrélations électroniques menant à des effets Kondo ne peuvent être exclues, nos mesures suggèrent un modèle n'impliquant qu'une seule impureté et peu corrélé. La disparition du satellite 1<sup>er</sup> voisin due à l'élargissement des raies RMN ainsi que la chute d'intensité du signal discuté en p.138 nous empêche d'avoir accès aux comportements de la susceptibilité magnétiques des atomes de Mn pour des températures inférieures à 30K, comportement qui aurait pu nous permettre de pleinement discriminer entre les différents modèles physiques.

### 3. Dépendance de $\chi'_{\text{Fe}}(r)$ en température

L'effet à grande distance des moments magnétiques locaux présenté pour  $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$  sur la Figure V-9 consiste en un élargissement de la raie centrale. Les largeurs à mi-hauteur des raies centrales ont été présentées pour chaque échantillon sur la Figure V-10. Nous allons maintenant étudier quantitativement ce phénomène d'élargissement afin de déterminer si la susceptibilité des plans Fe  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  dépend ou non de la température. L'élargissement dû aux seuls effets des Mn en fonction de la température est tracé sur la Figure V-15. Nous avons soustrait les valeurs de largeurs intrinsèques mesurées à haute température et rapporté cet élargissement au nombre de Mn. Toutes les courbes se superposent jusqu'à  $T = 30\text{K}$ , témoignant de la linéarité avec le taux de Mn déjà montré sur la Figure V-11.

L'équation ( 2 ) p.93 indique que l'élargissement de la de la raie centrale par les moments magnétiques locaux est d'une part proportionnel à l'amplitude de ces moments locaux, et d'autre part à la susceptibilité magnétique du bain électronique  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  :

$$\Delta\nu(T) \propto \langle S_Z(T) \rangle \cdot f(\chi'_{\text{Fe}}(r,T)) \propto \chi'_{\text{Mn}}(T) \cdot f(\chi'_{\text{Fe}}(r,T))$$

La Figure V-16 compare la largeur de la raie centrale  $\Delta\nu$  et la susceptibilité magnétique des atomes de Mn  $\chi'_{\text{Mn}}(T)$  déterminée précédemment. Les ajustements linéaires montrent que ces deux quantités sont directement proportionnelles pour chaque échantillon, au moins jusqu'à  $T = 40\text{K}$ . Ceci implique une faible dépendance en température de la susceptibilité magnétique des plans Fe  $\chi'_{\text{Fe}}(r,T)$ , que nous allons maintenant quantifier.

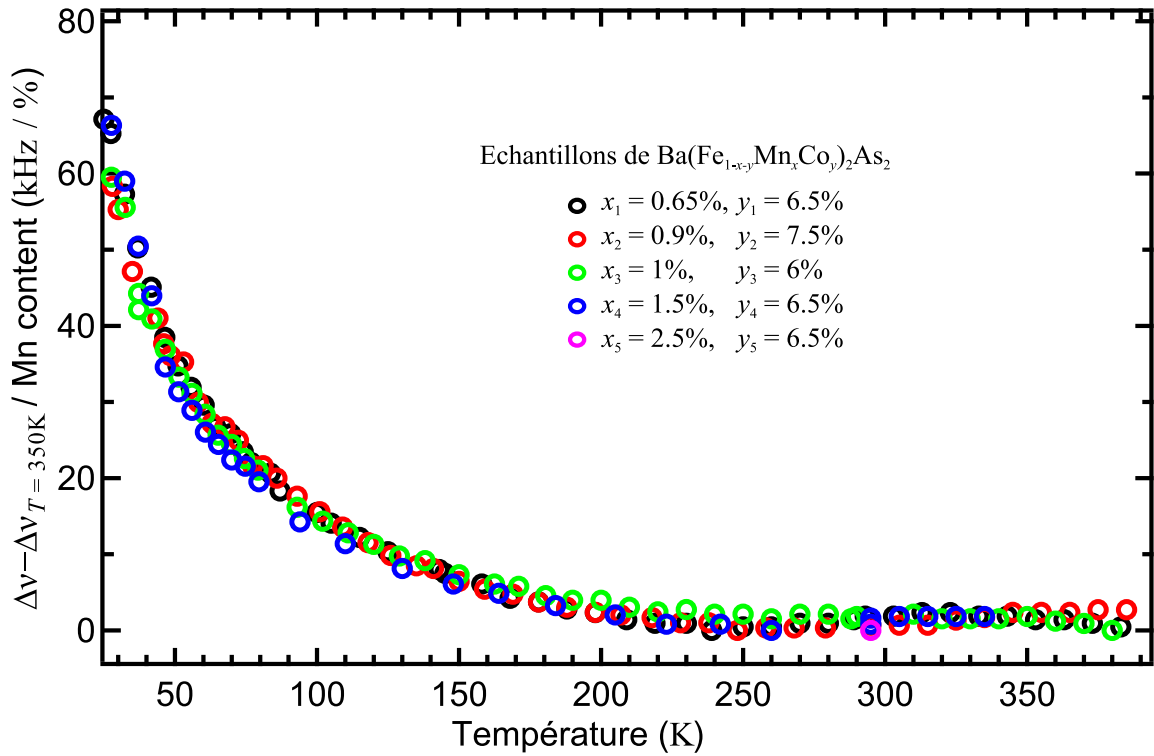


Figure V-15 : Elargissement de la raie centrale dû aux moments magnétiques locaux entre  $T = 380\text{K}$  et  $T = 30\text{K}$  : Mêmes données que celles présentées sur la Figure V-10 soustraites des valeurs intrinsèques mesurées à et haute température et rapportées au taux de Mn.

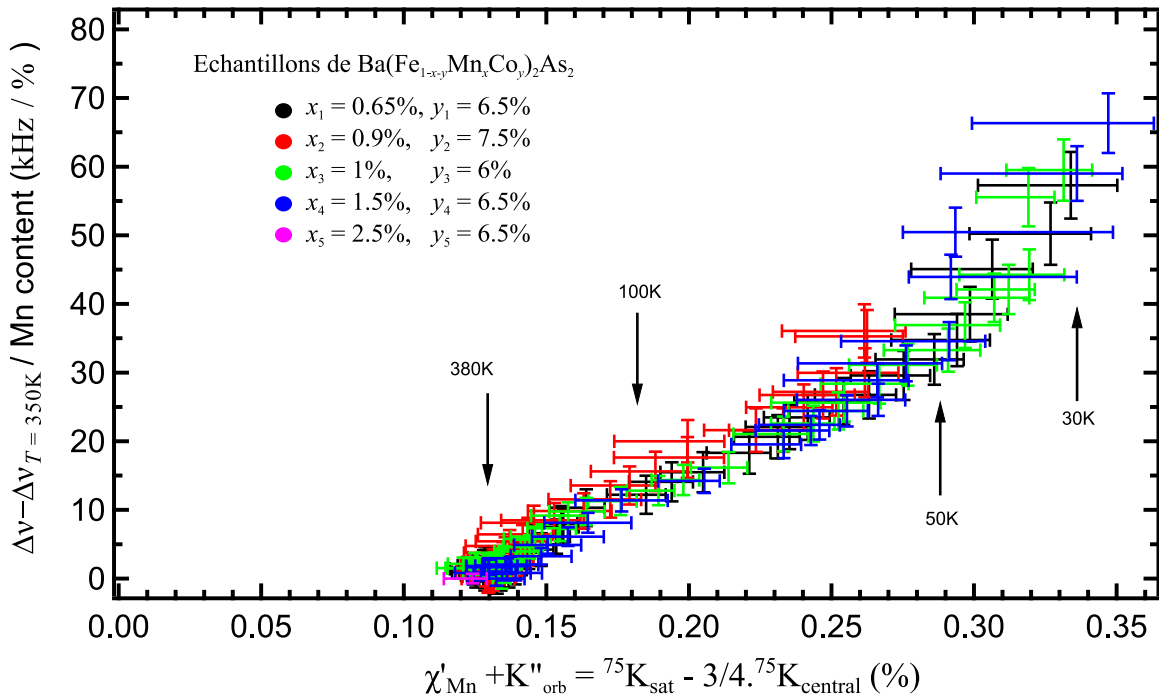
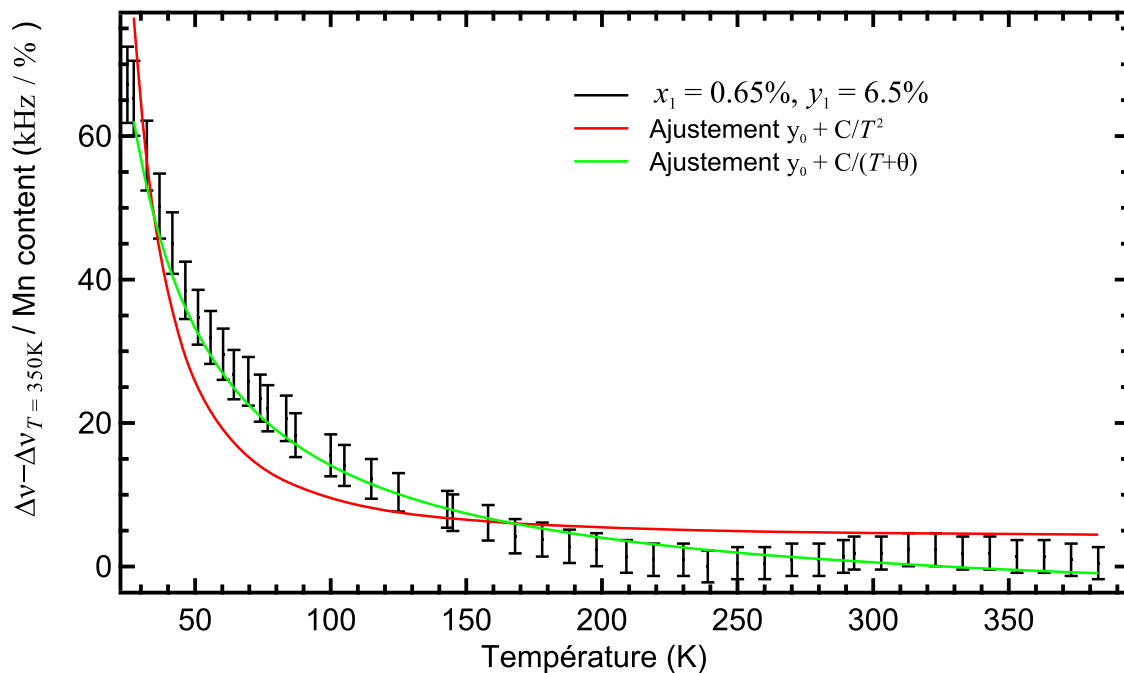


Figure V-16 : Corrélation entre largeur à mi-hauteur et susceptibilité du Mn.



La superposition des courbes de la Figure V-15 montre que les résultats des ajustements seraient identiques pour tous les échantillons. Nous avons utilisé les données de l'élargissement de la raie centrale pour  $x_{\text{Mn}} = 0.7\%$  car c'est celle ayant le plus de points de mesure sur la plus grande plage de température. C'est aussi le taux de Mn le plus proche de la limite diluée. Nous cantonnerons notre ajustement aux températures supérieures à  $T = 30\text{K}$  afin de s'affranchir des effets à basses températures, discutés ultérieurement (p. 138). Un ajustement en  $y_0 + C/T^\alpha$  donne une valeur de  $\alpha = 1.0 \pm 0.2$ . Ceci démontre que  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  ne dépend pas – ou très peu – de la température. Un ajustement en  $y_0 + C/T^2$  ( $\alpha = 2$  selon le modèle des cuprates sous dopés) n'est pas compatible avec l'expérience (courbe rouge sur la Figure V-17). Un modèle de type Curie Weiss en  $y_0 + C/(T+\theta)$  rend bien compte des données expérimentales pour  $\theta = 5 \pm 15\text{K}$ , une fois encore, nos incertitudes expérimentales permettent d'affirmer la valeur de  $\theta$  – et donc des corrélations – est faible.



**Figure V-17 : Ajustement de l'élargissement de la raie centrale du spectre RMN pour  $x_{\text{Mn}} = 0.7\%$ . Nos données expérimentales sont incompatibles avec un modèle similaire à celui des cuprates sous dopés (en  $y_0 + C/T^2$ ) mais sont bien expliquées avec un modèle plus simple de type Curie-Weiss où  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  ne dépend de la température.**

Nous concluons donc que les supraconducteurs à base de Fe (au moins les pnictures de Fe de la famille 122) sont différents des cuprates en ce sens que la susceptibilité magnétique des plans  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  est très peu dépendante de la température. Nous rappelons que dans les cuprates sous dopés (phase de pseudo-gap), il a été montré que cette quantité varie en  $1/T$ , impliquant un élargissement en  $1/T^2$ . Ce comportement est dû aux fortes corrélations AF des plans  $\text{CuO}_2$ , et n'est pas observé dans la zone surdopée (Bobroff 1997a). Nos mesures mettent donc en évidence le caractère métallique et faiblement corrélé des pnictures de Fe. Nous allons maintenant étudier la dépendance spatiale de la susceptibilité magnétique des plans Fe  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$ , nous allons pour cela chercher à l'aide de simulation numérique la forme de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  capable de reproduire au mieux les spectres RMN.

#### 4. Détermination de la forme de $\chi'_{\text{Fe}}(r)$

La façon dont la susceptibilité magnétique des plans de Fe  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  est reliée aux spectres RMN n'est pas triviale car les noyaux d' $^{75}\text{As}$  sondés sont reliés aux plans par couplage hyperfin à 4 atomes de Fe. Le spectre RMN étant l'histogramme de toutes les fréquences de Larmor des noyaux d' $^{75}\text{As}$  modifiées par le réseau de Fe, lui-même polarisé par les moments locaux portés par les atomes de Mn. Nous devons donc faire appel à des simulations numériques afin d'utiliser d'essayer de remonter des spectres RMN expérimentaux à  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$ . La manière dont un moment magnétique localisé modifie le spectre RMN d'un métal dont les corrélations électroniques sont plus ou moins fortes est détaillée dans le chapitre IV (p 102). Nous ne ferons ici que rappeler les formules nécessaires aux simulations numériques qui suivront. Nous détaillerons les différentes contraintes expérimentales sur la forme de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  ainsi que les paramètres des simulations qui y sont reliés. Ces différentes contraintes nous permettront d'éliminer différentes formes de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  et de converger vers celle qui permet de reproduire au mieux les spectres expérimentaux. Un tel travail a par exemple déjà été réalisé dans le cuprate  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  (Ouazi 2004a).

##### a) Relations entre spectre RMN et $\chi'_{\text{Fe}}(r)$

Nous supposons que la susceptibilité magnétique d'un atome Fe à la distance  $r$  d'un moment magnétique local s'écrit comme la somme de la contribution intrinsèque à l'atome de Fe et de celle due à la polarisation par le moment magnétique :  $\chi'_{\text{Fe}}(r) = \chi'_{\text{Fe}} + \Delta\chi'_{\text{Fe}}(r)$ . Le déplacement RMN d'un noyau d' $^{75}\text{As}$  entouré de 4 atomes de Fe s'écrit\* :

$$K = \overline{A_{\text{Fe}}} \sum_{\text{Fe voisins de l'As}} (\chi'_{\text{Fe}} + \Delta\chi'_{\text{Fe},i}) = K_{\text{pur}} + \overline{A_{\text{Fe}}} \sum_{\text{Fe voisins de l'As}} \Delta\chi'_{\text{Fe},i}$$

Les noyaux d' $^{75}\text{As}$  ayant un atome de Co sur un site premier voisin voient leur fréquence de Larmor modifiée par l'environnement quadrupolaire électrique particulier. Ils sont responsables de la raie satellite située à gauche de la raie centrale sur la Figure V-4 et ne seront pas considérés dans cette étude. Par contre, ceux ayant un atome de Mn sur un site premier voisin sont responsables de la raie satellite située à droite et nous permettent de sonder  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  à faible distance. Leur déplacement de Knight s'écrit<sup>1</sup>:

$$K_{1^{\text{er}} \text{ vois.}} = \overline{A_{\text{Mn}}} \chi'_{\text{Mn}} + \overline{A_{\text{Fe}}} \sum_{\text{Fe voisins de l'As}} (\chi'_{\text{Fe}} + \Delta\chi'_{\text{Fe},i}) = \overline{A_{\text{Mn}}} \chi'_{\text{Mn}} + \frac{3}{4} K_{\text{pur}} + \overline{A_{\text{Fe}}} \sum_{\text{Fe voisins de l'As}} \Delta\chi'_{\text{Fe},i}$$

Nous supposons le couplage hyperfin isotrope ( $\overline{A_{\text{Fe}}} \equiv A_{\text{Fe}}$ ). Nous nous placerons en limite diluée ou les atomes de Mn n'interagissent pas entre eux. Certains atomes de Fe peuvent tout de même subir l'effet de plusieurs atomes de Mn, que nous supposerons additif. La contribution au déplacement magnétique  $A_{\text{Fe}} \cdot \Delta\chi'_{\text{Fe}}(r)$  induite par une impureté de susceptibilité magnétique  $\chi'_{\text{Mn}}$  située en (0,0) sur un atome situé en  $\vec{r} = i.\vec{r}_x + j.\vec{r}_y$  s'écrit :

\* On prend  $N_A \cdot \mu_0 \cdot \mu_B = 1$

$$A_{\text{Fe}} \cdot \Delta \chi'_{\text{Fe}}(r) \propto f(r, \lambda) \quad \text{ou} \quad A_{\text{Fe}} \cdot \Delta \chi'_{\text{Fe}}(i, j) = \alpha \cdot f(i, j, \lambda)$$

Avec  $\alpha$  la valeur du déplacement induit par les Fe situés en  $r = 1$  et  $f(r, \lambda)$  une fonction décroissante avec  $r$  (décroissance donnée par le paramètre d'extension  $\lambda$ ) et normalisée à 1 en  $r = 1$ .

## b) Contraintes expérimentales

Les spectres expérimentaux présentent plusieurs caractéristiques quantitatives et qualitatives que les simulations numériques doivent reproduire :

- La présence d'un unique satellite, correspondant aux atomes d'As premiers voisins d'un Mn. Sa position dépend uniquement du rapport entre la valeur du moment magnétique sur l'impureté, et la valeur de la polarisation sur les atomes de Fe premiers voisins.
- L'absence d'autres satellites visibles dans la raie centrale : tous les satellites correspondant à des noyaux d'<sup>75</sup>As n'ayant pas d'atome de Mn sur un site premier voisin sont confondus avec la raie centrale, et participent donc à sa largeur.
- La largeur de la raie centrale, due aux effets à grande distance (supérieur à une maille) est linéaire avec le taux de Manganèse.
- La forme de la raie centrale en elle-même (plutôt gaussienne au sommet, et Lorentzienne aux bords), qui sera vérifiée en superposant spectres expérimentaux et simulés.

## c) Formes possibles de la polarisation du réseau de Fe par le Mn

Différents formes de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  sont envisageables selon la force et la structure en  $\vec{q}$  des corrélations électroniques présentes dans le matériau. Dans un métal non corrélé, la polarisation suit le modèle RKKY (Ruderman 1954; Kasuya 1956; Yosida 1957) valable théoriquement à des distances grandes devant la maille atomique. Le traitement à deux dimension (Korenblit 1975; Béal-Monod 1987) indique qu'un atome de Fe d'un réseau de dimension  $d = 2$  et éloigné d'une distance  $r$  d'une impureté magnétique est couplé à cette impureté selon :

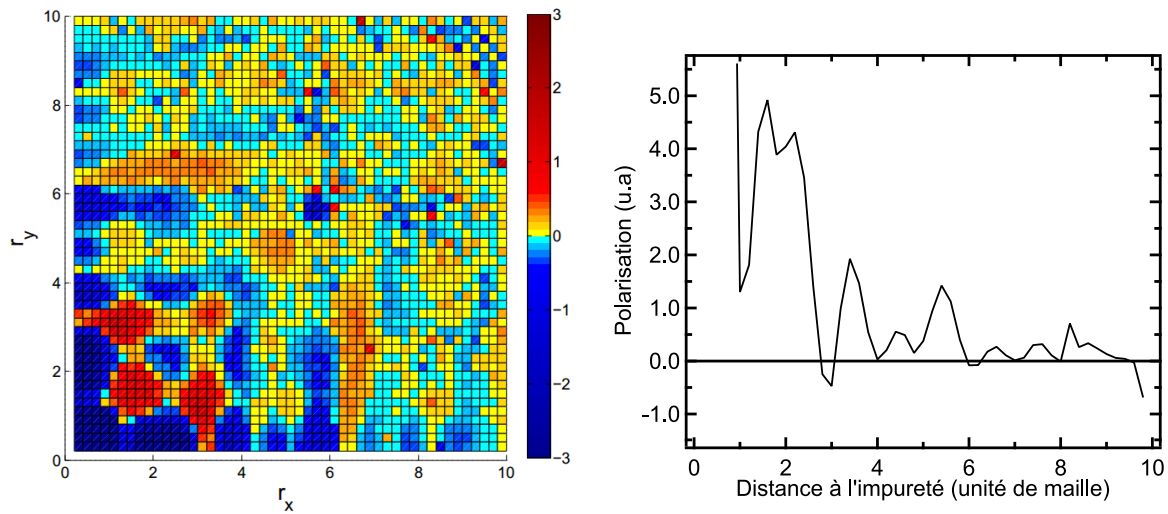
$$f_{\text{RKKY}}(r) = \frac{\cos(2k_F(r-1) + \phi)}{r^2}$$

Où  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi et  $\phi$  une phase à l'origine que l'on prend égale à zéro.

Dans un métal corrélé,  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  peut avoir de multiples formes en fonction de la nature des corrélations. Une étude approfondie de ce problème a été réalisée sur la famille des cuprates (Alloul 2009), considérant en particulier le modèle phénoménologique « MMP » développé par Millis, Monien et Pines pour caractériser les corrélations de nature AF (Millis 1990, Bobroff 1997a, Ouazi 2004a). En ce qui concerne les supraconducteurs à base de Fe, des études théoriques ont calculé la forme des interactions RKKY en utilisant un modèle multi bande (Akbari 2011, 2013). Dans l'état normal, l'interaction semble isotrope et est dominée par la capacité d'emboîtement des poches de trous et d'électrons de la surface de Fermi au vecteur d'onde  $Q_{\text{AF}} = (\pi, \pi)^*$ . Dans l'état AF, la symétrie

\* Vecteur d'onde exprimé dans la zone de Brillouin paramagnétique à 2 Fe.

de rotation des spins est brisée et l'interaction devient anisotrope. Son amplitude est proportionnelle au gap AF et à la structure de la zone de Brillouin repliée. Nous considérerons pour la forme de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  celle calculée pour la famille 122 des supraconducteurs à base de Fe en utilisant un modèle à 4 bandes (Akbari 2013). Le modèle prend en compte deux poches de trous (en  $\Gamma$ ), et deux poches elliptiques d'électrons (en M). L'interaction d'échange entre le moment localisé et les spins des électrons de conduction est donné par l'intégrale d'échange établie par la superposition des fonctions d'ondes électroniques 3d pour les électrons de conduction et 4f pour les électrons localisés, et en utilisant l'approximation d'une interaction d'échange sur site. Le résultat obtenu pour la famille 122 est tracé sur la Figure V-18, les atomes de Fe sont placés aux valeurs entières de  $r_x$  et  $r_y$ .



**Figure V-18 : Calcul de la polarisation selon un modèle RKKY appliqué à la famille 122. (Eremin, communications personnelles). Gauche : image à 2 dimensions. Droites : coupe selon l'axe  $x$  (très similaire de la coupe selon l'axe  $y$ ).**

Par ailleurs, les pnictures de Fe ayant tendance à présenter des corrélations antiferromagnétiques de vecteur d'onde  $Q_{\text{AF}} = (\pi, \pi)$ , nous envisagerons également des formes phénoménologiques piquées en ce vecteur d'onde avec des enveloppes différentes :

- Enveloppe de type Bessel : En dimension  $d=2$ , une susceptibilité magnétique décroissant exponentiellement dans l'espace des phases ( $q$ ) décroît dans l'espace réel selon une fonction de Bessel de seconde espèce.

$$f_{\text{Bessel}}(r) = \frac{\text{bessel}_k(0, \frac{r}{\lambda})}{\text{bessel}_k(0, \frac{1}{\lambda})} \cdot (-1)^i$$

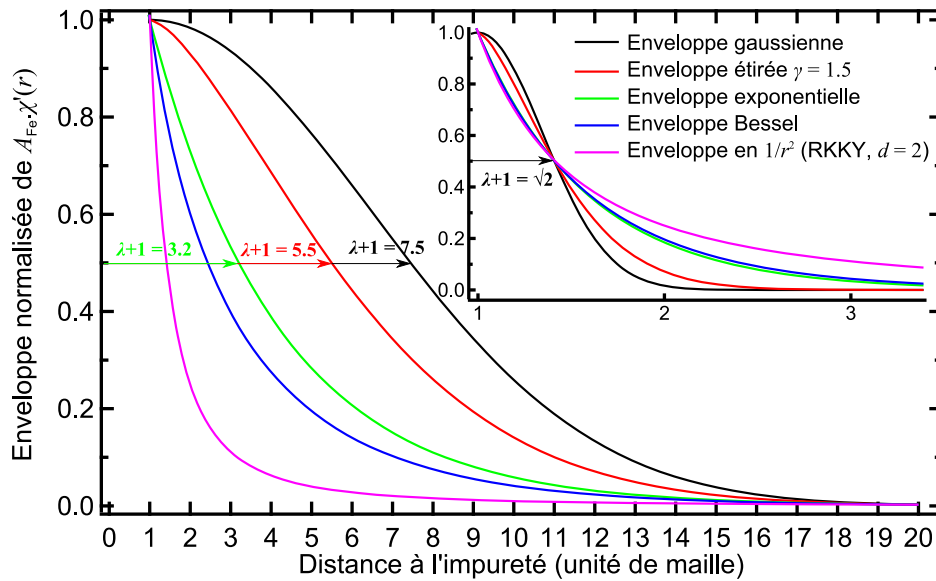
- Enveloppe Gaussienne :  $f_{\text{Gauss}}(r) = \exp^{-\frac{1}{2}(\frac{r-1}{\lambda/\sqrt{2\ln(2)}})^2} \cdot (-1)^i$

- Enveloppe exponentielle :  $f_{\text{expo}}(r) = \exp^{-\frac{1}{2} \frac{r-1}{\lambda/(2\ln(2))}} \cdot (-1)^i$

- Enveloppe étirée: 
$$f_{Gen}(r) = \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r-1}{\lambda \cdot (2 \ln(2))^{1/\gamma}}\right)^\gamma\right] \cdot (-1)^i$$

La distance à l'impureté  $r$  est exprimée en unité de maille.

Les différentes enveloppes sont tracées sur la Figure V-19 pour  $\alpha = 1$  et  $\lambda$  tel que chaque courbe ai la même valeur en  $r = 20$  (en  $r = \sqrt{2}$  dans l'insert). Ceci permet de comparer leur décroissance à courte distance et grande distance. Nous observons par exemple que l'enveloppe Gaussienne est celle qui décroît le moins vite à courte distance, mais le plus vite à grande distance, alors que c'est l'inverse pour l'enveloppe en  $1/r^2$  ou Bessel.



**Figure V-19 : Comparaison des cinq fonctions utilisées comme enveloppe de  $\chi'_{Fe}(r)$  dans nos simulations. Les valeurs de  $\lambda$  sont choisi telles que chaque courbe ai la même valeur en  $r = 20$  (en  $r = \sqrt{2}$  dans l'insert).**

#### d) Formes de $\chi'_{Fe}(r)$ compatibles avec l'expérience

Nous comparons les spectres simulés pour les différentes formes de  $\chi'_{Fe}(r)$  à ceux expérimentaux mesurés à  $T = 40K$ . Cette température est suffisamment basse pour que l'élargissement induit par les moments locaux soit significatif ( $\geq$  à la largeur intrinsèque) pour tous les taux de Mn, et suffisamment haute pour s'affranchir des effets discuter à la section 7 (p. 138). La façon dont nous avons procédé est détaillée, en annexe, et nous ne présenterons ici que les conclusions principales : les différents modèles de type RKKY se sont révélés incompatibles avec l'expérience car ils ne parviennent pas à reproduire l'existence d'un unique satellite. Ceci est cependant à relativiser car les simulations des spectres RMN dépendent fortement de la période des oscillations, et donc du vecteur d'onde de Fermi et de la masse des quasiparticules utilisés dans le calcul de la polarisation RKKY. Au contraire, les modèles avec des corrélations AF de type « stripe » comme celui des pnictures de Fe, présentant une direction ferromagnétique et une autre AF

( $Q = (\pi, \pi)$  dans la maille à deux Fe) sont le plus souvent compatibles avec la forme générale des spectres, mais pour un accord quantitatif, l'enveloppe la plus pertinente est une décroissance exponentielle étirée ( $\gamma = 1.5$ ) avec une extension caractéristique de 4 à 5 unités de mailles à 1 Fe. Cette forme permet de simuler les spectres expérimentaux, tant en ce qui concerne la largeur de la raie centrale que la présence d'un unique satellite à droite de cette raie (Figure V-20). Sur le noyau  $^{75}\text{As}$  premier voisin du Mn, la contribution due au Mn est trois fois plus importante que la somme des contributions des 3 atomes de Fe adjacents, et l'hypothèse menant à l'expression de  $\chi'_{\text{Mn}}$  (p. 120) est ainsi vérifiée à posteriori. Un modèle AF dans les deux directions (de type G) est aussi compatible avec les spectres expérimentaux pour un même type de décroissance de la polarisation (Figure V-21). Le décrochement entre le site de l'impureté et les suivants est moins marqué et l'hypothèse discutée précédemment n'est dans ce cas pas justifiée.

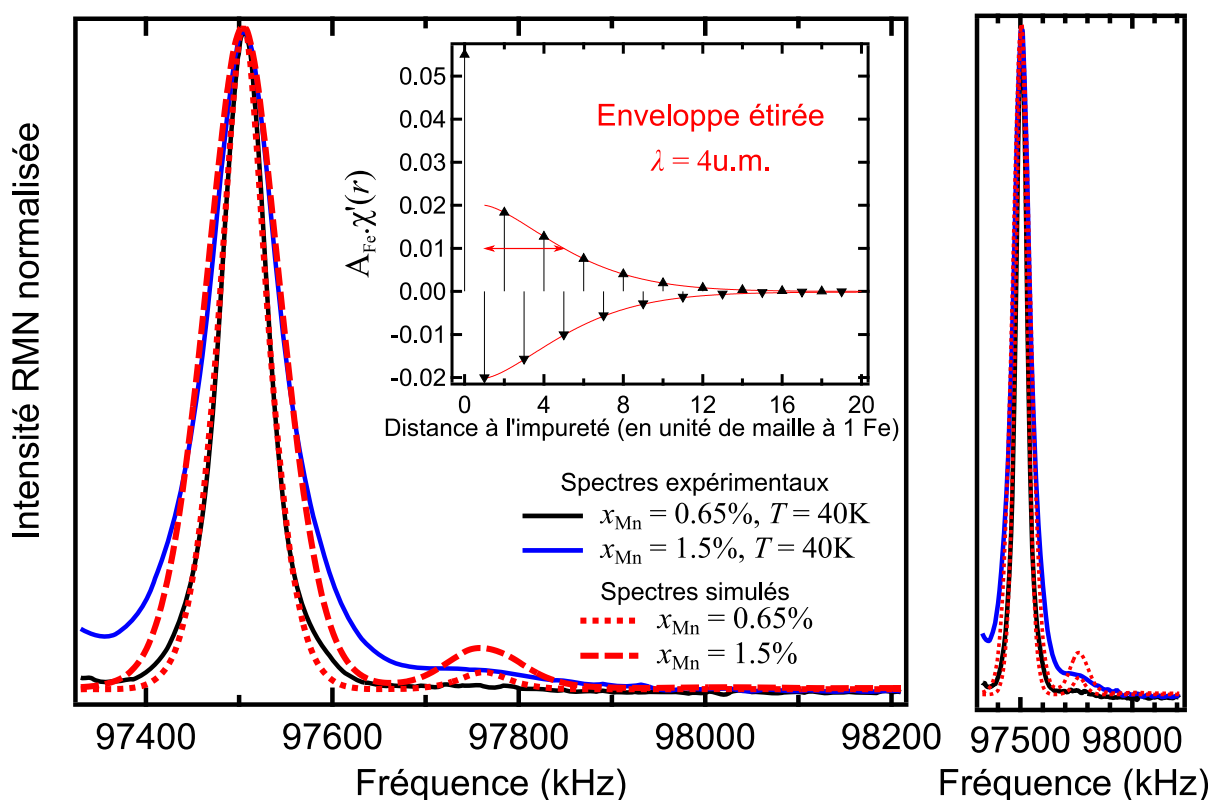


Figure V-20: Les spectres simulés (tirets et pointillés) les plus pertinents pour la forme de polarisation étirée ( $\gamma = 1.5$ ) et pour des corrélations AF piquées en  $Q_{AF} = (\pi, \pi)$  sont comparés à ceux expérimentaux pour  $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$  (noir) et  $x_{\text{Mn}} = 1.5\%$  (rouge) et pour  $T = 40\text{K}$ . Insert: enveloppe et amplitude de la polarisation du réseau de Fe en fonction de la distance à l'impureté de Mn. Les mêmes courbes sont présentées sur la fenêtre de droite avec une échelle différente afin de mieux visualiser la position des satellites premiers voisins expérimentaux.

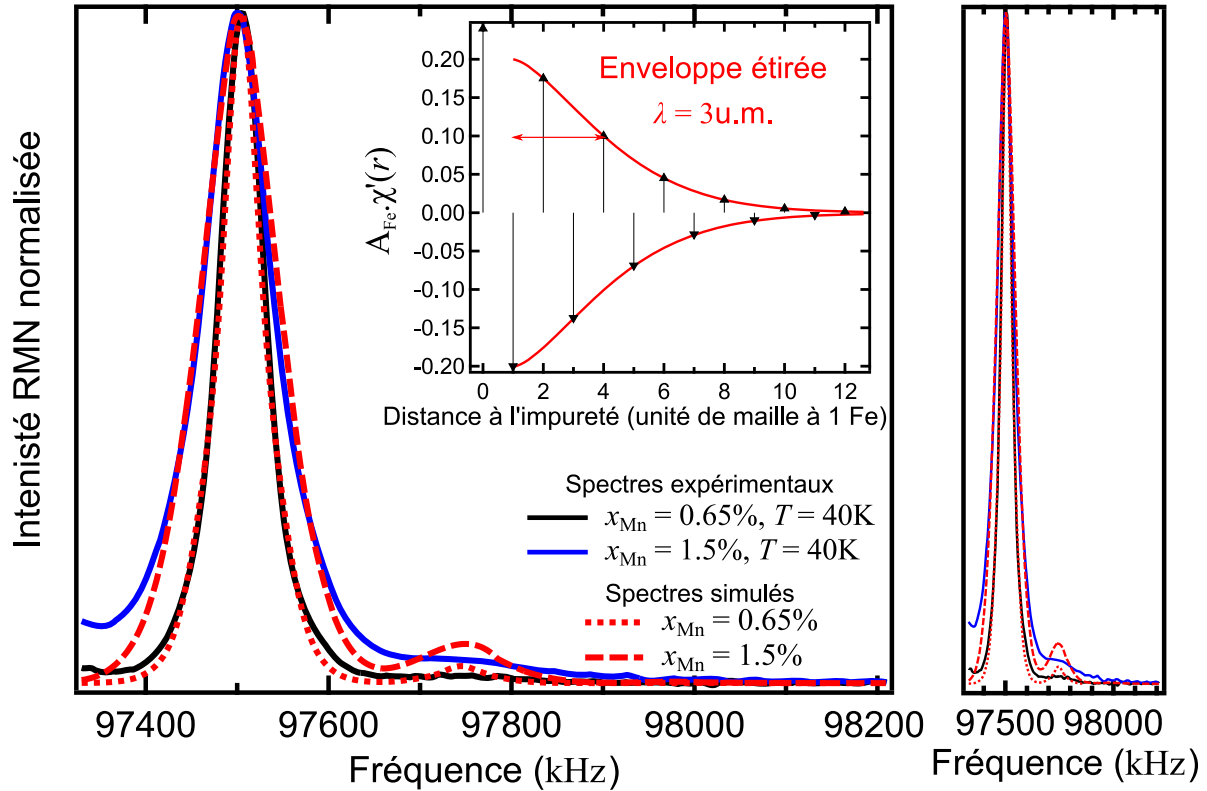


Figure V-21 : Mêmes spectres expérimentaux et simulations que sur la Figure V-20, avec cette fois des corrélations AF piquées en  $Q_{AF} = (\pi, 0)$ , soit AF dans les deux directions. Les simulations parviennent tout aussi bien à reproduire les spectres expérimentaux que dans le cas précédent ( $Q_{AF} = (\pi, \pi)$ ).

En résumé, nous ne sommes pas parvenu à reproduire la forme des spectres RMN par un modèle RKKY, que ce soit un modèle simple utilisé dans les métaux à une bande, ou un modèle prenant en compte la structure électronique complexe des composés de pnictures de Fe de la famille 122. Il nous a fallu faire appel à un modèle mettant en jeu des corrélations électroniques entre atomes de Fe premiers voisins pour parvenir à reproduire les spectres expérimentaux. Ces corrélations peuvent avoir comme vecteur d'onde  $Q_{AF} = (\pi, \pi)$  ou  $Q_{AF} = (\pi, 0)$ . Dans les deux cas, nous montrons une décroissance d'une forme à mi-chemin entre l'exponentielle et la gaussienne, et avec une mi-largeur à mi-hauteur  $\lambda = 4 \pm 1$  mailles atomiques (insert des Figure V-20 et Figure V-21). Ceci correspond à une longueur de corrélation  $\zeta = 22 \pm 5 \text{ \AA}$ . Cette longueur caractéristique est similaire à celle trouvée dans les cuprate surdopé (Ouazi 2004a). Au contraire, les cuprates sous-dopé dans le régime dit de « pseudo-gap » présentent à basse température des corrélations s'étalant sur une dizaine de mailles atomiques (Ouazi 2004a). Ceci montre encore une fois la faible intensité des corrélations des pnictures de Fe par rapport aux cuprates sous-dopés.

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons (INS) peuvent sonder la susceptibilité magnétique des plans Fe dans l'espace réciproque  $\chi''(q)$ . La longueur de corrélation est alors reliée à la largeur à mi-hauteur en  $Q$  du pic d'intensité à une énergie donnée ( $\sim 10 \text{ meV}$ ). Un tel pic est observé dans  $\text{BaFe}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{As}_2$  à  $Q = Q_{AF} = (\pi, \pi)$  (Figure V-22) dont la largeur à mi-hauteur en  $Q$  à  $T = 40 \text{ K}$  correspond à  $\zeta = 20 \pm 4 \text{ \AA}$  dans l'espace réel. Cette largeur est comparable aux extensions typiques mesurées par nos analyses RMN. Il y a cependant plusieurs limites à cette comparaison : les

mesures de neutrons sont réalisées dans le matériau sans impuretés, sondent  $\chi''$  et non  $\chi'$  et sont réalisées à énergie non nulle alors que nos mesures par RMN sondent des champs locaux statiques, donc à énergie nulle. Malgré ces limites, nous avons voulu pousser cette comparaison quantitativement, en réalisant la transformée de Fourier de l'enveloppe de polarisation utilisée dans les simulations des spectres RMN afin de pouvoir la comparer directement aux résultats d'INS. Nous trouvons un résultat similaire comme le montre la Figure V-22. En ce qui concerne la dépendance en température, aucune comparaison n'est possible, les mesures de neutron n'ayant pas été réalisées à d'autres températures dans l'état normal dans cette étude (Inosov 2010).

Malgré ces différentes limites dans la comparaison, la similitude entre les mesures inélastiques de corrélations magnétiques par les neutrons dans le composé pur et nos mesures par RMN dans le composé avec impureté valide a posteriori notre démarche : l'utilisation d'impuretés semble bien avoir permis de révéler les corrélations magnétiques intrinsèques dans ces composés grâce à la RMN, comme dans les cuprates ou les alliages dilués. Son intérêt par rapport aux mesures de neutrons est double : non seulement elle permet de sonder l'ensemble de la dépendance en température quand le signal est trop faible pour les neutrons, mais aussi elle est moins sensible aux limitations de résolution en  $Q$  propres aux neutrons.

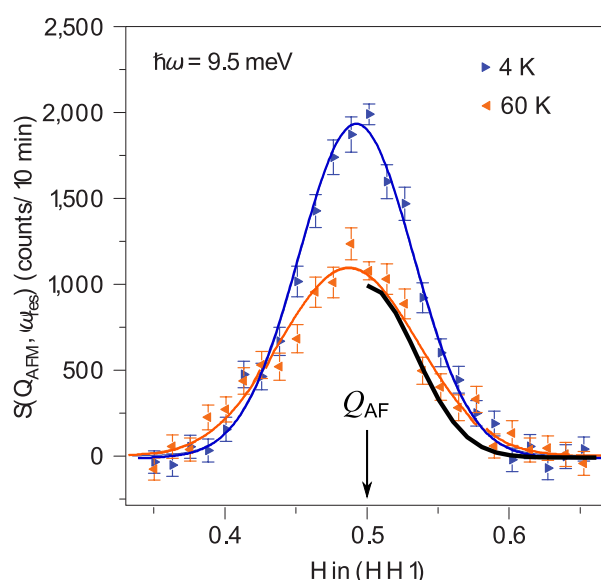


Figure V-22 : Pic d'intensité en  $Q$  mesuré par INS autour de  $Q_{AF} = (\pi, \pi)$  (Inosov 2010) et comparaison à la transformée de Fourier de l'enveloppe de polarisation utilisée dans les simulations des spectres RMN en présence d'impuretés magnétiques (courbe noire). L'abscisse est donnée en unité de  $2\pi/a$  avec  $a = d_{Fe-Fe} \cdot \sqrt{2}$ .

## 5. Seconde détermination de la dépendance en température de $\chi'_{Fe}$ par les simulations

Les ajustements des déplacements de Knight des satellites premiers voisins en fonction de la température ont montré que la susceptibilité du moment local de Mn  $\chi'_{Mn}$  est inversement proportionnelle à la température. Ceux des largeurs de raies centrales ont montré que c'était aussi le cas de l'amplitude de la polarisation induite mais que l'extension sur laquelle décroît la polarisation induite est quant à elle indépendante de la température. Par ailleurs, nous avons déterminé plus



haut que la forme de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  la plus à même de rendre compte des spectres expérimentaux à  $T = 40\text{K}$  est une polarisation présentant des corrélations AF et une décroissance de type exponentielle étirée sur une distance caractéristique de 4 à 5 unités de mailles. Nous allons ici utiliser cette forme de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  afin de simuler des spectres expérimentaux à différentes températures et de déduire ainsi les dépendances en température des différents paramètres.

Nous présentons les résultats obtenus pour le taux de Mn le plus proche de la limite diluée  $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$ . En plus du spectre à  $T = 40\text{K}$ , nous présentons les simulations pour  $T = 55\text{K}$ ,  $T = 100\text{K}$  et  $T = 300\text{K}$  sur la Figure V-23. Dans chaque cas, les simulations parviennent à reproduire le spectre expérimental pour une même valeur du paramètre d'extension ( $\lambda = 4$ ) et en modifiant les valeurs de  $\chi'_{\text{Mn}}$  et  $\alpha$  selon une loi en  $1/T$  comme il est montré sur la Figure V-24.

En conclusion, les simulations numériques viennent confirmer de manière indépendante les dépendances en température de la susceptibilité des moments locaux de Mn  $\chi'_{\text{Mn}}$ , et de celle des plans de Fe  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  déjà déterminées par l'étude des déplacements de Knight des satellites premiers voisins et des largeurs de raies centrales en fonction de la température. La première répond à un comportement de Curie ou de Curie-Weiss. La deuxième ne dépend pas de la température, ce qui démontre que les corrélations électroniques dans ces systèmes sont faibles et d'extension indépendante de la température.

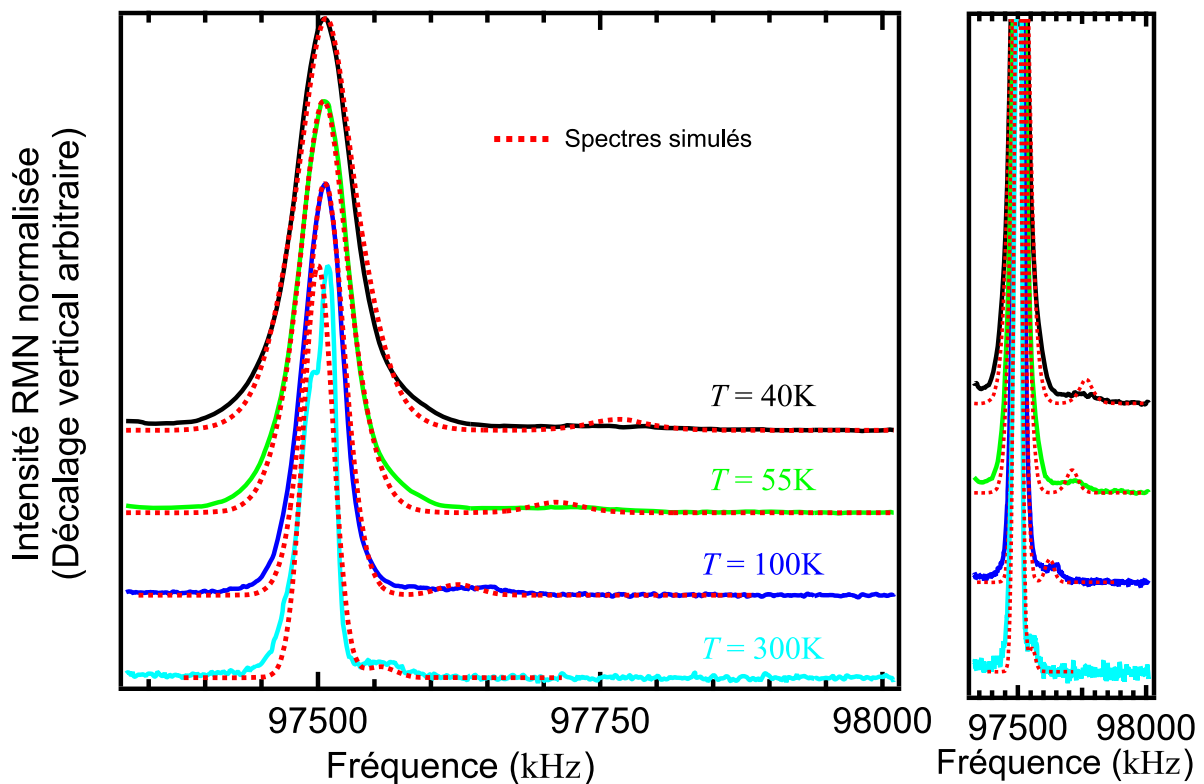


Figure V-23 : Spectres expérimentaux pour  $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$  et simulation correspondantes (pointillés rouges) pour des corrélations AF piquées en  $Q_{\text{AF}} = (\pi, \pi)$ , pour la forme de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  déterminée précédemment (exponentielle étirée,  $\lambda = 3$  u.m.) et pour différentes températures. Les mêmes courbes sont présentées sur la fenêtre de droite avec une échelle différente afin de mieux visualiser la position des satellites premiers voisins expérimentaux. Les paramètres  $\chi'_{\text{Mn}}$  et  $\alpha$  utilisés sont données sur la Figure V-24.

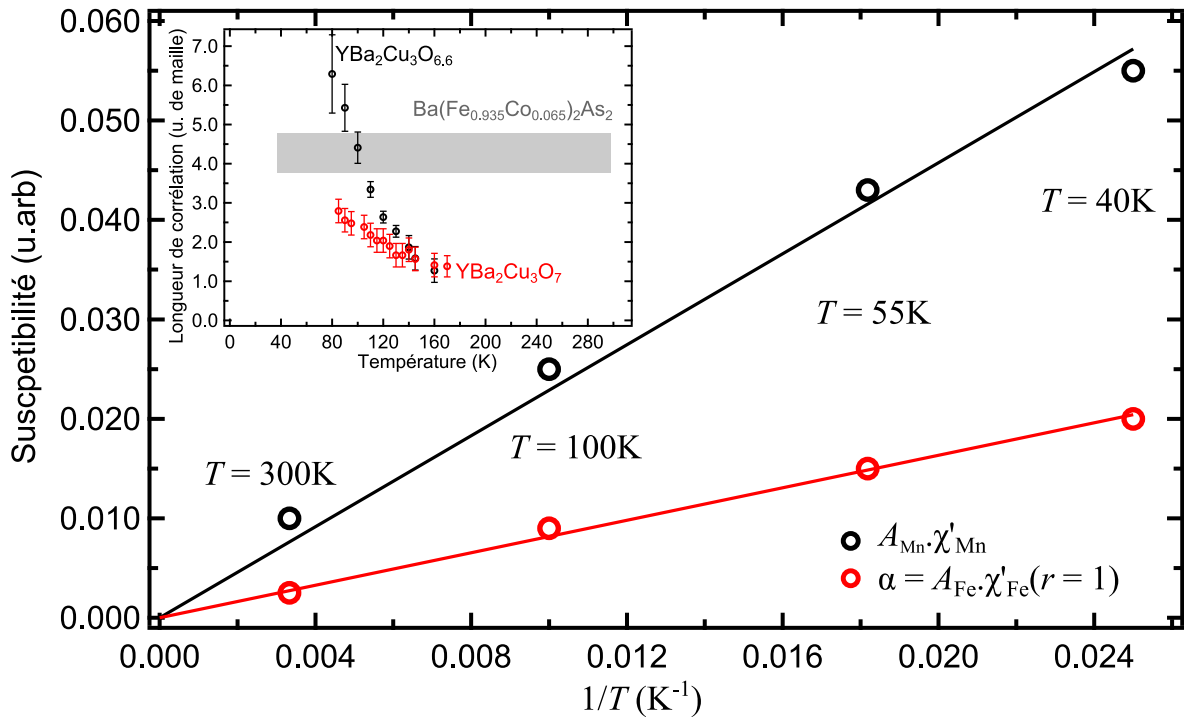


Figure V-24 : Les paramètres  $\chi'_{\text{Mn}}$  et  $\alpha$  utilisés pour les simulations présentées sur la Figure V-23 sont tracés en fonction de l'inverse de la température. On montre que la susceptibilité du moment local de Mn ainsi que l'amplitude de la polarisation induite sont inversement proportionnelles à la température. Insert : comparaison de la dépendance en température de la longueur de corrélation avec un cuprate sous dopé ( $\text{O}_{6.6}$ ) et un légèrement surdopée ( $\text{O}_7$ ) (Ouazi 2004a).

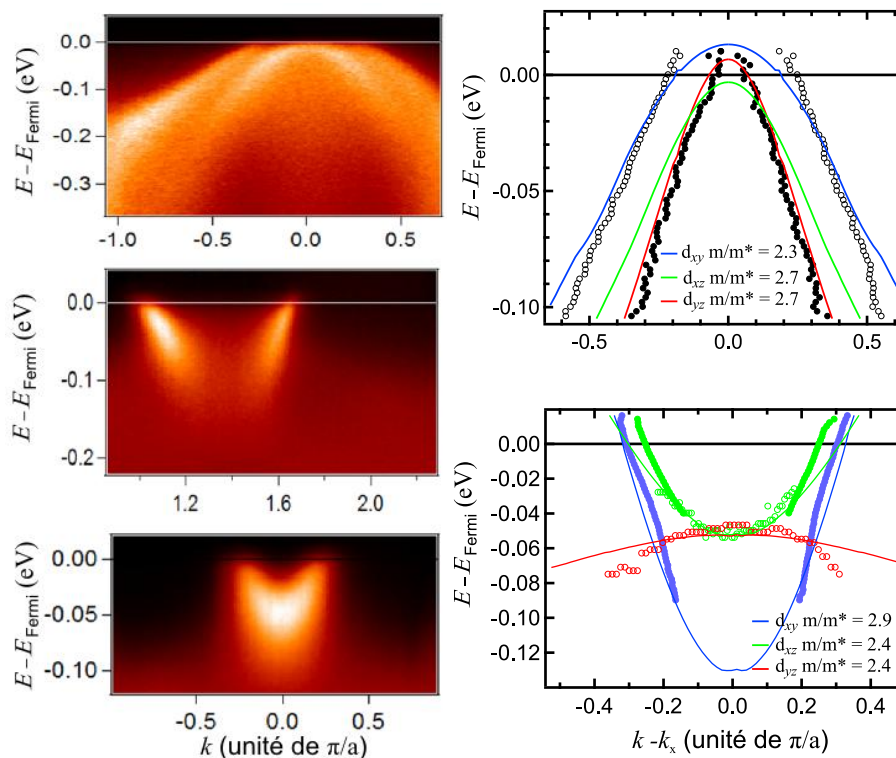
## 6. Importance des corrélations dans les supraconducteurs à base de Fe

Nos résultats suggèrent des corrélations antiferromagnétiques de relativement courte portée et peu dépendantes de la température, classant ainsi les supraconducteurs au Fe plutôt comme faiblement corrélés. Comparons ces résultats aux autres sondes expérimentales et outils théoriques qui mesurent ces mêmes corrélations.

Il est communément admis que les supraconducteurs à base de Fe ne peuvent pas être classés dans la catégorie des matériaux non corrélés. En effet, les calculs de DFT ne permettent pas de rendre compte de la masse effective des quasi-particules, ni de la faible amplitude des moments magnétique de l'ordre d'onde de densité de spin (Mazin 2008a). Ces matériaux ne semblent pas non plus fortement corrélés, comme l'indique le caractère métallique des composés parents qui les distingue des isolants de Mott très corrélés observés dans les cuprates. De nombreuses études ont cherché à quantifier l'importance de ces corrélations dans ces systèmes (Craco 2008; Si 2008; Anisimov 2009; Aichhorn 2011).

Le qualificatif le plus régulièrement utilisé est « modérément corrélé », mais il n'est pas toujours bien défini. En théorie, un système est dit non corrélé si l'interaction coulombienne  $U$  entre électrons sont négligeables devant la largeur  $W$  des bandes (ou l'énergie cinétique  $t$ ). Au contraire, si le rapport  $U/W$  ou  $U/t$  est proche ou supérieur à l'unité, on dira que le système est modérément ou

fortement corrélé. Du point de vue expérimental, ce rapport n'est pas accessible, mais une bonne information peut être donnée en comparant masse et masse effective renormalisée  $m^*/m$  mais ce rapport ne suffit souvent pas à décrire la complexité des systèmes étudiés. Une quantité mesurable contenant plus d'informations est la fonction spectrale d'une seule particule résolu en  $k$  :  $A(k, \omega)$ . Un schéma de principe permettant de classer l'importance des corrélations et basé sur cette quantité est proposé par (Skornyakov 2009) : Si la quantité  $A(k, \omega)$ , mesurable par ARPES, est bien décrite par les approximations faites dans les calculs de DFT, alors le système peut être dit « faiblement corrélé ». Un système « modérément corrélé » peut être défini comme un système où la structure de bande calculée en DFT doit être renormalisée par des effets de corrélation exprimés par une augmentation de la masse effective des quasi-particules, mais où la quantité intégrée sur les vecteurs d'ondes  $A(\omega)$  (mesurable par PES) ne présente pas de transfert de poids spectral entraînant l'apparition de bandes incohérentes de Hubbard. Le système ne sera appelé « fortement corrélé » que si des bandes de Hubbard ainsi qu'un pic de quasi-particules à l'énergie de Fermi apparaissent. Selon ce schéma, des calculs de LDA+DMFT montrent que les pnictures de Fe sont des systèmes « modérément corrélés » car la masse effective n'est renormalisée que d'un facteur 2 à 3 et aucun transfert de poids spectral n'est observé à l'insertion de corrélations (Skornyakov 2009). **Toute la question est donc de savoir de quelle limite (fortes ou faibles corrélations ?) ces systèmes modérément corrélés sont-ils plus proches. D'un point de vue expérimental, la question reste ouverte.**



**Figure V-25 : Comparaison de la fonction spectrale résolue en  $k$   $A(k, \omega)$  de  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  aux alentours des point X et  $\Gamma$ , obtenu par mesures d'ARPES et par calculs LDA. Gauche : intensité de photo-émission résolue en vecteur d'onde et en énergie pour les bandes de trous et d'électrons obtenue au synchrotron SOLEIL en collaboration avec V. Brouet. Droite : maxima d'intensité expérimentale et calculs de LDA utilisant le package WIEN2K (Blaha 1990). Un facteur de renormalisation  $m/m^*$  a été appliqué sur ces derniers afin de reproduire les mesures expérimentales.**

La Figure V-25\* montre par exemple qu'un tel facteur appliqué sur les calculs LDA suffit à reproduire les mesures d'ARPES pour le système  $\text{BaFe}_{1.84}\text{Co}_{0.16}\text{As}_2$ . Deux bandes de trous sont visible au point  $\Gamma$ , mais une seule bande d'électron à la fois n'est visible au point M. La deuxième bande d'électrons est visible en modifiant l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X incident (Brouet 2012). Des coupes ont été réalisées dans ces figures à deux dimensions afin d'extraire les maxima d'intensité de  $A(\mathbf{k},\omega)$ . Parallèlement, des calculs LDA permettent d'obtenir la même grandeur en supposant un système non corrélé, et d'évaluer ainsi l'importance des corrélations via la facteur  $m^*/m$  à appliquer aux calculs pour retrouver l'expérience. Un facteur entre 2 et 3 est obtenu sur les bandes de trous et d'électrons en fonction de la symétrie de ces bandes.

Le fait que les spectres résonnant d'absorption de rayons-X (XAS) et de diffusion inélastique et résonnante de rayons-X (RIXS) soient similaires à ceux obtenus pour d'autres composés métalliques basé sur le Fe et différents de ceux obtenus pour des composés isolants d'oxyde de Fe suggère une physique peu corrélée (Yang 2009). Les simulations de ces différents spectres par trois méthodes de calculs différentes (diagonalisation analytique, DFT, multiplet) confirment ce résultat et montrent que le physique est dominé par le caractère métallique du Fe (Yang 2009).

Des mesures de conductivité optique permettent de comparer l'énergie cinétique expérimentale mesurée grâce au pic de Drude à celle calculée en théorie des bandes pour différent matériaux (Qazilbash 2009). Ce rapport est proche de l'unité dans les matériaux peu corrélés comme le cuivre et proche de zéro ( $m^*/m \rightarrow \infty$ ) dans les matériaux très corrélés comme les cuprates. Ce critère place les pnictures de Fe de la famille 1111 à mi-distance de ces deux limites et ceux de la famille 122 du coté le plus corrélé (Figure V-26) avec un rapport  $m^*/m = K_{\text{band}}/K_{\text{exp}} = 3.3$  pour le composé parent et 2.7 pour le composés dopé en trous  $\text{Ba}_{0.55}\text{K}_{0.45}\text{Fe}_2\text{As}_2$ .

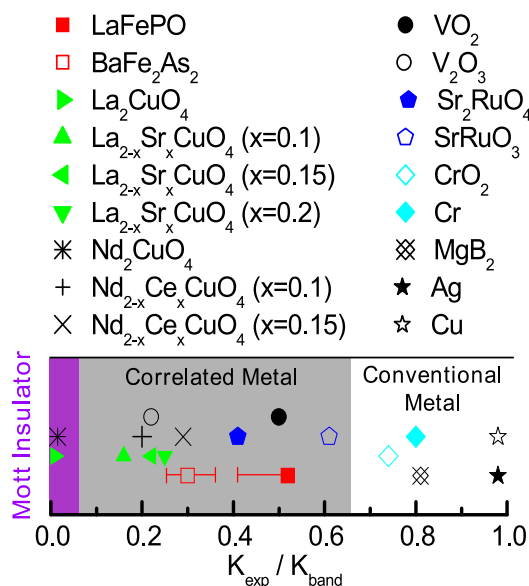
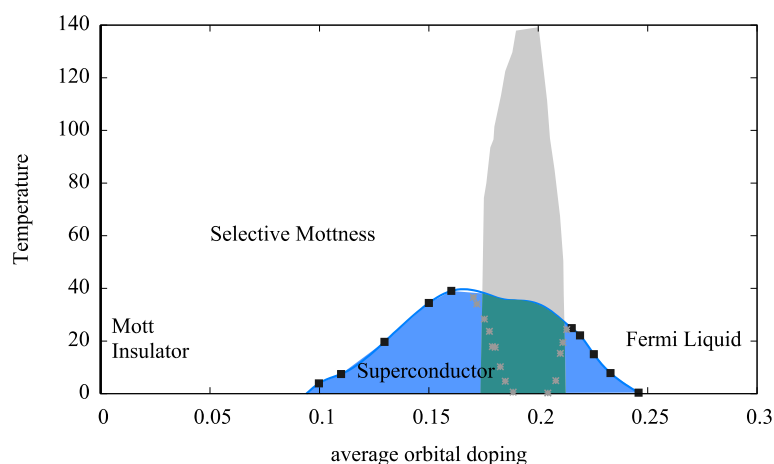


Figure V-26 : Evaluation de l'intensité des corrélations électroniques dans différents matériaux par des mesures de conductivité optique du rapport  $K_{\text{exp}}/K_{\text{bande}}$  (Qazilbash 2009).

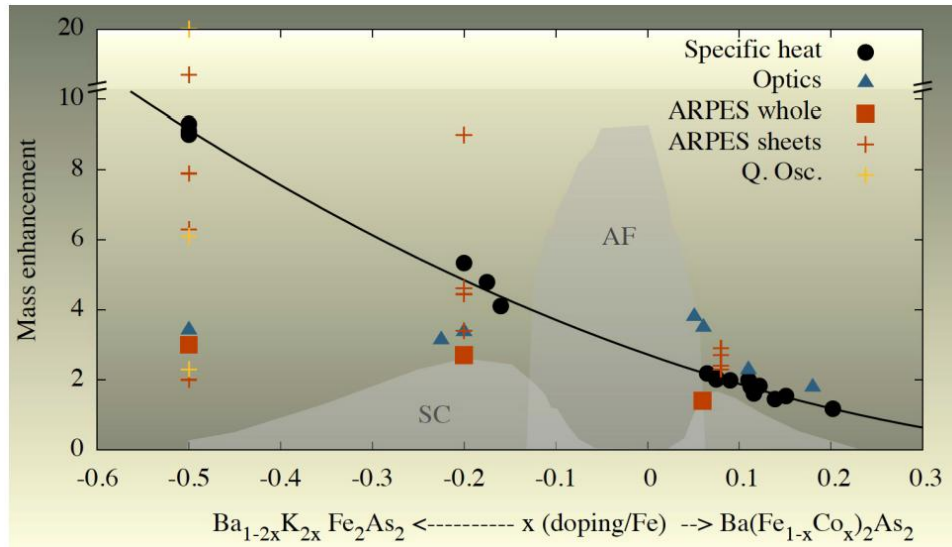
\* Ces mesures proviennent d'une collaboration à laquelle j'ai participé avec V. Brouet mais que je n'ai pas décrite dans ce manuscrit (mesures réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne CASSIOPEE)

Le facteur de renormalisation de la masse des porteurs de charge  $m^*/m$  peut être aussi évalué par des mesures de chaleurs spécifiques. A basse température, la chaleur spécifique d'un liquide de Fermi suit la loi  $C_V = \gamma \cdot T + O(T^3)$ , où  $\gamma$  est le coefficient de Sommerfeld qui est proportionnel à la densité d'état au niveau de Fermi.  $\gamma$  peut donc être calculé par des calculs de DFT et on a  $\gamma/\gamma_{\text{DFT}} = m^*/m$ . Des mesures de  $\gamma$  dans le système  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  pour  $0 < x < 20\%$  montrent que ce coefficient augmente à travers la phase magnétique de 5 à  $25 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  jusqu'au dopage optimal ( $x = 7\%$ ) et diminue ensuite jusqu'à  $10 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  (Hardy 2010). Les comparaisons au calcul de DFT mènent à un facteur  $m^*/m = 2.18$  pour  $x = 6.5\%$  (de' Medici 2012), ce qui est compatible avec les résultats obtenus en ARPES présentés ci-dessus.

Cependant, certaines études suggèrent que les pnictures de Fe ne sont pas très éloignés des cuprates et qu'une physique proche de celle de Mott pourrait quand même expliquer les propriétés magnétiques et de transport de ces systèmes (Si 2009). Un isolant de Mott est un système à demi-remplissage (autant de porteurs de charges que d'orbitales à remplir) où les corrélations électroniques sur sites (interaction de Hubbard) sont suffisamment importantes pour interdire tout déplacements et donc localiser les électrons. Les composés parents des supraconducteurs à base de Fe possèdent 6 électrons de valence par Fe à répartir dans 5 orbitales, ils correspondraient à un isolant de Mott dopé où le 6<sup>ème</sup> électron contribuerait à la métallicité. Ce taux de remplissage commensurable ainsi que l'emboîtement possible entre les poches de trous et d'électrons du niveau de Fermi induirait accidentellement la phase AF, ce qui détruirait celle SC. Il est alors proposé un diagramme de phase commun aux cuprates et aux supraconducteurs à base de Fe (Figure V-27). Il n'existe aujourd'hui pas de supraconducteur à base de Fe possédant 5 électrons par Fe qui permettrait de valider cette hypothèse. En effet, le seul dopage en trou effectif est réalisé hors plan dans la famille 122 et est donc limité à 5.5 électrons par Fe dans  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ . Néanmoins, ce scénario est validé par le fait que certaines études mesurent des corrélations électroniques d'autant plus fortes que l'on se rapproche du demi-remplissage et de l'hypothétique état de Mott. C'est par exemple le cas des mesures de chaleurs spécifiques comparés aux calculs de DFT (Figure V-28).



**Figure V-27 : Proposition de diagramme de phase unifié pour les cuprates et les pnictures de Fe. Les points expérimentaux correspondant à la famille  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dopée en trous et en électrons. Dans cette image, la phase AF des pnictures de Fe est fortuitement favorisée par le remplissage commensurable  $n = 6$  des composés stœchiométriques et par l'emboîtement possible au niveau de Fermi (de' Medici 2012).**



**Figure V-28 : Corrélations mesurées expérimentalement via le facteur de renormalisation  $m^*/m$  par différentes techniques à travers le diagramme de phase de  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . La ligne continue est un ajustement des données de chaleurs spécifiques (De' Medici 2012).**

Il faut de plus prendre garde au fait que les différentes bandes présentes au niveau de Fermi peuvent se comporter différemment. Nous avons déjà signalé l'importance du couplage de Hund qui découple les différentes orbitales. Si chaque orbitale se comporte de façon individuelle et peut être traitée avec un modèle à une bande, l'intensité des corrélations électroniques peut varier d'une bande à l'autre suivant le taux de dopage par rapport au demi remplissage de chacune. Dans un tel cas, il faut prendre garde aux mesures des sondes macroscopiques qui sont non résolues en  $Q$ . Par exemple, les mesures de chaleur spécifique seront sensibles aux bandes les plus fortement corrélés car la densité d'état est une somme de contributions proportionnelles à  $m^*/m$  alors que les mesures de conductivité optique seront sensibles aux bandes les plus faiblement corrélés car le poids de Drude est une somme de contributions inversement proportionnelles à  $m^*/m$  (de' Medici 2012)\*. Il ne paraît alors pas incohérent que le facteur de renormalisation  $m^*/m$  soit évalué à des valeurs différentes d'un facteur 3.

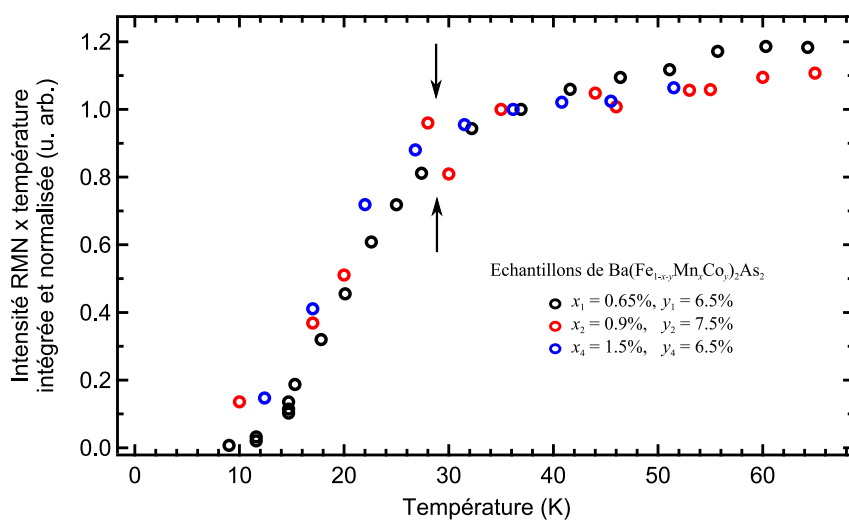
Nous avons abordé ce problème par l'étude de la susceptibilité magnétique  $\chi^2_{\text{Fe}}(r)$  des plans Fe. Cette grandeur est indépendante de la température dans un métal, alors qu'elle varie de façon inversement proportionnelle à la température dans les cuprates sous dopés fortement corrélés. Nous avons de plus cherché à déterminer la forme de cette susceptibilité magnétique qui témoigne de la structure de la surface de Fermi et complète les mesures dans l'espace réciproque de la susceptibilité magnétique  $\chi^2_{\text{Fe}}(q)$  accessibles par diffusion de neutrons. Des simulations numériques nous ont permis de privilégier une forme de  $\chi^2_{\text{Fe}}(r)$  corrélée AF et présentant une décroissance à mi-chemin entre l'exponentielle et la gaussienne.  $\chi^2_{\text{Fe}}(r)$  semble donc présenter une forme anisotrope compatible avec l'image d'un  $\chi^2_{\text{Fe}}(q)$  pointant à un vecteur d'onde  $q$  spécifique des corrélations AF. Par ailleurs, notre étude montre que cette grandeur dépend peu de la température. Ce résultat est obtenu d'une part grâce aux simulations numériques, et d'autre part et de façon indépendante par l'étude en température de l'élargissement de la raie centrale des spectres RMN. Ceci vient donc

\* On peut faire une analogie avec des résistances disposées en série ou en parallèle.

appuyer les modèles supposant des corrélations électroniques faibles dans les systèmes 122 dopés en électrons. Un travail similaire à d'autres dopages à la fois du côté trou et électron, et dans d'autres familles de supraconducteur au Fe, sera nécessaire pour mieux décrire l'évolution et l'importance de ces corrélations à travers le diagramme de phase. Cela pourra aider à mieux caractériser quelle est la bonne approche pour décrire les propriétés physiques de ces composés.

## 7. Vers un gel magnétique à basse température ?

Nous nous intéressons dans cette partie aux phénomènes apparaissant en-dessous de  $T \approx 30\text{K}$ . Nous avons déjà reporté une chute de la largeur de la raie centrale (partie grisée de la Figure V-10) pour les différents échantillons alors que la phase SC n'est pas encore apparue (la plus haute température critique est celle de l'échantillon n°1 et est inférieure à 20K). Cette diminution des largeurs de raie s'accompagne d'une chute anormale d'intensité du signal RMN (cf. Figure V-29) apparaissant à la même température ( $T \approx 30\text{K}$ ) et de même amplitude pour tous les échantillons quel que soit leur taux de Co ou de Mn. Ces différents comportements n'ont pas été observés dans les systèmes de la famille 122 sans Mn et semblent spécifiques aux systèmes de notre étude. Le fait que l'échantillon n°2 ( $y_{\text{Co}} = 7.5\%$ ) présente le même comportement indique que le phénomène apparaissant ici n'est pas dû à la phase AF du diagramme de phase de la famille 122 présente pour  $y_{\text{Co}} \leq 6\%$ . Il faut donc supposer que cet effet est dû aux atomes de Mn seuls. Mais le fait que les échantillons n°1 ( $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$ ) et n°4 ( $x_{\text{Mn}} = 1.5\%$ ) présentent aussi ce même comportement à la même température indique que l'effet qui en est à l'origine n'est pas dû aux interactions entre Mn. Si c'était le cas, la température de gel augmenterait avec l'amplitude de ces interaction et donc avec le taux de substitution de Mn.



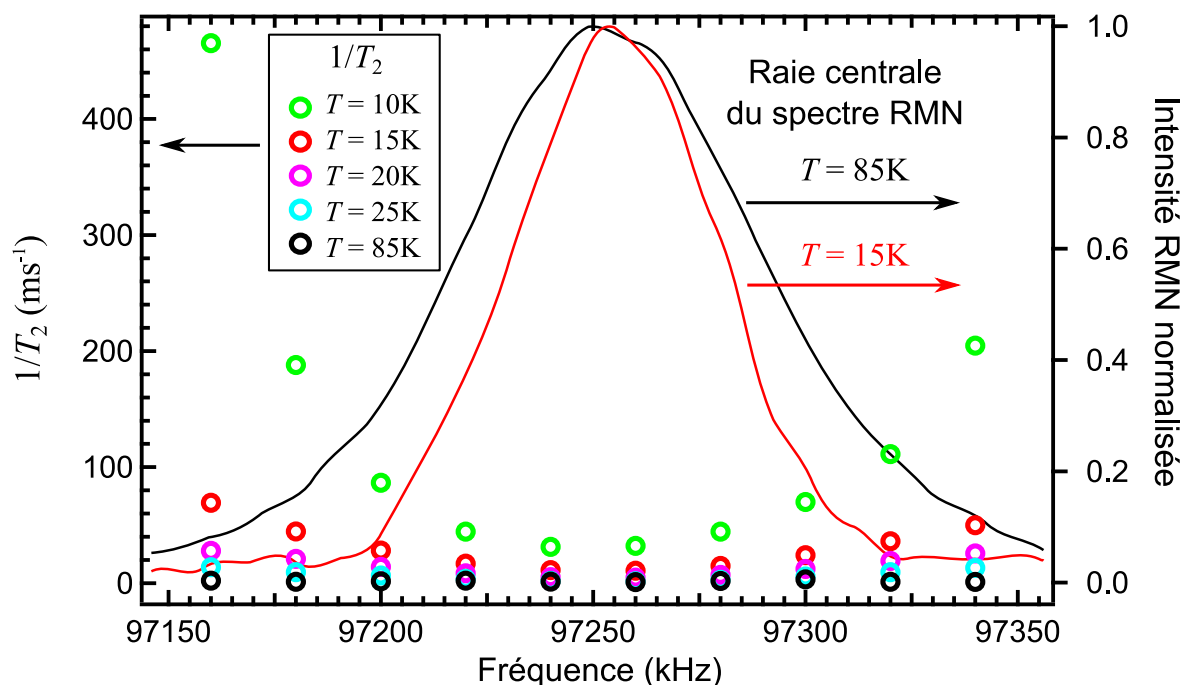
**Figure V-29 : Intensité RMN intégrée sur la raie centrale et les deux raies satellites (Mn et Co), corrigée du facteur inverse de la température et normalisée à la valeur à haute température sur la plage de température entre  $T = 70\text{K}$  et  $T = 10\text{K}$ . Les mesures ont été faites avec une séquence de pulses  $\pi/2 - \tau - \pi$  où  $\tau = 15\mu\text{s}$ . Les chutes d'intensités des 3 échantillons présentés ici sont similaires en amplitude et apparaissent à la même température (flèches) quel que soit le taux de Mn et de Co.**

La perte d'intensité RMN peut avoir deux origines : soit l'apparition d'un ordre ou d'un gel magnétique qui a pour conséquence de distribuer les fréquences de Larmor hors de la fenêtre de



fréquences sondée ; soit l'apparition d'effets dynamiques de relaxation – transverse ou longitudinale – qui empêchent de mesurer l'intégralité du signal. La combinaison de ces deux origines est bien sûr envisageable. Dans notre cas nous avons remarqué d'importants effets dynamiques (temps de relaxation  $T_2$  très court), mais qui ne parviennent pas à expliquer toute la perte d'intensité. Les mesures présentées sur la Figure V-29 ont été réalisées avec une séquence de pulses  $\pi/2 - \tau - \pi$  où  $\tau = 0.015\text{ms}$ . Le travail réalisé avec  $\tau = 0.01\text{ms}$  donne le même résultat et nous n'avons pas pu travailler à temps plus court à cause des temps morts induits par l'électronique de mesure (cf p. 41).

Afin d'évaluer la perte d'intensité due au raccourcissement du temps de relaxation transverse  $T_2$ , nous avons cherché à quantifier cet effet dynamique. Les mesures du temps de relaxations révèlent une distribution spectrale du  $T_2$ . La Figure V-30 présente les mesures de l'inverse du temps de relaxation transverse ( $1/T_2$ ) résolues en fréquence pour  $x_{\text{Mn}} = 0.9\%$ . Les spectres expérimentaux obtenus à  $T = 15\text{K}$  et  $T = 85\text{K}$  sont tracés sur cette même figure afin de visualiser à quel domaine du spectre RMN correspond chaque point en fréquence.



**Figure V-30 :** Inverse du temps de relaxation transverse ( $1/T_2$ ) pour  $x_{\text{Mn}} = 0.9\%$  résolue en fréquence et en température. Les spectres expérimentaux obtenus à  $T = 15\text{K}$  et  $T = 85\text{K}$  permettent de visualiser à quel domaine du spectre RMN correspond chaque point en fréquence.

Entre  $T = 85\text{K}$  et  $T = 30\text{K}$ , le temps de relaxation  $T_2 = 0.5\text{ms}$  est identique en fréquence et en température. Cette valeur est suffisamment longue pour que la totalité du signal soit mesurée. En dessous de  $T = 30\text{K}$ , nous observons une augmentation de  $1/T_2$  en température d'autant plus forte que l'on s'éloigne du centre de la raie. Autrement dit, les noyaux d' $^{75}\text{As}$  situés les plus près des moments locaux de Mn ont des temps de relaxation transverse plus faibles. A  $T = 15\text{K}$ , les extrémités de la raie centrale relaxent avec  $1/T_2 > 50\text{ms}^{-1}$ , c'est dire  $T_2 < 0.02\text{ms}$ . Un tel temps de relaxation nous empêche de mesurer l'intégralité du signal RMN et peut donc affecter les mesures d'intensité. Le fait que le temps de relaxation dépende de la fréquence implique que cet effet affecte aussi les



mesures de largeurs de raies : les largeurs seront sous-estimées à basse température. Ceci explique l'apparente chute de  $\Delta\nu$  sous  $T = 30\text{K}$  qui est en fait un artefact de ces effets dynamiques.

Nous avons cherché à corriger les mesures d'intensité et de largeur de raies de ces effets dynamiques. La correction typique d'un spectre expérimental des effets de  $T_2$  est présentée sur la Figure V-31 gauche et la correction de la largeur de raie correspondante est présentée sur la Figure V-31 droite. Nous parvenons ainsi à comprendre que la chute de la largeur de la raie centrale observée n'est en fait pas réelle mais est due aux effets dynamiques. Pour autant, nous ne retrouvons pas une augmentation qui se poursuivrait en  $1/T$  mais une saturation de la largeur de raie. De la même façon, nous ne retrouvons pas l'intégralité de l'intensité mesurée à haute température mais seulement 20% de celle-ci. Ceci est sans doute du au fait que nous ne mesurons pas le signal des noyaux relaxant avec des  $T_2 < 0.02\text{ms}$ .

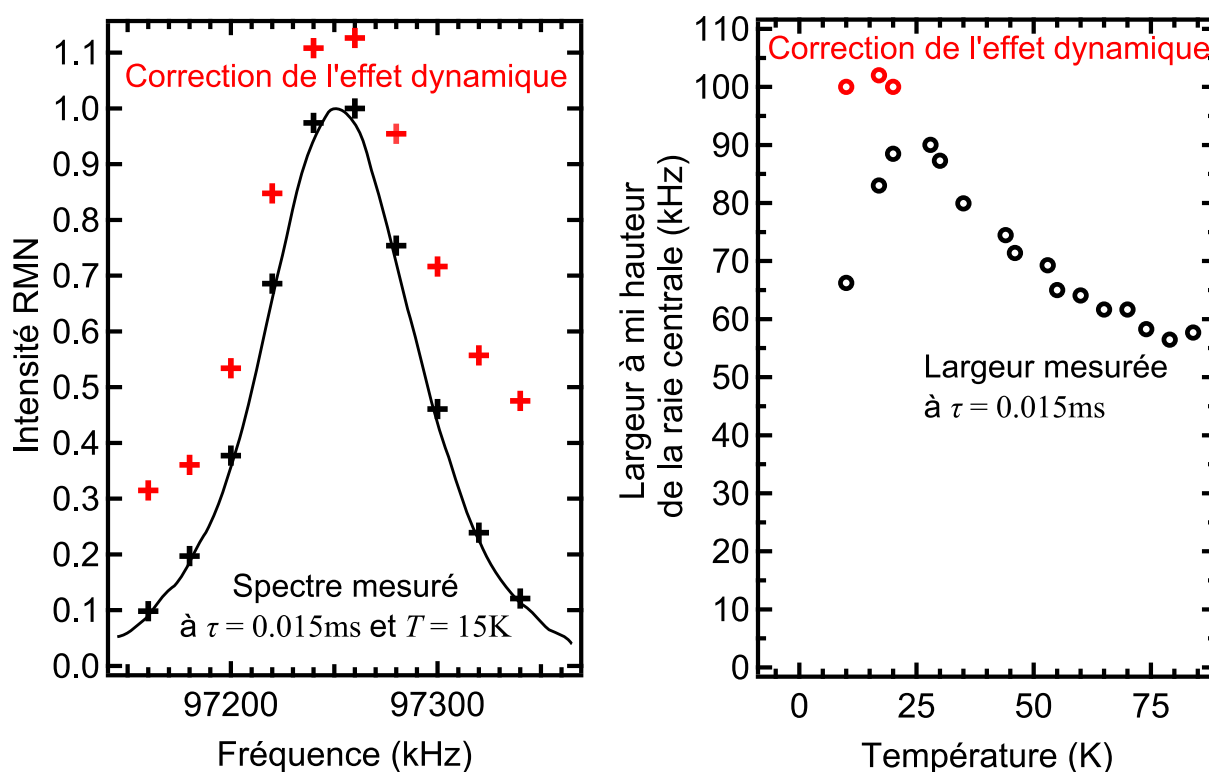


Figure V-31 : Corrections des effets dynamiques de relaxation transverse apportées sur le spectre expérimental et sur la largeur de raie mesurée à  $\tau = 0.015\text{ms}$ .

Nous avons cherché à sonder l'existence d'un gel magnétique et avons pour cela mesuré le signal RMN sur une large plage de fréquence. Nous avons utilisé une séquence de pulses  $\pi/2 - \tau - \pi$  avec  $\tau = 0.02\text{ms}$  afin d'avoir accès à des signaux relaxant rapidement. Nous avons bien observé un signal très large (d'extension  $\sim 2T$  ou  $20\text{MHz}$  en unité de fréquence  $^{75}\text{As}$ ) mais ce signal présente la même chute d'intensité que le signal principal (Figure V-32). Il ne disparaît pas à haute température comme cela devrait être le cas s'il était relié à une phase magnétique et son intensité augmente au contraire. Ce signal provient donc vraisemblablement d'une distribution quadrupolaire.

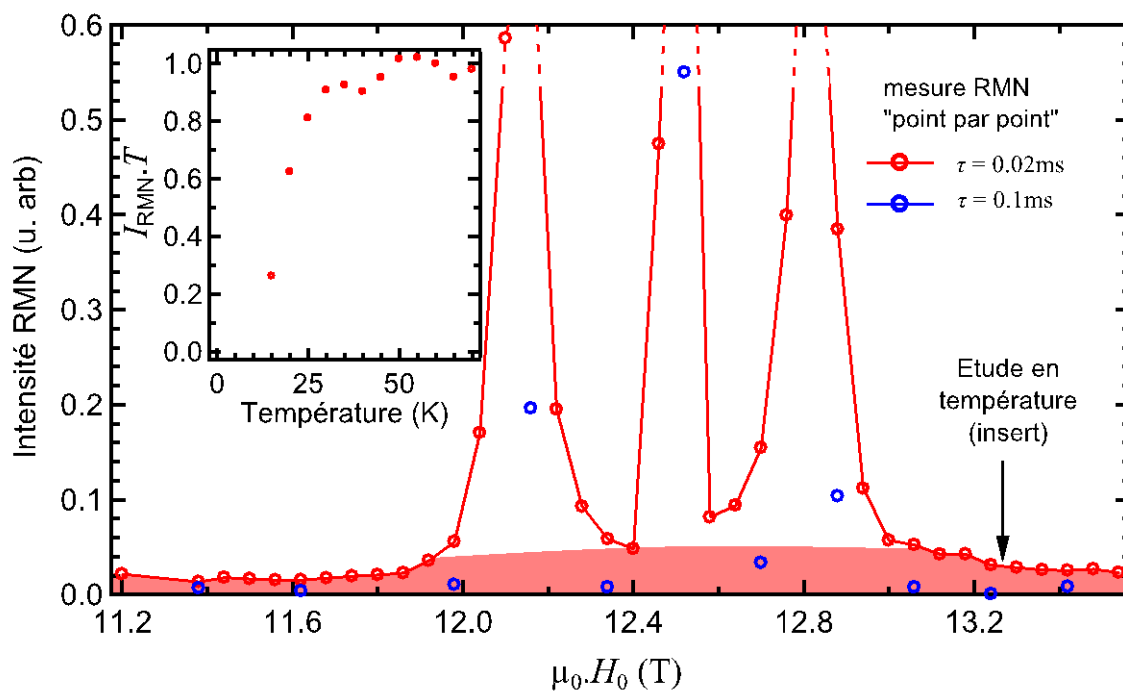


Figure V-32 : Détection d'un signal RMN large s'étendant sur plus de 2T à  $T = 15\text{K}$ . Le signal est visible avec  $\tau = 0.02\text{ms}$  mais pas avec  $\tau = 0.1\text{ms}$ . Insert : étude en température du signal hors des raies centrale et quadrupolaires (au champ indiqué par une flèche). On observe la même chute d'intensité à  $T = 30\text{K}$  que pour la raie centrale, ce qui est l'inverse du comportement attendu pour un signal dû à un gel magnétique.

En conclusion, nous observons à basse température (en dessous de  $T = 30\text{K}$ ) une forte diminution du temps de relaxation  $T_2$  des noyaux d' $^{75}\text{As}$  situés proche des atomes de Mn (sur les bords de la raie centrale). L'étude du satellite 1<sup>er</sup> voisin en deçà de cette température est impossible car ce signal disparaît, soit parce qu'il est trop large et se confond avec la raie centrale, mais plus vraisemblablement car il relaxe trop vite pour être détecté par nos instruments de mesures. Cette diminution de  $T_2$  s'accompagne d'une chute d'intensité du signal total et ces deux effets sont caractéristiques d'une transition vers un état magnétique gelé. Pourtant, nous n'avons observé aucune signature de cet état gelé. De plus, le fait que la chute d'intensité est similaire pour des échantillons présentant des taux de Mn différents est incompatible avec un ordre à grande distance comme par exemple un verre de spin. Il est donc possible que les effets observés soient purement dynamiques, d'une intensité plus importante que nous l'avons évaluée, et rendant la détection d'une grande partie du signal soumise à l'utilisation d'instruments de mesures ultra-rapides. Une autre hypothèse est l'apparition d'un gel magnétique qui pourrait être lié à une modification du diagramme de phase et à l'extension du dôme AF suite à la réduction de  $T_c$  par les substitutions de Mn. Ce gel pourrait être mis en évidence par de futures mesures de Mössbauer ou de  $\mu\text{SR}$ .

## Conclusion

Afin de conclure cette thèse, nous allons rappeler les principaux résultats obtenus au cours de nos différentes études et discuter différentes pistes d'études qu'ils soulèvent.

Notre étude d'un composé supraconducteur à base de Fer et de Sélénium,  $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ , nous a permis de réconcilier les propriétés physiques de cette famille avec la vision itinérante et peu corrélée majoritairement proposée pour expliquer la physique des autres supraconducteurs au Fer. La découverte d'une coexistence entre une phase fortement magnétique et une phase supraconductrice à haute température critique avait remis ce scénario en question. Les mesures locales précédant notre étude étaient contradictoires. Nos mesures de RMN ont permis de trancher le débat et de conclure à une séparation spatiale de ces deux phases compatible avec un empilement alterné de couches supraconductrices et antiferromagnétiques. De plus, nous avons montré que les couches supraconductrices ne présentent pas de lacunes de Fer contrairement aux couches antiferromagnétiques, et que son dopage électronique de l'ordre de 0.15 électrons par Fer est finalement très similaire aux autres supraconducteurs à base de Fer. Un scénario à fortes corrélations de type isolant de Mott dopé n'est donc pas approprié pour décrire la supraconductivité de cette famille. Par contre, la question de l'origine de l'hétérostructure naturelle en couches alternées et le rôle des lacunes dans l'obtention d'un ordre AF si robuste restent posées. Le contrôle dans la synthèse des composés de la formation de cette hétérostructure pourrait ouvrir un nouveau champ d'étude qui rappelle le développement récent de l'oxytronique.

Malgré la grande versatilité des moyens possibles pour induire la phase supraconductrice dans les supraconducteurs à base de Fer et dans la famille 122 en particulier, toutes les tentatives d'y parvenir en dopant le système en trous par substitution de Manganèse ou de Chrome dans les plans Fer restaient infructueuses et conduisaient au contraire à un nouvel état magnétique. Nous avons montré en étudiant des composés  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$  qu'en réalité, le trou supplémentaire du Manganèse ne se délocalise pas et ne participe pas à la bande de conduction du matériau, mais crée un moment local correspondant à un spin  $S = 1/2$  qui ne déstabilise pas l'ordre magnétique déjà existant, y compris à fort taux de Manganèse. Le problème remonte donc d'un niveau et nous pouvons maintenant nous demander pourquoi un type d'atome tel le Cobalt se comporte de telle sorte à donner ses porteurs de charges supplémentaires, et pourquoi l'autre tel le Manganèse non. Des calculs plus fins de l'effet des différents substituants seront nécessaires pour élucider cette question.

Enfin, nous avons tiré profit de cette découverte de moments locaux portés par les Manganèse substitués en site Fer pour sonder la susceptibilité magnétique résolue dans l'espace réel  $\chi^2_{\text{Fe}}(r)$  des plans Fer. Nous avons montré que  $\chi^2_{\text{Fe}}(r)$  ne dépend que très peu de la température, et que les corrélations révélées sont à courte portée. Ceci différencie fortement les supraconducteurs à base de Fer et les cuprates sous-dopés, et pose la question du rôle effectif de ces corrélations dans le mécanisme de la supraconductivité. Ce moyen original pour sonder les corrélations pourrait maintenant être systématiquement déployé dans les différentes familles de supraconducteurs et à travers les diagrammes de phases pour mieux caractériser l'importance de ces corrélations et leur lien avec la supraconductivité, ainsi que leur évolution en fonction du dopage et du taux de

remplissage des différentes bandes. Il serait également particulièrement intéressant d'étudier l'effet de ces moments locaux en dessous de  $T_c$ , dans la phase supraconductrice là aussi par RMN. Comme cela a été montré dans les cuprates, l'interaction entre ces moments et le condensat supraconducteur peut en effet révéler les caractéristiques de l'état supraconducteur et la symétrie de son gap, par exemple par l'apparition de modifications locales de la densité d'état ou d'effets Kondo originaux.

L'ensemble de ces études a révélé que les propriétés originales des supraconducteurs au Fer sont étroitement liées au comportement multi-bande complexe de leur surface de Fermi. Parvenir à caractériser l'évolution de ces bandes et, de façon couplée, les propriétés physiques de ces composés est probablement la clé pour comprendre ces matériaux. Les techniques sensibles à la surface de Fermi, photoémission résolue en angle ou oscillations quantiques par exemple, sont donc essentielles. Mais les études par RMN ont également démontré l'intérêt de mesures locales dans l'espace direct. Sonder conjointement les comportements dans l'espace réel et dans l'espace réciproque en parcourant le diagramme de phase des différentes familles constituera probablement une voie prometteuse pour mieux comprendre ces supraconducteurs non conventionnels.

# Annexe A: Etude des effets quadrupolaires sur la RMN du Rb dans le composé 245

Notre étude du satellite quadrupolaire du spectre RMN des noyaux de  $^{87}\text{Rb}$  dans les échantillons 245 nous ont permis de conclure à l'absence de lacunes de Fe dans la phase métallique / SC de ces systèmes. Nous détaillons ici la façon dont ce résultat a été obtenu.

## 1. Paramètres des simulations

Afin de déterminer la sensibilité du satellite quadrupolaire à la possible présence de lacunes de Fe, nous avons réalisé des simulations utilisant un modèle simple de charges ponctuelles. Même si ce modèle est approximatif et ne peut mener aux valeurs quantitatives exactes, il permet de saisir semi-quantitativement l'effet d'une lacune par rapport à la situation sans lacune.

La composante du tenseur quadrupolaire  $\nu_{Qz}$  due à une charge  $q_l e$  à une distance  $\vec{r}_l$  et sans tenir compte du facteur de Sternheimer est donnée par :

$$\nu_{Ql,z} = \frac{3eQ}{2I(I-1)h} \cdot \frac{q_l e}{4\pi\epsilon_0} \frac{(3r_{l,z}^2 - |\vec{r}_l|^2)}{|\vec{r}_l|^5}$$

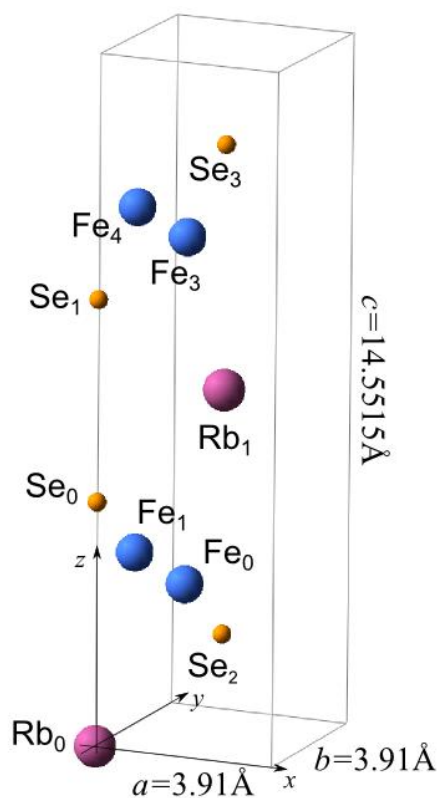
Où  $Q$  est le paramètre quadrupolaire de l'atome considéré et est exprimé en barn.

Il suffit ensuite de sommer sur toutes les charges  $q_l e$  du cristal:  $\nu_{Qz} = \sum_l \nu_{Ql,z}$

Les atomes de la maille  $\text{RbFe}_2\text{Se}_2$  sont disposés comme décrit sur la Figure A-1. Les calculs présentés sont réalisés sur l'atome de Rb noté  $\text{Rb}_1$  présent au centre de la maille élémentaire. Et donnent les mêmes résultats que ceux fait sur  $\text{Rb}_0$ . La somme est réalisé sur une sphère de rayon de 15 mailles atomiques, ce qui suffit pour assurer sa convergence.

Le tenseur quadrupolaire n'étant sensible qu'à la norme de la distance  $|\vec{r}_l|$  séparant la charge et l'atome considéré, et au carré de la composante de  $r$  correspondante ( $r_z^2$ ), deux atomes environnants auront donc la même contribution sur  $\nu_{Qz}$  s'ils sont à la même distance absolue de l'atome considéré et si leur projection orthogonale sur l'axe  $z$  est aussi à la même distance. Nous n'aurons donc besoin de considérer qu'un seul site de Fe, deux site de Se et deux sites de Rb.

La valeur calculée pour un cristal sans lacune et sans renormaliser par le facteur de Sternheimer est  $\nu_{Qz,0} = 391,1\text{kHz}$ . La valeur mesurée sur le spectre expérimental est  $\nu_{Qz,\text{exp}} = 1400\text{kHz}$ . Les résultats des simulations seront donc multipliés par un facteur de Sternheimer dont la valeur est évaluée telle que  $(1-\gamma_{\text{st}}) = 1400/391,1 = 3,580$ .



Atome	$x$ (unité de $a$ )	$y$ (unité de $b$ )	$z$ (unité de $c$ )
Rb <sub>0</sub>	0	0	0
Rb <sub>1</sub>	0.5	0.5	0.5
Fe <sub>0</sub>	0.5	0	0.25
Fe <sub>1</sub>	0	0.5	0.25
Fe <sub>2</sub>	0.5	0	0.75
Fe <sub>3</sub>	0	0.5	0.75
Se <sub>0</sub>	0	0	0.354
Se <sub>1</sub>	0	0	0.646
Se <sub>2</sub>	0.5	0.5	0.146
Se <sub>3</sub>	0.5	0.5	0.854

Figure A-1 : motif élémentaire et position des atomes dans la maille élémentaire de groupe d'espace  $I4/mmm$

## 2. Histogrammes (ou spectres RMN)

Les premiers calculs montrent que les effets de lacunes de Fe dans la maille de l'atome de Rb considéré sont 2 à 3 fois plus importants que ceux de lacunes de Rb ou Se dans cette même maille. C'est par ailleurs dans cette première maille que l'effet d'une lacune sera maximal et aura une signature clairement visible dans la forme des spectres RMN simulés. Les lacunes au-delà d'une maille n'auront pour effet que de décaler le spectre général mais pas d'en modifier sa forme. Nous présentons sur les figures suivantes les formes attendues pour le satellite quadrupolaire de  $^{87}\text{Rb}$  suivant nos simulations et pour différents taux de lacune de Fe, de Rb ou de Se.

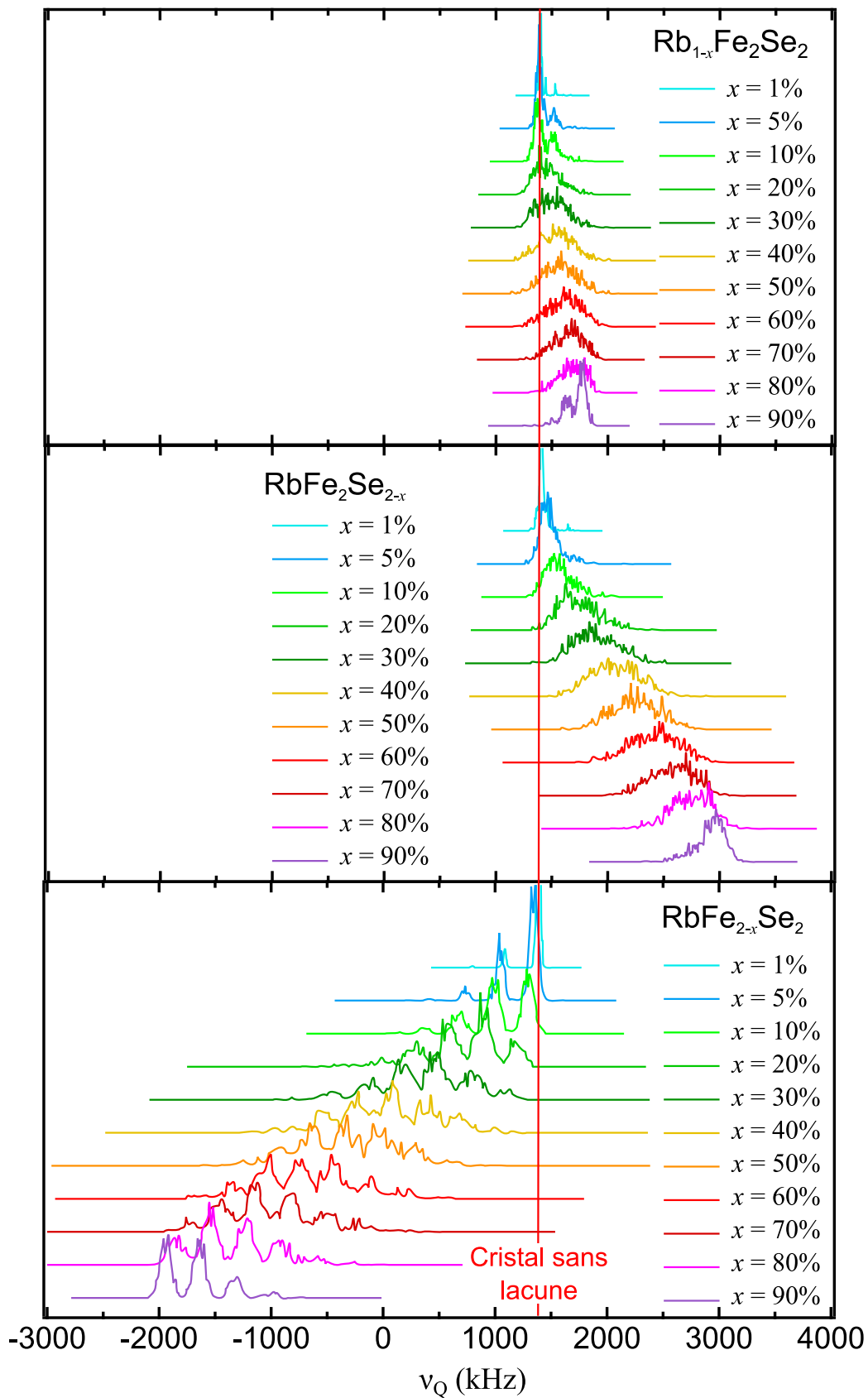


Figure A-2 : Simulation des satellites quadrupolaire de  $^{87}\text{Rb}$  pour différents taux de lacunes en Fe, Rb et Se distribuées aléatoirement dans la matrice.

Sur les spectres avec lacunes de Fe, les 5 pics visibles correspondent aux sites de Rb avec 0, 1, 2, 3 ou 4 lacunes de Fe sur des sites premiers voisins. Les spectres sont décalés vers les basses fréquences (150% pour 50% de défaut) à cause des effets à longue distance (défaut de charge positives).

Dans le cas des lacunes de Se ou Rb, on n'observe pas une telle structure car l'effet d'un défaut est bien moindre. Les spectres avec les lacunes de Se sont décalés vers les hautes fréquences (50% pour 50% de défaut) à cause des effets à longue distance (défaut de charge négative)

Les spectres avec lacunes de Rb ne se décalent que dans une bien moindre mesure (15% pour 50% de défauts) , tour à tour vers les basses et les hautes fréquences.

### 3. Lacunes de fer ordonnées, maille 245.

Dans le paragraphe précédent, nous avons réalisé nos calculs en retirant aléatoirement un certain nombre d'atomes de chaque type. Or, dans la phase magnétique des systèmes de la famille 245, les 20% de lacunes de Fe sont ordonnées en une sur-structure. Pour éliminer la possibilité d'existence de lacunes de Fe dans la phase métallique / SC dont on étudie le satellite quadrupolaire, il est important de connaître l'effet d'un tel ordre de lacunes sur ce satellite.

Nous avons donc utilisé notre modèle pour simuler le spectre RMN d'une maille de la phase AF (Figure A-3). Dans cette maille avec 20% de lacunes de Fe, et un ordre de ces lacunes, la situation est un peu plus complexe. En effet, les sites Rb ne sont plus équivalents du point de vue de  $\nu_{Qz}$ . Cela est facilement compréhensible car une partie des Rb (1 sur 5) est environné de 8 Fe comme dans la maille 122, quand une autre (4 sur 5) n'est environné que de 6 Fe.

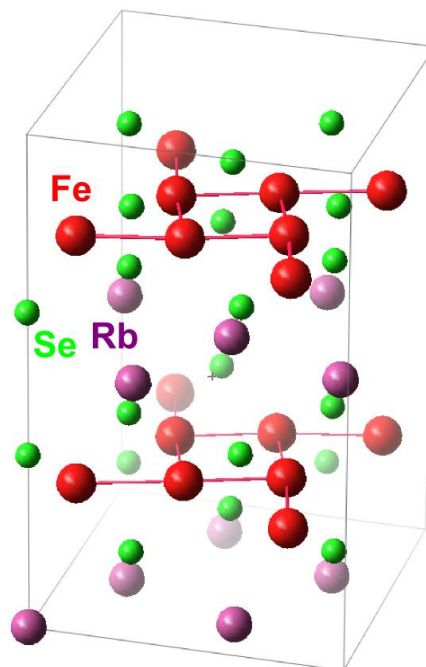
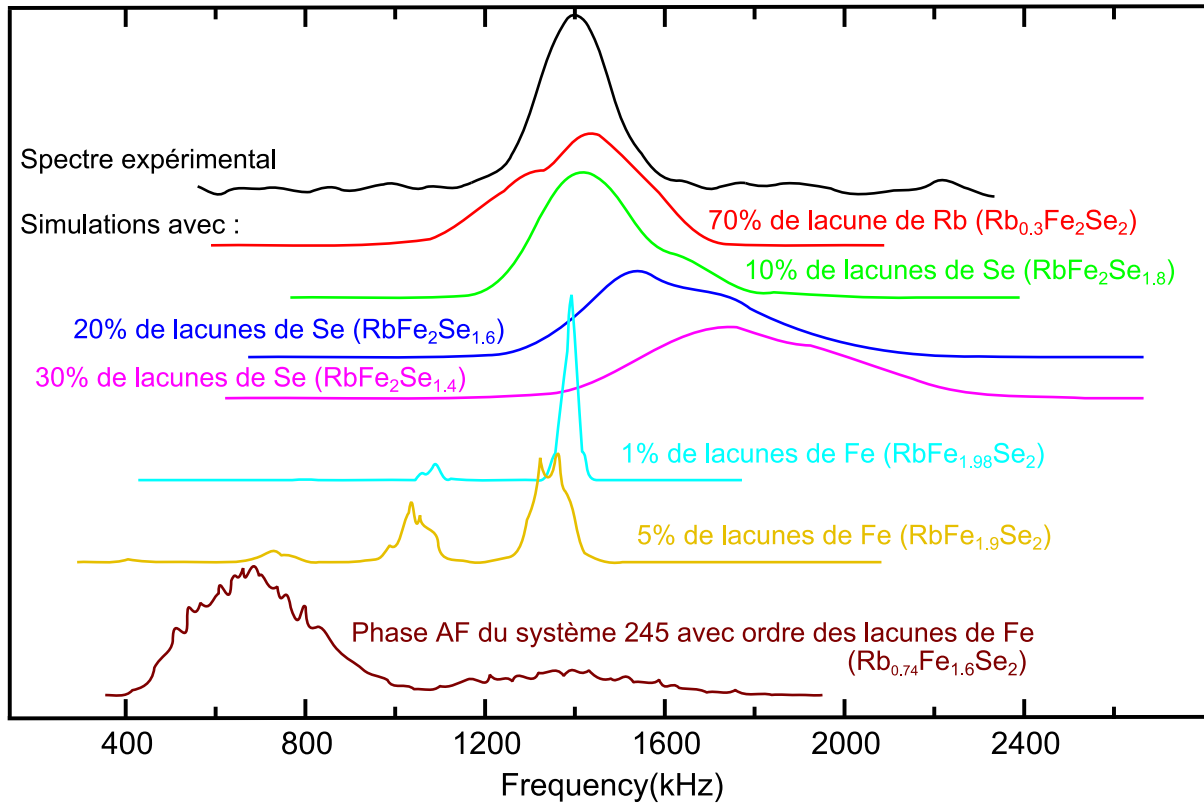


Figure A-3 : Maille élémentaire de la phase AF des matériaux de la famille 245.



Le spectre RMN correspondant est donc composé de deux raies (en violet sur la Figure A-4), celle à plus basse fréquence étant 4 fois plus intense que celle à autre fréquence car elle correspond au Rb ne voyant que 6 Fe, 4 fois plus nombreux. Ce spectre à double raies est incompatible avec l'expérience où une deuxième raie, même 4 fois moins intense, n'est clairement pas observée.

#### 4. Comparaison à l'expérience



**Figure A-4 : Comparaison du spectre expérimental avec les simulations de systèmes présentant des lacunes désordonnées de Rb, Se et Fe, ainsi que du système présentant l'ordre des lacunes de Fe.**

La comparaison des différentes simulations avec le spectre expérimental permet de conclure qu'il n'y a pas de lacunes de Fe dans l'échantillon, même si celles-ci étaient ordonnées. Par contre, l'expérience est compatible avec la présence de lacunes de Rb ou de Se (jusqu'à 70% de lacunes de Rb, et jusqu'à ~ 20% de lacunes de Se) et non discriminante dans ce cas.

# Annexe B : Simulation numériques des spectres RMN contenant des impuretés magnétiques.

Nous décrivons dans cet annexe le détail de la façon dont nous avons obtenu la forme de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  par simulations numériques des spectres RMN expérimentaux. Nous avons utilisé deux matrices à deux dimensions de taille  $N \times N$  simulant l'une un plan d'atomes de Fe, l'autre les noyaux d' $^{75}\text{As}$  disposés de part et d'autres de ce plan. Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas d'effet qualitatif pour  $N > 100$  mailles atomiques, et pas d'effet quantitatifs pour  $N > 500$  mailles atomiques.

## 1. Première contrainte : Existence d'un seul satellite

L'existence d'un seul satellite sur le spectre expérimental RMN (Figure V-4) est une contrainte importante sur la forme de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  et va nous permettre d'éliminer plusieurs modèles. Des spectres typiques simulés pour les 6 formes de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  sont tracés sur la Figure B-1. Trois d'entre eux présentent – en plus du satellite 1<sup>er</sup> voisin (entouré en vert) – des satellites séparés de la raie centrale par plusieurs fois sa largeur (entourés en rouge) et ne sont donc pas compatibles avec l'expérience.

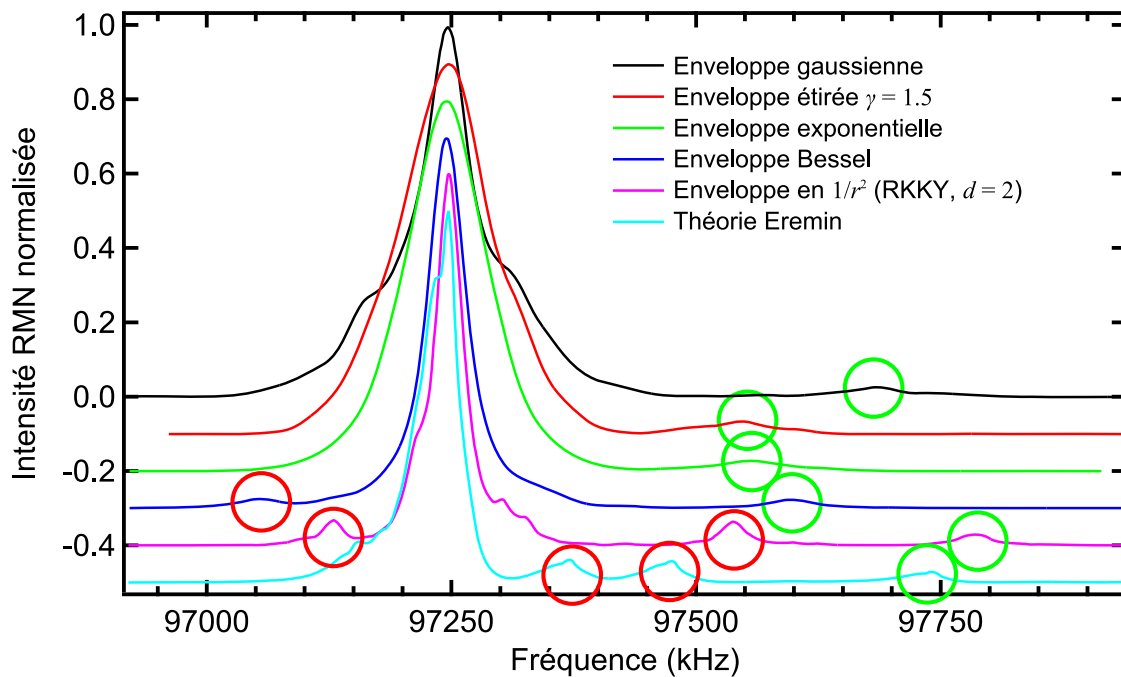


Figure B-1 : Spectres simulés avec les différentes formes de polarisations pour  $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$ . Les satellites premiers voisins sont entourés en vert et ceux inadéquats en rouge.

La présence de plusieurs satellites séparés de la raie centrale est ici reliée à une forte décroissance de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  à faible distance qui a lieu pour le modèle RKKY pour un métal non corrélé, ou calculé pour la famille 122 (Akbari 2011, 2013), ainsi que pour celui correspondant à des corrélations AF avec une enveloppe de type Bessel. Ces divergences de l'enveloppe en

$r = 0$  entraînent une grande dérivée et donc de grandes valeurs de champ magnétiques sur les  $^{75}\text{As}$  proche des Mn. Ce critère permet donc d'éliminer ces trois types de polarisation\*.

Les trois autres types d'enveloppes ne présentent pas de divergence en  $r = 0$  et seul le satellite premier voisin est clairement visible hors de la raie centrale sur les spectres RMN simulés. La position de ce satellite premier voisin est principalement déterminée par la valeur des moments magnétiques portés par les atomes de Mn. Cette valeur ne dépend pas de la forme de  $\chi'_{\text{Fe}}(r)$  et la position du satellite premier voisin n'est donc pas un paramètre contraignant.

## 2. Les largeurs de raies contraignent le paramètre $\lambda$

Pour que les simulations numériques soient valides, elles doivent rendre compte de l'élargissement de la raie centrale en fonction de la température. Nous avons vu par exemple que la largeur de la raie centrale pour  $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$  est augmentée d'un facteur 2 à  $T = 40\text{K}$  par rapport à sa valeur intrinsèque de 30kHz mesurée à température ambiante où l'effet des moments locaux ne se fait pas sentir (Figure V-11). Les paramètres des simulations liés à cet élargissement sont d'une part l'amplitude  $\alpha$ , et d'autre part l'extension  $\lambda$  qui gouverne la décroissance de la polarisation, autrement dit l'étendue sur laquelle l'effet du moment magnétique localisé se fait sentir (mesurée en unité de maille à 1 Fe « u.m. »).

La Figure B-2 présente la largeur des raies RMN simulées en fonction de  $\alpha$ , pour une enveloppe exponentielle et pour différentes valeurs de  $\lambda$ . La largeur à haute température est fixée à 30kHz. On observe une saturation de la largeur simulée en fonction de l'amplitude  $\alpha$  à des valeurs augmentant avec l'extension  $\lambda$ . Typiquement pour  $\lambda \leq 2\text{u.m.}$ , il n'est pas possible d'obtenir un élargissement de 60kHz quelle que soit la valeur de l'amplitude  $\alpha$ . Nous concluons donc que la forme de polarisation gaussienne ne peut être valide que pour  $\lambda > 2\text{u.m.}$ . Le même travail (non présenté ici) sur les formes étirées et gaussienne montre qu'elles ne sont compatibles avec l'expérience que pour  $\lambda > 2.5$  et  $\lambda > 3.5\text{u.m.}$  respectivement.

Nos simulations sont valides en limite diluée. En effet, dès que le taux de Mn est trop élevé ou que la décroissance de la polarisation induite est trop faible, les polarisations entre Mn se superposent d'une façon mal connue. La Figure B-3 présente ainsi la largeur des raies RMN simulées en fonction de  $\lambda$ , pour les enveloppes Gaussienne, étirée et exponentielle. Dans les trois cas, la largeur de la raie centrale est tout d'abord dominée par la largeur de convolution de 30kHz, puis la contribution des moments magnétiques devient significative et l'élargissement devient linéaire avec  $\lambda$  (à partir de  $\lambda = 2\text{u.m.}$  pour la forme Gaussienne). Au-delà de  $\lambda \approx 5\text{u.m.}$ , on observe une saturation de la largeur simulée due au passage hors limite diluée et à ces effets de superposition. Nous éliminerons donc de nos simulations ces situations (partie sur fond bleu de la Figure B-3).

L'étude quantitative des largeurs simulées de la raie centrale  $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$  nous a permis de borner par valeurs supérieures et inférieures le paramètre d'extension  $\lambda$  pour chacune des formes de polarisation Gaussienne, étirée et exponentielle.

---

\* Le satellite supplémentaire de l'enveloppe Bessel peut se confondre sur le spectre expérimental avec celui du aux effets quadrupolaires du Co (Figure V-4) pour  $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$  mais pas pour  $x_{\text{Mn}} = 1\%$ .

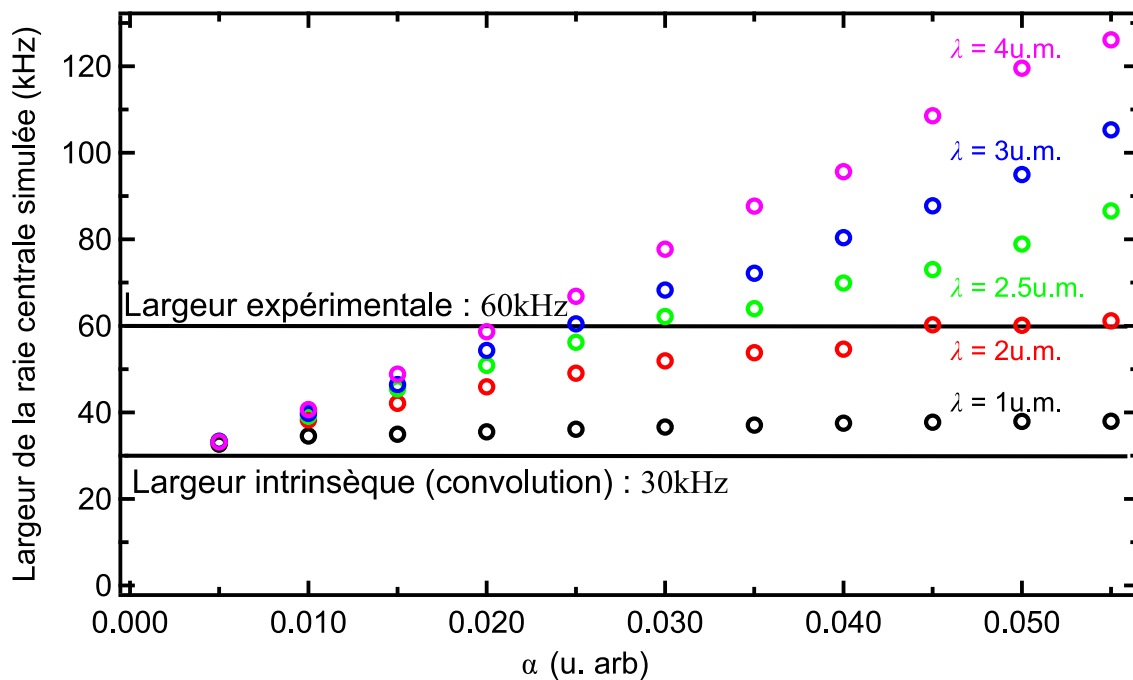


Figure B-2 : Largeur des raies RMN simulées en fonction de l'amplitude  $\alpha$ , pour une enveloppe exponentielle,  $x_{Mn} = 0.65\%$  et pour des valeurs de l'extension  $\lambda = 1, 2, 2.5, 3$  et 4 unité de maille. La largeur intrinsèque est obtenue par une convolution gaussienne de 30kHz.

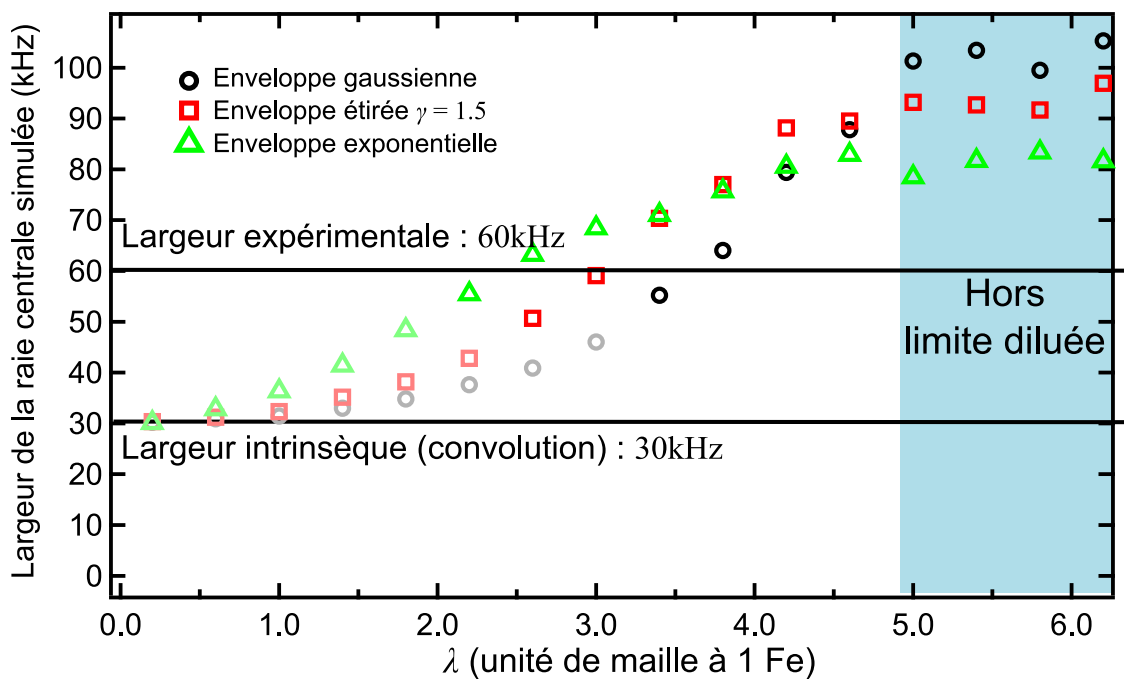


Figure B-3 : Largeur des raies RMN simulées en fonction de l'extension  $\lambda$ , pour  $x_{Mn} = 0.65\%$  et pour les enveloppes Gaussienne, étirée et exponentielle. Le paramètre  $\lambda$  est borné par valeurs supérieures (fond bleu hors limite diluée) et par valeurs inférieures (point gris, raisonnement de la p. 150).

### 3. Linéarité de la largeur avec le taux de Mn

Autre contrainte à satisfaire : nos données expérimentales montrent que l'élargissement de la raie centrale dû aux moments magnétiques locaux est proportionnel au taux de Mn (Figure V-11). La dépendance des largeurs simulées en fonction de ce taux est tracée sur la Figure B-4, pour les formes de polarisation Gaussienne, étirée et exponentielle. Le paramètre d'extension a été choisi dans le domaine déterminé au paragraphe précédent pour les trois formes de polarisation. Nous observons dans les trois cas un comportement linéaire et nous avons vérifié que cela est indépendant de la valeur de  $\lambda$ .

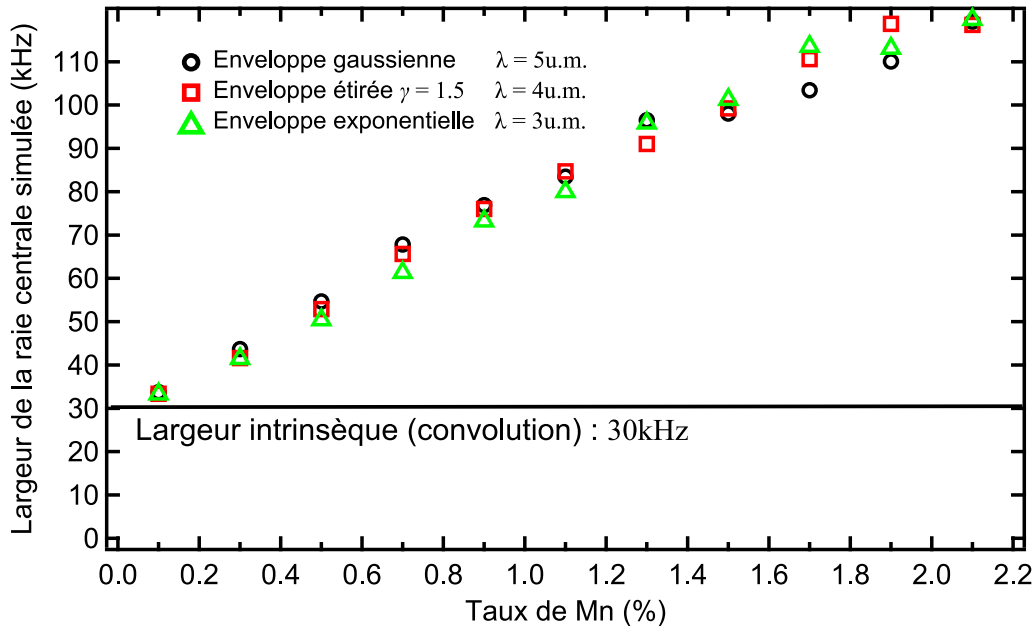


Figure B-4 : Largeur des raies RMN simulées en fonction du taux de Mn  $x_{Mn}$ , pour  $\lambda = 3, 4$  et  $5$  u.m. respectivement pour les enveloppes Gaussienne, étirée et exponentielle. Dans les trois cas, la dépendance linéaire est respectée.

### 4. Forme de la raie centrale et absence de structure en son sein

Dernière contrainte : la forme même du spectre RMN permet de contraindre plus encore  $\chi^2_{Fe}(r)$ . Nous avons fait varier le paramètre  $\lambda$  entre les valeurs limites déterminées précédemment pour chacune des trois formes de polarisation et avons comparé les simulations obtenues aux spectres expérimentaux pour  $x_{Mn} = 0.65\%$  et  $x_{Mn} = 1.5\%$  à  $T = 40K$ . Pour chaque forme de polarisation et chaque valeur de  $\lambda$ , nous avons ajusté les paramètres  $\alpha$  et  $m_i$  pour que la position du satellite premier voisin et la largeur de la raie centrale correspondent à l'expérience.

Les spectres simulés reproduisant le mieux les expériences pour chaque modèle ont été tracés sur la Figure B-5, ceci pour  $x_{Mn} = 0.65\%$  (expériences en noir, simulation en pointillés rouges) et  $x_{Mn} = 1.5\%$  (expériences en bleu, simulation en tirets rouges). Les enveloppes de polarisation ainsi que les moments magnétiques alternés induits sur les atomes de Fe sont présentés sur la Figure B-6. Les valeurs du paramètre d'extension  $\lambda$  les plus pertinentes sont (en unité de maille)  $\lambda = 5$ ,  $\lambda = 4$  et  $\lambda = 3$ , respectivement pour les polarisations de forme Gaussienne, étirée et exponentielle.

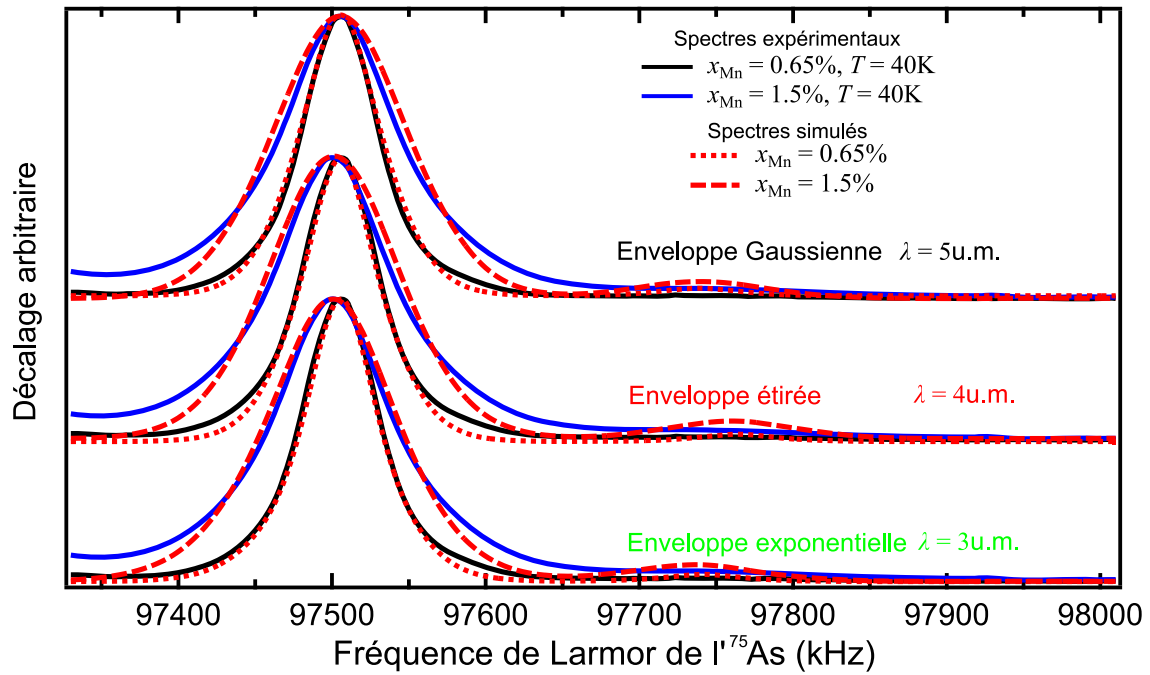


Figure B-5 : Les spectres simulés (pointillés et tirets rouges) les plus pertinents pour les formes de polarisation Gaussienne, étirée et exponentielle sont comparés à ceux expérimentaux pour  $x_{Mn} = 0.65\%$  (noir) et  $x_{Mn} = 1.5\%$  (bleu) et pour  $T = 40K$ . Les formes des polarisations correspondantes sont tracées sur la Figure B-6.

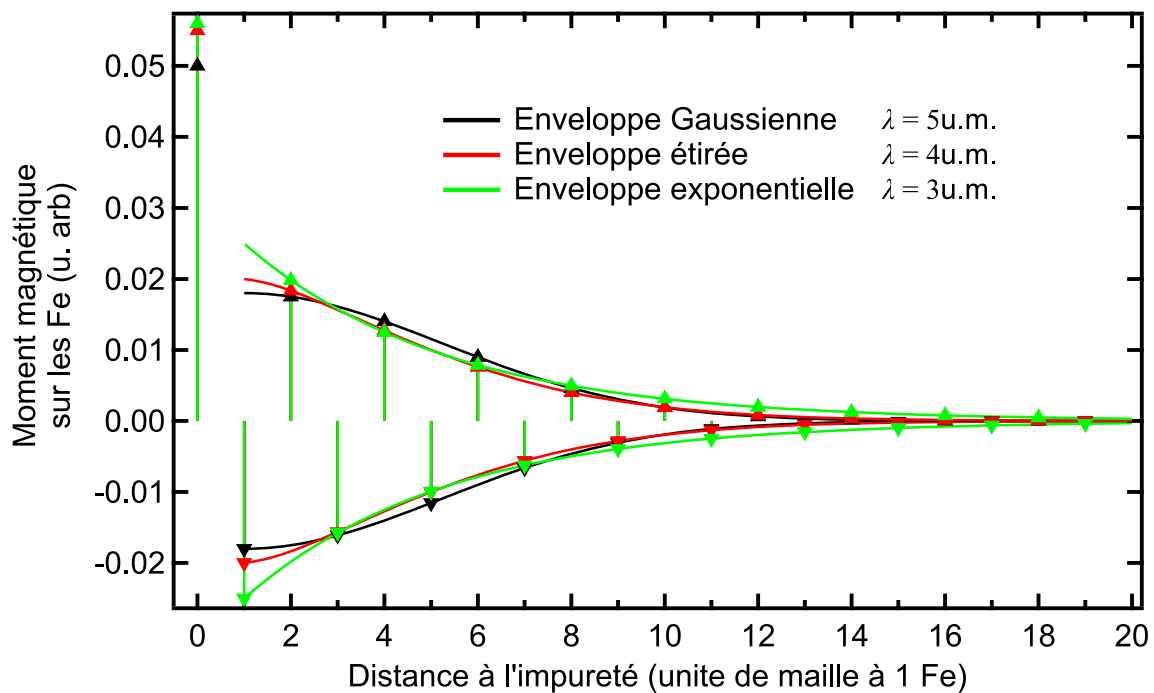


Figure B-6 : Formes de la polarisation utilisées pour les spectres simulés de la Figure B-5, et moments magnétiques induits sur les atomes de Fe en fonction de la distance à l'impureté et selon une coupe selon la direction  $x$ .

Nous remarquons que la polarisation induite sur les atomes de Fe premiers voisins est 3 fois inférieure à celle sur l'impureté, ce qui ne remet pas en cause l'équation utilisée p. 120 pour relier la susceptibilité  $\chi'_{Mn}$  des atomes de Mn à la position en fréquence de la raie satellite 1<sup>er</sup> voisin.

Pour tester la sensibilité des simulations à l'extension  $\lambda$ , nous représentons sur la Figure B-7 les spectres simulés pour des valeurs de  $\lambda$  plus petites ou plus grandes que la valeur optimale. Une valeur trop faible de l'extension (donc une décroissance trop rapide de la polarisation) implique des épaulements sur les bords de la raie centrale des spectres simulés pour le plus faible taux de Mn :  $x_{Mn} = 0.65\%$  (flèches noires sur la Figure B-7). Les valeurs de  $\lambda$  sont par ailleurs bornées supérieurement par la limite diluée déterminée p. 150. Ces épaulements sont les satellites correspondant aux noyaux d'As deuxièmes et troisièmes plus proches voisins d'un atome de Mn. Dans notre expérience, ces satellites sont totalement confondus avec la raie centrale et on peut donc éliminer les valeurs de  $\lambda$  menant à une telle forme de spectres RMN. Ceci restreint donc ce paramètre aux intervalles suivant :

Forme gaussienne :  $3.5 < \lambda \leq 5$

Forme étirée :  $3 < \lambda \leq 5$

Forme exponentielle :  $2 \leq \lambda \leq 4.5$

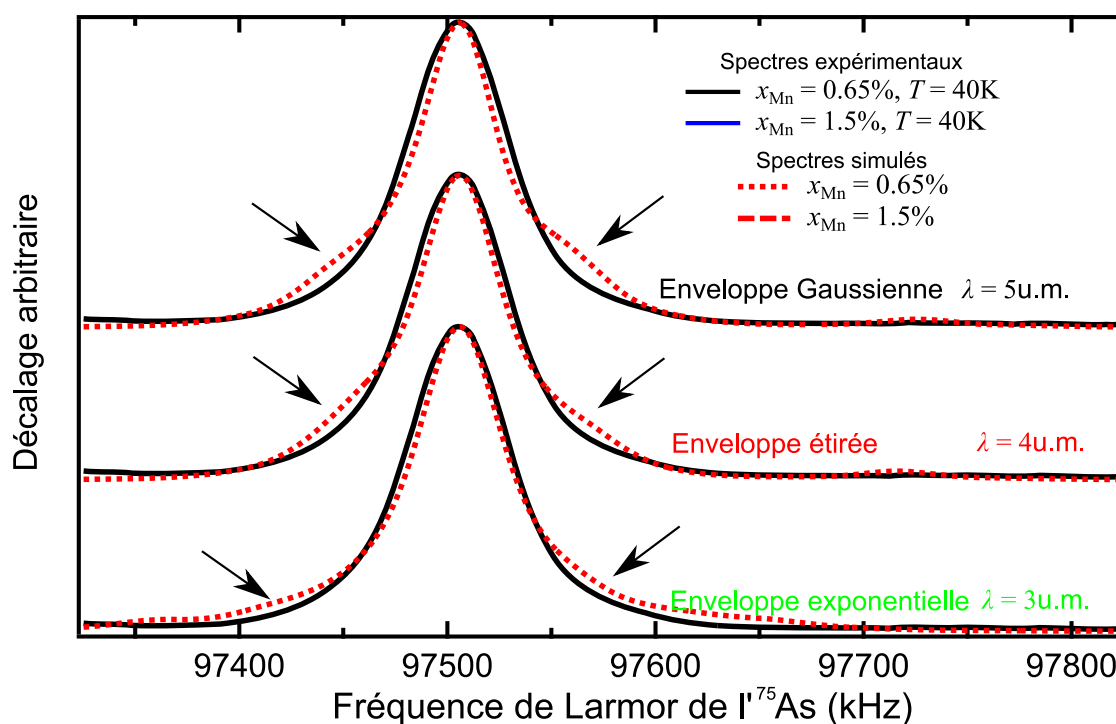


Figure B-7 : Des spectres simulés (pointillés rouges) non pertinents pour les formes de polarisation gaussienne, étirée et exponentielle sont comparés à ceux expérimentaux pour  $x_{Mn} = 0.65\%$  (noir) et  $x_{Mn} = 1.5\%$  (bleu) et pour  $T = 40K$ . Les flèches noires indiquent les déviations à l'expérience.

## 5. Corrélations piquées en $Q = (\pi,0)$

Un travail similaire mené pour des corrélations AF dans les directions (au vecteur d'onde  $Q = (\pi,0)$  dans la zone de Brillouin à 2 Fe) montre qu'il est dans ce cas aussi possible de reproduire les spectre expérimentaux par simulations avec les formes de décroissance gaussienne, étirée et exponentielle (Figure B-8). Le paramètre  $\lambda$  est restreint à:

Forme gaussienne :  $3.5 \leq \lambda \leq 4$

Forme étirée :  $3 \leq \lambda \leq 4$

Forme exponentielle :  $3.8 \leq \lambda \leq 4$

Si ces paramètres sont similaires à ceux obtenus pour des corrélations piquées en  $(\pi,\pi)$ , les valeurs des paramètres  $\chi'_{\text{Mn}}$  et  $\alpha$  donnant respectivement la valeur de la polarisation sur l'impureté et sur l'atome de Fe 1<sup>er</sup> voisin sont quant à eux d'un ordre de grandeur supérieur et avec un rapport proche de l'unité (Figure B-9). Ceci nécessite un très fort couplage de l'impureté avec le réseau, ce qui est difficilement envisageable. Un tel comportement remettrait en cause l'hypothèse selon laquelle  $\chi'_{\text{Mn}} \gg \Delta\chi'_{\text{Fe}}$ .

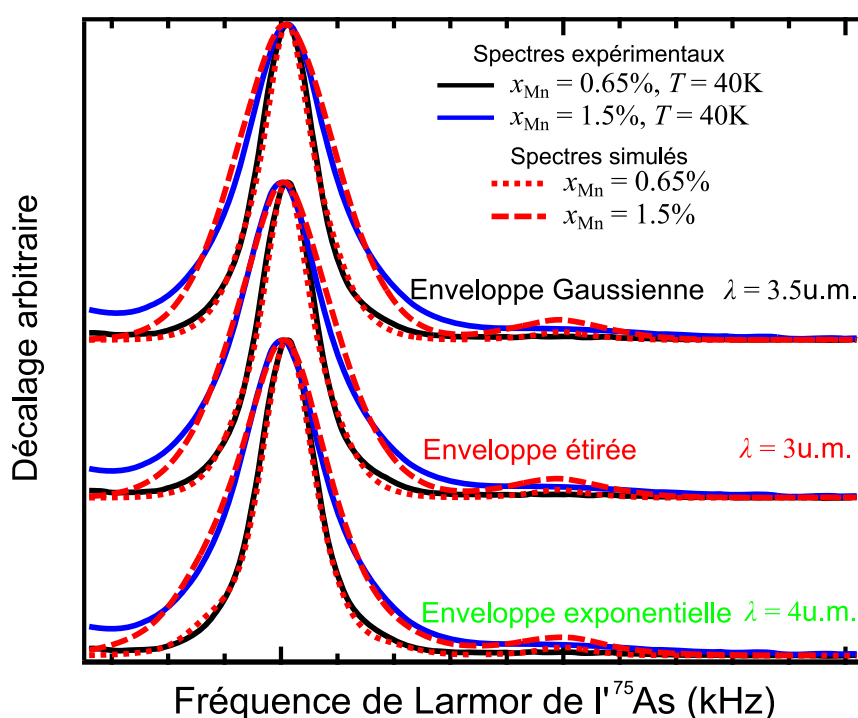


Figure B-8 : Dans le cas de corrélations AF dans les deux directions, les spectres simulés (pointillés et tirets rouges) les plus pertinents pour les formes de polarisation Gaussienne, étirée et exponentielle sont comparés à ceux expérimentaux pour  $x_{\text{Mn}} = 0.65\%$  (noir) et  $x_{\text{Mn}} = 1.5\%$  (bleu) et pour  $T = 40\text{K}$ . Les formes des polarisations correspondantes sont tracées sur la Figure B-6.



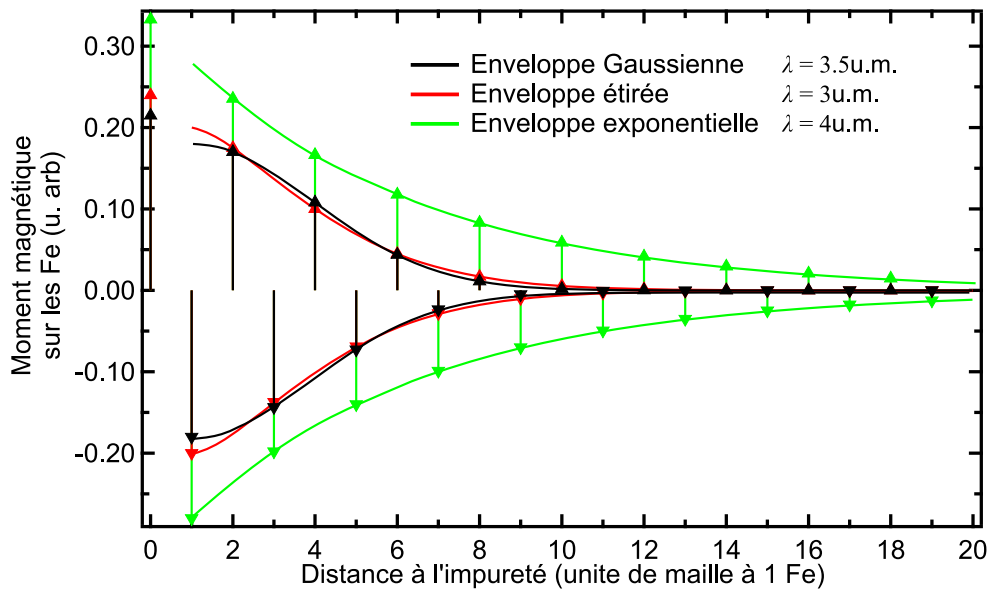


Figure B-9 : Formes de la polarisation utilisées pour les spectres simulés de la Figure B-5, et moments magnétiques induits sur les atomes de Fe en fonction de la distance à l'impureté et selon une coupe selon la direction  $x$ .

En conclusion, nous avons pu reproduire avec nos simulations les spectres expérimentaux, tant la largeur de la raie centrale que la présence d'un unique satellite à droite de cette raie grâce à un modèle AF de type « stripe » comme celui des pnictures de Fe, présentant une direction ferromagnétique et une autre AF (de vecteur d'onde  $Q = (\pi, \pi)$ ) et ayant une décroissance de type gaussienne étirée ( $\gamma = 1.5$ ) dont la décroissance se fait sur une longueur caractéristique de 3 à 5 mailles atomiques. Un modèle AF dans les deux directions du plan est aussi compatible avec les spectres expérimentaux mais nécessite des paramètres de simulation moins probables, et est par ailleurs infirmé par les mesures de neutrons qui ne présentent aucun pic au vecteur d'onde  $Q = (\pi, 0)$ . Par ailleurs, les différents modèles RKKY ne parviennent pas à reproduire l'expérience.

## Références bibliographiques

- A**bragam A. (1961). *“The Principles of Nuclear Magnetism.”* Oxford University Press.
- Aichhorn M., Purovskii L. & Georges A. (2011). *Physical Review B*. **84**, 054529.
- Akbari A., Eremin I. & Thalmeier P. (2011). *Phys. Rev. B*. **84**, 134513.
- Akbari A., Thalmeier P. & Eremin I. (2013). *arXiv:1301.6497*.
- Alloul H. (1975). *Phys. Rev. Lett.* **35**, 460–463.
- Alloul H. (1977). *Physica B+ C*. **86**, 449–454.
- Alloul H. & Bernier P. (1973). *“LE MAGNÉTISME DES ALLIAGES DILUÉS.”*
- Alloul H., Bobroff J., Gabay M. & Hirschfeld P. J. (2009). *Rev. Mod. Phys.* **81**, 45–108.
- Alloul H., Ohno T. & Mendels P. (1989). *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1700–1703.
- An J., Sefat A. S., Singh D. J. & Du M.-H. (2009). *Phys. Rev. B*. **79**, 075120.
- Analytis J. G., McDonald R. D., Chu J.-H., Riggs S. C., Bangura A. F., Kucharczyk C., Johannes M. & Fisher I. R. (2009). *Physical Review B*. **80**, 064507.
- Anisimov V. I., Kurmaev E. Z., Moewes A. & Izyumov I. A. (2009). *Physica C: Superconductivity*. **469**, 442–447.
- B**acsa J., Ganin A. Y., Takabayashi Y., Christensen K. E., Prassides K., Rosseinsky M. J. & Claridge J. B. (2011). *Chem. Sci*. **2**, 1054–1058.
- Balatsky A. V. & Bourges P. (1999). *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5337–5340.
- Bao W., Huang Q.-Z., Chen G.-F., Wang D.-M., He J.-B. & Qiu Y.-M. (2011a). *Chinese Physics Letters*. **28**, 086104.
- Bao W., Li G. N., Huang Q., Chen G. F., He J. B., Green M. A., Qiu Y., Wang D. M. & Luo J. L. (2011b). *Chinese Physics Letters*. **30**, 027402.
- Bao W., Qiu Y., Huang Q., Green M. A., Zajdel P., Fitzsimmons M. R., Zhernenkov M., Chang S., Fang M. & Qian B. (2009). *Physical Review Letters*. **102**, 247001.
- Bardeen J., Cooper L. N. & Schrieffer J. R. (1957). *Phys. Rev.* **108**, 1175–1204.
- Bascones E., Valenzuela B. & Calderón M. J. (2012). *Phys. Rev. B*. **86**, 174508.
- Béal-Monod M. T. (1987). *Physical Review B*. **36**, 8835.
- Bednorz J. G. & Müller K. A. (1986). *Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter*. **64**, 189–193.
- Bérardan D., Pinsard-Gaudart L. & Dragoë N. (2009). *Journal of Alloys and Compounds*. **481**, 470–472.
- Blaha P., Schwarz K. & Luitz J. (1990). *“WIEN2k, 2001, Wien2k, Vienna University of Technology, 2002.”* ISBN 3-9501031-1-2.
- Bobroff J., Alloul H., MacFarlane W. A., Mendels P., Blanchard N., Collin G. & Marucco J.-F. (2001). *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4116–4119.
- Bobroff J., Alloul H., Ouazi S., Mendels P., Mahajan A., Blanchard N., Collin G., Guillen V. & Marucco J.-F. (2002). *Physical Review Letters*. **89**, 157002.
- Bobroff J., Alloul H., Yoshinari Y., Keren A., Mendels P., Blanchard N., Collin G. & Marucco J.-F. (1997a). *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2117–2120.
- Bobroff J. (1997b). *“Etude par RMN des corrélations magnétiques dans les supraconducteurs à haute température critique : effets des impuretés.”* Université Paris Sud.
- Bobroff J., MacFarlane W. A., Alloul H., Mendels P., Blanchard N., Collin G. & Marucco J.-F. (1999). *Physical Review Letters*. **83**, 4381–4384.
- Borisenko S. V., Yaresko A. N., Evtushinsky D. V., Zabolotnyy V. B., Kordyuk A. A., Maletz J., Büchner B., Shermadini Z., Luetkens H., Sedlak K., Khasanov R., Amato A., Krzton-Maziopa A., Conder K., Pomjakushina E., et al. (2012). *arXiv:1204.1316*.
- Bosak A., Svitlyk V., Krzton-Maziopa A., Pomjakushina E., Conder K., Pomjakushin V. Y., Popov A., de Sanctis D. & Chernyshov D. (2012). *Phys. Rev. B*. **86**, 174107.

Boyce J. B. & Slichter C. P. (1974). *Phys. Rev. Lett.* **32**, 61–64.  
Brouet V., Jensen M. F., Lin P.-H., Taleb-Ibrahimi A., Le Fèvre P., Bertran F., Lin C.-H., Ku W., Forget A. & Colson D. (2012). *Phys. Rev. B.* **86**, 075123.  
Brouet V., Lin P.-H., Texier Y., Bobroff J., Taleb-Ibrahimi A., Fevre P. L., Bertran F., Casula M., Werner P. & Biermann S. (2013). *arXiv Preprint arXiv:1301.6891*.  
Brouet V., Marsi M., Mansart B., Nicolaou A., Taleb-Ibrahimi A., Le Fèvre P., Bertran F., Rullier-Albenque F., Forget A. & Colson D. (2009). *Phys. Rev. B.* **80**, 165115.

**C**ano A., Civelli M., Eremin I. & Paul I. (2010). *Physical Review B.* **82**, 020408.

Charnukha A., Cvitkovic A., Prokscha T., Pröpper D., Ocelic N., Suter A., Salman Z., Morenzoni E., Deisenhofer J., Tsurkan V., Loidl A., Keimer B. & Boris A. V. (2012). *Phys. Rev. Lett.* **109**, 017003.  
Chen F., Xu M., Ge Q. Q., Zhang Y., Ye Z. R., Yang L. X., Jiang J., Xie B. P., Che R. C., Zhang M., Wang A. F., Chen X. H., Shen D. W., Hu J. P. & Feng D. L. (2011). *Phys. Rev. X.* **1**, 021020.  
Chen G. F., Hu W. Z., Luo J. L. & Wang N. L. (2009). *Physical Review Letters.* **102**, 227004.  
Cheng P., Shen B., Hu J. & Wen H.-H. (2010). *Phys. Rev. B.* **81**, 174529.  
Cho K., Tanatar M. A., Spyrisson N., Kim H., Song Y., Dai P., Zhang C. L. & Prozorov R. (2012). *Physical Review B.* **86**, 020508.  
Christianson A. D., Goremychkin E. A., Osborn R., Rosenkranz S., Lumsden M. D., Malliakas C. D., Todorov I. S., Claus H., Chung D. Y., Kanatzidis M. G., Bewley R. I. & Guidi T. (2008). *Nature.* **456**, 930–932.  
Clark W. G., Hanson M. E., Lefloch F. & Ségransan P. (1995). *Review of Scientific Instruments.* **66**, 2453–2464.  
Craco L., Laad M. S., Leoni S. & Rosner H. (2008). *Physical Review B.* **78**, 134511.

**D**ai P., Hu J. & Dagotto E. (2012). *Nature Physics.* **8**, 709–718.

Ding H., Richard P., Nakayama K., Sugawara K., Arakane T., Sekiba Y., Takayama A., Souma S., Sato T. & Takahashi T. (2008). *EPL (Europhysics Letters).* **83**, 47001.  
Ding X., Fang D., Wang Z., Yang H., Liu J., Deng Q., Ma G., Meng C., Hu Y. & Wen H.-H. (2013). *arXiv:1301.2668*.  
Dong J. K., Zhou S. Y., Guan T. Y., Zhang H., Dai Y. F., Qiu X., Wang X. F., He Y., Chen X. H. & Li S. Y. (2010). *Physical Review Letters.* **104**, 087005.  
Dong J., Zhang H. J., Xu G., Li Z., Li G., Hu W. Z., Wu D., Chen G. F., Dai X. & Luo J. L. (2008). *EPL (Europhysics Letters).* **83**, 27006.

**F**ang L., Luo H., Cheng P., Wang Z., Jia Y., Mu G., Shen B., Mazin I. I., Shan L. & Ren C. (2009). *Physical Review B.* **80**, 140508.

Fang M.-H., Wang H.-D., Dong C.-H., Li Z.-J., Feng C.-M., Chen J. & Yuan H. Q. (2011). *EPL.* **94**, 27009.  
Fernandes R. M. & Millis A. J. (2013). *Physical Review Letters.* **110**, 117004.  
Fernandes R. M., Pratt D. K., Tian W., Zarestky J., Kreyssig A., Nandi S., Kim M. G., Thaler A., Ni N. & Canfield P. C. (2010). *Physical Review B.* **81**, 140501.  
Fletcher J. D., Serafin A., Malone L., Analytis J. G., Chu J.-H., Erickson A. S., Fisher I. R. & Carrington A. (2009). *Physical Review Letters.* **102**, 147001.  
Frankovsky R., Luetkens H., Tambornino F., Marchuk A., Pascua G., Amato A., Klauss H.-H. & Johrendt D. (2013). *arXiv:1303.6833*.  
Friemel G., Liu W. P., Goremychkin E. A., Liu Y., Park J. T., Sobolev O., Lin C. T., Keimer B. & Inosov D. S. (2012a). *EPL (Europhysics Letters).* **99**, 67004.

Friemel G., Park J. T., Maier T. A., Tsurkan V., Li Y., Deisenhofer J., Krug von Nidda H.-A., Loidl A., Ivanov A., Keimer B. & Inosov D. S. (2012b). *Phys. Rev. B.* **85**, 140511.  
Fukazawa H., Yamazaki T., Kondo K., Kohori Y., Takeshita N., Shirage P. M., Kihou K., Miyazawa K., Kito H., Eisaki H. & Iyo A. (2009). *Journal of the Physical Society of Japan.* **78**, 033704.  
Fukushima E. & Roeder S. B. W. (1981). "Experimental Pulse Nmr: A Nuts and Bolts Approach." Perseus Books Group.

**G**ao L., Xue Y. Y., Chen F., Xiong Q., Meng R. L., Ramirez D., Chu C. W., Eggert J. H. & Mao H. K. (1994). *Physical Review B.* **50**, 4260.  
Gao Y., Zhu J.-X., Ting C. S. & Su W.-P. (2011). *Phys. Rev. B.* **84**, 224509.  
Grafe H.-J., Paar D., Lang G., Curro N. J., Behr G., Werner J., Hamann-Borrero J., Hess C., Leps N. & Klingeler R. (2008). *Physical Review Letters.* **101**, 047003.  
Graser S., Maier T. A., Hirschfeld P. J. & Scalapino D. J. (2009). *New Journal of Physics.* **11**, 025016.  
Griffiths R. B. (1969). *Phys. Rev. Lett.* **23**, 17–19.  
Guo J., Jin S., Wang G., Wang S., Zhu K., Zhou T., He M. & Chen X. (2010). *Phys. Rev. B.* **82**, 180520.

**H**ahn E. L. (1950). *Phys. Rev.* **80**, 580–594.  
Han F., Yang H., Shen B., Wang Z.-Y., Li C.-H. & Wen H.-H. (2012). *Philosophical Magazine.* **92**, 2553–2562.  
Hanaguri T., Niitaka S., Kuroki K. & Takagi H. (2010). *Science.* **328**, 474–476.  
Hardy F., Burger P., Wolf T., Fisher R. A., Schweiss P., Adelman P., Heid R., Fromknecht R., Eder R. & Ernst D. (2010). *EPL (Europhysics Letters).* **91**, 47008.  
Hashimoto K., Yamashita M., Kasahara S., Senshu Y., Nakata N., Tonegawa S., Ikada K., Serafin A., Carrington A. & Terashima T. (2010). *Physical Review B.* **81**, 220501.  
Haule K. & Kotliar G. (2009). *New Journal of Physics.* **11**, 025021.  
Heeger A. J. (1970). "Localized Moments and Nonmoments in Metals: The Kondo Effect." Academic Press.  
Hippert F. (1979). "Etude par RMN des champs hyperfins sur les proches voisins du Mn dans Cu-Mn; effet kondo sur le temps de relaxation électronique et le facteur g du Mn." Université Paris Sud.  
Homes C. C., Xu Z. J., Wen J. S. & Gu G. D. (2012). *Phys. Rev. B.* **86**, 144530.

**I**nosov D. S., Friemel G., Park J. T., Walters A. C., Texier Y., Laplace Y. & Bobroff J. (2013). *En Cours de Rédaction.*  
Inosov D. S., Park J. T., Bourges P., Sun D. L., Sidis Y., Schneidewind A., Hradil K., Haug D., Lin C. T., Keimer B. & Hinkov V. (2010). *Nat Phys.* **6**, 178–181.  
Inosov D. S., Park J. T., Charnukha A., Li Y., Boris A. V., Keimer B. & Hinkov V. (2011). *Phys. Rev. B.* **83**, 214520.

**J**esche A., Caroca-Canales N., Rosner H., Borrmann H., Ormeci A., Kasinathan D., Klauss H. H., Luetkens H., Khasanov R. & Amato A. (2008). *Physical Review B.* **78**, 180504.  
Jiang S., Xing H., Xuan G., Wang C., Ren Z., Feng C., Dai J., Xu Z. & Cao G. (2009). *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 382203.  
Johnston D. C. (2010). *Advances in Physics.* **59**, 803–1061.  
Johnston D. C., McQueeney R. J., Lake B., Honecker A., Zhitomirsky M. E., Nath R., Furukawa Y., Antropov V. P. & Singh Y. (2011). *Phys. Rev. B.* **84**, 094445.

Julien M.-H., Fehér T., Horvatić M., Berthier C., Bakharev O. N., Ségransan P., Collin G. & Marucco J.-F. (2000). *Physical Review Letters*. **84**, 3422–3425.

Julien M.-H., Mayaffre H., Horvatić M., Berthier C., Zhang X. D., Wu W., Chen G. F., Wang N. L. & Luo J. L. (2009). *EPL (Europhysics Letters)*. **87**, 37001.

**K**amihara Y., Hiramatsu H., Hirano M., Kawamura R., Yanagi H., Kamiya T. & Hosono H. (2006). *Journal of the American Chemical Society*. **128**, 10012–10013.

Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M. & Hosono H. (2008). *Journal of the American Chemical Society*. **130**, 3296–3297.

Kasuya T. (1956). *Progress of Theoretical Physics*. **16**, 45–57.

Katayama N., Ji S., Louca D., Lee S.-H., Fujita M., Sato T. J., Wen J. S., Xu Z. J., Gu G. D. & Xu G. (2010). *arXiv Preprint arXiv:1003.4525*.

Kermarrec E. (2012). “Nouveaux états quantiques de spin induits par frustration magnétique sur le réseau kagome.” Université Paris Sud.

Khasanov R., Bendele M., Amato A., Babkevich P., Boothroyd A. T., Cervellino A., Conder K., Gvasaliya S. N., Keller H. & Klaus H.-H. (2009). *Physical Review B*. **80**, 140511.

Khasanov R., Sanna S., Prando G., Shermadini Z., Bendele M., Amato A., Carretta P., De Renzi R., Karpinski J. & Katrych S. (2011). *Physical Review B*. **84**, 100501.

Khodas M. & Chubukov A. V. (2012). *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247003.

Kim J. S., Khim S., Kim H. J., Eom M. J., Law J. M., Kremer R. K., Shim J. H. & Kim K. H. (2010). *Phys. Rev. B*. **82**, 024510.

Kim M. G., Kreyssig A., Thaler A., Pratt D. K., Tian W., Zarestky J. L., Green M. A., Bud’ko S. L., Canfield P. C., McQueeney R. J. & Goldman A. I. (2010). *Phys. Rev. B*. **82**, 220503.

Kim M. G., Pratt D. K., Rustan G. E., Tian W., Zarestky J. L., Thaler A., Bud’ko S. L., Canfield P. C., McQueeney R. J., Kreyssig A. & Goldman A. I. (2011). *Phys. Rev. B*. **83**, 054514.

Kitagawa K., Katayama N., Gotou H., Yagi T., Ohgushi K., Matsumoto T., Uwatoko Y. & Takigawa M. (2009). *Physical Review Letters*. **103**, 257002.

Kitagawa K., Katayama N., Ohgushi K., Yoshida M. & Takigawa M. (2008). *Journal of the Physical Society of Japan*. **77**, 114709.

Kondo J. (1964). *Progress of Theoretical Physics*. **32**, 37–49.

Kondo T., Santander-Syro A. F., Copie O., Liu C., Tillman M. E., Mun E. D., Schmalian J., Bud’ko S. L., Tanatar M. A. & Canfield P. C. (2008). *Physical Review Letters*. **101**, 147003.

Korenblit I. Y. & Shender E. F. (1975). *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*. **42**, 566.

Korshunov M. M. & Eremin I. (2008). *Physical Review B*. **78**, 140509.

Kotegawa H. & Fujita M. (2012). *Science and Technology of Advanced Materials*. **13**, 054302.

Kotegawa H., Hara Y., Nohara H., Tou H., Mizuguchi Y., Takeya H. & Takano Y. (2011). *Journal of the Physical Society of Japan*. **80**, 043708.

Kretzschmar F., Muschler B., Böhm T., Baum A., Hackl R., Wen H.-H., Tsurkan V., Deisenhofer J. & Loidl A. (2012). *arXiv:1208.5006*.

Krzton-Maziopa A., Shermadini Z., Pomjakushina E., Pomjakushin V., Bendele M., Amato A., Khasanov R., Luetkens H. & Conder K. (2011). *J. Phys.: Condens. Matter*. **23**, 052203.

Ksenofontov V., Wortmann G., Medvedev S. A., Tsurkan V., Deisenhofer J., Loidl A. & Felser C. (2011). *Phys. Rev. B*. **84**, 180508.

Kuroki K., Onari S., Arita R., Usui H., Tanaka Y., Kontani H. & Aoki H. (2008). *Physical Review Letters*. **101**, 087004.

Kuroki K., Usui H., Onari S., Arita R. & Aoki H. (2009). *Physical Review B*. **79**, 224511.

**L**a Cruz C., Huang Q., Lynn J. W., Li J., Ratcliff II W., Zarestky J. L., Mook H. A., Chen G. F., Luo J. L. & Wang N. L. (2008). *Nature*. **453**, 899–902.

Lang G. (2009). “Étude par RMN et  $\mu$ SR des propriétés électroniques et magnétiques des cobaltates de sodium.” Université Paris Sud.

Laplace Y. (2011). “Étude par RMN du magnétisme et de la supraconductivité dans les pnictures de Fer.” Université Paris Sud.

Laplace Y., Bobroff J., Brouet V., Collin G., Rullier-Albenque F., Colson D. & Forget A. (2012). *Phys. Rev. B.* **86**, 020510.

Laplace Y., Bobroff J., Rullier-Albenque F., Colson D. & Forget A. (2009). *Phys. Rev. B.* **80**, 140501.

Laplace Y., Bobroff J., Rullier-Albenque F., Colson D. & Forget A. (2010). *Eur. Phys. J. B.* **73**, 161–166.

Lazarević N., Abeykoon M., Stephens P. W., Lei H., Bozin E. S., Petrovic C. & Popović Z. V. (2012). *Phys. Rev. B.* **86**, 054503.

Lee Y., Vaknin D., Li H., Tian W., Zarestky J. L., Ni N., Bud’ko S. L., Canfield P. C., McQueeney R. J. & Harmon B. N. (2010). *Physical Review B.* **81**, 060406.

Lefebvre S., Wzietek P., Brown S., Bourbonnais C., Jérôme D., Mézière C., Fourmigué M. & Batail P. (2000). *Physical Review Letters.* **85**, 5420–5423.

Li W., Ding H., Deng P., Chang K., Song C., He K., Wang L., Ma X., Hu J.-P., Chen X. & Xue Q.-K. (2012). *Nature Physics.* **8**, 126–130.

Li Z., Sun D. L., Lin C. T., Su Y. H., Hu J. P. & Zheng G. (2011). *Phys. Rev. B.* **83**, 140506.

Li Z.-W., Ma X.-M., Pang H. & Li F.-S. (2012). *Chinese Physics B.* **21**, 047601.

Liu R. H., Luo X. G., Zhang M., Wang A. F., Ying J. J., Wang X. F., Yan Y. J., Xiang Z. J., Cheng P., Ye G. J., Li Z. Y. & Chen X. H. (2011). *EPL (Europhysics Letters).* **94**, 27008.

Liu T. J., Hu J., Qian B., Fobes D., Mao Z. Q., Bao W., Reehuis M., Kimber S. A. J., Proke K. & Matas S. (2010). *Nature Materials.* **9**, 718–720.

Liu Y., Sun D. L., Park J. T. & Lin C. T. (2010). *Physica C: Superconductivity.* **470**, Supplement 1, S513–S515.

Liu Y., Xing Q., Dennis K. W., McCallum R. W. & Lograsso T. A. (2012). *Phys. Rev. B.* **86**, 144507.

Luetkens H., Klauss H.-H., Kraken M., Litterst F. J., Dellmann T., Klingeler R., Hess C., Khasanov R., Amato A. & Baines C. (2009). *Nature Materials.* **8**, 305–309.

Lumsden M. D., Christianson A. D., Parshall D., Stone M. B., Nagler S. E., MacDougall G. J., Mook H. A., Lokshin K., Egami T. & Abernathy D. L. (2009). *Physical Review Letters.* **102**, 107005.

**M**a F., Lu Z.-Y. & Xiang T. (2008). *Physical Review B.* **78**, 224517.

Ma L., Ji G. F., Dai J., He J. B., Wang D. M., Chen G. F., Normand B. & Yu W. (2011). *Phys. Rev. B.* **84**, 220505.

Ma L., Zhang J., Chen G. F. & Yu W. (2010). *Phys. Rev. B.* **82**, 180501.

Ma X., Li Z., Bai J., Pang H. & Li F. (2012). *Hyperfine Interact.* **207**, 45–48.

Mahajan A. V., Alloul H., Collin G. & Marucco J. F. (1994). *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3100–3103.

Maier T. A., Graser S., Hirschfeld P. J. & Scalapino D. J. (2011). *Phys. Rev. B.* **83**, 100515.

Maier T. A. & Scalapino D. J. (2008). *arXiv Preprint arXiv:0805.0316*.

Mansart B., Boschetto D., Savoia A., Rullier-Albenque F., Bouquet F., Papalazarou E., Forget A., Colson D., Rousse A. & Marsi M. (2010). *Physical Review B.* **82**, 024513.

Martinelli A., Palenzona A., Tropeano M., Ferdeghini C., Putti M., Cimberle M. R., Nguyen T. D., Affronte M. & Ritter C. (2010). *Physical Review B.* **81**, 094115.

Marty K., Christianson A. D., Wang C. H., Matsuda M., Cao H., VanBebber L. H., Zarestky J. L., Singh D. J., Sefat A. S. & Lumsden M. D. (2011). *Phys. Rev. B.* **83**, 060509.

Matano K., Ren Z. A., Dong X. L., Sun L. L., Zhao Z. X. & Zheng G. (2008). *EPL (Europhysics Letters).* **83**, 57001.

May A. F., McGuire M. A., Cao H., Sergueev I., Cantoni C., Chakoumakos B. C., Parker D. S. & Sales B. C. (2012). *Phys. Rev. Lett.* **109**, 077003.

Mazin I. I. (2010). *Nature.* **464**, 183–186.

Mazin I. I. (2011a). *Physics.* **4**, 26.

Mazin I. I. (2011b). *Phys. Rev. B.* **84**, 024529.

Mazin I. I., Johannes M. D., Boeri L., Koepernik K. & Singh D. J. (2008a). *Physical Review B.* **78**, 085104.

Mazin I. I. & Schmalian J. (2009). *Physica C: Superconductivity.* **469**, 614–627.

Mazin I. I., Singh D. J., Johannes M. D. & Du M.-H. (2008b). *Physical Review Letters.* **101**, 057003.

De' Medici L. (2011). *Physical Review B.* **83**, 205112.

De' Medici L., Giovannetti G. & Capone M. (2012). *arXiv Preprint arXiv:1212.3966*.

De' Medici L., Hassan S. R., Capone M. & Dai X. (2009). *Physical Review Letters.* **102**, 126401.

Meissner W. & Ochsenfeld R. (1933). *Naturwissenschaften.* **21**, 787–788.

Millis A. J., Monien H. & Pines D. (1990). *Phys. Rev. B.* **42**, 167–178.

Mitrović V. F., Sigmund E. E. & Halperin W. P. (2001). *Phys. Rev. B.* **64**, 024520.

Moriya T., Takahashi Y. & Ueda K. (1990). *Journal of the Physical Society of Japan.* **59**, 2905–2915.

Mukhopadhyay S., Oh S., Mounce A. M., Lee M., Halperin W. P., Ni N., Bud'ko S. L., Canfield P. C., Reyes A. P. & Kuhns P. L. (2009). *New Journal of Physics.* **11**, 055002.

Mukuda H., Terasaki N., Kinouchi H., Yashima M., Kitaoka Y., Suzuki S., Miyasaka S., Tajima S., Miyazawa K. & Shirage P. M. (2008). *arXiv Preprint arXiv:0806.3238*.

Mukuda H., Terasaki N., Yashima M., Nishimura H., Kitaoka Y. & Iyo A. (2009). *Physica C: Superconductivity.* **469**, 559–565.

**N**akai Y., Iye T., Kitagawa S., Ishida K., Ikeda H., Kasahara S., Shishido H., Shibauchi T., Matsuda Y. & Terashima T. (2010). *Physical Review Letters.* **105**, 107003.

Nakai Y., Kitagawa S., Ishida K., Kamihara Y., Hirano M. & Hosono H. (2009). *Physical Review B.* **79**, 212506.

Nakano T., Tsutsumi S., Fujiwara N., Matsuishi S. & Hosono H. (2011). *Phys. Rev. B.* **83**, 180508.

Narath A. (1972). *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences.* **3**, 1–37.

Narath A. & Alderman D. W. (1966). *Phys. Rev.* **143**, 328–334.

Ni N., Thaler A., Yan J. Q., Kracher A., Colombier E., Bud'ko S. L., Canfield P. C. & Hannahs S. T. (2010). *Phys. Rev. B.* **82**, 024519.

Ni N., Tillman M. E., Yan J.-Q., Kracher A., Hannahs S. T., Bud'ko S. L. & Canfield P. C. (2008). *Physical Review B.* **78**, 214515.

Niedermayer C., Bernhard C., Blasius T., Golnik A., Moodenbaugh A. & Budnick J. I. (1998). *Physical Review Letters.* **80**, 3843–3846.

Ning F., Ahilan K., Imai T., Sefat A. S., Jin R., McGuire M. A., Sales B. C. & Mandrus D. (2008). *Journal of the Physical Society of Japan.* **77**, 103705.

Ning F., Ahilan K., Imai T., Sefat A. S., Jin R., McGuire M. A., Sales B. C. & Mandrus D. (2009a). *Phys. Rev. B.* **79**, 140506.

Ning F., Ahilan K., Imai T., Sefat A. S., Jin R., McGuire M. A., Sales B. C. & Mandrus D. (2009b). *Journal of the Physical Society of Japan.* **78**, 013711.

Ning F., Ahilan K., Imai T., Sefat A. S., McGuire M. A., Sales B. C., Mandrus D., Cheng P., Shen B. & Wen H.-H. (2010). *Phys. Rev. Lett.* **104**, 037001.

**O**kada H., Igawa K., Takahashi H., Kamihara Y., Hirano M., Hosono H., Matsubayashi K. & Uwatoko Y. (2008). *Journal of the Physical Society of Japan.* **77**, 113712.

Onnes H. K. (1911). *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden.* **122**, 124.

Ouazi S., Bobroff J., Alloul H. & MacFarlane W. A. (2004a). *Phys. Rev. B.* **70**, 104515.

Ouazi S. (2004b). “Magnétisme induit par des impuretés dans l'état normal et supraconducteur de cuprates  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ .” Université Paris Sud.

**P**aglione J. & Greene R. L. (2010). *Nature Physics.* **6**, 645–658.

- Pagliuso P. G., Petrovic C., Movshovich R., Hall D., Hundley M. F., Sarrao J. L., Thompson J. D. & Fisk Z. (2001). *Physical Review B*. **64**, 100503.
- Pandey A., Dhaka R. S., Lamsal J., Lee Y., Anand V. K., Kreyssig A., Heitmann T. W., McQueeney R. J., Goldman A. I., Harmon B. N., Kaminski A. & Johnston D. C. (2012). *Phys. Rev. Lett.* **108**, 087005.
- Park J. T., Friemel G., Li Y., Kim J.-H., Tsurkan V., Deisenhofer J., Krug von Nidda H.-A., Loidl A., Ivanov A., Keimer B. & Inosov D. S. (2011). *Phys. Rev. Lett.* **107**, 177005.
- Parker C. V., Aynajian P., da Silva Neto E. H., Pushp A., Ono S., Wen J., Xu Z., Gu G. & Yazdani A. (2010). *Nature*. **468**, 677–680.
- Parker D. R., Smith M. J., Lancaster T., Steele A. J., Franke I., Baker P. J., Pratt F. L., Pitcher M. J., Blundell S. J. & Clarke S. J. (2010). *Physical Review Letters*. **104**, 057007.
- Pomjakushin V. Y., Krzton-Maziopa A., Pomjakushina E. V., Conder K., Chernyshov D., Svitlyk V. & Bosak A. (2012). *Journal of Physics: Condensed Matter*. **24**, 435701.
- Pomjakushin V. Y., Pomjakushina E. V., Krzton-Maziopa A., Conder K. & Shermadini Z. (2011). *Journal of Physics: Condensed Matter*. **23**, 156003.
- Popovich P., Boris A. V., Dolgov O. V., Golubov A. A., Sun D. L., Lin C. T., Kremer R. K. & Keimer B. (2010). *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027003.

- Q**azilbash M. M., Hamlin J. J., Baumbach R. E., Zhang L., Singh D. J., Maple M. B. & Basov D. N. (2009). *Nat Phys*. **5**, 647–650.
- Qian T., Wang X.-P., Jin W.-C., Zhang P., Richard P., Xu G., Dai X., Fang Z., Guo J.-G., Chen X.-L. & Ding H. (2011). *Phys. Rev. Lett.* **106**, 187001.
- Qimao S. (2011). *Journal Club for Condensed Matter Physics*.

- R**icci A., Poccia N., Campi G., Joseph B., Arrighetti G., Barba L., Reynolds M., Burghammer M., Takeya H., Mizuguchi Y., Takano Y., Colapietro M., Saini N. L. & Bianconi A. (2011a). *Phys. Rev. B*. **84**, 060511.
- Ricci A., Poccia N., Joseph B., Arrighetti G., Barba L., Plaisier J., Campi G., Mizuguchi Y., Takeya H., Takano Y., Saini N. L. & Bianconi A. (2011b). *Superconductor Science and Technology*. **24**, 082002.
- Rotter M., Tegel M. & Johrendt D. (2008). *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006.
- Ruderman M. A. & Kittel C. (1954). *Phys. Rev.* **96**, 99–102.
- Rullier-Albenque F., Colson D., Forget A. & Alloul H. (2009). *Phys. Rev. Lett.* **103**, 057001.
- Ryan D. H., Rowan-Weetaluktuk W. N., Cadogan J. M., Hu R., Straszheim W. E., Bud'ko S. L. & Canfield P. C. (2011). *Phys. Rev. B*. **83**, 104526.

- S**adovskii M. V. (2008). *Physics-Uspokhi*. **51**, 1201–1227.
- Saito T., Onari S. & Kontani H. (2011). *Phys. Rev. B*. **83**, 140512.
- Sales B. C., Sefat A. S., McGuire M. A., Jin R. Y., Mandrus D. & Mozharivskiy Y. (2009). *Physical Review B*. **79**, 094521.
- Sanna S., De Renzi R., Lamura G., Ferdeghini C., Palenzona A., Putti M., Tropeano M. & Shiroka T. (2009). *Physical Review B*. **80**, 052503.
- Sebastian S. E., Gillett J., Harrison N., Lau P. H. C., Singh D. J., Mielke C. H. & Lonzarich G. G. (2008). *Journal of Physics: Condensed Matter*. **20**, 422203.
- Sefat A. S., Jin R., McGuire M. A., Sales B. C., Singh D. J. & Mandrus D. (2008). *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117004.
- Sefat A. S., Singh D. J., VanBebber L. H., Mozharivskiy Y., McGuire M. A., Jin R., Sales B. C., Keppens V. & Mandrus D. (2009). *Phys. Rev. B*. **79**, 224524.



- Sharma S., Bharathi A., Chandra S., Reddy V. R., Paulraj S., Satya A. T., Sastry V. S., Gupta A. & Sundar C. S. (2010). *Phys. Rev. B.* **81**, 174512.
- Shen B., Zeng B., Chen G. F., He J. B., Wang D. M., Yang H. & Wen H. H. (2011). *EPL (Europhysics Letters)*. **96**, 37010.
- Shermadini Z., Krzton-Maziopa A., Bendele M., Khasanov R., Luetkens H., Conder K., Pomjakushina E., Weyeneth S., Pomjakushin V., Bossen O. & Amato A. (2011). *Phys. Rev. Lett.* **106**, 117602.
- Shermadini Z., Luetkens H., Khasanov R., Krzton-Maziopa A., Conder K., Pomjakushina E., Klaus H.-H. & Amato A. (2012). *Phys. Rev. B.* **85**, 100501.
- Shiroka T., Lamura G., Sanna S., Prando G., De Renzi R., Tropeano M., Cimberle M. R., Martinelli A., Bernini C. & Palenzona A. (2011). *Physical Review B.* **84**, 195123.
- Shishido H., Bangura A. F., Coldea A. I., Tonegawa S., Hashimoto K., Kasahara S., Rourke P. M. C., Ikeda H., Terashima T. & Settai R. (2010). *Physical Review Letters*. **104**, 057008.
- Shoemaker D. P., Chung D. Y., Claus H., Francisco M. C., Avci S., Llobet A. & Kanatzidis M. G. (2012). *Phys. Rev. B.* **86**, 184511.
- Si Q. & Abrahams E. (2008). *Physical Review Letters*. **101**, 076401.
- Si Q., Abrahams E., Dai J. & Zhu J.-X. (2009). *New Journal of Physics*. **11**, 045001.
- Singh D. J. (2008). *Phys. Rev. B.* **78**, 094511.
- Singh D. J. (2009). *Physica C: Superconductivity*. **469**, 418–424.
- Singh D. J., Sefat A. S., McGuire M. A., Sales B. C., Mandrus D., VanBebber L. H. & Keppens V. (2009). *Phys. Rev. B.* **79**, 094429.
- Singh Y., Green M. A., Huang Q., Kreyssig A., McQueeney R. J., Johnston D. C. & Goldman A. I. (2009). *Phys. Rev. B.* **80**, 100403.
- Skornyakov S. L., Efremov A. V., Skorikov N. A., Korotin M. A., Izyumov Y. A., Anisimov V. I., Kozhevnikov A. V. & Vollhardt D. (2009). *Physical Review B.* **80**, 092501.
- Slichter C. P. (1963). *“Principles of Magnetic Resonance.”* Harper & Row Publishers.
- Speller S. C., Britton T. B., Hughes G. M., Krzton-Maziopa A., Pomjakushina E., Conder K., Boothroyd A. T. & Grovenor C. R. M. (2012). *Superconductor Science and Technology*. **25**, 084023.
- Stakelon T. S. & Slichter C. P. (1976). *Phys. Rev. B.* **14**, 3793–3809.
- Stewart G. R. (2011). *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1589–1652.
- Suhl H., Matthias B. T. & Walker L. R. (1959). *Physical Review Letters*. **3**, 552–554.
- Tanatar M. A., Ni N., Martin C., Gordon R. T., Kim H., Kogan V. G., Samolyuk G. D., Bud’ko S. L., Canfield P. C. & Prozorov R. (2009). *Physical Review B.* **79**, 094507.
- Tanatar M. A., Reid J.-P., Shakeripour H., Luo X. G., Doiron-Leyraud N., Ni N., Bud’ko S. L., Canfield P. C., Prozorov R. & Taillefer L. (2010). *Physical Review Letters*. **104**, 067002.
- Tapp J. H., Tang Z., Lv B., Sasmal K., Lorenz B., Chu P. C. & Guloy A. M. (2008). *Physical Review B.* **78**, 060505.
- Taylor A. E., Ewings R. A., Perring T. G., White J. S., Babkevich P., Krzton-Maziopa A., Pomjakushina E., Conder K. & Boothroyd A. T. (2012). *Phys. Rev. B.* **86**, 094528.
- Terashima K., Sekiba Y., Bowen J. H., Nakayama K., Kawahara T., Sato T., Richard P., Xu Y.-M., Li L. J. & Cao G. H. (2009). *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **106**, 7330–7333.
- Texier Y., Deisenhofer J., Tsurkan V., Loidl A., Inosov D. S., Friemel G. & Bobroff J. (2012a). *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237002.
- Texier Y., Laplace Y., Mendels P., Park J. T., Friemel G., Sun D. L., Inosov D. S., Lin C. T. & Bobroff J. (2012b). *EPL (Europhysics Letters)*. **99**, 17002.
- Thaler A., Hodovanets H., Torikachvili M. S., Ran S., Kracher A., Straszheim W., Yan J. Q., Mun E. & Canfield P. C. (2011). *Phys. Rev. B.* **84**, 144528.
- Torchetti D. A., Fu M., Christensen D. C., Nelson K. J., Imai T., Lei H. C. & Petrovic C. (2011). *Phys. Rev. B.* **83**, 104508.

- Tsurkan V., Deisenhofer J., Günther A., Krug von Nidda H.-A., Widmann S. & Loidl A. (2011). *Phys. Rev. B* **84**, 144520.
- Tucker G. S., Pratt D. K., Kim M. G., Ran S., Thaler A., Granroth G. E., Marty K., Tian W., Zarestky J. L., Lumsden M. D., Bud'ko S. L., Canfield P. C., Kreyssig A., Goldman A. I. & McQueeney R. J. (2012). *Phys. Rev. B* **86**, 020503.

**U**rbanò R. R., Green E. L., Moulton W. G., Reyes A. P., Kuhns P. L., Bittar E. M., Adriano C., Garitezi T. M., Bufai\ccal L. & Pagliuso P. G. (2010). *Physical Review Letters*. **105**, 107001.

**V**orontsov A. B., Vavilov M. G. & Chubukov A. V. (2009). *Physical Review B*. **79**, 060508.

**W**alstedt R. E. (1965). *Phys. Rev.* **138**, A1096–A1111.

Walstedt R. E. & Walker L. R. (1974). *Phys. Rev. B*. **9**, 4857–4867.

Wang A. F., Luo X. G., Yan Y. J., Ying J. J., Xiang Z. J., Ye G. J., Cheng P., Li Z. Y., Hu W. J. & Chen X. H. (2012). *Physical Review B*. **85**, 224521.

Wang A. F., Ying J. J., Yan Y. J., Liu R. H., Luo X. G., Li Z. Y., Wang X. F., Zhang M., Ye G. J. & Cheng P. (2011). *Physical Review B*. **83**, 060512.

Wang C., Li L., Chi S., Zhu Z., Ren Z., Li Y., Wang Y., Lin X., Luo Y. & Jiang S. (2008). *EPL (Europhysics Letters)*. **83**, 67006.

Wang F. & Lee D.-H. (2011). *Science*. **332**, 200–204.

Wang F., Zhai H. & Lee D.-H. (2009a). *EPL (Europhysics Letters)*. **85**, 37005.

Wang F., Zhai H., Ran Y., Vishwanath A. & Lee D.-H. (2009b). *Physical Review Letters*. **102**, 047005.

Wang Meng, Wang Miaoyin, Li G. N., Huang Q., Li C. H., Tan G. T., Zhang C. L., Cao H., Tian W., Zhao Y., Chen Y. C., Lu X. Y., Sheng B., Luo H. Q., Li S. L., et al. (2011). *Phys. Rev. B*. **84**, 094504.

Wang Miaoyin, Fang C., Yao D.-X., Tan G., Harriger L. W., Song Y., Netherton T., Zhang C., Wang Meng, Stone M. B., Tian W., Hu J. & Dai P. (2011). *Nature Communications*. **2**, 580.

Werner P., Casula M., Miyake T., Aryasetiawan F., Millis A. J. & Biermann S. (2012). *Nat Phys. advance online publication*.

Weyeneth S., Bendele M., von Rohr F., Dluzewski P., Puzniak R., Krzton-Maziopa A., Bosma S., Guguchia Z., Khasanov R., Shermadini Z., Amato A., Pomjakushina E., Conder K., Schilling A. & Keller H. (2012). *Phys. Rev. B*. **86**, 134530.

**X**u Z., Wen J., Xu G., Jie Q., Lin Z., Li Q., Chi S., Singh D. K., Gu G. & Tranquada J. M. (2010). *Physical Review B*. **82**, 104525.

**Y**an Y. J., Zhang M., Wang A. F., Ying J. J., Li Z. Y., Qin W., Luo X. G., Li J. Q., Hu J. & Chen X. H. (2012). *Scientific Reports*. **2**.

Yang W. L., Sorini A. P., Chen C. C., Moritz B., Lee W.-S., Vernay F., Olalde-Velasco P., Denlinger J. D., Delley B. & Chu J.-H. (2009). *Physical Review B*. **80**, 014508.

Yashima M., Nishimura H., Mukuda H., Kitaoka Y., Miyazawa K., Shirage P. M., Kiho K., Kito H., Eisaki H. & Iyo A. (2009). *arXiv Preprint arXiv:0905.1896*.

Ye F., Chi S., Bao W., Wang X. F., Ying J. J., Chen X. H., Wang H. D., Dong C. H. & Fang M. (2011). *Phys. Rev. Lett.* **107**, 137003.

Yi M., Lu D. H., Analytis J. G., Chu J.-H., Mo S.-K., He R.-H., Hashimoto M., Moore R. G., Mazin I. I., Singh D. J., Hussain Z., Fisher I. R. & Shen Z.-X. (2009). *Phys. Rev. B*. **80**, 174510.

Yildirim T. (2008). *Physical Review Letters*. **101**, 057010.

Yin Z. P., Haule K. & Kotliar G. (2011a). *Nature Materials*. **10**, 932–935.  
Yin Z. P., Haule K. & Kotliar G. (2011b). *Nature Physics*. **7**, 294–297.  
Yosida K. (1957). *Phys. Rev.* **106**, 893–898.  
Yu R., Zhu J.-X. & Si Q. (2011). *Phys. Rev. Lett.* **106**, 186401.  
Yu W., Ma L., He J. B., Wang D. M., Xia T.-L., Chen G. F. & Bao W. (2011). *Phys. Rev. Lett.* **106**, 197001.  
Yuan R. H., Dong T., Song Y. J., Zheng P., Chen G. F., Hu J. P., Li J. Q. & Wang N. L. (2012). *Scientific Reports*. **2**,.

**Z**eng B., Shen B., Chen G. F., He J. B., Wang D. M., Li C. H. & Wen H. H. (2011). *Phys. Rev. B*. **83**, 144511.  
Zhang S. W., Ma L., Hou Y. D., Zhang J., Xia T.-L., Chen G. F., Hu J. P., Luke G. M. & Yu W. (2010). *Phys. Rev. B*. **81**, 012503.  
Zhang Y.-Y., Fang C., Zhou X., Seo K., Tsai W.-F., Bernevig B. A. & Hu J. (2009). *Physical Review B*. **80**, 094528.  
Zhang Z. T., Yang Z. R., Li L., Sun Y. P., Du H. F., Yang J. Y., Pi L., Zhang C. J., Tian M. L. & Zhang Y. H. (2013). *Journal of Applied Physics*. **113**, 17E128–17E128–3.  
Zhao J., Cao H., Bourret-Courchesne E., Lee D.-H. & Birgeneau R. J. (2012). *Phys. Rev. Lett.* **109**, 267003.  
Zhao L., Mou D., Liu S., Jia X., He J., Peng Y., Yu L., Liu X., Liu G., He S., Dong X., Zhang J., He J. B., Wang D. M., Chen G. F., et al. (2011). *Phys. Rev. B*. **83**, 140508.  
Zhou R., Li Z., Yang J. & Zheng G. Q. (2012). *Hyperfine Interactions*. 1–8.  
Zinth V., Dellmann T., Klauss H.-H. & Johrendt D. (2011). *Angewandte Chemie International Edition*. **50**, 7919–7923.