HAL
open science

Spectroscopie Raman du supraconducteur FeSe

Pierre Massat

To cite this version:

Pierre Massat. Spectroscopie Raman du supraconducteur FeSe. Physique [physics]. Université Sorbonne Paris Cité, 2017. Français. NNT : 2017USPCC059 . tel-01925393

HAL Id: tel-01925393

https://theses.hal.science/tel-01925393v1

Submitted on 16 Nov 2018

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.

École Doctorale 564

Thèse de Doctorat de l'université Paris 7

Spécialité : Physique

présentée par

Pierre Massat

Spectroscopie Raman du supraconducteur FeSe

Soutenue publiquement à Paris le 07 avril 2017 devant la commission d'examen composée de :

Marc-Henri Julien	Rapporteur
Jean-Pascal Rueff	Rapporteur
Véronique Brouet	Présidente du jury
Andrés Cano	Examinateur
Christian Bernhard	Examinateur
Giuliano Orso	Examinateur
Yann Gallais	Directeur de thèse
Alain Sacuto	Membre invité

CC BY NC SA

Résumé

Titre : Spectroscopie Raman du supraconducteur FeSe

La découverte en 2008 des supraconducteurs à base de fer a ouvert un nouveau champ d'investigation de la supraconductivité à haute température critique (T_c). En particulier, ces matériaux présentent une phase nouvelle dite nématique qui pourrait jouer un rôle prépondérant dans le mécanisme de la supraconductivité à haute T_c. Cependant l'origine microscopique de cette phase et sa relation avec les autres ordres électroniques de ces systèmes sont des questions encore débattues. L'étude par spectroscopie Raman de la phase nématique du supraconducteur FeSe est le sujet central de cette thèse. Cette étude a été menée à pression nulle et sous pression hydrostatique. En effet, le diagramme de phases unique de FeSe sous pression hydrostatique en fait un composé de choix pour l'étude de l'ordre nématique. Par ailleurs, la spectroscopie Raman est une sonde puissante des degrés de liberté électroniques et structuraux des solides cristallins. Nous avons ainsi pu observer les fluctuations nématiques de charge de FeSe, fluctuations qui à pression nulle divergent à l'approche de la transition nématique. Cette divergence prouve l'existence d'une instabilité nématique d'origine électronique, qui gouverne la transition structurale du système. Sous pression hydrostatique, les fluctuations nématiques s'atténuent rapidement. Leur disparition à basse pression est possiblement associée à un changement de topologie de la surface de Fermi de FeSe et remet en question le rôle des fluctuations nématiques dans l'augmentation de la température critique de supraconductivité. Nous nous sommes également intéressés, à pression nulle et sous pression, à l'évolution des excitations structurales (phonons) de FeSe, en lien avec la transition nématique, ainsi qu'à la structure du gap supraconducteur.

Mots clefs : Supraconductivité à haute température critique, FeSe, nématicité électronique, spectroscopie Raman, pression hydrostatique

Abstract

Title : Raman spectroscopy of the superconductor FeSe

A new field of investigation of high critical temperature (T_c) superconductivity opened in 2008 with the discovery of iron-based superconductors. In particular, these materials exhibit a new phase called nematic, which may play a major role in the mecanism of high-T_c superconductivity. However, the microscopic origin of this phase, and its relation to the other electronic orders of these systems, are still open questions. The main topic of this thesis is the study of the nematic phase of the superconductor FeSe by Raman spectroscopy. This study was carried out at ambient pressure and under hydrostatic pressure. The unique phase diagram of FeSe under pressure indeed makes it an ideal compound for the study of the nematic order. Besides, Raman spectroscopy is a powerful probe of the electronic and structural degrees of freedom of solid crystals. Hence we were able to probe the charge nematic fluctuations of FeSe, which diverge when approaching the nematic transition at ambient pressure. This divergence proves the existence of an electronic nematic instability, which drives the structural transition of the system. Under hydrostatic pressure, the nematic fluctuations decrease quickly. Their disappearance at low pressure is possibly associated with a change of topology of the Fermi surface of FeSe, and questions the role of nematic fluctuations in the enhancement of the critical temperature of superconductivity. We also studied, both at ambient pressure and under pressure, the evolution of structural excitations (phonons) of FeSe in relation to the nematic transition, and the structure of the superconducting gap.

Keywords : High-T_c superconductivity, FeSe, electronic nematicity, Raman spectroscopy, hydrostatic pressure

Remerciements

Une thèse est bien plus qu'un simple travail : c'est avant tout une expérience personnelle et humaine, expérience qui ne peut être menée à bien que grâce au concours bienveillant de toutes les personnes avec qui l'on interagit pendant cette période.

Il faut tout d'abord être accueilli au laboratoire. Je remercie donc Carlo pour son accueil chaleureux, ainsi que tous les membres du laboratoire et notamment ceux qui contribuent activement à rendre la vie au laboratoire plus facile, je pense à Anne, Jocelyne, Sandrine et Joëlle pour leur gestion efficace de toutes les démarches, et à Wilfrid, Richard, Patrick et Martial pour tous les services rendus avec diligence.

Évidemment l'essentiel du travail de thèse consiste à conduire des recherches, ce que je n'aurais jamais pu accomplir sans une supervision scientifique d'une qualité exceptionnelle. Je tiens donc à exprimer ici ma profonde gratitude envers Yann, grâce à qui j'ai non seulement beaucoup appris, mais avec qui j'ai aussi toujours eu plaisir à travailler. Je remercie également les autres membres de l'équipe Squap, Alain pour son accueil dans l'équipe, Maximilien qui sème la bonne humeur et les vannes (parfois piquantes !) et Marie-Aude pour les discussions informelles.

Quand le dur labeur arrive à son terme, l'achèvement de la thèse (et du thésard) est sanctionné par le jury. Pour ma part, j'ai eu la chance d'avoir un jury à la fois bienveillant et d'une grande qualité scientifique. Je remercie donc Véronique Brouet pour avoir présidé ce jury, Marc-Henri Julien et Jean-Pascal Rueff, qui ont accepté le rôle exigeant de rapporteurs, ainsi que les examinateurs Andrés Cano, Christian Bernhard et Giuliano Orso : la discussion avec chacun d'entre eux lors de la soutenance m'a aidé à mûrir la réflexion sur mon travail.

Nombreux sont par ailleurs tous ceux avec qui j'ai interagi directement ou indirectement dans le cadre de ma thèse et que je tiens également à remercier : Indranil, dont les explications théoriques sont toujours éclairantes ; les groupes de Pierre Toulemonde à Grenoble et de Yuji Matsuda à Kyoto, qui nous ont fourni des échantillons de haute qualité, sans lesquels je n'aurais pas pu faire de mesures ; Jaysen, toujours à l'écoute, qui a pleinement assumé son rôle de parrain en m'apportant un soutien moral et des conseils d'une grande sagesse. Je pense également aux étudiants de master dont les projets de recherche ont rejoint le mien et avec qui j'ai eu plaisir à travailler, à savoir Nicolas P. et Donato, pour qui je traduis mon remerciement : *I am very grateful to Donato for carrying out part of the experiments and doing a great job with the analysis of the phonons. It was a great pleasure for me to work with him.* Je salue aussi les compagnons de foot, avec qui c'était très sympathique de courir après le ballon rond entre deux sessions d'analyse de données.

La préparation du postdoc, qui m'a conduit à traverser l'Atlantique, a aussi été l'occasion d'importantes rencontres, grâce auxquelles ce périple de quelques 20000 km aller-retour, qui

représentait tant d'enjeu pour moi, a pu se dérouler aussi bien : je remercie évidemment Louis Taillefer, Ian Fisher et James Analytis de m'avoir invité à visiter leurs groupes respectifs. Je tiens également à exprimer ma gratitude à ceux qui m'ont offert l'hospitalité : grâce à l'accueil à Montréal de Kelly et Alexandre d'une part, Laetitia et Maxime d'autre part, mon arrivée sur le continent américain s'est faite dans des conditions idéales. De même, je suis profondément reconnaissant envers Laura et Martial, qui m'ont hébergé et guidé dans mes premiers pas en Californie. Petit clin d'œil en passant à Stéphan et Chloé, que j'ai croisés sur le vol Paris-Montréal.

En outre, la thèse se partage au quotidien avec les autres thésards, qui deviennent bien plus que des collègues. Cela est particulièrement vrai pour les membres du « thésarium » 645B, que je remercie chaleureusement : Charlotte et Siham, présentes du début à la fin, avec qui j'ai partagé beaucoup pendant l'intégralité de cette période intense ; les « anciens » Squap, Constance, Élisa et Jonathan ; les « jeunes » Squap, Baba et Rominou, Ian, Soumaya et Nicolas A. ; ainsi que tous les autres membres du bureau, à savoir mes contemporains Tom, Andreas, Adrien, Saulo, Hélène, Adrian, Dimitri, Massil et Chloé ; et mes aînés « Jay B. », Alexandre L.B., Alexandre B., Loïc, Philippe et Luc. J'ajoute à cette liste Jared et Fred, les anciens du master, et de manière générale tous les thésards que j'ai côtoyés pendant mon « séjour » au MPQ, dont la liste serait trop longue pour être énumérée de façon exhaustive. Tous ont contribué à faire de ces années de bons souvenirs et je les en remercie.

Un grand merci également à tous les amis « hors labo » qui sont présents depuis tant d'années : Thomas O., Homer, Ax, Henri, Full, Nylvain et Billy ; Robin et Salim ; Odile et Alex, Laura P., Laetitia, Mélanie et Arthur ; Géraud et Céline, Flo et Marie, Éline et Titou, Mélanie, Tibo, Laura M.G., Gio, Léo et Céd ; sans oublier Ciem et Magalie. Je salue aussi mes amis danseurs, avec qui j'ai passé la plupart des rares moments de détente pendant la rédaction, et particulièrement Émilie et Franck pour leurs cours de qualité et de bonne humeur.

Pour finir, mes pensées vont à ma famille : à mes grands-parents paternels, qui nous ont quittés pendant la dernière année de la thèse, et à mes grands-parents maternels, qui nous ont quittés il y a bien trop longtemps. Enfin, j'exprime ma gratitude envers les membres de ma famille, qui ont tous participé de près ou de loin à mon bien-être pendant ces années.

Je dédie cette thèse à mes parents, que je ne remercierai jamais assez pour leur infaillible soutien.

Fidèle enfin au sang qu'ont versé dans ma veine
Mon père vieux soldat, ma mère vendéenne !
— Victor Hugo, *Ce siècle avait deux ans*

Palo Alto, le 21 octobre 2017

Table des matières

Table des matières vii

Liste des tableaux xi

Introduction 1

1 FeSe, le plus « simple » des supraconducteurs à base de fer 5
1.1 Les supraconducteurs à base de fer . . . 5
1.1.1 Classification . . . 6
1.1.2 Des supraconducteurs non conventionnels . . . 7
1.1.3 Structure cristalline . . . 8
1.1.4 Diagrammes de phases des pnictures . . . 10
1.1.4.1 Dopage en électrons . . . 11
1.1.4.2 Dopage en trous . . . 11
1.2 Propriétés générales de FeSe . . . 11
1.2.1 Diagrammes de phases en dopage de FeSe . . . 11
1.2.1.1 Effet de la « pression chimique » : dopage en soufre $FeSe_{1-x}S_x$ 12
1.2.1.2 Importance de la stœchiométrie . . . 13
1.2.1.3 Autres substitutions chimiques possibles . . . 14
1.2.2 Propriétés électroniques . . . 14
1.2.2.1 Propriétés de transport et caractère multibande . . . 14
1.2.2.2 Structure électronique . . . 15
1.3 FeSe : phase nématique . . . 16
1.3.1 Introduction au concept de nématicité . . . 16
1.3.2 Transition structurale . . . 17
1.3.3 Anisotropie des propriétés électroniques . . . 19
1.3.3.1 Degrés de liberté orbitaux / de charge . . . 19
1.3.3.2 Degrés de liberté magnétiques . . . 21
1.3.4 Origine microscopique de la nématicité : modèles . . . 22
1.3.5 Symétrie et paramètre d'ordre nématiques . . . 23
1.3.6 Sonder les fluctuations nématiques . . . 24
1.3.6.1 Module de cisaillement . . . 24
1.3.6.2 Élastoresistance . . . 25
1.4 FeSe : phase supraconductrice . . . 27
1.4.1 Appariement supraconducteur . . . 27

1.4.1.1 Structure du gap 27
1.4.1.2 Mécanisme d'appariement et scénario $s_\pm$ 28
1.4.2 Résultats expérimentaux sur FeSe 30
1.4.2.1 Détermination expérimentale de la structure du gap 30
1.4.2.2 Champs critiques et longueurs caractéristiques 30
1.4.2.3 Coexistence entre supraconductivité et orthorhombicité . . . 32
1.5 FeSe sous pression hydrostatique 32
1.5.1 Phases orthorhombiques et magnétique 32
1.5.1.1 Dépendances en pression des températures de transition . . 32
1.5.1.2 Ordre magnétique statique 33
1.5.1.3 Structure électronique 34
1.5.2 Phase supraconductrice 34
1.5.3 Coexistence entre magnétisme et supraconductivité 35
1.6 Monocouches de FeSe : de nouvelles perspectives 35

2 La diffusion Raman 37
2.1 Diffusion inélastique de la lumière 37
2.2 Diffusion Raman phononique 40
2.3 Traitement quantique de la diffusion Raman électronique 41
2.3.1 Hamiltonien d'interaction lumière-matière 41
2.3.2 Probabilité de transition, densité électronique effective et vertex Raman 43
2.3.3 Section efficace et susceptibilité 45
2.3.4 Vertex Raman dans les supraconducteurs à base de Fer 46
2.3.4.1 Théorie des groupes 47
2.3.4.2 Approximation de la masse effective 48
2.3.4.3 Dépendance en vecteur d'onde des vertex Raman des FeSC . 49
2.4 Réponse Raman dans les métaux normaux 50
2.4.1 Gaz d'électrons sans interaction 50
2.4.2 Taux de diffusion — Modèle de Drude 52
2.5 Réponse Raman électronique près d'une instabilité nématique de charge . . . 54
2.5.1 Réponse B_{1g}, limites statique et dynamique 54
2.5.2 Signature dynamique de l'instabilité nématique de charge 56
2.5.3 Effet du couplage avec le réseau 56
2.5.4 Extension au cas multi-orbital 59
2.5.5 Origine microscopique de l'interaction nématique attractive 59
2.6 Diffusion Raman électronique dans un supraconducteur BCS 60
2.6.1 Processus de diffusion inélastique dans la phase supraconductrice . . 60
2.6.2 Réponse Raman dans l'état supraconducteur 60
2.6.3 Structure du gap supraconducteur 63
2.7 Synthèse et enjeux 64

3 Aspects expérimentaux 67
3.1 Échantillons 67
3.1.1 Sources 67
3.1.2 Propriétés 68

3.1.2.1 Caractérisations initiales 68
3.1.2.2 Courbes d'aimantation des échantillons mesurés en Raman . 70
3.1.2.3 Synthèse des mesures d'aimantation 70
3.1.3 Préparation des échantillons... 70
3.1.3.1 ... pour les mesures à pression nulle 71
3.1.3.2 ... pour les mesures sous pression hydrostatique 74
3.2 Mesures en conditions extrêmes 75
3.2.1 Basses températures : cryogénie 75
3.2.1.1 Cryostat ARS 75
3.2.1.2 Cryostat *Absolut System* 77
3.2.2 Mesures sous pression hydrostatique 77
3.2.2.1 Cellule de pression à enclume de diamant 77
3.2.2.2 Montage de la cellule de pression 79
3.2.2.3 Fonctionnement de la cellule pression à membrane 80
3.3 Dispositif optique expérimental 80
3.3.1 Sources laser et chemin optique pour les mesures à pression nulle . . 81
3.3.1.1 Du laser à l'échantillon 81
3.3.1.2 De l'échantillon au spectromètre 82
3.3.1.3 Configuration de polarisations circulaires 82
3.3.1.4 Filtre spatial 83
3.3.2 Analyse spectrale de la lumière diffusée 83
3.3.3 Modification du montage pour les mesures sous pression hydrostatique 85
3.4 Acquisition et analyse des spectres 87
3.4.1 Mesures des spectres Raman 87
3.4.1.1 Acquisitions 87
3.4.1.2 Reproductibilité 88
3.4.2 Suppression des *spikes* : remove_spikes.py 89
3.4.3 Échauffement laser 91
3.4.3.1 Détermination empirique de T_S 91
3.4.3.2 Détermination graphique de l'échauffement laser 93
3.4.4 Correction des spectres 94

4 FeSe à pression nulle 95
4.1 Observation des fluctuations nématiques électroniques 95
4.1.1 Fluctuations nématiques 96
4.1.1.1 Fluctuations dans la phase tétragonale 96
4.1.1.2 Réponse Raman B_{1g} dans la phase orthorhombique 98
4.1.2 Susceptibilité nématique 98
4.1.2.1 Calcul de la susceptibilité nématique 98
4.1.2.2 Dépendance en température de la susceptibilité nématique . 99
4.1.2.3 Lien avec le ramollissement du réseau 101
4.1.3 Analyse de la réponse nématique dynamique 104
4.1.3.1 Réponse dynamique à basse fréquence 104
4.1.3.2 Réponse totale à $T > T_S$ 108
4.1.3.3 Lien entre les deux pics et la nématicité 110

4.2 Les phonons à travers la transition nématique : rôle du couplage spin-phonon 112
4.2.1 Modes de phonons actifs en diffusion Raman 112
4.2.2 Comportement en température des phonons A_{1g} et B_{2g} 113
4.2.2.1 Énergies 114
4.2.2.2 Largeurs 115
4.2.3 Dédoublement des phonons E_g à la transition nématique 117
4.2.4 Activation du phonon du Selenium A_{1g} 120
4.3 Réponse Raman dans l'état supraconducteur 123
4.3.1 Un défi technique 123
4.3.2 Pic de brisure de paires de Cooper 124
4.3.3 Dépendance en symétrie 124
4.3.4 Échelles d'énergie 125
4.3.5 Structure du gap supraconducteur 126
4.4 Synthèse 128

5 FeSe sous pression hydrostatique 129
5.1 Mesures de spectroscopie Raman sous pression hydrostatique 129
5.1.1 Remarque préliminaire 130
5.1.2 Déroulement des mesures 131
5.1.3 Allure des spectres Raman 133
5.1.4 Analyse des spectres Raman 135
5.1.5 Hydrostaticité 136
5.1.6 Échauffement laser 136
5.2 Évolution des fluctuations nématiques sous pression 138
5.2.1 Disparition progressive des fluctuations nématiques 138
5.2.1.1 Spectres de réponse Raman 138
5.2.1.2 Conductivité Raman et pic quasi-élastique 140
5.2.2 Susceptibilité nématique 143
5.3 Ouverture d'un gap partiel à haute température 146
5.3.1 Observation du gap 146
5.3.2 Température d'apparition T^* et diagramme de phases de FeSe 147
5.4 Phonons : deux régimes de pressions 151
5.5 Observation du gap supraconducteur à haute pression 155
5.6 Synthèse 157

Conclusion 159

A Notations 161

B Code du programme remove_spikes.py **163**

Bibliographie 169

Index 189

Liste des tableaux

1.1 Mesures du gap supraconducteur par différentes techniques expérimentales. . . . 31

2.1 Conversions entre les différentes unités utilisées en spectroscopie. 39

3.1 Synthèse des T_c et ΔT_c des échantillons mesurés. 71

4.1 Représentations irréductibles du tenseur Raman pour FeSe. 121

5.1 Échauffement laser déterminé par la méthode graphique. 137
5.2 Échauffement laser effectif dans la cellule de pression. 138

Introduction

Cette thèse porte sur l'étude expérimentale par spectroscopie Raman d'un matériau supraconducteur à base de fer, de formule chimique FeSe. Pourquoi un supraconducteur ? Pourquoi à base de fer ? Et pourquoi celui-là en particulier ? La supraconductivité (ou supraconduction) est un phénomène qui possède deux propriétés caractéristiques, qui apparaissent en dessous d'une température dite critique [1] : d'une part la disparition *totale* de la résistivité électrique ; d'autre part la répulsion du champ magnétique, appelée effet Meissner-Ochsenfeld [2]. Elle est à de nombreux égards l'un des phénomènes quantiques les plus fascinants de la physique contemporaine. Tout d'abord parce que c'est un des rares phénomènes quantiques macroscopiques, i.e. qui se manifestent à l'échelle humaine. Ensuite parce que c'est un phénomène qui a résisté à la compréhension des physiciens les plus éminents depuis plus d'un siècle. Et plus on croit progresser dans cette compréhension, plus on révèle la complexité du phénomène. Également parce que ses propriétés caractéristiques ont quelque chose de magique : il est extraordinaire qu'il puisse exister une résistivité rigoureusement nulle dans des matériaux réels à des températures non nulles ; quant à l'effet Meissner, la possibilité d'en faire de la lévitation lui donne un caractère presque surnaturel. Enfin, parce que le potentiel applicatif de la supraconductivité est énorme : la possibilité de générer des champs magnétiques intenses est déjà exploitée en médecine pour les IRM et dans de nombreux domaines de la recherche, e.g. au LHC ; les domaines du transport et du stockage de l'énergie pourraient également être révolutionnés, de même que le transport des personnes ; et à l'instar du laser, nombre d'autres applications émergeront après que la clef du problème aura été trouvée.

Découverte en 1911 dans les éléments du tableau périodique et leurs alliages, il aura fallu attendre près de 50 ans pour que la théorie BCS [3] explique la supraconductivité dans ces matériaux. On a cru alors avoir résolu le problème. Puis Bednorz et Müller (1986) découvrent la supraconductivité à haute température critique dans des oxydes de cuivre, les « cuprates ». Ces matériaux renversent toutes les certitudes acquises sur la supraconductivité : en particulier, la température critique n'est pas limitée à 30 K ; le mécanisme d'appariement n'est pas nécessairement dû à un couplage électron-phonon ; le magnétisme et l'oxygène ne sont pas antagonistes de la supraconductivité. Tout semble alors à recommencer, et pourtant cette découverte élargit considérablement le champ des possibles et renouvelle les espoirs fondés sur le phénomène de supraconduction. Après plus de 20 ans de controverses sur les cuprates, quand quelques consensus commencent à émerger sur les propriétés caractéristiques de la supraconductivité à haute température critique, la communauté scientifique est à nouveau

1. Notée T_c. Elle dépend du matériau.

2. Du nom des physiciens qui l'ont découvert. Souvent abrégé « effet Meissner » au détriment de M. Ochsenfeld.

3. D'après ses auteurs Bardeen, Cooper et Schrieffer (Bardeen *et al.*, 1957).

ébranlée par la découverte de matériaux supraconducteurs à base de fer (abrégés FeSC) par Kamihara *et al.* (2008).

Les FeSC relancent l'intérêt pour la supraconductivité [4]. Plusieurs différences avec les cuprates apparaissent rapidement : ce sont des matériaux multibandes ; leurs corrélations électroniques sont plus modérées ; les composés parents sont métalliques et non pas isolants ; il existe dans certains FeSC dopés des conditions expérimentales où magnétisme et supraconductivité coexistent à l'échelle microscopique, ce qui confirme que ces deux phénomènes sont non seulement compatibles, mais peut-être même synergiques. En outre, une nouvelle phase est révélée dans les FeSC : la phase dite « nématique ». Son rôle vis-à-vis de la supraconductivité et son origine microscopique font encore débat. On remarque qu'elle est presque systématiquement accompagnée ou suivie d'une phase magnétique quand la température diminue, sauf dans un composé : FeSe.

C'est là la première raison du choix de ce matériau pour notre étude : puisque la phase nématique existe dans tous les FeSC [5], il semble inévitable que la compréhension de la supraconductivité dans ces matériaux passe par une compréhension sinon préalable, du moins simultanée de la « nématicité ». Or la proximité quasi-systématique entre l'ordre magnétique statique et l'ordre nématique rend difficile l'étude de ce dernier. La possibilité de l'étudier en l'absence d'ordre magnétique dans FeSe est donc une chance unique. D'autre part, alors même qu'il possède la composition chimique la plus simple, FeSe est sans doute le FeSC qui présente la plus grande diversité de phénomènes, et donc le plus haut potentiel d'études fondamentales et appliquées : sa température critique est quadruplée sous pression hydrostatique ; elle est plus que triplée quand on intercale chimiquement des métaux alcalins entre les plans de fer-selenium ; et elle est presque décuplée quand on réalise des couches minces bidimensionnelles. Enfin, notre choix vient également d'une raison technique : la synthèse chimique de FeSe n'a commencé à être bien maîtrisée qu'en 2013, ce qui a constitué une opportunité de nous lancer sur une piste prometteuse et peu explorée auparavant.

Pour notre travail, nous avons utilisé comme technique expérimentale la spectroscopie Raman. Son utilisation pour l'étude des systèmes corrélés s'est développée dans les années 1980, quand les sources laser ont commencé à être répandues. Elle s'est révélée, grâce à ses règles de sélection, particulièrement puissante pour sonder la supraconductivité, notamment dans les cuprates. Son importance pour la matière condensée a été encore rehaussée récemment quand il a été remarqué qu'elle permet aussi de sonder les fluctuations nématiques dans les FeSC. L'étude fine en fonction de la température des différentes phases de FeSe à pression nulle constitue ainsi la première grande partie du travail de cette thèse. Une seconde partie concerne l'étude sous pression hydrostatique, rendue possible grâce au raffinement technique des dispositifs expérimentaux au cours des dernières années. Nous avons ainsi pu explorer le diagramme de phases de FeSe à basse température ($T < 150\,\mathrm{K}$) et haute pression jusqu'à $8\,\mathrm{GPa}$.

La thèse est organisée en cinq chapitres. Le premier est un état de l'art des supraconducteurs à base de fer et plus spécifiquement de FeSe. Après avoir rappelé les principales propriétés chimiques, structurales et électroniques, nous synthétisons l'état des connaissances sur les phases nématique et supraconductrice, ainsi que sur le diagramme de phases sous pression

4. D'aucuns parlent de « l'âge de fer » de la supraconductivité.

5. Et possiblement aussi dans certains cuprates, ainsi que dans plusieurs autres systèmes de la matière condensée (Fradkin *et al.*, 2010).

hydrostatique de FeSe. Dans le deuxième chapitre, nous développons le cadre théorique de la diffusion Raman et dérivons les principaux résultats que nous utilisons dans la suite. Le troisième chapitre détaille des aspects techniques de notre travail expérimental : échantillons, matériel, conditions de mesure, analyse. Dans les deux derniers chapitres, nous présentons nos résultats. Le quatrième porte sur les mesures réalisées à pression nulle. Nous y étudions les fluctuations nématiques dans la phase tétragonale, l'évolution des phonons à travers la transition structurale, ainsi que le gap supraconducteur. Le cinquième concerne l'étude du riche diagramme de phases de FeSe sous pression hydrostatique. Nous avons suivi l'évolution des excitations électroniques de basse énergie, notamment les fluctuations nématiques. Nous nous sommes également intéressés au comportement des phonons sous pression, ainsi qu'à la phase supraconductrice.

Chapitre 1

FeSe, le plus « simple » des supraconducteurs à base de fer

Nocturnal poetry
Dressed in the whitest silver you'd smile at me
Every night I wait for my sweet Selene
— Sonata Arctica, *My Selene*

Pendant près de 70 ans, les seuls matériaux supraconducteurs répertoriés étaient des éléments simples ou des alliages. Depuis une trentaine d'années, plusieurs nouvelles familles de composés sont apparues : les cuprates supraconducteurs en 1986, première famille dont la température critique a dépassé la température de liquéfaction du diazote $T_{N_2,\mathrm{liq}} = 77\,\mathrm{K}$; les composés à fermions lourds ; les supraconducteurs organiques ; les supraconducteurs covalents ; et la dernière famille, découverte par Kamihara *et al.* (2008), celle des supraconducteurs à base de fer, notés FeSC (cf. figure 1.1). Ce sont en quelque sorte des cousins des cuprates, puisque leurs diagrammes de phases présentent certaines similitudes, mais ils ont aussi leurs spécificités et leur propre complexité. Nous présentons dans ce chapitre l'état de l'art sur les FeSC. Après avoir énoncé leurs propriétés caractéristiques, nous nous focalisons sur FeSe, en détaillant la nature des phases nématique et supraconductrice. Nous décrivons ensuite son diagramme de phases sous pression. Une dernière partie est consacrée aux couches minces de FeSe, afin d'en donner un bref aperçu « culturel ».

1.1 Les supraconducteurs à base de fer

Dans cette partie, nous décrivons les propriétés communes [1] à tous les supraconducteurs à base de fer et l'état de l'art des connaissances expérimentales et théoriques sur ces matériaux, afin de mieux interpréter les résultats de notre travail.

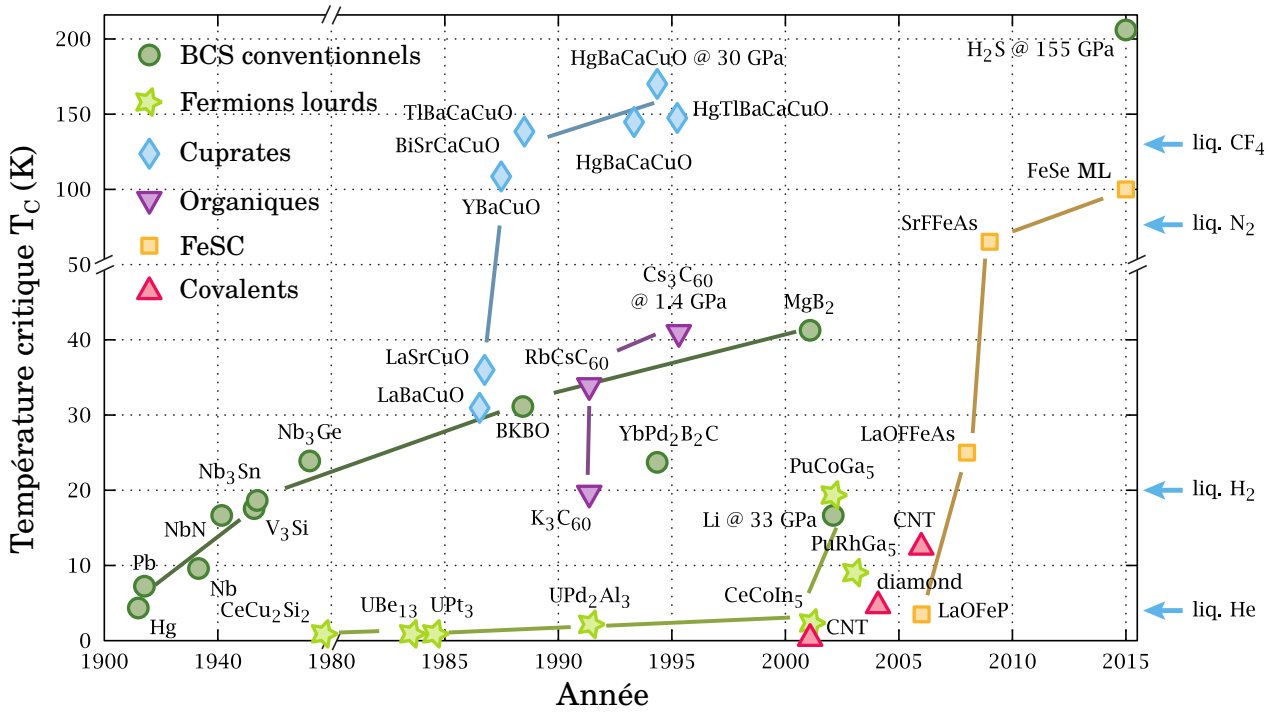


Figure 1.1 – Évolution au fil du temps de la température critique des matériaux supraconducteurs. Adapté de Ray (2016).

1.1.1 Classification

Les supraconducteurs à base de fer (**FeSC**) sont classés en sous-familles selon leur stœchiométrie (figure 1.2). La famille la plus « simple »[2] est celle qui contient un atome de fer pour un atome de chalcogène par maille élémentaire. Leur structure ne contient que la brique élémentaire de tous les FeSC, à savoir les plans carré de fer autour desquels alternent les atomes de chalcogène[3] (Se, S ou Te). C'est à cette famille qu'appartient FeSe, dont la maille élémentaire contient un atome de fer et un atome de selenium. Les autres familles contiennent des atomes intercalés entre les couches élémentaires. Dans la famille 111 (incluant e.g. LiFeAs), ce sont des atomes d'un élément pnictogène qui alternent autour des atomes de fer dans les couches élémentaires. La famille 122 inclut le composé $BaFe_2As_2$, l'un des FeSC les plus étudiés car sa synthèse a vite été maîtrisée et son diagramme de phases peut être exploré par différents paramètres de contrôle : dopages en électrons, dopages en trous, dopages isovalent et pression hydrostatique. D'autres composés 122 contiennent des chalcogènes dans les couches élémentaires, e.g. KFe_2Se_2. La famille 1111 est celle du premier FeSC découvert historiquement : $LaO_{1-x}F_xFeAs$. La dernière famille est celle des composés ayant une stœchiométrie plus complexe.

Mentionnons également la découverte récente de deux nouvelles sous-familles. La première

1. Si les propriétés des autres FeSC diffèrent de celles de FeSe, nous le précisons.
2. Du point de vue structural.
3. Les supraconducteurs à base de fer comportant des éléments pnictogènes (colonne 15 du tableau périodique) sont appelés pnictures de fer. De même, on parle de chalcogénures de fer pour ceux qui possèdent des atomes chalcogènes (colonne 16 du tableau périodique).

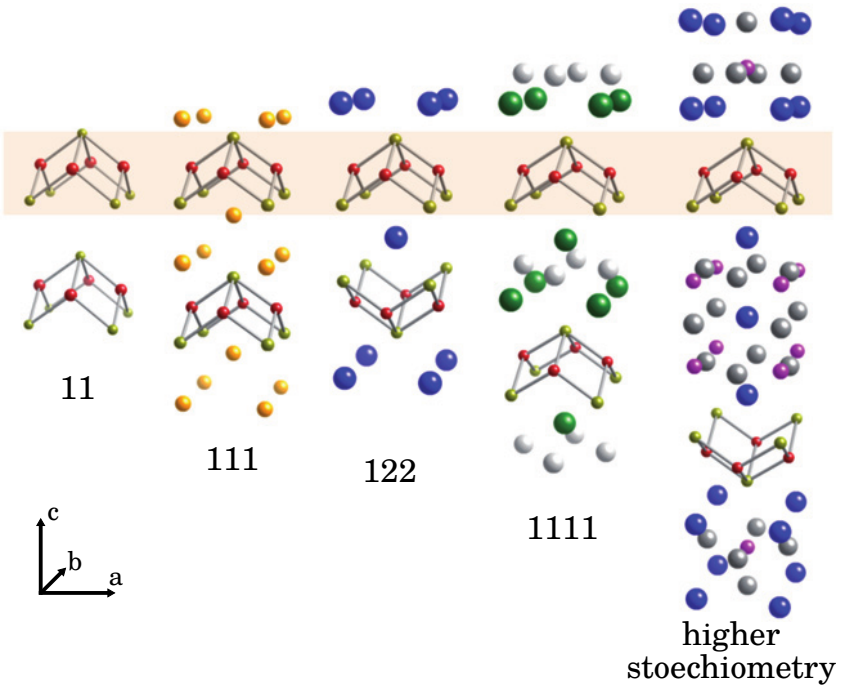


Figure 1.2 – Les différentes sous-familles de supraconducteurs à base de fer, classées en fonction de leur stœchiométrie. Les couches de fer-chalcogène ou fer-pnictogène, bloc élémentaire commun à tous les FeSC, sont surlignées en beige (Paglione et Greene, 2010).

est nouvelle par sa structure et a la stœchiométrie 112 (Katayama *et al.*, 2013, Yakita *et al.*, 2014). La seconde est nouvelle par sa composition, qui ne contient ni pnictogène, ni chalcogène, mais de l'hydrogène : ainsi le composé LaFeSiH a une structure similaire à LaFeAsO (Bernardini *et al.*, 2017).

Dans la suite, nous notons parfois Ba122 pour désigner $BaFe_2As_2$, KBa122 pour $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ et CoBa122 pour $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$.

1.1.2 Des supraconducteurs non conventionnels

La chute de résistivité et le diamagnétisme parfait, qui caractérisent la transition supraconductrice, montrent des transitions de phase étroites et bien définies (figure 1.3a). Le transport est régi par une charge $2e$, due à la formation de paires de Cooper, comme l'indiquent les sauts de conductance quantifiés dans une jonction Josephson (figure 1.3b). L'état singulet des paires de Cooper possède un moment magnétique total nul, mesuré par la décroissance du Knight-shift du ^{57}Fe sous T_c en RMN (figure 1.3c).

Cependant, les FeSC ne sont pas des supraconducteurs BCS conventionnels, car leur couplage électron-phonon est trop faible pour expliquer la supraconductivité (Boeri *et al.*, 2008, Subedi *et al.*, 2008), même si l'on tient compte du magnétisme du fer (Bazhirov et Cohen, 2012, Koufos *et al.*, 2014).

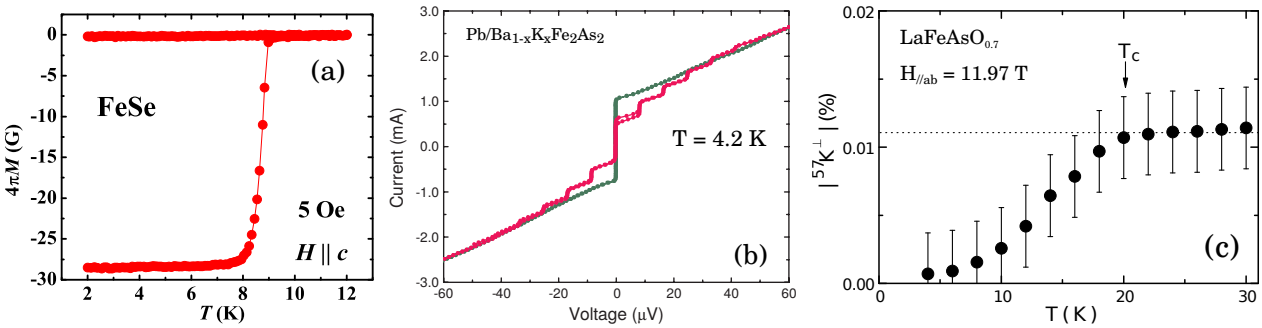


FIGURE 1.3 – (a) Courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé FeSe, qui montre la transition supraconductrice à $T_c = 9\,\mathrm{K}$ (Sun *et al.*, 2015). (b) Caractéristique courant–tension d'une jonction Josephson $\mathrm{Pb/Ba_{1-x}K_xFe_2As_2}$ sous l'irradiation d'un champ micro-ondes (courbe rose) montrant des marches de Shapiro (Zhang *et al.*, 2009). (c) Décroissance à 0 du Knight-shift sous T_c de $\mathrm{LaFeAsO_{0.7}}$, preuve d'un état de paires de Cooper singulets (Terasaki *et al.*, 2009).

1.1.3 Structure cristalline

Le bloc constitutif commun à tous les FeSC est la couche élémentaire fer-pnictogène (ou fer-chalcogène). C'est le motif qui est surligné en beige dans la figure 1.2. Cette couche est formée d'un réseau plan carré d'atomes de fer. Les atomes de pnictogènes (respectivement chalcogènes) sont situés de part et d'autre de ce plan, alternativement au-dessus et en dessous. Chaque atome de fer est ainsi lié à quatre atomes de pnictogènes (resp. chalcogènes) et forme avec eux un tétraèdre. Les cristaux tridimensionnels de la famille 11 sont formés d'empilements de ces couches élémentaires. Pour les composés des autres familles, des atomes ou structures atomiques sont intercalés entre les couches.

La structure cristalline de chaque famille est montrée dans la figure 1.2, avec l'orientation des axes cristallins a, b et c, et la maille élémentaire de FeSe est présentée dans la figure 1.4. À température ambiante, les cristaux de FeSC appartiennent au groupe ponctuel[4] D_{4h}. La maille élémentaire est donc tétragonale : $a = b \neq c$ et les axes sont orientés à 90 ° les uns des autres. À basse température, les composés parents subissent une transition structurale, qui change leur groupe ponctuel à[5] D_{2h}, ce qui signifie que leur maille élémentaire devient orthorhombique : $a \neq b \neq c$ mais les axes sont toujours orientés à 90 ° les uns des autres.

Notations cristallographiques

La maille la plus épurée est une maille tétragonale à 1Fe/maille, de hauteur c (en rouge sur la figure 1.4). Lorsque l'alternance des atomes d'arsenic (ou de selenium) au-dessus et au-dessous des plans des atomes de fer est prise en compte, la maille élémentaire de ces composés comporte non plus un atome de fer par maille mais deux. Le doublement de la maille élémentaire implique un repliement (*folding*) de la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque, dont l'aire est alors réduite de moitié. Dans la littérature, les études

4. Plus précisément, FeSe appartient au groupe ponctuel $D_{4h}^7 = P4/nmm$ et CoBa122 / KBa122 appartiennent au groupe ponctuel $D_{4h}^{17} = I4/mmm$.

5. $D_{2h}^{21} = Cmma$ pour FeSe et $D_{2h}^{23} = Fmmm$ pour CoBa122 et KBa122.

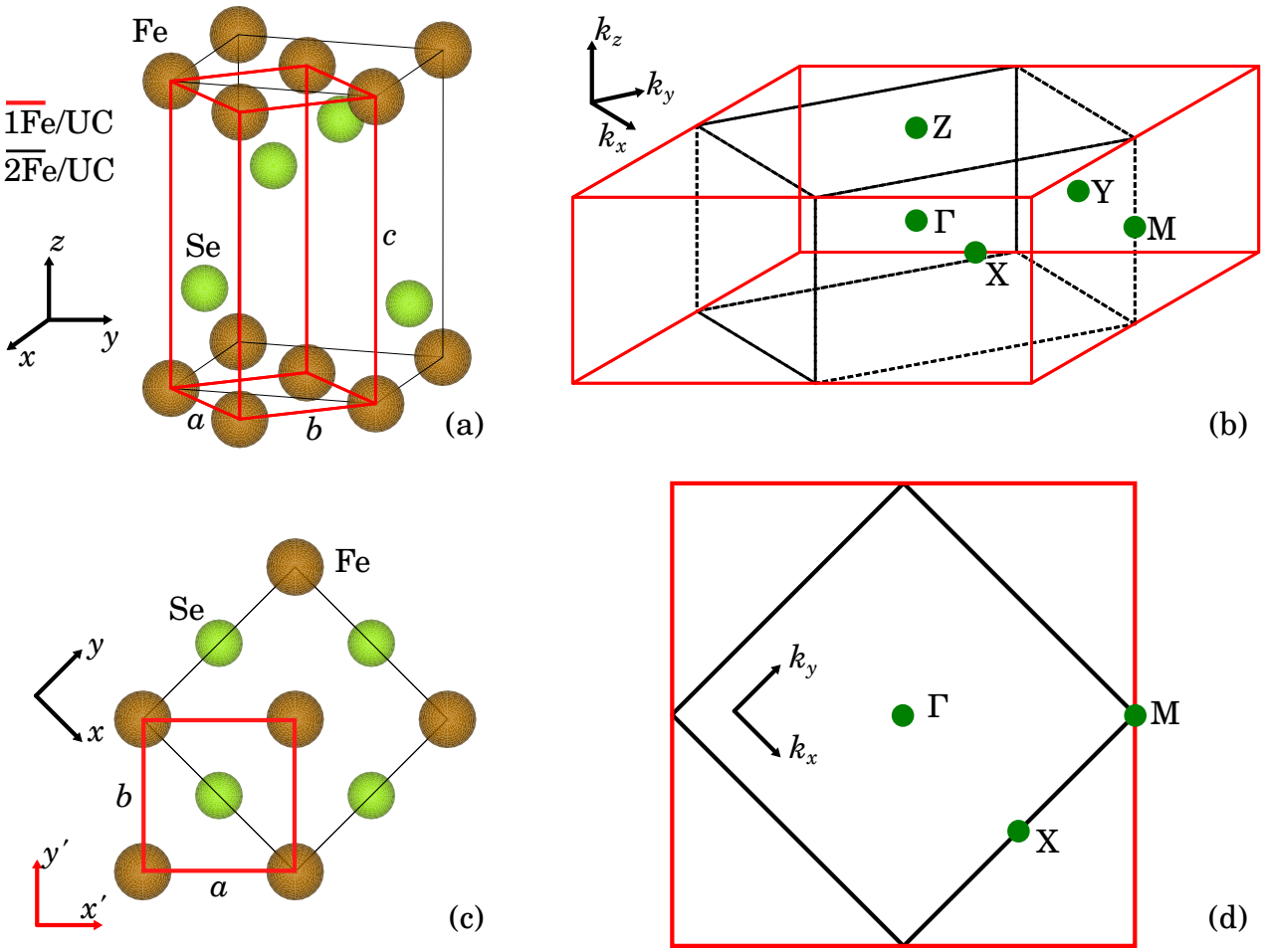


Figure 1.4 – Structure cristalline et premières zones de Brillouin de FeSe. (a) Mailles cristallines 3D à 2Fe/maille (noire) et 1Fe/maille (rouge). (b) PZB correspondantes avec les points de haute symétrie : $\Gamma\,(0,0,0)$, $X\,(1,0,0)$, $Y\,(0,1,0)$, $M\,(1,1,0)$ et $Z\,(0,0,1)$. (c)–(d) Projections dans le plan des atomes de fer. Les mailles cristallines des figures (a) et (c) ont été dessinées avec le logiciel VESTA3 (Momma et Izumi, 2011).

théoriques considèrent généralement la maille à 1 atome de fer par maille, tandis que les études expérimentales (e.g. celles d'ARPES) utilisent la « vraie » maille complète du système, i.e. celle à deux atomes de fer. Dans la suite de cette thèse, nous utilisons par défaut la maille à 1 atome de fer. L'utilisation d'autres mailles est expressément signalée.

Pour décrire les propriétés électroniques des solides, on se place dans l'espace réciproque et on trace les premières zones de Brillouin (PZB) associées aux différentes mailles cristallines de l'espace réel (figure 1.4b). Le centre de la première zone de Brillouin, de coordonnées $(0,0,0)$ est noté Γ et le bord de la BZ est noté $M(1,1,0)$ en unités $(\pi/a, \pi/a, \pi/c)$. Nous allons voir dans la section 1.2.2.2 que ce sont ces deux points qui sont les plus importants pour la physique des FeSC.

Enfin, les FeSC étant des matériaux quasi-2D (cf. section 1.2.2.2) leurs propriétés selon

l'axe c varient peu. On ne s'intéresse donc généralement qu'à la projection dans le plan des atomes de fer de leurs structures dans les espaces réel et réciproque (figures 1.4c et 1.4d).

1.1.4 Diagrammes de phases des pnictures

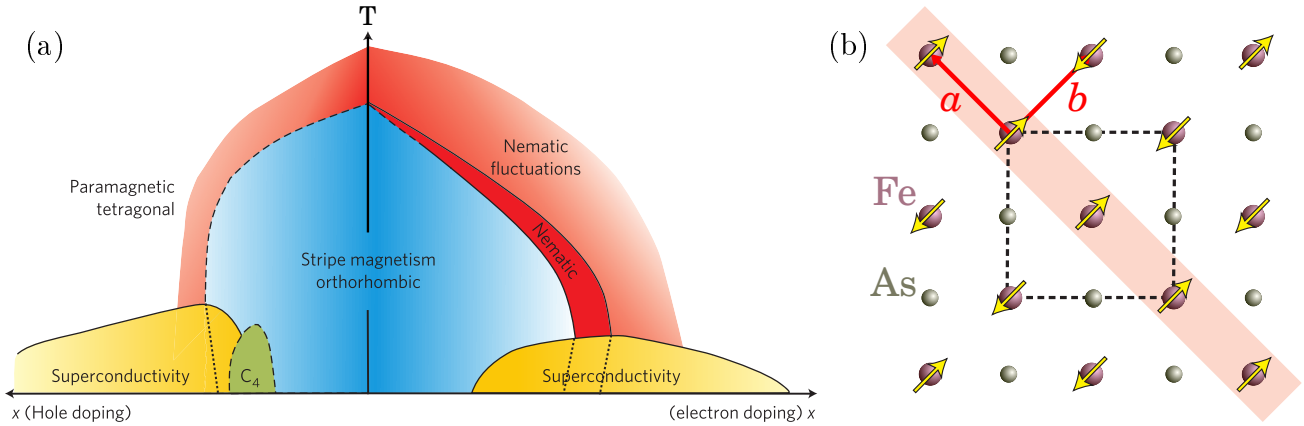


Figure 1.5 – (a) diagramme de phases générique de $BaFe_2As_2$ (Fernandes *et al.*, 2014). (b) Structure magnétique des pnictures de fer dans la phase AFM. La bande rouge souligne l'alignement ferromagnétique dans l'axe a. Le carré en pointillés délimite la maille élémentaire magnétique à 2 atomes de fer. Adapté de Paglione et Greene (2010).

Nous décrivons ici le diagramme de phases générique des pnictures en fonction du dopage en trous et en électrons (vers la droite), qui est représentatif de la plupart des FeSC (figure 1.5a). D'autres paramètres de contrôle existent, comme le dopage isovalent et la pression hydrostatique. Leurs diagrammes de phases sont similaires à celui du dopage en porteurs de charge (Paglione et Greene, 2010).

Le composé parent (e.g. $BaFe_2As_2$) est métallique et possède à haute température une structure tétragonale paramagnétique. Lorsque l'on abaisse la température, il subit une double transition magnéto-structurale par laquelle sa structure devient orthorhombique et un ordre magnétique statique d'onde de densité de spin antiferromagnétique (noté AFM SDW [6]) s'établit. Le lien étroit entre les transitions magnétique et structurale (dans les composés 122 notamment) indique la présence d'un couplage magnéto-élastique (Cano *et al.*, 2010, Fernandes *et al.*, 2010).

Dans la structure orthorhombique, les paramètres de maille a et b deviennent inéquivalents : $a < b$ (section 1.3.2). L'ordre magnétique est schématisé dans la figure 1.5b. Les moments magnétiques des atomes de fer s'ordonnent ferromagnétiquement selon l'axe a et antiferromagnétiquement selon l'axe b. On parle d'ordre antiferromagnétique par rayures (*stripe AFM*).

6. *Antiferromagnetic Spin Density Wave.*

1.1.4.1 Dopage en électrons

Lorsqu'on dope le système en électrons[7], les transitions structurale et magnétique se séparent, la seconde suivant de près la première : $T_N \leq T_S$, avec T_S la température de la transition structurale et T_N la température de Néel de la transition magnétique. Ces deux transitions sont du second ordre. Quand le dopage augmente, une phase supraconductrice apparaît à basse température, à l'intérieur de la phase orthorhombique magnétique et les deux phases coexistent (Drew *et al.*, 2009, Julien *et al.*, 2009, Laplace *et al.*, 2009, Marsik *et al.*, 2010). Sa température critique T_c atteint sa valeur maximale à un dopage proche de celui où disparaissent les transitions magnétique et structurale. Au-delà de ce dopage dit « optimal », la T_c diminue jusqu'à la disparaition de la phase supraconductrice.

1.1.4.2 Dopage en trous

Dans le cas du dopage en trous[8], les transitions magnétique et structurale sont simultanées et du premier ordre. Quand le dopage augmente, une réentrance de la structure tétragonale à l'intérieur de la phase magnétique a été rapportée récemment (Avci *et al.*, 2014, Boehmer *et al.*, 2015a). Puis la supraconductivité apparaît, avant que ne disparaisse la phase tétragonale magnétique. La question de la coexistence homogène entre les phases magnétique et supraconductrice n'est pas encore complètement clarifiée (Julien *et al.*, 2009, Wiesenmayer *et al.*, 2011, Mallett *et al.*, 2015). Comme dans le cas du dopage électrons, l'optimum de T_c et la disparition de la phase orthorhombique magnétique se produisent à des dopages proches.

1.2 Propriétés générales de FeSe

FeSe est un cas à part dans la famille des FeSC. Il a une structure cristalline très simple (cf. figure 1.4) et nous allons voir que son diagramme de phases est un peu différent de celui de la plupart de ses congénères. En outre, c'est un système très prometteur pour la supraconductivité. En effet, il a été démontré que la température critique T_c, qui est d'environ 9 K dans les monocristaux volumiques de FeSe à pression nulle, peut être considérablement augmentée dans des conditions particulières, e.g. sous pression hydrostatique (section 1.5) ou en élaborant des monocouches (section 1.6). Nous nous intéressons dans cette section aux propriétés générales des monocristaux massifs de FeSe à pression nulle.

1.2.1 Diagrammes de phases en dopage de FeSe

Il existe trois diagrammes de phases en dopage pour FeSe : dopage en soufre, dopage en cobalt ou dopage en tellure. Nous nous intéressons ici au dopage en soufre. Nous discutons ensuite brièvement les deux autres.

7. Par substitution e.g. d'atomes de cobalt aux atomes de fer dans $BaFe_2As_2$.
8. Par substitution e.g. d'atomes de potassium ou de sodium aux atomes de baryum dans $BaFe_2As_2$.

1.2.1.1 Effet de la « pression chimique » : dopage en soufre $FeSe_{1-x}S_x$

Le soufre étant situé dans la même colonne du tableau périodique que le selenium, la substitution chimique de l'un par l'autre ne change pas le taux de porteurs de charge dans le système. En revanche, l'atome de soufre étant plus petit que celui de selenium, la maille élémentaire est réduite, ce qui est équivalent à une « pression chimique » positive.

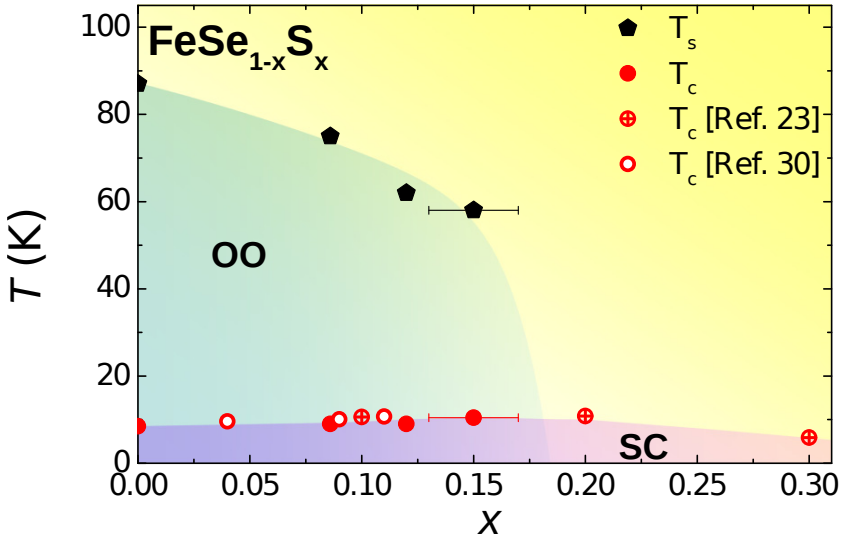


Figure 1.6 – Diagramme de phases Température – Dopage en soufre de FeSe (Watson *et al.*, 2015a).

La figure 1.6 montre le diagramme de phases Température T – Dopage en soufre x de FeSe. Il présente trois phases. À haute température, comme pour tous les FeSC, le système a une structure tétragonale, quel que soit le dopage. Quand on abaisse la température à faible dopage ($x \lesssim 15\,\%$), sa structure devient orthorhombique sous la température de transition structurale T_S. Celle-ci diminue quand on augmente le taux de substitution de soufre x, passant de $T_S \approx 90\,\mathrm{K}$ à dopage nul à $40\,\mathrm{K} \leq T_S \leq 60\,\mathrm{K}$ pour $x \approx 15\,\%$ selon les études (Watson *et al.*, 2015a, Hosoi *et al.*, 2016, Urata *et al.*, 2016). Au-delà de $x \approx 15\,\%$, la phase orthorhombique disparaît, i.e. le système a une structure tétragonale à toute température. La différence majeure du diagramme de phases de FeSe par rapport à ceux de la plupart des FeSC est l'absence d'ordre magnétique à longue portée à l'intérieur de la phase nématique à pression nulle (Khasanov *et al.*, 2008, McQueen *et al.*, 2009b).

À plus basse température apparaît la phase supraconductrice, sous la température critique T_c. C'est là une autre propriété remarquable du diagramme de phases de $FeSe_{1-x}S_x$: cette phase est déjà présente dans le composé parent (pour lequel $T_c \approx 9\,\mathrm{K}$) ce qui est rare parmi les FeSC [9]. La température critique augmente d'abord lentement [10] avec le dopage, parallèlement à la diminution de T_S, ce qui suggère une compétition entre les phases supraconductrice et

9. La supraconductivité dans le composé parent est également observée dans LiFeAs (Wang *et al.*, 2008) et NaFeAs (Parker *et al.*, 2009).

10. L'augmentation est d'environ 2 K au dopage optimal.

nématique[11] (Abdel-Hafiez *et al.*, 2015, Watson *et al.*, 2015a, Wang *et al.*, 2016). Cette observation est contrebalancée par le fait que la distortion orthorhombique augmente à la transition supraconductrice (Wang *et al.*, 2016). Ces deux effets sont toutefois trop faibles pour en tirer une conclusion définitive quant au lien entre nématicité et supraconductivité. Après l'annulation de T_S, T_c diminue avec le dopage jusqu'à devenir nulle aux alentours de 40 % de substitution en soufre (Mizuguchi *et al.*, 2009).

L'absence d'ordre magnétique statique et la présence d'une transition supraconductrice font de FeSe un composé de référence, que nous avons étudié comme témoin du rôle de l'ordre magnétique aussi bien vis-à-vis de la phase nématique que de l'état supraconducteur dans les FeSC.

1.2.1.2 Importance de la stœchiométrie

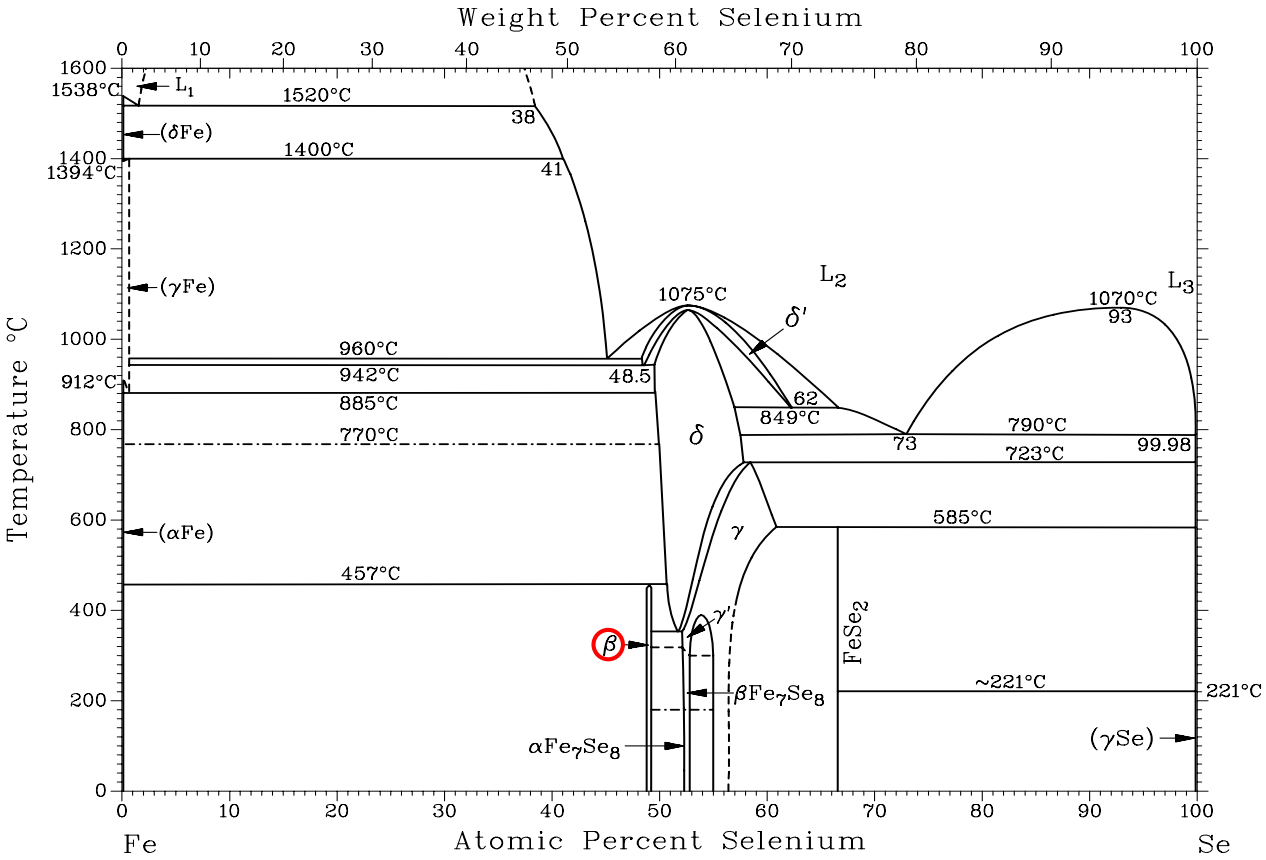


Figure 1.7 – Diagramme de phases de synthèse chimique de FeSe. La phase β est entourée en rouge. (Okamoto, 1991)

Le diagramme de phases de synthèse chimique de FeSe est complexe (figure 1.7). La phase qui nous intéresse pour obtenir le composé supraconducteur est la phase β, obtenue pour un quasi-équilibre stœchiométrique : 49 % d'atomes de selenium pour 51 % d'atomes de

11. Nous utilisons indifféremment les termes « nématique » et « orthorhombique » pour désigner la phase de symétrie C_2 (cf. section 1.1.4).

fer. Les premières études de FeSe affirmaient pourtant que le composé supraconducteur était nettement déficient en selenium : $FeSe_{0.88}$ pour Hsu *et al.* (2008) et $FeSe_{0.92}$ pour Margadonna *et al.* (2008). Cette affirmation a été démentie par McQueen *et al.* (2009a) qui ont montré que cette déficience était en fait due à la formation d'oxides lors de la synthèse chimique et que le quasi-équilibre stœchiométrique est au contraire très important pour les propriétés essentielles du matériau : ainsi, le composé $Fe_{1.01}Se$ est supraconducteur et possède une transition structurale tandis que le composé $Fe_{1.03}Se$ n'a ni transition supraconductrice, ni transition structurale.

1.2.1.3 Autres substitutions chimiques possibles

Les deux autres substitutions chimiques possibles pour FeSe sont les dopages en cobalt et en tellure. Le premier se substitue au fer et dope le système en électrons. Son diagramme de phases est analogue à celui du dopage en soufre (Urata *et al.*, 2016), à ceci près que T_c et T_S diminuent de concert quand on dope en cobalt (Urata *et al.*, 2016). Le tellure se substitue au selenium et est isovalent, mais induit une pression chimique négative, car l'atome de tellure est plus gros que celui de selenium. Cette substitution chimique est plus délicate à réaliser et seules certaines concentrations sont accessibles sur des cristaux. Le diagramme de phases résultant est assez différent de celui du dopage en soufre (Mizuguchi et Takano, 2010).

Nous n'entrons pas dans les détails de ces diagrammes de phases car nous n'avons pas réalisé d'étude en fonction de la substitution chimique. Retenons simplement que les multiples paramètres de contrôle permettant d'étudier les propriétés de FeSe et plus généralement des FeSC font de ces matériaux une famille riche et complexe.

1.2.2 Propriétés électroniques

Nous décrivons ici les propriétés électroniques de FeSe, déterminées par le transport électrique et les mesures de la structure électronique dans l'espace réciproque.

1.2.2.1 Propriétés de transport et caractère multibande

FeSe est un semimétal compensé, ce qui signifie que la densité d'électrons est égale à celle des trous et qu'elles sont faibles par rapport à celle d'un métal [12] : $n \sim 10^{20}\,\mathrm{cm}^{-3}$ (Huynh *et al.*, 2014). Les propriétés de transport de FeSe sont régies par les orbitales $3d$ du fer, qui dominent la densité d'états électroniques au niveau de Fermi (Subedi *et al.*, 2008, Eschrig et Koepernik, 2009, Singh, 2010, Bazhirov et Cohen, 2012, Koufos *et al.*, 2014). La résistivité a une dépendance quasi-linéaire en température, ce qui montre bien un comportement métallique, mais elle est typiquement de l'ordre de quelques centaines de $\mu\Omega$.cm, soit environ deux ordres de grandeur plus élevée que dans les métaux usuels [13]. FeSe présente en outre un effet de magnétorésistance de la résistance dans le plan (a, b) dans un champ magnétique selon l'axe c, qui s'explique par son caractère multibande (Amigó *et al.*, 2014). La magnétorésistance augmente brutalement à la transition structurale, y compris sous pression

12. Dans les métaux ordinaires, $n \sim 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}$ (Ashcroft et Mermin, 1976)
13. Ce qui est cohérent avec la densité de porteurs de charge qui est deux ordres de grandeur plus faible.

hydrostatique (Knöner *et al.*, 2015). Cette augmentation est corrélée à l'apparition des fluctuations de spin, qui jouent donc potentiellement un rôle dans la modification de la structure électronique dans la phase orthorhombique (Rößler *et al.*, 2015). Enfin, la dépendance en température du champ critique $H_{C,2}(T)$ et celle de l'effet Hall, dont le comportement non linéaire traduit la participation à la fois des trous et des électrons, confirment le caractère fortement multibande de FeSe (Klein *et al.*, 2010, Lei *et al.*, 2012).

1.2.2.2 Structure électronique

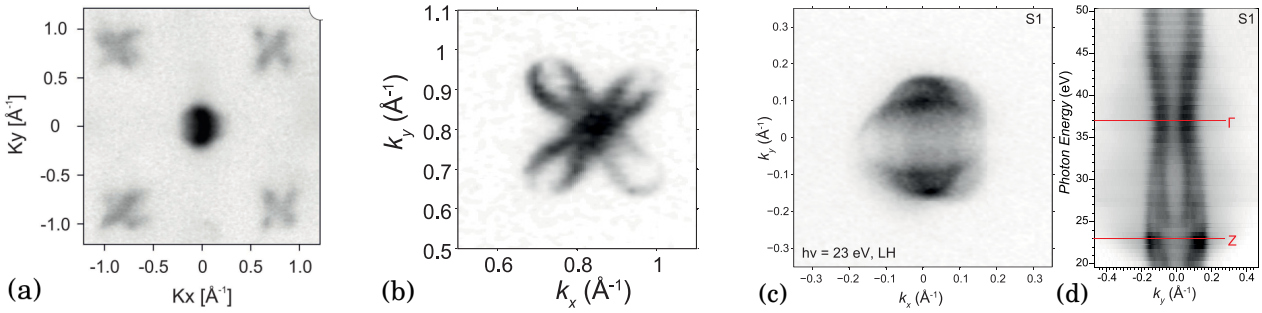


Figure 1.8 – Surfaces de Fermi de FeSe mesurées par ARPES à basse température. (a) Intégralité de la PZB à 10 K (Fedorov *et al.*, 2016). On voit bien la poche trous circulaire en centre de zone de Brillouin (point Γ) et les deux poches électrons elliptiques orthogonales en bord de zone (point M). Agrandissements (b) sur les poches électrons au point M à 7 K (Watson *et al.*, 2016) et (c) sur la poche trous au point Γ à 10 K (Watson *et al.*, 2015b). Le dédoublement de la poche et sa forme elliptique sont dus à la présence de domaines orthorhombiques jumeaux dans la phase nématique (cf. section 1.3). (d) Dépendance en énergie des photons à 10 K (équivalente à un déplacement selon la direction k_z le long de la surface de Fermi au point $k_x = 0$) qui montre le caractère quasi-2D de FeSe. On n'observe qu'une seule surface de Fermi car la seconde a disparu à basse température.

La spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES [14]) est une technique expérimentale puissante qui permet de sonder directement la structure électronique des solides. Celle de FeSe est constituée de quatre poches dans la phase tétragonale, une de type trous circulaire centrée au point Γ, à laquelle s'ajoute une seconde de type trous également circulaire au point Z, et deux de type électrons elliptiques autour du point M (cf. figure 1.8). Les poches trous en Γ et Z ont un contenu orbital d_{xz} / d_{yz} (Maletz *et al.*, 2014, Fanfarillo *et al.*, 2016 ; les deux orbitales sont dégénérées à $T > T_S$) et sont séparées d'environ 30 meV. Cette séparation, due au couplage spin-orbite (Cvetkovic et Vafek, 2013) persiste jusqu'à haute température ($T > 150$ K) (Zhang *et al.*, 2015). Au point M, l'une des poches électrons a un contenu orbital $d_{xz} + d_{xy}$, l'autre $d_{yz} + d_{xy}$ (Watson *et al.*, 2016, Fanfarillo *et al.*, 2016). Notons que les mesures d'ARPES sont présentées dans la « vraie » maille cristallographique qui est la maille à 2 atomes de fer (Brouet *et al.*, 2012). La PZB est donc celle dessinée en noir dans la figure 1.4d, tournée de 45 °, d'où l'orientation des cartographies de la figure 1.8.

14. *Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy*

Outre son diagramme de phases original, une autre propriété importante qui distingue FeSe des autres FeSC est que son énergie de Fermi est particulièrement petite (Lubashevsky *et al.*, 2012). Elle est estimée de l'ordre de $3 - 7\,\mathrm{meV}$ pour les électrons et $\sim 8 - 10\,\mathrm{meV}$ pour les trous (Kasahara *et al.*, 2014). Ces énergies sont du même ordre de grandeur que le gap supraconducteur (cf. section 1.4). De plus, le vecteur d'onde de Fermi $k_F \sim 0.5\,\mathrm{nm}^{-1}$ et la longueur de cohérence des paires de Cooper $\xi \sim 5\,\mathrm{nm}$ (cf. section 1.4) vérifient $k_F.\xi \sim 2$. FeSe est donc dans un régime dit de *BCS-BEC crossover*, dans lequel les propriétés des quasiparticules sont à mi-chemin entre celles d'un supraconducteur [15] et celles d'un condensat de Bose-Einstein [16] (Chen *et al.*, 2005). Ce régime est particulièrement intéressant car il pourrait conduire à de nouveaux états de la matière. Les calculs théoriques de Fanfarillo *et al.* (2016) expliquent la petitesse des surfaces de Fermi de FeSe par un mécanisme d'échange de fluctuations de spin sélectif en orbitales, qui abaisse les bandes de type trous et réhausse les bandes de type électrons.

1.3 FeSe : phase nématique

L'existence d'une phase dite nématique a rapidement été révélée dans les FeSC, pour lesquels elle apparaît comme universelle. Son existence a été suggérée également dans certains cuprates supraconducteurs (Kivelson *et al.*, 1998). Cependant, sa signature n'est ni unique, ni ubique dans les cuprates (Fradkin *et al.*, 2010). Nous présentons ici la définition et les principales propriétés de cette phase.

1.3.1 Introduction au concept de nématicité

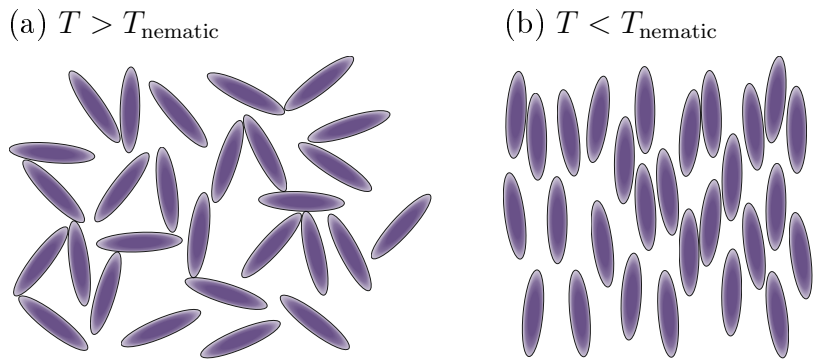


Figure 1.9 – Représentation schématique de deux phases des cristaux liquides : (a) phase liquide désordonnée à $T > T_{\mathrm{nematic}}$; (b) phase nématique à $T < T_{\mathrm{nematic}}$.

C'est Georges Friedel, au début du XXe siècle, qui, s'intéressant aux cristaux liquides, définit les différents états de ces systèmes, notamment la phase nématique. La définition générale communément répandue aujourd'hui et applicable aux FeSC est la brisure de la symétrie de rotation du système sans brisure de la symétrie de translation (Chaikin et Lubensky, 2000).

15. BCS fait référence à la théorie BCS de la supraconductivité.
16. BEC pour *Bose-Einstein Condensate*.

Dans les cristaux liquides, la phase liquide de haute température possède une symétrie de rotation et une symétrie de translation continues : les nématogènes, i.e. les molécules constitutives des cristaux liquides, peuvent s'orienter dans n'importe quelle direction et se positionner n'importe où (figure 1.9a). Quand on abaisse la température en dessous de la température de transition nématique, les nématogènes tendent à s'orienter tous selon une même direction, mais leur position demeure quelconque (figure 1.9b).

Dans les FeSC, le système à haute température possède une symétrie de rotation d'ordre 4 et une périodicité translationnelle définie par les paramètres de la maille élémentaire. Quand on abaisse la température, la symétrie de rotation est brisée (elle est abaissée à l'ordre 2), mais la périodicité de la maille élémentaire n'est pas affectée [17]. Par analogie avec les cristaux liquides, on parle de transition nématique. Nous allons voir que cette brisure de la symétrie de rotation affecte non seulement la structure cristallographique mais aussi, et de façon beaucoup plus prononcée, ses propriétés électroniques. C'est la raison pour laquelle on parle de phase nématique et non pas simplement de phase orthorhombique : la distortion orthorhombique n'est que l'une des manifestations de cette phase.

En l'absence de contrainte mécanique extérieure, l'état fondamental dans la phase orthorhombique est doublement dégénéré : si l'on considère un repère orthonormé fixe dans l'espace (x, y, z), z étant la direction du paramètre de maille c, l'axe long de la maille élémentaire orthorhombique a deux orientations possibles : soit selon x, soit selon y. Par analogie avec le modèle d'Ising magnétique où les spins ont deux états possibles, on parle de nématicité de type Ising.

Comme précédemment, la revue de la littérature présentée ici concerne FeSe, bien que la plupart des résultats soient communs avec les pnictures. Le cas échéant, nous faisons allusions aux différences notables entre FeSe et Ba122.

1.3.2 Transition structurale

Une conséquence directe de la transition nématique est la distortion structurale qui transforme la maille élémentaire tétragonale à haute température en une maille orthorhombique à basse température [18]. Dans les monocristaux de FeSe non dopés à pression ambiante, cette transition orthorhombique se produit à $T_S \approx 90\,\mathrm{K}$ (McQueen *et al.*, 2009b).

Le panneau gauche de la figure 1.10 montre une représentation schématique de la maille élémentaire 2D à 1 fer. Dans la phase tétragonale ($T > T_S$) les paramètres de maille a et b sont égaux, de sorte que les atomes de fer forment un réseau à base carrée. Dans la phase orthorhombique ($T < T_S$) ils deviennent inégaux ($a < b$) et la maille élémentaire adopte une structure à base rectangulaire.

La dépendance en température des paramètres de maille mesurés par dilatation thermique et diffraction de neutrons par des poudres (panneau central de la figure 1.10) montre que les valeurs de a et b se séparent à T_S de façon continue, i.e. la transition est du second ordre, ce qui est confirmé par le ramollissement quasi-total du module élastique (cf. section 1.3.6.1).

17. Contrairement par exemple à une phase antiferromagnétique où la périodicité de la maille élémentaire est doublée.

18. Puisque cette transition est identique à la transition nématique et qu'elle a été rapportée avant que ne soient constatées les anisotropies des propriétés électroniques, la température de transition nématique est notée T_S, selon la convention usuelle des transitions structurales.

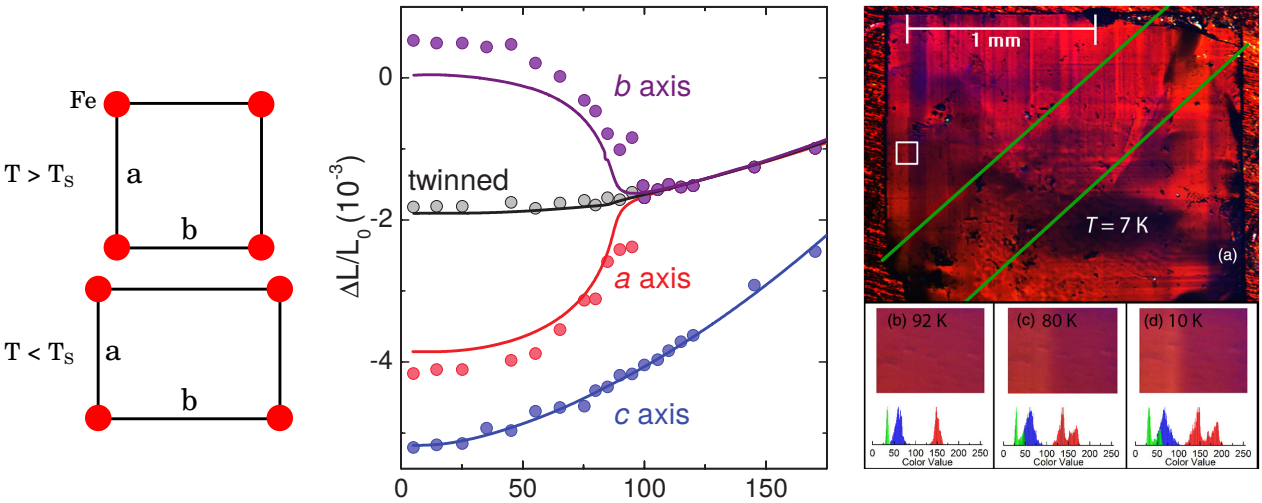


Figure 1.10 – Manifestations de la transition structurale.
Gauche : représentation schématique de la maille élémentaire 2D à un atome de fer, qui passe d'une structure à base carrée dans la phase tétragonale ($T > T_S$) à une structure à base rectangulaire dans la phase orthorhombique ($T < T_S$).
Milieu : dépendance en température des paramètres de maille de FeSe mesurés par dilatation thermique (lignes en trait plein, Boehmer *et al.*, 2013) et diffraction de neutrons par des poudres (cercles pleins, Khasanov *et al.*, 2010b).
Droite : image en lumière polarisée d'un monocristal de FeSe à $T = 7\,\mathrm{K}$, faisant apparaître des domaines orthorhombiques orientés selon la direction [100] dans la maille tétragonale (parallèlement aux bords de l'échantillon). Les encarts (b), (c) et (d) sont des agrandissements de la zone délimitée par le carré blanc dans la figure (a), avec leur décomposition en couleurs rouge, verte et bleue. Le canal rouge s'intensifie en dessous de la température de transition structurale $T_S \approx 90\,\mathrm{K}$, avec l'apparition d'un contraste entre les zones de domaines différents à 80 K et 10 K (Tanatar *et al.*, 2016).

Parallèlement, la dépendance en température du paramètre c ne montre aucun accident à T_S. Notons que la distortion structurale est faible [19] :

$$\delta \equiv \left|\frac{a-b}{a+b}\right| \approx 0.4\,\% \tag{1.1}$$

La distortion structurale peut se produire dans l'une ou l'autre des directions du plan (a, b). Cette orientation a priori aléatoire se fait par groupes macroscopiques [20] : on parle de « domaines structuraux jumeaux » [21], qui sont une conséquence remarquable du caractère doublement dégénéré de l'état fondamental orthorhombique. En effet, il suffit d'un microscope pour voir apparaître en lumière polarisée un contraste entre les domaines où l'axe long est dans une direction et ceux où il est dans l'autre direction (panneau droit de la figure 1.10). En l'absence de contrainte élastique extérieure, les deux types de domaines sont présents ; on dit alors que les cristaux sont mâclés (*twinned*). Il est possible de les démâcler

19. Cet ordre de grandeur vaut aussi pour les pnictures, e.g. Ba122 (Huang *et al.*, 2008).
20. Sans doute à cause de contraintes de cisaillement locales infinitésimales.
21. *Twin structural domains.*

en appliquant une contrainte élastique uniaxiale qui favorise une direction particulière pour l'axe orthorhombique long.

1.3.3 Anisotropie des propriétés électroniques

Simultanément à l'ordre structural apparaît une anisotropie des propriétés électroniques. Celle-ci a deux facettes : les degrés de liberté orbitaux (ou de charge) et les degrés de liberté de spin. Certaines techniques expérimentales permettent d'identifier quels degrés de liberté entrent en jeu. Nous allons les considérer séparément dans ce qui suit.

1.3.3.1 Degrés de liberté orbitaux / de charge

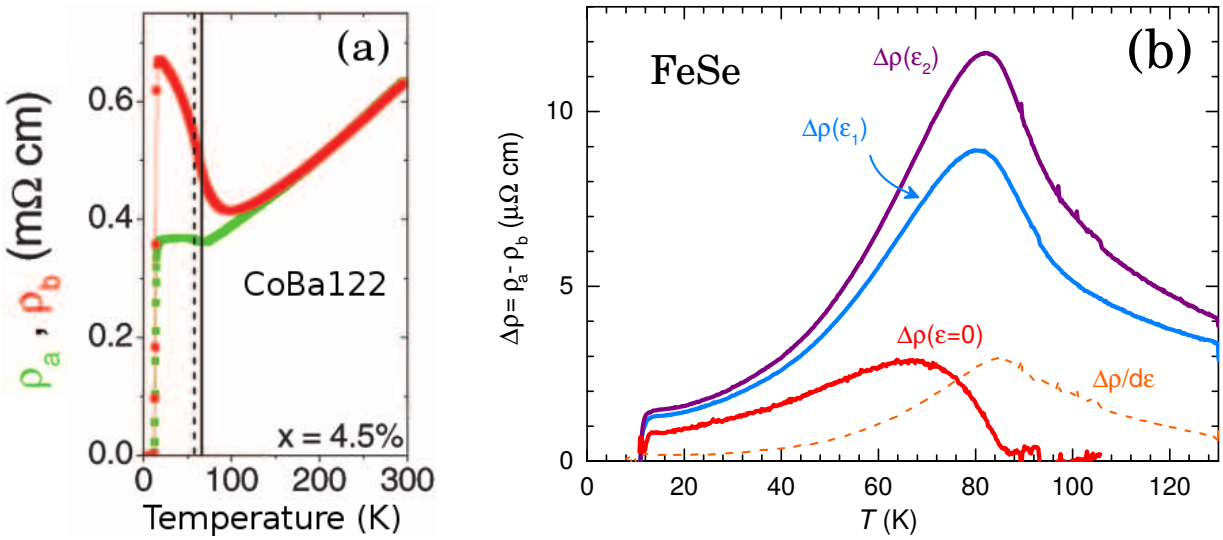


FIGURE 1.11 – (a) Dépendance en température de la résistivité de CoBa122 selon les axes a et b dans le plan des atomes de fer sous l'effet d'une contrainte uniaxiale (Chu *et al.*, 2010). (b) Dépendance en température de l'anisotropie de résistivité $\Delta\rho = \rho_a - \rho_b$ de FeSe pour différentes valeurs de la déformation élastique ϵ : $\epsilon_2 > \epsilon_1 > 0$ (Tanatar *et al.*, 2016).

Anisotropie de la résistivité et élastorésistance Proche de T_S, sous l'effet d'une contrainte uniaxiale, la résistivité devient fortement anisotrope entre les directions a et b dans le plan des atomes de fer (figure 1.11a). Cette anisotropie ne peut pas être imputée uniquement à la contrainte uniaxiale car elle dépend de la température, tandis que la déformation élastique est gardée constante. De plus, cette anisotropie persiste dans la limite de déformation élastique nulle (figure 1.11b). Le constat de cette anisotropie de la résistivité a conduit au développement de la technique d'élastorésistance, qui permet de sonder les fluctuations nématiques dans la phase tétragonale (cf. section 1.3.6.2).

Modification de la structure de bandes La transition nématique occasionne une modification de la structure de bandes vue par ARPES. La dégénérescence entre les orbitales

d_{xz} et d_{yz} (cf. section 1.2.2.2) est levée au point Γ : le contenu en orbitales de la surface de Fermi devient exclusivement d_{xz} (Watson *et al.*, 2016, Fanfarillo *et al.*, 2016). Quant au point M, il n'y a pas encore de consensus sur l'interprétation de ce qui s'y passe : toutes les études voient un gap important d'environ 50 meV, mais Watson *et al.* (2016) et Fedorov *et al.* (2016) affirment que ce gap existe déjà à $T > T_S$ et n'est par conséquent pas associé à la transition nématique. Ils l'expliquent comme une séparation entre les bandes de contenu d_{xy} d'une part et d_{xz}/d_{yz} d'autre part. Au contraire, Fanfarillo *et al.* (2016) le voient s'ouvrir à T_S et l'associent à la levée de dégénérescence entre les orbitales d_{xz} et d_{yz}, en accord avec des études plus anciennes (Nakayama *et al.*, 2014, Shimojima *et al.*, 2014, Watson *et al.*, 2015b, Zhang *et al.*, 2015). La forme exacte du paramètre d'ordre nématique orbital n'est donc pas encore bien établie, mais il est acquis qu'il doit changer de signe lors de la transformation $k_x \leftrightarrow k_y$ et donc briser la symétrie tétragonale.

Oscillations quantiques À basse température ($T \lesssim 1\,\mathrm{K}$), sur des monocristaux de très bonne qualité, il est possible d'observer des oscillations de la résistance mesurée en fonction du champ magnétique, appelées oscillations quantiques ou oscillations de Shubnikov-de Haas. L'analyse de ces oscillations fournit des renseignements très précis sur la structure électronique, tels que l'aire des surfaces de Fermi, les vecteurs d'onde de Fermi ou les masses effectives des quasiparticules. Notons que puisque les oscillations quantiques ne sont mesurables qu'à basse température, elles renseignent sur la structure électronique dans la phase orthorhombique des FeSC.

La combinaison des mesures d'ARPES et d'oscillations quantiques permet d'identifier trois surfaces de Fermi dans la phase orthorhombique de FeSe, qui sont trois des quatre présentes dans la phase tétragonale : la petite surface de Fermi présente uniquement autour du point Z a disparu à la transition nématique (Watson *et al.*, 2015b). Ces poches sont petites dans le plan $k_z = 0$ ($\sim 1\,\%$ de l'aire de la surface de Fermi) mais s'élargissent quand k_z augmente, pour atteindre $\sim 4\,\%$ de l'aire de la surface de Fermi en $k_z = \pi/c$. (Terashima *et al.*, 2014). Il faut en outre nuancer le caractère multibande. En effet, la dépendance en température du champ critique $H_{c,2}$ suggère que les propriétés supraconductrices sont dominées par une bande (Audouard *et al.*, 2015, Kang *et al.*, 2016).

Chute de la densité de porteurs La densité de porteurs extraite des données de magnétorésistance et de résistivité de Hall chute à la transition nématique, parallèlement à l'augmentation de leur mobilité (Huynh *et al.*, 2014). Ceci est une conséquence du déplacement des bandes, qui réduit non seulement le nombre de porteurs, mais aussi le taux de collisions entre quasiparticules.

Dédoublement du Knight shift Le pic RMN du ^{77}Se mesuré parallèlement aux liaisons fer–fer se dédouble à la transition nématique (Baek *et al.*, 2014, Boehmer *et al.*, 2015b). Ce dédoublement ne peut pas être expliqué simplement par le changement d'environnement ressenti par les atomes de ^{77}Se dû à la transition structurale. En effet, le dédoublement observé atteint 6 % du Knight shift, soit environ 20 fois la distortion structurale (cf. equation 1.1). En revanche, il est très bien expliqué en termes d'un ordre nématique ferro-orbital dans lequel l'orbitale d_{xz} domine dans un certain type de domaines et l'orbitale d_{yz} domine dans l'autre.

Notons que des mesures de STM et RMN sur les composés NaFeAs et $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ révèlent bien au-dessus de T_S des ordres nématiques / orbitaux à courte portée, vraisemblablement nucléés autour de défauts. Cela renforce l'idée de fluctuations nématiques électroniques importantes dans la phase tétragonale des FeSC (Rosenthal *et al.*, 2014, Iye *et al.*, 2015).

1.3.3.2 Degrés de liberté magnétiques

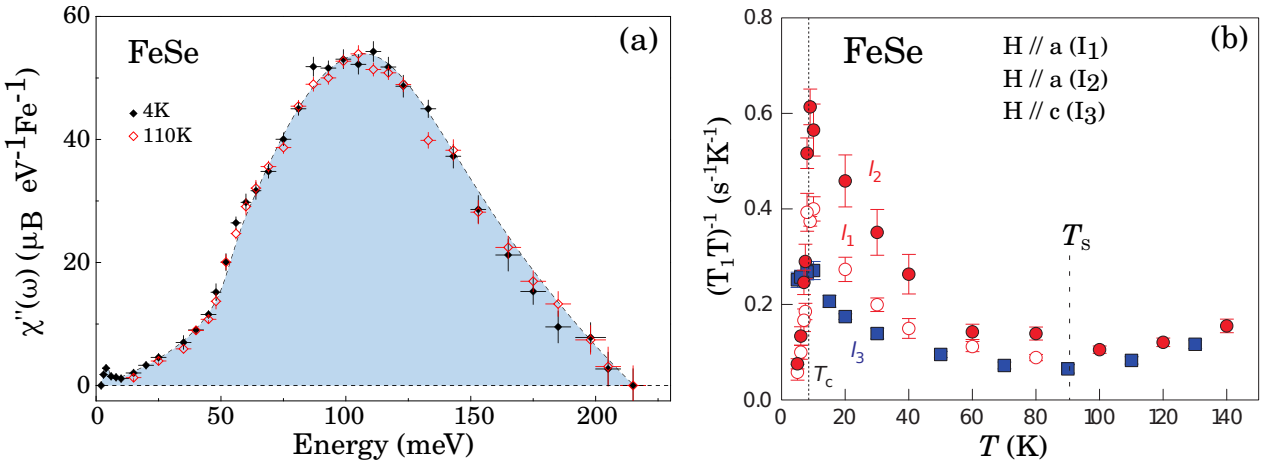


FIGURE 1.12 – Fluctuations magnétiques de FeSe. (a) Somme des fluctuations magnétiques de Néel et de type *stripe*, sondées par des mesures de diffusion inélastique des neutrons (Wang *et al.*, 2016c). Les fluctuations dominantes sont à haute énergie $\sim 100\,\text{meV}$, mais on remarque tout de même un pic de résonance à $4\,\text{meV}$ dans l'état supraconducteur ($T = 4\,\text{K}$). (b) Taux de relaxation spin-réseau mesuré par RMN (Baek *et al.*, 2014). Sa croissance, qui indique l'apparition de fluctuations magnétiques de basse énergie, commence sous T_S. On note que les intensités I_1 et I_2, qui correspondent aux mesures selon les deux directions des liaisons fer–fer, ne sont pas égales sous T_S, ce qui révèle une anisotropie des fluctuations magnétiques.

Neutrons Les mesures de neutrons rapportent la coexistence de fluctuations magnétiques de deux types : des fluctuations antiferromagnétiques de Néel de vecteur d'onde (π, π) et des fluctuations antiferromagnétiques par rayures de vecteur d'onde $(\pi, 0)$ ou $(0, \pi)$. À toute température, ces fluctuations existent principalement à haute énergie $E \sim 100\,\text{meV}$ (figure 1.12a). Sous T_S néanmoins, les fluctuations de basse énergie ($E < 30\,\text{meV}$) de type *stripe*, qui brisent la symétrie tétragonale, augmentent sensiblement, tandis que celles de type Néel disparaissent (Wang *et al.*, 2016c). Bien qu'il s'agisse seulement de fluctuations dans le cas de FeSe, puisqu'aucun ordre magnétique à longue portée n'a été mesuré (Khasanov *et al.*, 2008, McQueen *et al.*, 2009b) leur intensité à $T_c < T < T_S$ est comparable à celle mesurée dans les autres FeSC (Rahn *et al.*, 2015). De plus, les fluctuations à $2.5\,\text{meV}$ augmentent sous T_S avec une allure de type paramètre d'ordre et les fluctuations à $4\,\text{meV}$ montrent un pic de résonance dans l'état supraconducteur (Wang *et al.*, 2016b). Ce double lien avec les phases nématique et supraconductrice est un argument en faveur d'une origine magnétique commune de ces deux transitions.

Taux de relaxation spin-réseau Le taux de relaxation spin-réseau $1/(T_1T)$ mesuré par RMN montre que les fluctuations de spin de basse énergie sont faibles dans la phase tétragonale, aussi bien dans le plan des atomes de fer que selon l'axe c, et qu'elles ne deviennent fortes que bien en dessous de la transition structurale (Baek *et al.*, 2014, Boehmer *et al.*, 2015b et figure 1.12b) en accord avec les mesures de neutrons qui voient peu de fluctuations magnétiques de basse énergie à $T > T_S$ (Wang *et al.*, 2016c). De plus, l'évolution en température du $1/(T_1T)$ n'est pas proportionnelle au ramollissement du module de cisaillement (cf. section 1.3.6.1) ce qui contraste fortement avec le comportement observé dans CoBa122 (Fernandes *et al.*, 2013) mais n'est pas nécessairement contradictoire avec le scénario théorique dans lequel la transition nématique est pilotée par les fluctuations de spin (cf. section 1.3.4).

1.3.4 Origine microscopique de la nématicité : modèles

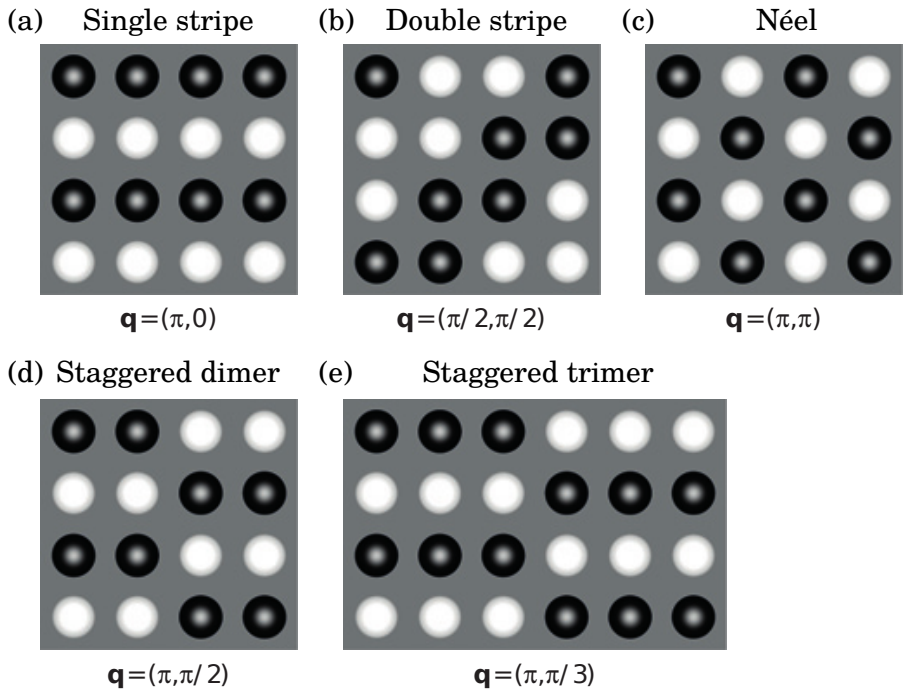


Figure 1.13 – Principales structures magnétiques colinéaires envisageables pour FeSe. Toutes sont antiferromagnétiques. Les atomes blancs correspondent à un spin vers le haut, les noirs à un spin vers le bas. (a) Rayures simples (*single stripe*), (b) rayures doubles (*double stripe*), (c) Néel, (d) dimères alternés, (e) trimères alternés (Glasbrenner *et al.*, 2015).

La nématicité se manifeste dans les degrés de liberté orbitaux et magnétiques. Les modèles théoriques qui tentent de l'expliquer partent donc logiquement soit d'une interaction magnétique, soit d'une interaction orbitale (Fernandes *et al.*, 2014). Malgré l'absence d'ordre magnétique statique à pression nulle dans FeSe, l'existence de fluctuations de spin observées par les mesures de neutrons (section 1.3.3.2) rend envisageable un scénario magnétique. Différentes approches ont été proposées.

Une première approche suggère la présence d'un « ordre caché » appelé onde de densité de charge imaginaire iCDW, qui représente un motif de courants locaux entre les atomes de fer et dont le paramètre d'ordre est imaginaire (Kang et Tešanović, 2011, Chubukov *et al.*, 2015). Les fluctuations de cet ordre caché entrent en compétition avec les fluctuations de spin quand l'énergie de Fermi est petite ($E_F \sim T_S \sim 1-10\,\mathrm{meV}$) ce qui est le cas de FeSe, contrairement aux pnictures qui ont des surfaces de Fermi plus grandes. C'est cette compétition entre les deux ordres qui supprime l'ordre magnétique (Chubukov *et al.*, 2015). Notons que l'apparition de l'ordre magnétique sous pression implique que la taille des surfaces de Fermi augmente, ce qui ne semble pas être le cas, d'après les mesures d'oscillations quantiques (cf. section 1.5.3).

Une autre étude, menée par Wang *et al.* (2015), s'intéresse à la frustration des moments magnétiques locaux. Les fluctuations magnétiques associées peuvent conduire à un ordre paramagnétique quantique nématique, i.e. un ordre nématique où les spins ont des corrélations antiferromagnétiques uniquement à courte portée, même à température nulle.

Glasbrenner *et al.* (2015) expliquent la frustration magnétique dans FeSe comme étant due à la quasi-dégérescence de plusieurs états magnétiques : dimères AFM, trimères AFM, tétramères AFM et AFM par monobandes (*single stripe*). Ce résultat diffère du cas de la plupart des pnictures, pour lesquels l'ordre AFM *single stripe* est nettement plus stable que tous les autres. Les quatre états magnétiques quasi-dégénérés brisent la symétrie tétragonale et la distortion orthorhombique associée est *quantitativement* en accord avec les résultats expérimentaux. Les fluctuations associées coopèrent donc pour établir l'ordre nématique, tandis que la compétition entre leurs états de spin empêche l'établissement d'un ordre magnétique à longue portée.

Toujours à partir de la frustration magnétique, certaines études présentent l'état fondamental de FeSe comme un ordre quadrupolaire de spin où les quadrupoles sont des produits des matrices de Pauli. Yu et Si (2015) trouvent un ordre antiferroquadrupolaire par rayures tandis que Wang *et al.* (2016d) démontrent un ordre ferroquadrupolaire. Dans les deux cas l'ordre en question permet d'expliquer l'ordre nématique de type Ising à température finie.

Enfin, des tentatives de théories unifiées commencent à apparaître, qui doivent permettre d'expliquer la variété des diagrammes de phases observés parmi les FeSC en traitant sur un pied d'égalité les fluctuations magnétiques et orbitales. Selon Chubukov *et al.* (2016), l'établissement d'un ordre magnétique dans les FeSC dépend de la valeur de l'énergie de Fermi E_F : l'ordre ne s'établit pas si E_F est faible, comme dans FeSe, mais il s'établit si E_F est importante, comme dans les pnictures. Yamakawa *et al.* (2016) en revanche pointent le rôle du couplage de Hund pour expliquer les différences entre FeSe et les pnictures.

1.3.5 Symétrie et paramètre d'ordre nématiques

Le paramètre d'ordre Δ d'une transition qui brise la symétrie de rotation mais pas la symétrie de translation d'un système est un directeur : il définit une direction mais pas un sens. Dans le cas de la transition nématique dans les FeSC, il a deux directions possibles qui sont les deux directions des liaisons fer–fer, puisque les anisotropies structurale et électroniques apparaissent selon ces directions. Pour distinguer les deux états, il doit de plus changer de signe quand il passe d'une direction à l'autre : $\Delta(y,x) = -\Delta(x,y)$. C'est ce qui caractérise dans la théorie des groupes la symétrie $\mathrm{B_{1g}}$, qui se transforme comme le facteur de forme $(x,y) \mapsto x^2 - y^2$, à condition de considérer la maille à un atome de fer. Si l'on

considère la maille à deux fers, les axes x et y sont tournés à 45 ° par rapport aux liaisons fer–fer, donc le paramètre d'ordre nématique a la symétrie B_{2g}, qui se transforme comme $(x, y) \mapsto x.y$ (Tinkham et McKay, 2003). Enfin, puisque la transition nématique se produit à T_S, son paramètre d'ordre doit être nul à $T > T_S$ et non nul à $T < T_S$.

1.3.6 Sonder les fluctuations nématiques

Les degrés de liberté structuraux, orbitaux et de spin sont tous trois affectés par la transition nématique. Réciproquement, tous trois sont susceptibles de piloter la transition, même si d'une part de nombreux arguments expérimentaux (cf. section 1.3.3) et théoriques (section 1.3.4) prêchent contre les degrés de liberté structuraux et que d'autre part il n'y a pas d'ordre magnétique à longue portée dans FeSe. Afin de comprendre la nature de l'ordre nématique et ainsi de progresser dans la compréhension de la physique des FeSC, il faut donc déterminer quel est le pilote de la transition. Or, pour des raisons de symétrie, les trois doivent coexister quand l'ordre nématique est établi, ce qui rend cette tâche difficile (Fernandes *et al.*, 2014). En revanche, l'étude des fluctuations nématiques dans la phase tétragonale devrait permettre d'identifier le paramètre d'ordre primaire car ce dernier se comporte alors comme un « champ extérieur » pour les paramètres d'ordre secondaires.

Seules trois techniques permettent à l'heure actuelle de sonder les fluctuations nématiques dans la phase tétragonale : le module de cisaillement ; l'élastorésistance ; et la spectroscopie Raman ! Nous décrivons brièvement ci-dessous les deux premières. La spectroscopie Raman en tant que sonde des fluctuations nématiques est présentée dans le chapitre 2.

1.3.6.1 Module de cisaillement

D'après la théorie de Landau des transitions de phase, tout paramètre d'ordre possédant la symétrie B_{1g} [22] doit se coupler linéairement au paramètre d'ordre nématique (Landau et Lifchitz, 1984). C'est le cas du paramètre de déformation orthorhombique $\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$. La constante élastique associée doit alors tendre vers 0 à la transition structurale. Dans le cas d'une transition de phase du second ordre, parallèlement aux fluctuations des degrés de liberté électroniques, il y a donc un ramollissement de la constante élastique dans la phase tétragonale.

Ce ramollissement peut être mesuré directement grâce à des mesures d'ultrasons (Fernandes *et al.*, 2010, Goto *et al.*, 2011, Yoshizawa *et al.*, 2012). Dans FeSe, de telles mesures ont été effectuées par Zvyagina *et al.* (2013), mais la gamme de températures explorée ne dépasse pas 170 K.

Des mesures de module d'Young complètent celles d'ultrasons. En effet, Boehmer *et al.* (2014) ont montré que le module d'Young Y_{110} [23], mesurable par des techniques de courbure élastique (*three-point bending*) est dominé dans CoBa122 et KBa122 par le module de cisaillement orthorhombique. On peut supposer que ce comportement est similaire dans FeSe [24]

22. Dans la maille à un atome de fer.

23. Nous nous référons ici à la maille à deux atomes de fer afin de garder les mêmes notations que dans la littérature. Dans cette maille, les axes x et y sont à 45 ° des liaisons fer–fer, donc la déformation élastique de symétrie nématique est appliquée dans la direction [110] et a la symétrie B_{2g} (cf. section 1.3.5).

24. Hypothèse qui est qualitativement valide, cf. chapitre 4.

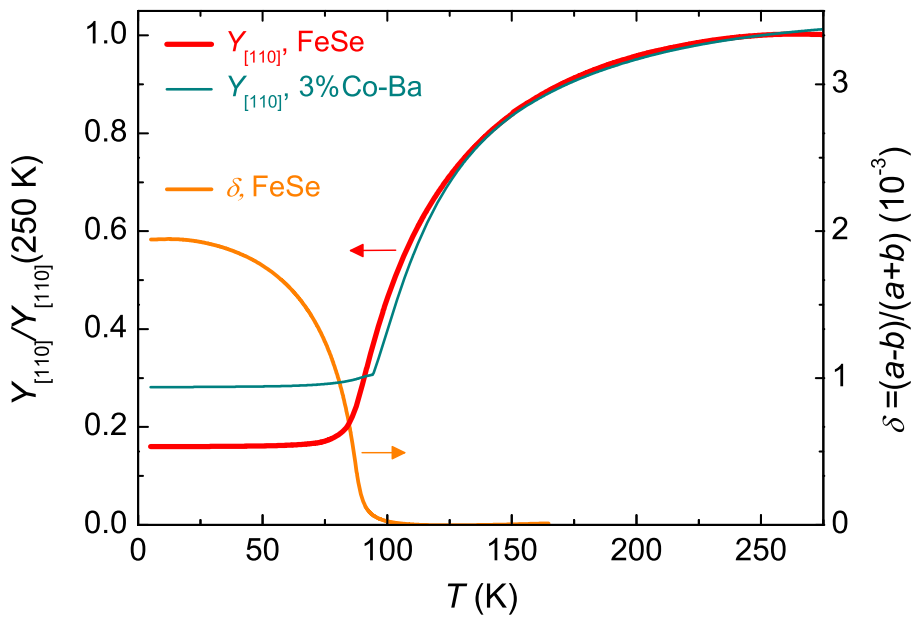


Figure 1.14 – Dépendances en température des modules d'Young de FeSe (rouge) et 3%Co-Ba122 qui possède une T_S proche de celle de FeSe (vert) et de la distortion orthorhombique de FeSe mesurée par dilatation thermique (orange) (Boehmer *et al.*, 2015b).

(Boehmer *et al.*, 2015b). La figure 1.14 montre la dépendance en température de $Y_{110}(T)$ dans FeSe, superposée à celle de CoBa122 dopé à 3 %, dont la T_S est proche de celle de FeSe. Dans les deux composés, on voit très bien le ramollissement du réseau précédant à haute température la transition structurale, ce qui confirme qu'elle est du second ordre. De façon remarquable, le ramollissement est même identique dans FeSe et dans $Ba(Fe_{0.97}Co_{0.03})_2As_2$, alors que les fluctuations magnétiques du premier dépendent peu de la température au-dessus de T_S. Il n'y a donc pas dans FeSe de loi d'échelle (*scaling*) entre la dépendance en température du module de cisaillement et celle des fluctuations magnétiques mesurées par RMN, contrairement à CoBa122 (Fernandes *et al.*, 2013). Ce constat était initialement un argument contre le scénario magnétique de la nématicité et a contribué au développement de théories plus élaborées, mais dont la plupart tiennent toujours compte des degrés de liberté de spin (cf. section 1.3.4).

1.3.6.2 Élastoresistance

L'élastorésistance est une sonde puissante des fluctuations nématiques électroniques, récemment développée par Chu *et al.* (2012). Elle consiste à mesurer l'anisotropie de résistivité η entre les axes a et b d'un cristal soumis à une déformation uniaxiale $\delta\epsilon$ ayant la symétrie nématique [25] :

$$\eta = \frac{\rho_b - \rho_a}{\rho_0} \propto \delta\epsilon \tag{1.2}$$

25. Idem, nous nous référons à la maille à deux atomes de fer afin de garder les notations de la littérature. Dans cette maille, la symétrie nématique est la symétrie B_{2g} (cf. section 1.3.5).

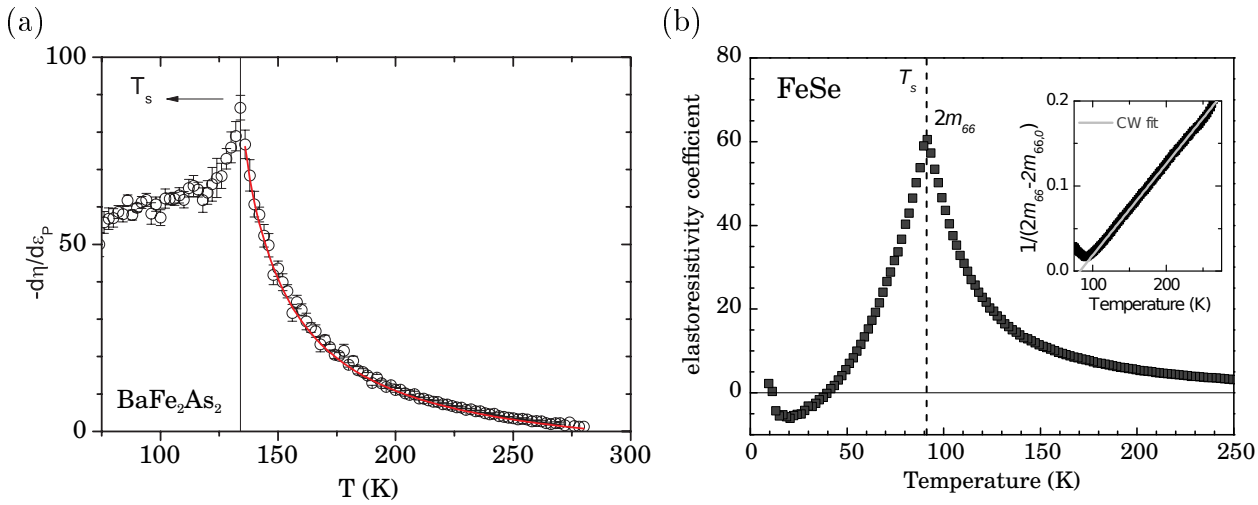


Figure 1.15 – (a) Dépendance en température du coefficient d'élastorésistance m_{66} de $BaFe_2As_2$ mesuré expérimentalement par Chu *et al.* (2012). La ligne rouge est un ajustement des points expérimentaux par une loi de Curie-Weiss, obtenue dans l'approximation de champ moyen. (b) Dépendance en température du coefficient d'élastorésistance m_{66} de FeSe mesuré expérimentalement par Tanatar *et al.* (2016). L'encart montre son inverse, qui a une dépendance en température linéaire.

avec $\rho_a(\delta\epsilon = 0) = \rho_b(\delta\epsilon = 0) \equiv \rho_0$ la résistivité en l'absence de déformation uniaxiale. On peut alors montrer que, dans le cas d'une transition nématique *d'origine purement électronique*, le coefficient d'élastorésistivité m_{66} est proportionnel à la susceptibilité nématique électronique :

$$m_{66} \propto \frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\epsilon} \propto \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\epsilon} = \chi_{\text{nematic}} \tag{1.3}$$

où ψ est le paramètre d'ordre nématique. Puisque la susceptibilité nématique diverge à l'approche de la transition, on s'attend donc à ce que le coefficient m_{66}, mesurable expérimentalement, diverge également quand on abaisse la température vers T_S. Au contraire, si la transition est d'origine structurale, aucune dépendance en température de ce coefficient n'est attendue. La figure 1.15 montre la dépendance en température du coefficient m_{66} mesuré dans $BaFe_2As_2$ [26] et dans FeSe. On voit que le coefficient montre une divergence en parfait accord avec la théorie de champ moyen i.e. en loi de Curie-Weiss :

$$m_{66}(T) = \frac{C}{T - T_0} \tag{1.4}$$

où C est une constante et T_0 est la température de Curie-Weiss ; dans un modèle de champ moyen, T_0 est la température de la transition nématique électronique, qui est renormalisée à T_S par le couplage avec le réseau cristallin [27] (cf. section 2.5.3). La divergence en loi de

26. Nous montrons exceptionnellement les données de $BaFe_2As_2$ car il s'agit historiquement des premières mesures d'élastorésistance.

27. Couplage « némato-élastique ».

Curie-Weiss est une preuve de l'origine purement électronique de la nématicité, qui n'est donc pas pilotée par les degrés de liberté structuraux.

La dépendance en température du coefficient d'élastorésistance de FeSe a également été mesurée par Watson *et al.* (2015b), Tanatar *et al.* (2016), Hosoi *et al.* (2016). Bien que les trois études s'accordent qualitativement sur sa divergence en loi de Curie-Weiss, elles trouvent des températures de Curie-Weiss très différentes : $T_0 \approx 66\,\mathrm{K}$ pour Watson *et al.* (2015b), $T_0 \approx 83\,\mathrm{K}$ pour Tanatar *et al.* (2016) et $T_0 \approx 30\,\mathrm{K}$ pour Hosoi *et al.* (2016).

Nous verrons par ailleurs au chapitre 4 que les températures de Curie-Weiss extraites par spectroscopie Raman sont généralement plus basses que celles extraites du coefficient d'élastorésistance. Il faut néanmoins être prudent lorsque l'on compare les deux techniques. En effet, une difficulté lors de l'interprétation des mesures d'élastorésistance est que, du point de vue microscopique, l'anisotropie de résistivité peut provenir aussi bien de la structure électronique que des taux de diffusion. Or rien ne permet de distinguer a priori les contributions respectives de chaque source. En outre, il est possible que le facteur de proportionnalité [28] entre le coefficient m_{66} et la susceptibilité nématique χ_{nematic} dans l'équation (1.3) dépende de la température, ce qui peut modifier sensiblement la valeur de T_0 extraite de ces mesures.

1.4 FeSe : phase supraconductrice

L'état supraconducteur est, comme son nom l'indique, le centre d'intérêt principal de la recherche en supraconductivité. Tous les efforts visent à comprendre le mécanisme microscopique qui donne lieu à de hautes températures critiques. S'il est préparé avec la bonne stœchiométrie, FeSe est supraconducteur avec une $T_c \approx 9\,\mathrm{K}$ (Hsu *et al.*, 2008, McQueen *et al.*, 2009a, Kasahara *et al.*, 2014). Comme les autres FeSC, c'est un supraconducteur non conventionnel, dont le mécanisme d'appariement n'est pas encore élucidé. Nous passons en revue les principaux résultats.

1.4.1 Appariement supraconducteur

Dans l'état supraconducteur, une bande d'énergie interdite, appelée gap et notée Δ, apparaît dans le spectre des excitations électroniques (Bardeen *et al.*, 1957). Par l'étude de ce gap, il est en théorie possible de remonter au mécanisme d'appariement des électrons, en vue d'élaborer, à terme, une théorie de la supraconductivité à haute température critique.

1.4.1.1 Structure du gap

L'état supraconducteur est caractérisé par son paramètre d'ordre, qui est une fonction d'onde macroscopique, proportionnelle au gap supraconducteur $\Delta(\mathbf{k})$. La symétrie du gap, entièrement déterminée par son amplitude et sa phase, reflète l'appariement des électrons à l'échelle microscopique et peut être déterminée expérimentalement. Pour des fermions, la fonction d'onde totale est antisymétrique dans l'échange de deux particules. Or d'après la décroissance du Knight shift dans les mesures de RMN sous T_c (Baek *et al.*, 2014, Boehmer

28. Le comportement de ce facteur de proportionnalité est mal connu car il est difficile à évaluer théoriquement.

et al., 2015b) les paires de Cooper sont singulets dans FeSe, comme dans les autres FeSC (Hirschfeld *et al.*, 2011). La partie de spin de la fonction d'onde est donc antisymétrique, ce qui implique que la partie orbitale est symétrique. Les symétries autorisées du gap sont donc s, d ou g.

L'absence ou l'existence de nœuds dans le gap est un critère fort qui permet de distinguer entre la symétrie s d'une part et les symétries d ou g d'autre part. Les nœuds sont des régions de l'espace où le gap s'annule. Dans le cas d'un gap de symétrie s *isotrope*, l'amplitude du gap est constante i.e. ne dépend pas du vecteur d'onde : $\Delta(\mathbf{k}) \equiv \Delta_0$. Au contraire, des gaps de symétrie d ou g possèdent des nœuds imposés par la symétrie, autour desquels la phase du gap change (figure 1.16d). La situation est toutefois compliquée par la possibilité d'une structure de symétrie s *anisotrope*, pour laquelle l'amplitude du gap dépend du vecteur d'onde et peut s'annuler accidentellement sans changement de la phase du gap (figure 1.16c). La plupart des mesures expérimentales suggèrent l'existence de minima du gap (i.e. l'absence de nœuds) dans plusieurs FeSC dont FeSe (section 1.4.2) ce qui constitue un argument fort en faveur d'un gap de symétrie s.

La phase du gap est une autre difficulté importante. Un gap de symétrie s ne change pas de signe sur une surface de Fermi (FS) donnée. En revanche, dans des systèmes multibandes (comme les FeSC) les gaps sur des FS différentes peuvent avoir des phases opposées, de sorte que le gap total change de signe et ce même si les amplitudes de chaque gap ne s'annulent pas (figures 1.16b et c). Or la détermination expérimentale de la phase du gap est ardue car peu de techniques y sont sensibles. Pourtant, cela permettrait de distinguer entre différents scénarios théoriques, qui prédisent ou non un changement de signe de la phase selon le mécanisme d'appariement considéré.

1.4.1.2 Mécanisme d'appariement et scénario $s_\pm$

La connaissance du paramètre d'ordre supraconducteur permet de remonter au mécanisme d'appariement des paires de Cooper. Dans le formalisme BCS, le gap supraconducteur se calcule avec la relation autocohérente :

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k},\mathbf{k}') \cdot \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tag{1.5}$$

où $V(\mathbf{k},\mathbf{k}')$ représente le potentiel d'interaction entre les électrons appariés et $E(\mathbf{k}) = \sqrt{\Delta(\mathbf{k})^2 + \epsilon(\mathbf{k})^2}$ est l'énergie des quasiparticules (Scalapino, 1995). La structure du gap dépend de la forme du potentiel d'interaction. Ainsi, dans le cas d'un potentiel attractif ($V < 0$), interbande ou intrabande, le gap ne change pas de signe et ne présente pas de noeuds, ce qui correspond à un scénario s_{++} (figure 1.16a). Pour un potentiel répulsif intrabande, le gap doit changer de signe sur une même FS et donc être de symétrie d ou g. Enfin, pour un potentiel répulsif interbande, il doit changer de signe entre deux surfaces de Fermi et ne présente donc pas nécessairement de nœuds, ce qui correpond à un scénario $s_\pm$ (figures 1.16b et c).

Le couplage électron-phonon seul n'est pas suffisant pour expliquer les hautes températures critiques des FeSC et de FeSe en particulier, y compris sous pression hydrostatique

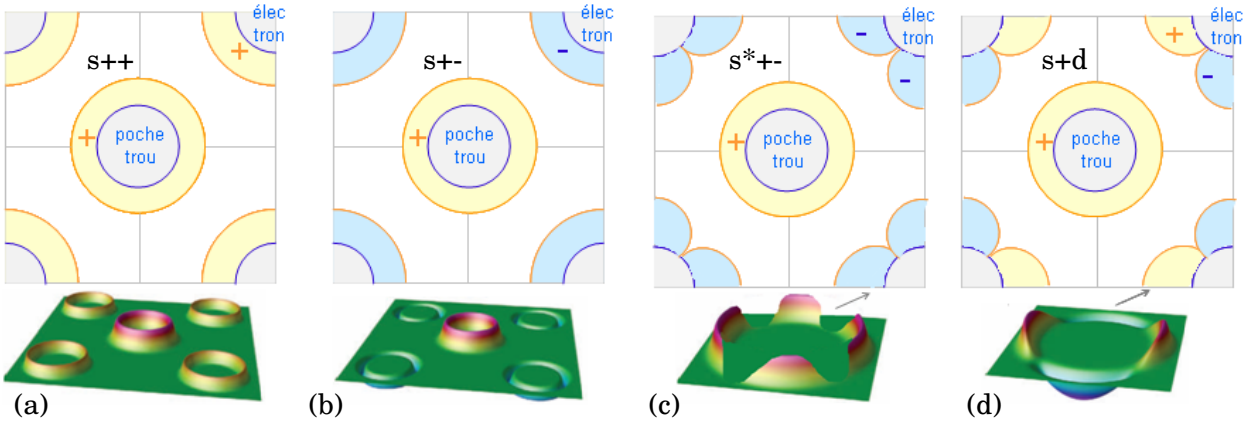


Figure 1.16 – Structures possibles du gap supraconducteur des FeSC dans un modèle à deux bandes : une de type trous au centre de la zone de Brillouin et une de type électrons en bord de zone. Le gap est représenté par une bande colorée autour de chaque surface de Fermi. Son amplitude correspond à la distance entre le trait orange qui le délimite et le trait bleu qui délimite la surface de Fermi. La phase du gap est indiquée par la couleur entre les traits bleu et orange : jaune pour une phase positive, bleu pour une phase négative. Le signe de la phase est arbitraire. (a) Gap de symétrie s isotrope sans changement de signe, noté s_{++}. (b) Gap de symétrie s isotrope avec changement de signe, noté $s_{\pm}$. (c) Gap de symétrie s isotrope en Γ et anisotrope en M avec changement de signe, noté $s^*_{\pm}$. (d) Gap de symétries s isotrope en Γ et d en M, noté $s + d$ (Mazin, 2010, Chauvière, 2011).

(Ksenofontov *et al.*, 2010, Ye *et al.*, 2013, Mandal *et al.*, 2014) et ce même si l'on tient compte du magnétisme du fer (section 1.1.2).

Pour pallier l'insuffisance de l'interaction électron-phonon, la principale alternative est celle d'une interaction électron-électron. Dès la découverte de $LaFeAsO_{1-x}F_x$ en 2008, des études théoriques se sont intéressées en particulier aux fluctuations de spin antiferromagnétiques, qui sont importantes dans tous les FeSC de par leurs vecteurs d'onde $(\pi, 0)$ ou $(0, \pi)$ qui connectent les surfaces de Fermi trous et électrons : on parle de *nesting* (Brouet *et al.*, 2009). L'interaction résultante est répulsive dans le cas d'un état de spin singulet, mais favorise l'appariement si le gap change de signe entre les FS trous et électrons (Mazin *et al.*, 2008). On parle alors de couplage magnétique interbande. De plus, en présence de poches trous au centre de la zone de Brillouin, le canal d'appariement le plus attractif est celui où le gap est isotrope autour de chaque surface de Fermi (Kuroki *et al.*, 2008, Wang *et al.*, 2009). On aboutit ainsi au scénario $s_{\pm}$ de la supraconductivité, qui est le plus communément admis pour les FeSC bien que la preuve expérimentale du changement de signe du gap n'ait pas encore été solidement établie.

Mentionnons également l'existence de scénarios qui suggèrent un rôle non négligeable des fluctuations orbitales (Kontani et Onari, 2010, Saito *et al.*, 2013). L'interaction résultante est alors attractive, ce qui conduit à un scénario s_{++}.

Des travaux plus récents montrent en outre que les fluctuations nématiques peuvent contribuer à une augmentation de la température critique T_c près d'un point critique quantique nématique (Maier et Scalapino, 2014, Lederer *et al.*, 2015, Metlitski *et al.*, 2015).

1.4.2 Résultats expérimentaux sur FeSe

De nombreuses techniques expérimentales ont déjà été utilisées pour sonder l'état supraconducteur de FeSe. Nous résumons les principaux résultats.

1.4.2.1 Détermination expérimentale de la structure du gap

La plupart des résultats expérimentaux sur FeSe s'accordent sur l'existence d'un maximum et d'un minimum du gap supraconducteur : $0.2 \cdot k_B \cdot T_c < \Delta_{\min} < 0.6 \cdot k_B \cdot T_c$ et $2 \cdot k_B \cdot T_c < \Delta_{\max} < 4 \cdot k_B \cdot T_c$ (cf. tableau 1.1). L'existence d'un minimum, i.e. l'absence de nœuds, exclut les symétries d et g. Les extrema peuvent donc être dus soit à un gap s anisotrope, soit à deux gaps s isotropes d'amplitudes différentes. Il est difficile de distinguer entre les deux scénarios, mais l'analyse fine des données expérimentales favorise l'un ou l'autre selon les études. Notons tout de même que les études de spectroscopie tunnel de Song *et al.* (2011), Kasahara *et al.* (2014) suggèrent l'existence de nœuds dans le gap. Ce désaccord apparent avec les autres études pourrait être dû à une différence de « propreté » des échantillons. En effet, il a été montré théoriquement que le désordre peut faire disparaître des nœuds accidentels dans le cas d'un gap s-anisotrope (Mishra *et al.*, 2009).

Quant à la phase du gap, l'évolution de la conductance tunnel à travers une frontière entre domaines orthorhombiques montre qu'elle change au passage d'une frontière (Watashige *et al.*, 2015). Ce résultat favorise un scénario $s^{\pm}$ où les gaps des poches trous et électrons ont des signes différents. L'existence du pic de résonance de spin, observé par les mesures de neutrons (Wang *et al.*, 2016b), est également un argument en faveur du changement de phase du gap.

Par ailleurs, quand un gap est observé expérimentalement, il est généralement difficile de l'attribuer avec certitude à une surface de Fermi. Plusieurs études théoriques ont toutefois montré que le gap sur les poches trous des FeSC est très probablement isotrope, tandis que son anisotropie est plutôt favorisée autour des poches électrons (Maier *et al.*, 2009, Chubukov *et al.*, 2009, Nicholson *et al.*, 2011).

1.4.2.2 Champs critiques et longueurs caractéristiques

Le tableau 1.1 consigne des grandeurs importantes pour l'état supraconducteur. Le champ critique supérieur (*upper critical field*) H_{c2} caractérise la valeur du champ magnétique pour laquelle la supraconductivité est complètement annihilée. Sa valeur $H_{c2,ab}$ dans le plan des atomes de fer est de 28 T (Lin *et al.*, 2011, Terashima *et al.*, 2014), soit un ratio $H_c/T_c \sim 3.1\,\mathrm{T/K}$, non seulement bien supérieur au ratio de 1.8 attendu pour un supraconducteur BCS (Chandrasekhar, 1962, Clogston, 1962) mais aussi plus élevé que celui de 2.5 mesuré dans CoBa122 (Kano *et al.*, 2009). Le champ critique $H_{c2,c}$ selon l'axe c vaut environ 16 T, d'où un facteur d'anisotropie $H_{c2,ab}/H_{c2,c}$ proche de 2, ce qui est modéré mais fait de FeSe l'un des supraconducteurs les plus anisotropes (Johnston, 2010). De ces valeurs du champ critique, on déduit la longueur de cohérence de la fonction d'onde des paires de Cooper : $\xi \sim 5\,\mathrm{nm}$ (Kasahara *et al.*, 2014, Terashima *et al.*, 2014).

Quant à la longueur de pénétration de London, qui caractérise la profondeur de pénétration du champ magnétique, elle vaut entre 300 nm et 500 nm (Khasanov *et al.*, 2010a, Abdel-Hafiez *et al.*, 2013, 2015, Teknowijoyo *et al.*, 2016). De façon étonnante, cet ordre de

Auteurs	Technique expérimentale	$\frac{\Delta_{\min}}{k_B \cdot T_c}$	$\frac{\Delta_{\max}}{k_B \cdot T_c}$	Autres grandeurs	Scénario favorisé
Khasanov *et al.* (2008)	µSR, $\lambda(T)$	0.5	2.2 – 3.1		2 s ou s anisotrope ($r \sim 0.8$)
Khasanov *et al.* (2010a)	µSR, $\lambda(T)$	0.6	1.7	$\lambda_{ab}(0) \sim 0.5\,\mu\text{m}$	2 s isotropes
Song *et al.* (2011)	STS	0	2.8		
Lin *et al.* (2011)	$C_P(T)$	1.7	2.6	$H_{c2,c} \approx 13\,\text{T}$ $H_{c2,ab} \approx 28\,\text{T}$	s-isotrope + s-anisotrope ($r \sim 0.8$)
Ponomarev *et al.* (2011) Ponomarev *et al.* (2013)	MRAS	1.0	3.6		2 s isotropes
Abdel-Hafiez *et al.* (2013) Abdel-Hafiez *et al.* (2015)	$\lambda(T)$, $C_P(T)$	0.5	3.8	$\lambda_{ab}(0) \sim 0.4\,\mu\text{m}$ $H_{c1} \approx 30\,\text{Oe}$	2 s isotropes ou s + s-anisotrope
Kasahara *et al.* (2014)	$\kappa(T)$, $\lambda(T)$, STS, QPI	0	4.5	$H_{c2,c} \underset{T\to 0}{\approx} 17\,\text{T}$ $\xi \approx 5\,\text{nm}$	2 gaps, dont un anisotrope
Moore *et al.* (2015)	STS	0	3.1		
Teknowijoyo *et al.* (2016)	$\lambda(T)$	0.1	–	$\lambda_{ab}(0) \sim 0.3\,\mu\text{m}$	s-anisotrope ($r \sim 0.75$)
Bourgeois-Hope *et al.* (2016)	$\kappa(T)$	$\Delta_{\min} \sim \frac{\Delta_{\max}}{10}$	–	$H_{c2,c} = 14\,\text{T}$	2 gaps isotropes
Jiao *et al.* (2016)	STS, $C_P(T)$	0.3	3.0		s-isotrope + s-anisotrope ($r \sim 0.3$)
Li *et al.* (2016)	$\sigma_\mu(T)$,$\rho_s(T)$	0.25	2		s-anisotrope ($r \sim 0.4$) + s-isotrope
Xu *et al.* (2016) ($FeSe_{0.93}S_{0.07}$)	ARPES	0 ?	2.9		anisotrope en Z : $r \geq 0.68$
Watashige *et al.* (2017)	$\kappa(T)$	0 ?	–	$H_{c2,c} \underset{T\to 0}{\approx} 17\,\text{T}$	petit anisotrope en M ; grand isotrope en Γ

Table 1.1 – Amplitude du gap, grandeurs importantes pour la supraconductivité et structure du gap favorisée par différentes techniques expérimentales. Abréviations : µSR : rotation de spin de muons ; $\lambda(T)$: longueur de pénétration de London ; STS : spectroscopie tunnel ; $C_P(T)$: chaleur spécifique ; MRAS : spectroscopie Andreev à réflexions multiples ; QPI : interference de quasi-particules ; $\sigma_\mu(T)$: conductivité micro-onde ; $\rho_s(T)$: densité superfluide. Pour un gap anisotrope : $\Delta(\phi) \propto (1 + r.\cos(2\phi))$ où ϕ est l'angle autour de la surface de Fermi et r est le facteur d'anisotropie ; $r < 1$ signifie qu'il n'y a pas de nœuds dans le gap.

grandeur est équivalent à celui mesuré dans CoBa122 dans la zone de coexistence entre magnétisme et supraconductivité, mais plus élevé que celui mesuré à des dopages où la phase magnéto-structurale a disparu (Luan *et al.*, 2011).

1.4.2.3 Coexistence entre supraconductivité et orthorhombicité

Les mesures de dilatation thermique montrent non seulement que la transition supraconductrice affecte peu la distortion orthorhombique (Boehmer *et al.*, 2013) mais que son effet, quoique faible, est même de l'augmenter (Wang *et al.*, 2016) contrairement au cas de CoBa122 (Nandi *et al.*, 2010). De plus, la perte de densité d'états associée au gap supraconducteur dans les spectres de conductance tunnel augmente à proximité des frontières de domaines orthorhombiques et sur une distance de l'ordre de 10 fois la longueur de cohérence (Watashige *et al.*, 2015). Ces deux effets remarquables suggèrent que la brisure de la symétrie tétragonale renforce la supraconductivité dans FeSe.

1.5 FeSe sous pression hydrostatique

La complexité des phases nématique et supraconductrice rend déjà fort intéressante l'étude de FeSe à pression nulle. La pression hydrostatique révèle une richesse encore plus grande. La transition structurale change de nature et s'accompagne d'une transition magnétique. Parallèlement, la température critique T_c varie fortement, ce qui fait apparaître une région du diagramme de phases où magnétisme et supraconductivité cohabitent.

1.5.1 Phases orthorhombiques et magnétique

La pression hydrostatique rétablit dans FeSe la coexistence entre l'ordre nématique et un ordre magnétique statique qui rappelle celui observé dans les pnictures, même si certaines différences notables apparaissent, que nous verrons au chapitre 5.

1.5.1.1 Dépendances en pression des températures de transition

La température T_S de transition structurale du second ordre (cf. section 1.3.2) diminue rapidement sous pression avec une pente entre $-20\,\mathrm{K/GPa}$ et $-40\,\mathrm{K/GPa}$ selon les études (Miyoshi *et al.*, 2013, Knöner *et al.*, 2015, Terashima *et al.*, 2015, Kang *et al.*, 2016, Kaluarachchi *et al.*, 2016). Vers 1 GPa, une transition magnétique du premier ordre apparaît à $T_m \approx 13\,\mathrm{K} \approx T_c$, qui accentue l'orthorhombicité du système (Jung *et al.*, 2015, Kothapalli *et al.*, 2016, Kaluarachchi *et al.*, 2016). Au-delà de $\sim 2\,\mathrm{GPa}$, la transition du second ordre a disparu, tandis que T_m augmente jusqu'à un maximum d'environ 45 K vers 4 GPa, puis diminue jusqu'à disparaître sous la transition supraconductrice quand T_c atteint son maximum, autour de 6.5 GPa (figure 1.17). Des mesures de XES[29] voient par ailleurs une réduction significative du moment magnétique du fer sous pression jusqu'à $\sim 6.5\,\mathrm{GPa}$ (Kumar *et al.*, 2011). Cette évolution est réminiscente de l'affaissement brutal du spin dans FeS, qui marque

29. *X-ray Emission Spectroscopy* = Spectroscopie d'émission de rayons X.

une transition structurale à 6.5 GPa également (Rueff *et al.*, 1999). Au-delà de cette pression, FeSe adopte une nouvelle structure orthorhombique à toute température (Svitlyk *et al.*, 2016).

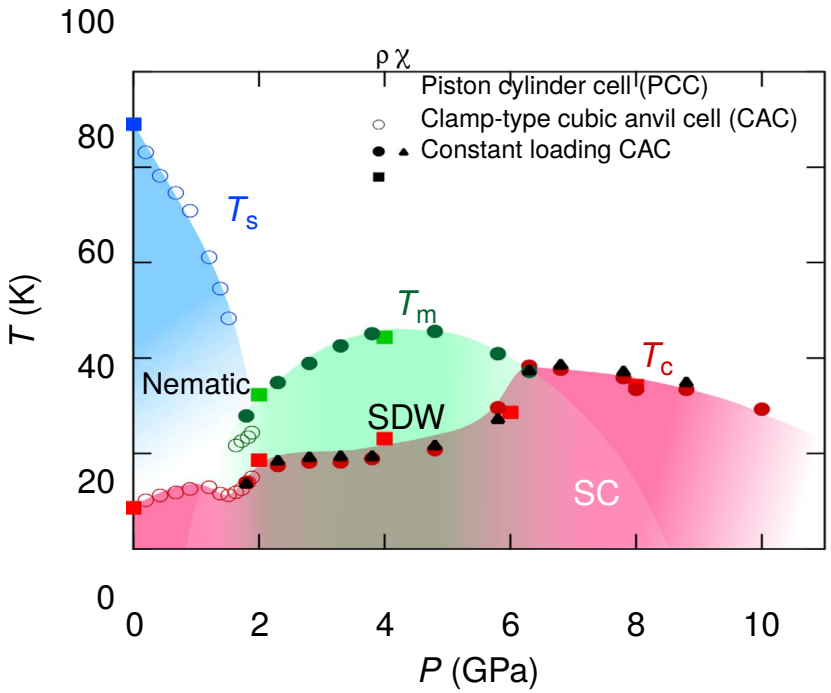


Figure 1.17 – Diagramme de phases sous pression de FeSe déterminé par susceptibilité magnétique ac (triangles noirs) et résistivité (autres symboles) jusqu'à 10 GPa (Sun *et al.*, 2016).

1.5.1.2 Ordre magnétique statique

L'ordre magnétique à longue portée dans FeSe sous pression hydrostatique a été rapporté pour la première fois par les mesures de rotation de spin de muons (µSR) de Bendele *et al.* (2010, 2012) qui suggèrent la coexistence à l'échelle microscopique des phases magnétique et supraconductrice sous T_c. L'existence d'une transition antiferromagnétique est confirmée entre 1 GPa et 2.5 GPa par les mesures de RMN (Imai *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2016) et à 2.5 GPa et 4.0 GPa par des mesures récentes de spectroscopie Mössbauer (Kothapalli *et al.*, 2016). La dépendance fine en pression de la température T_m de la transition a été réalisée grâce aux mesures de résistivité (Kaluarachchi *et al.*, 2016, Kang *et al.*, 2016, Sun *et al.*, 2016, Terashima *et al.*, 2016b,a) qui l'identifient comme un saut indépendant du champ magnétique.

La nature de l'ordre magnétique n'a pour l'instant pas pu être déterminée par des mesures de neutrons. Des mesures de µSR à 1.9 GPa trouvent que les ordres les plus probables sont des ondes de densité de spin (SDW) antiferromagnétique (AFM) à rayures simples (*single stripe*, similaire à celles des pnictures) ou à rayures doubles (*double stripe*) (Khasanov *et al.*, 2016). Ces scénarios sont compatibles avec les observations expérimentales de RMN (Imai *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2016), µSR (Bendele *et al.*, 2012), oscillations quantiques (Terashima

et al., 2016b), spectroscopie Mössbauer (Kothapalli *et al.*, 2016) et avec l'invariance de T_m sous champ magnétique en résistivité (Sun *et al.*, 2016). En outre, les mesures de RMN montrent que les fluctuations de spin AFM à 100 K augmentent avec la pression (cf. section 5.3) en accord avec l'approche d'une instabilité AFM. Enfin, des calculs théoriques confirment également que l'état magnétique le plus favorable énergétiquement pour $P < 7$ GPa est SDW AFM (Busemeyer *et al.*, 2016).

1.5.1.3 Structure électronique

Le spectre des oscillations de Shubnikov-de Haas (SdH) à basse température ($T < 2$ K) rapportées par Terashima *et al.* (2016b) se modifie drastiquement sous pression : les quatres fréquences d'oscillation observées à basse pression disparaissent entre 0.5 GPa et 0.9 GPa et sont remplacées par une seule fréquence relativement basse, qui disparaît à son tour entre 1.2 GPa et 1.4 GPa et est remplacée par une autre assez proche. La disparition de trois fréquences d'oscillations sur quatre peut s'expliquer par plusieurs effets qui peuvent se combiner : on peut envisager que des surfaces de Fermi (FS) disparaissent, que certaines FS perdent leur anisotropie, ou que deux FS deviennent de même taille. De plus, la faiblesse de la fréquence d'oscillation restante à $P \geq 0.9$ GPa implique que la FS correspondante est petite. Ce comportement sous pression hydrostatique contraste avec celui observé dans $FeSe_{1-x}S_x$ où la taille des poches augmente avec le dopage, i.e. avec la pression chimique positive (Coldea *et al.*, 2016).

Par ailleurs, la résistivité de Hall à basse température (à l'intérieur des phases nématique et magnétique) est dominée par les électrons. En revanche, à haute température, elle passe d'un comportement dominé par les électrons à $P < 2$ GPa à un comportement dominé par les trous à $P > 2$ GPa (Terashima *et al.*, 2016a, Sun *et al.*, 2016) ce qui est cohérent avec une reconstruction de la surface de Fermi associée à la disparition d'une FS électrons ou à l'apparition d'une FS trous.

1.5.2 Phase supraconductrice

Dès les premières mesures sous pression hydrostatique, il a été constaté que la température critique de FeSe augmente significativement jusqu'à ~ 35 K à ~ 7 GPa (Mizuguchi *et al.*, 2008, Margadonna *et al.*, 2009, Medvedev *et al.*, 2009). Cette évolution n'est toutefois pas linéaire : un premier maximum local de $T_c \approx 12$ K est atteint vers 0.8 GPa (Bendele *et al.*, 2012, Knöner *et al.*, 2015, Terashima *et al.*, 2015, Kaluarachchi *et al.*, 2016, Kang *et al.*, 2016, Terashima *et al.*, 2016b) à l'apparition de la phase magnétique (section 1.5.1). La température critique augmente ensuite brutalement à 2 GPa, quand la phase nématique disparaît (cf. section 1.5.1.1) pour atteindre un palier à 25±5 K qui s'étend de 3 GPa à 5 GPa (Miyoshi *et al.*, 2013, Sun *et al.*, 2016, Kothapalli *et al.*, 2016). L'optimum de T_c est atteint à 6.5 ± 0.5 GPa et vaut environ 35 K. Elle diminue ensuite et la supraconductivité disparaît vers 11 GPa avec une $T_c \approx 15$ K (Okabe *et al.*, 2010).

L'étude du champ critique transversal $H_{c2,c}$ en fonction de la pression relie les maximum et minimum locaux de T_c (à 0.8 GPa et 1.2 GPa respectivement) à des changements de la structure électronique (Kaluarachchi *et al.*, 2016, Terashima *et al.*, 2016a) en accord avec les résultats d'oscillations quantiques (section 1.5.1.3).

Il y a par ailleurs peu d'études du gap supraconducteur sous pression en dehors des mesures de µSR de Khasanov *et al.* (2010a), qui ont montré que pour $P < 1\,\mathrm{GPa}$ il existe deux gaps, à savoir un petit $\Delta_1 \approx 0.5\,\mathrm{meV}$ indépendant de la pression et un grand proportionnel à la température critique : $\Delta_2/T_c \approx 0.15\,\mathrm{meV/K}$.

1.5.3 Coexistence entre magnétisme et supraconductivité

La relation entre les phases magnétique et supraconductrice sous pression est complexe. Certains faits expérimentaux étayent l'idée d'une coexistence à l'échelle microscopique. C'est le cas des mesures d'aimantation AC et de µSR qui trouvent des fractions volumiques supraconductrice et magnétique proches de 100 % à $P > 1.2\,\mathrm{GPa}$ (Bendele *et al.*, 2010, 2012). D'autre part, le courant critique est multiplié par 5 dans la phase de coexistence (Jung *et al.*, 2015) ce qui suggère que le magnétisme stabilise la supraconductivité.

Ces résultats sont pourtant contrebalancés par le fort élargissement de la transition supraconductrice telle que mesurée par susceptibilité magnétique AC (Terashima *et al.*, 2015) et résistivité (Sun *et al.*, 2016) et par l'absence d'anomalie du taux de relaxation spin-réseau à T_c pour $P > 1.5\,\mathrm{GPa}$ (Wang *et al.*, 2016) qui est au contraire une indication de supraconductivité non volumique. Ces dernières observations sont des arguments en faveur d'une séparation de phases.

1.6 Monocouches de FeSe : de nouvelles perspectives

En 2012, Wang *et al.* (2012) ont rapporté la mesure par STS du gap supraconducteur d'une monocouche de FeSe déposée sur $SrTiO_3$ (abrégé FeSe/STO). Il présente deux échelles d'énergie qui se manifestent par deux paires de pics de cohérence à $\pm 9\,\mathrm{mV}$ et $\pm 20\,\mathrm{mV}$ (figure 1.18a), soit un ordre de grandeur de plus que celui mesuré par Song *et al.* (2011) sur FeSe tridimensionnel ($\sim 2.2\,\mathrm{meV}$), ce qui a conduit les auteurs de l'étude à prédire une température critique autour de 80 K. L'ouverture d'un gap à $T_c \approx 60\,\mathrm{K}$ a ensuite été rapportée par ARPES (Liu *et al.*, 2012, He *et al.*, 2013, Lee *et al.*, 2014) soit une T_c record pour les FeSC. Certaines études avancent même une T_c encore plus élevée, pouvant aller jusqu'à 100 K (Ge *et al.*, 2015). Le gap vu par ARPES suit en outre une dépendance en température de type BCS (figure 1.18b) et est quasiment isotrope autour de la surface de Fermi (figure 1.18c) ce qui contraste avec la forte anisotropie du gap dans les cuprates (symétrie d) et dans plusieurs FeSC tridimensionnels (symétrie s anisotrope) dont FeSe (cf. section 1.4). Or l'étude de la structure électronique de FeSe/STO révèle un cas unique parmi les FeSC : elle ne possède aucune poche au point Γ i.e. aucune poche trous (figure 1.18d). Le quasi-décuplement de T_c dans les couches minces a donc été attribué à un fort dopage en électrons dû aux effets d'interface. Il s'agit là d'une piste ayant un grand potentiel applicatif.

Les couches minces de FeSe pourraient faire l'objet d'une thèse à part entière. En ce qui nous concerne, nous nous sommes concentrés sur l'étude de FeSe volumique (*bulk*) dont nous avons présenté les principales propriétés dans les sections précédentes : nous avons vu que, bien qu'il possède la structure cristallographique la plus simple de la famille des FeSC, FeSe est tout aussi complexe que ses congénères et est particulièrement intéressant de par l'absence

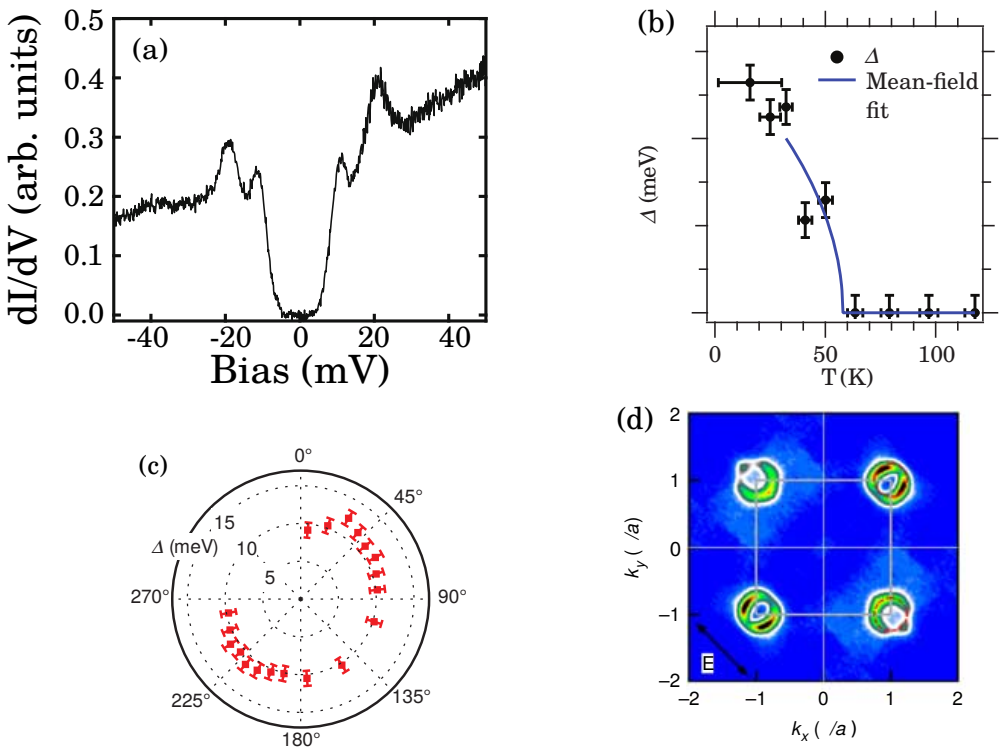


Figure 1.18 – Mesures de l'état supraconducteur dans des monocouches de FeSe sur $SrTiO_3$. (a) Spectre de conductance tunnel à 4.2 K (Wang *et al.*, 2012). (b) Dépendance en température et (c) dépendance angulaire du gap supraconducteur mesuré par ARPES (Lee *et al.*, 2014). (d) Surfaces de Fermi mesurées par ARPES (Liu *et al.*, 2012).

d'ordre magnétique statique à pression ambiante et l'augmentation significative de T_c dans certaines conditions.

Au cours de notre travail, nous avons utilisé comme technique expérimentale la spectroscopie Raman. Nous allons voir au chapitre suivant qu'il s'agit d'un outil puissant pour l'étude des excitations de basse énergie dans la matière condensée.

Chapitre 2

La diffusion Raman

La diffusion Raman est un processus de diffusion inélastique de la lumière. L'effet Raman a été mis en évidence expérimentalement pour la première fois par C. V. Raman et K. S. Krishnan en 1928 (Raman et Krishnan, 1928), ce qui valu le Prix Nobel à C. V. Raman en 1930. Outre la possibilité de suivre la dynamique du réseau cristallin via les phonons optiques, un aspect moins connu est sa capacité à sonder les excitations électroniques, qui en fait un outil puissant pour étudier la matière condensée. En particulier, son utilisation dans l'étude des cuprates supraconducteurs a permis d'obtenir des informations précieuses sur plusieurs phases clés de ces matériaux : l'état normal, la phase pseudogap (Benhabib, 2016), la phase isolant de Mott, le gap supraconducteur (Gallais, 2003, Le Tacon, 2006) ainsi que l'ordre de charge (Hackl *et al.*, 2006). Dans l'étude des supraconducteurs à base de fer, la spectroscopie Raman est également une source importante d'information sur les phases magnétique et supraconductrice. Il a en outre été réalisé récemment qu'elle permet de détecter les fluctuations nématiques dans la phase tétragonale. Puisque toute interprétation des résultats expérimentaux s'inscrit dans un cadre théorique, nous rappelons dans ce chapitre les points saillants du formalisme théorique de la diffusion Raman, en développant particulièrement la question des fluctuations nématiques de charge dans les FeSC.

Les aspects généraux de la diffusion Raman présentés dans ce chapitre reprennent en partie les thèses de Yann Gallais (2003), Ludivine Chauvière (2011), Jonathan Buhot (2015) et Siham Benhabib (2016).

2.1 Diffusion inélastique de la lumière

Le couplage entre la lumière et la matière est une source riche d'informations pour comprendre la physique d'un système (molécule, cristal, ...). Différents processus d'interaction lumière-matière peuvent être observés, comme l'absorption, la photoémission et/ou la diffusion. Ici, nous nous intéressons uniquement au phénomène de diffusion. Un système excité par un faisceau laser monochromatique de fréquence ω_i va diffuser dans toutes les directions de l'espace une onde électromagnétique de fréquence ω_s (cf. figure 2.1). La majeure partie de la lumière diffusée a une fréquence identique à celle de la lumière incidente ($\omega_s = \omega_i$). Ce processus est appelé diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. L'autre partie de l'onde lumineuse diffusée est composée de fréquences différentes de celle de la lumière incidente

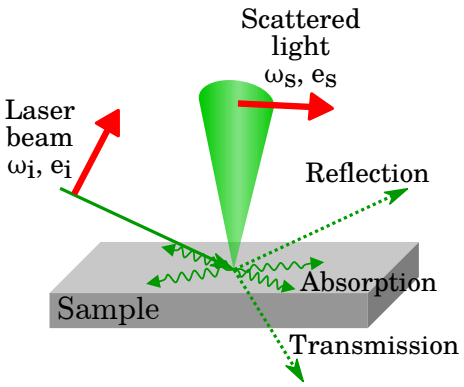


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de la diffusion Raman. Les flèches vertes indiquent le parcours du faisceau laser incident et réfléchi. Les flèches rouges indiquent les directions de polarisation de la lumière.

($\omega_s \neq \omega_i$). Ce processus est appelé diffusion inélastique de la lumière ou effet Raman. La diffusion Rayleigh est due principalement aux inhomogénéités spatiales (atomes individuels, molécules, gaz, ...) alors que la diffusion Raman a pour origine des fluctuations temporelles (vibrations moléculaires, vibrations du réseau cristallin, excitations magnétiques, ...).

Le processus Raman fait intervenir deux photons, l'un incident de fréquence ω_i et de vecteur d'onde $\mathbf{k}_i$, l'autre diffusé de fréquence ω_s et de vecteur d'onde $\mathbf{k}_s$. La différence entre la fréquence du photon incident et celle du photon diffusé est appelée déplacement Raman : $\omega = \omega_i - \omega_s$ (loi de conservation de l'énergie). Elle correspond à la création $\omega > 0$ (processus Stokes) ou à l'annihilation $\omega < 0$ (processus Anti-Stokes) d'une excitation dans le solide. Nous allons décrire deux processus Raman : la création d'un phonon et la création d'une paire électron-trou. Ces deux processus sont représentés schématiquement dans les figures 2.2a) et 2.2b), respectivement. Lors de ces deux processus, l'électron est d'abord excité vers un niveau d'énergie supérieur sous l'action d'un photon incident. L'électron peut être excité dans une même bande (processus intrabande) ou dans une bande différente (processus interbande). Si l'énergie du laser est proche de l'énergie de transition entre les bandes, la diffusion Raman est amplifiée, on parle de diffusion Raman résonnante. Mis à part les cas de résonance, le spectre Raman dépend peu de la fréquence du laser. L'électron excité dans un état intermédiaire va ensuite pouvoir diffuser dans le réseau cristallin en créant une excitation phononique, puis relaxer vers sont état initial en émettant un photon d'énergie différente de celle de l'onde électromagnétique incidente (figure 2.2a)). Dans le cas, d'un processus Raman électronique, l'électron excité dans son état intermédiaire relaxe vers un état final différent de l'état initial créant ainsi une paire électron-trou autour du niveau de Fermi (figure 2.2b)).

L'analyse du contenu spectral de la lumière diffusée par un spectromètre, nous donne accès à l'intensité Raman $I(\omega)$, qui est le nombre de photons diffusés par unité de temps, en fonction du déplacement Raman $\omega = \omega_i - \omega_s$ (figure 2.2c). L'intensité de la diffusion élastique de la raie laser (centrée en zéro) est typiquement de 10^6 à 10^9 fois plus grande que celle du signal Raman non résonnant. Ainsi, nous verrons dans la section 3.3.2, qu'il est nécessaire pour pouvoir mesurer des excitations de basses énergies (très proches de la raie laser) d'utiliser un spectromètre possédant un très haut pouvoir de réjection de la diffusion

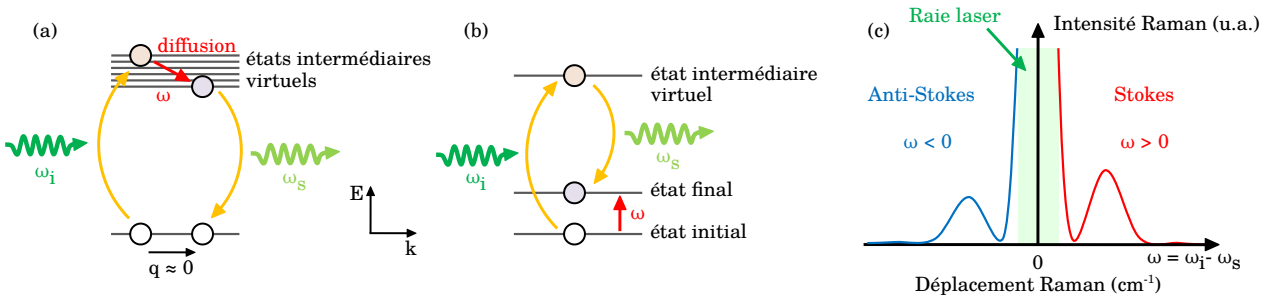


Figure 2.2 – Processus de diffusion inélastique (a) créant un phonon, (b) créant une paire électron-trou proche du niveau de Fermi. (c) Réprésentation schématique d'un spectre Raman, montrant les composantes Stokes ($\omega > 0$), anti-Stokes ($\omega < 0$) et la raie laser, beaucoup plus intense que le signal Raman.

élastique (Rayleigh). Le déplacement Raman s'exprime en unité spectroscopique (cm^{-1}). Afin de faciliter la comparaison des échelles d'énergie mesurées en Raman avec d'autres techniques expérimentales, le tableau 2.1 donne la conversion entre l'unité spectroscopique et les unités d'énergie usuelles.

Température	Nombre d'onde	Énergie	Fréquence
1 K	$0,695\,\mathrm{cm}^{-1}$	$0,086\,\mathrm{meV}$	$20,84\,\mathrm{GHz}$
$1,44\,\mathrm{K}$	$\mathbf{1\,cm^{-1}}$	$0,124\,\mathrm{meV}$	$29,98\,\mathrm{GHz}$
$11,6\,\mathrm{K}$	$8,06\,\mathrm{cm}^{-1}$	**1 meV**	$241,8\,\mathrm{GHz}$
$47,98\,\mathrm{K}$	$33,4\,\mathrm{cm}^{-1}$	$4,14\,\mathrm{meV}$	**1 THz**

Table 2.1 – Conversions entre les différentes unités utilisées en spectroscopie.

Enfin, il est important de rappeler que la spectroscopie Raman sonde des transitions verticales dans l'espace réciproque. Pour estimer l'amplitude maximale du vecteur d'onde transféré, il faut considérer les deux composantes des vecteurs d'onde des photons incidents : $\mathbf{k}_\parallel$ et $\mathbf{k}_\perp$ les composantes respectivement parallèle et perpendicualire à la surface de l'échantillon. En effet, dans un métal, la composante perpendiculaire n'est pas conservée et est de l'ordre de $1/\delta$ où δ est la longueur de pénétration du champ électromagnétique (Klein et Dierker, 1984). Dans Ba122, on déduit des spectres de conductivité optique que $\delta = 42\,\mathrm{nm}$ (Chauvière, 2011). La conductivité optique de FeSe dans le visible n'a pas été rapportée dans la littérature. Néanmoins, l'allure des spectres dans le proche infrarouge étant similaire à celle de Ba122 (Wang *et al.*, 2016) nous considérons que cet ordre de grandeur vaut aussi pour FeSe. On a alors : $\mathbf{k}_\perp \sim \frac{1}{\delta}$. La composante parallèle quant à elle est bornée par la longueur d'onde des photons incidents : $\mathbf{k}_\parallel < \frac{2\pi}{\lambda_i}$. Le vecteur d'onde transféré est donc borné supérieurement par le transfert de deux fois $\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{k}_\perp$: $\mathbf{q}_{\max} \lesssim 2 \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda_i} + \frac{1}{\delta}\right)$. Pour une longueur d'onde laser de $532\,\mathrm{nm}$ et une longueur de pénétration $\delta = 42\,\mathrm{nm}$, on en déduit : $\mathbf{q}_{\max} \lesssim 7 \times 10^7\,\mathrm{m}^{-1}$. Cette valeur est négligeable devant l'extension de la zone de Brillouin $\Delta k_{\mathrm{BZ}} \sim \frac{2\pi}{a} \sim 1.2 \times 10^{10}\,\mathrm{m}^{-1}$. On considèrera donc toujours que le transfert de moment entre les photons incident et diffusé lors d'un processus Raman est nul : la spectroscopie Raman sonde la réponse uniforme du système.

2.2 Diffusion Raman phononique

Le traitement complet de la diffusion Raman nécessite une description quantique. Cependant, ce traitement est assez lourd et dans le cas des phonons, l'approche classique donne une bonne description des processus physiques. Nous nous contentons donc de cette approche ici.

L'effet Raman est une réponse inélastique d'un cristal soumis à un champ électromagnétique monochromatique. D'un point de vue macroscopique, le champ électrique incident $\boldsymbol{E}_i$ engendre une déformation du nuage électronique des atomes du milieu qui induit une polarisation électronique oscillante dans la matière. Ici, nous considérons cette description macroscopique pour traiter le cas de la diffusion via les vibrations du réseau, i.e. les phonons. Dans le cas d'un champ électrique faible, la polarisation induite par le moment dipolaire est proportionnelle au champ électrique incident :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \cdot \tilde{\chi} \cdot \mathbf{E_i} \tag{2.1}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide[1] et $\tilde{\chi}$ le tenseur susceptibilité électrique d'ordre 2. Pour les matériaux anisotropes, la polarisation induite va dépendre fortement de l'orientation du champ électrique incident.

Nous exprimons le champ électrique incident sous forme d'une onde plane :

$$\mathbf{E_i} = \mathbf{E_0} \cdot \cos(\mathbf{k_i} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) = E_0 \cdot \cos(\mathbf{k_i} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \cdot \mathbf{e_i} \tag{2.2}$$

où $\mathbf{e_i}$ est le vecteur unitaire de polarisation de la lumière incidente ($\mathbf{e_i} \parallel \mathbf{E_0}$).

La susceptibilité électrique est modulée par les phonons. Pour des déplacements atomiques $\mathbf{U}$ de faible amplitude, nous pouvons exprimer la susceptibilité électrique grâce à un développement de Taylor à l'ordre 1 :

$$\tilde{\chi} = \tilde{\chi}_0 + \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \mathbf{U}}\right)_0 \mathbf{U} \quad \text{avec} \quad \mathbf{U} = \mathbf{U_0} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \tag{2.3}$$

En combinant les équations 2.1, 2.2 et 2.3, l'expression finale de la polarisation induite s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathbf{P} = {} & \epsilon_0 E_0 \mathbf{e_i} \tilde{\chi}_0 \cos(\mathbf{k_i} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \\ & + \frac{\epsilon_0 E_0 \mathbf{e_i} \mathbf{U_0}}{2} \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \mathbf{U}}\right)_0 \cos[(\mathbf{k_i} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega) t] \\ & + \frac{\epsilon_0 E_0 \mathbf{e_i} \mathbf{U_0}}{2} \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \mathbf{U}}\right)_0 \cos[(\mathbf{k_i} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega) t]\end{aligned} \tag{2.4}$$

Le premier terme de cette équation ne dépend que de la fréquence ω_i, il va donc donner lieu à de la diffusion élastique (Rayleigh). Les deux autres termes ont des fréquences différentes de ω_i, ils correspondent à des processus de diffusion inélastique (Raman). Le deuxième terme correspond à un processus Stokes ($\omega_i - \omega_s = \omega > 0$), c'est-à-dire à la création d'un phonon de

1. $\epsilon_0 \approx 8.854\,187\,82 \times 10^{-12}\,\mathrm{kg^{-1}m^{-3}A^2s^4}$

fréquence ω et le troisième terme à un processus anti-Stokes ($\omega_i - \omega_s = -\omega < 0$), c'est-à-dire à l'annihilation d'un phonon de fréquence ω.

Les caractéristiques du champ électrique diffusé $\mathbf{E}_s$ dépendent de la polarisation induite $\mathbf{P}$. L'intensité de la lumière diffusée I_s dans l'angle solide $\mathrm{d}\Omega$ est donnée par Hayes (2004) :

$$I_s = \frac{V\eta_s L}{8\pi^2\epsilon_0 c^3}\int \mathrm{d}\Omega \int \mathrm{d}\omega_s \omega_s^4 \left\langle \mathbf{e}_s \cdot \mathbf{P}^*(\boldsymbol{k}_s, \omega_s) \cdot \mathbf{e}_s \cdot \mathbf{P}(\mathbf{k}_s, \omega_s)\right\rangle \tag{2.5}$$

où ω_s est la fréquence de la lumière diffusée, $\mathbf{e}_s$ le vecteur unitaire de la polarisation de la lumière diffusée ($\mathbf{e}_s \parallel \mathbf{E}_s$), L est la longueur de diffusion dans l'échantillon ($V = L^3$), η_s l'indice de réfraction du milieu et $\langle ... \rangle$ représente la moyenne sur une période temporelle .

Par cette description macroscopique, la diffusion Raman apparait comme une modulation de la susceptibilité électronique $\tilde{\chi}$ due aux fluctuations temporelles de $\boldsymbol{U}$ (qui caractérise le mouvement d'un atome dans notre exemple).

2.3 Traitement quantique de la diffusion Raman électronique

Nous nous intéressons dans cette partie uniquement aux processus de diffusion Raman *électroniques*.

2.3.1 Hamiltonien d'interaction lumière-matière

L'interaction lumière-matière intervient à travers le couplage entre le potentiel vecteur $\hat{\mathbf{A}}$ du champ électromagnétique de la lumière incidente et la charge des électrons. Nous partons du hamiltonien H_0 du système à N électrons libres sans interactions dans un potentiel coulombien et dans le champ électromagnétique des photons :

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + H_{\mathrm{Coulomb}} + H_{\mathrm{EM}} \tag{2.6}$$

où m_e est la masse de l'électron et $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ correspond à l'opérateur impulsion. Pour rendre compte du couplage lumière-matière, une transformation de cet opérateur est nécessaire :

$$\hat{\mathbf{p}}_\mathbf{i} \rightarrow \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{i} - e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_\mathbf{i}) \tag{2.7}$$

avec e la charge de l'électron et $\hat{\mathbf{A}}$ le potentiel vecteur du champ électromagnétique dans la jauge de Coulomb ($\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} = 0$). Cette transformation fait apparaître deux nouveaux termes qui traduisent l'interaction entre les photons et les électrons. Nous les regroupons donc sous le terme $H_{\mathrm{e-photon}}$:

$$H_{\mathrm{e-photon}} = \underbrace{-\frac{e}{m_e}\sum_{i=1}^{N} \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_\mathbf{i})}_{H_A} + \underbrace{\frac{e^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_\mathbf{i}) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_\mathbf{i})}_{H_{AA}} \tag{2.8}$$

Par essence la diffusion Raman est un processus à deux photons, un incident et un diffusé. Nous verrons dans la section 2.3.2 que l'amplitude de diffusion Raman électronique se calcule en traitant en perturbation le hamiltonien $H_{\text{e-photon}}$ au deuxième ordre en $\mathbf{A}$, ce qui revient à traiter le terme H_{AA} de l'équation 2.8 au premier ordre et le terme H_A au second ordre.

Comme nous traitons un problème impliquant un grand nombre d'électrons, nous allons dorénavant utiliser le formalisme de la seconde quantification Fetter et Walecka (2003). Dans ce cadre, les termes H_A et H_{AA} s'expriment à l'aide des opérateurs densité électronique $\hat{\rho}$ et courant $\hat{\mathbf{j}}$:

$$H_A = -e \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\ \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) \tag{2.9}$$

$$H_{AA} = \frac{e^2}{2m_e} \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\ \hat{\rho}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{A}}^{\mathbf{2}}(\mathbf{r}) \tag{2.10}$$

avec :

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}) \tag{2.11}$$

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m_e}[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})(\mathbf{p}\hat{\psi}(\mathbf{r})) - (\mathbf{p}\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}))\hat{\psi}(\mathbf{r})] \tag{2.12}$$

où $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ et $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ sont les opérateurs de champ fermioniques de seconde quantification qui détruisent et créent, respectivement, une particule au point $\mathbf{r}$:

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \hat{c}^\dagger_\alpha \phi^*_\alpha(\mathbf{r}) \tag{2.13}$$

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha'} \hat{c}_{\alpha'} \phi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \tag{2.14}$$

Les fonctions $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ et $\phi_{\alpha'}(\mathbf{r})$ sont de simples fonctions d'ondes planes correspondant à la position $\mathbf{r}$; $\hat{c}^\dagger_\alpha$ et $\hat{c}_{\alpha'}$ sont les opérateurs fermioniques qui créent et détruisent respectivement des électrons dans les états $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$. Les indices α et α' peuvent représenter tout bon nombre quantique du système électronique : indice de bande, spin, moment angulaire total (...).

En jauge de Coulomb, le potentiel vecteur du champ électromagnétique quantifié s'écrit :

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \sum_{\boldsymbol{\kappa},\mu} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_k}} \boldsymbol{e}_\mu (\hat{a}_{\boldsymbol{\kappa},\mu} e^{i\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{r}} + \hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{\kappa},\mu} e^{-i\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{r}}) \tag{2.15}$$

Les opérateurs bosoniques $\hat{a}_{\boldsymbol{\kappa},\mu}$ et $\hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{\kappa},\mu}$ détruisent et créent respectivement des photons [2] de vecteur d'onde $\boldsymbol{\kappa}$ et de polarisation $\boldsymbol{e}_\mu$, où l'indice $\mu = i, s$ désigne les photons incidents ou diffusés.

En utilisant, les relations de la densité (2.11) et du courant (2.12) dans les expressions (2.9) et (2.10) on obtient pour H_A et H_{AA} :

2. La fréquence des photons dans le vide est reliée au vecteur d'onde par la relation : $\omega_\kappa = c \cdot |\kappa|$ où c est la célérité de la lumière.

$$H_A = -\frac{e}{m_e}\sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \cdot V}} \sum_{\alpha,\alpha',\boldsymbol{\kappa},\mu} \hat{c}^\dagger_\alpha \hat{c}_{\alpha'} \frac{\langle\alpha|\, \boldsymbol{p} e^{i\boldsymbol{\kappa r}} \,|\alpha'\rangle\, \hat{a}_{\boldsymbol{\kappa},\mu} + \langle\alpha|\, \boldsymbol{p} e^{-i\boldsymbol{\kappa r}} \,|\alpha'\rangle\, \hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{\kappa},\mu}}{\sqrt{\omega_{\boldsymbol{\kappa}}}} \boldsymbol{e_\mu} \tag{2.16}$$

$$H_{AA} = \frac{\hbar.e^2}{4\epsilon_0 \cdot V \cdot m_e} \sum_{\alpha,\alpha',\boldsymbol{\kappa},\boldsymbol{\kappa'},\mu,\mu'} \hat{c}^\dagger_\alpha \hat{c}_{\alpha'} \frac{\langle\alpha|\, e^{i\boldsymbol{\kappa r}} \,|\alpha'\rangle\, \hat{a}_{\boldsymbol{\kappa},\mu} + \langle\alpha|\, e^{-i\boldsymbol{\kappa r}} \,|\alpha'\rangle\, \hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{\kappa},\mu}}{\sqrt{\omega_{\boldsymbol{\kappa}}}} \times \frac{\langle\alpha|\, e^{i\boldsymbol{\kappa' r}} \,|\alpha'\rangle\, \hat{a}_{\boldsymbol{\kappa'},\mu'} + \langle\alpha|\, e^{-i\boldsymbol{\kappa' r}} \,|\alpha'\rangle\, \hat{a}^\dagger_{\boldsymbol{\kappa'},\mu'}}{\sqrt{\omega_{\boldsymbol{\kappa'}}}} \boldsymbol{e_\mu e_{\mu'}} \tag{2.17}$$

avec :

$$\langle\alpha|\, e^{i\boldsymbol{\kappa r}} \,|\alpha'\rangle = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\, \phi^*_\alpha(\mathbf{r}) \cdot e^{i\boldsymbol{\kappa r}} \cdot \phi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \tag{2.18}$$

$$\langle\alpha|\, \boldsymbol{p} \cdot e^{i\boldsymbol{\kappa r}} \,|\alpha'\rangle = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\, \phi^*_\alpha(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{p} \cdot e^{i\boldsymbol{\kappa r}} \cdot \phi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \tag{2.19}$$

Nous allons voir que le terme H_{AA} décrit des transitions intrabandes non résonantes et le terme H_A des transitions inter- et intrabandes résonantes et non résonantes.

2.3.2 Probabilité de transition, densité électronique effective et vertex Raman

Afin de calculer à la section 2.3.3 la section efficace de diffusion, quantité à laquelle nous avons accès expérimentalement, il nous faut au préalable déterminer le taux de transitions Raman $\Gamma_{i,f}$, i.e. la probabilité de transition entre un état initial i et un état final f du système. Nous allons expliciter $\Gamma_{i,f}$ à partir des hamiltoniens d'interaction électron-photon H_A et H_{AA}.

D'après la règle d'or de Fermi, le taux de transitions Raman s'écrit :

$$\Gamma_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar}|T_{i,f}|^2 \delta(E_f - E_i) \tag{2.20}$$

où E_i et E_f sont respectivement les énergies des états initial et final du système. Le terme $T_{i,f}$ est un élément de matrice qui se développe au second ordre comme :

$$T_{i,f} = \langle f|H_{AA}|i\rangle + \sum_L \frac{\langle f|H_A|L_i\rangle\langle L_i|H_A|i\rangle}{E_i - E_{L_i}} + \frac{\langle f|H_A|L_s\rangle\langle L_s|H_A|i\rangle}{E_i - E_{L_s}} \tag{2.21}$$

$|f\rangle$, $|L_i\rangle$, $|L_s\rangle$ et $|i\rangle$ sont des états quantiques du système total (N électrons + champ électromagnétique quantifié) d'énergies E_f, E_{L_i}, E_{L_s} et E_i. $|i\rangle$ et $|f\rangle$ représentent respectivement les états initial et final du système. Les états $|L_i\rangle$ et $|L_s\rangle$ représentent les états intermédiaires qui font intervenir respectivement la destruction d'un photon incident et la création d'un photon diffusé. Pour un processus Stokes, ces états propres du système peuvent se décomposer dans l'espace de Fock comme :

$$
\begin{aligned}
|i\rangle &= |n_i, n_s = 0; \boldsymbol{k}, n\rangle \\
|L_i\rangle &= |n_i - 1, 0; \boldsymbol{k} + \boldsymbol{\kappa_i}, l\rangle \\
|L_s\rangle &= |n_i, n_s + 1; \boldsymbol{k} - \boldsymbol{\kappa_s}, l\rangle \\
|f\rangle &= |n_i - 1, 1; \boldsymbol{k} + \boldsymbol{q}, m\rangle
\end{aligned}
$$

où $|\boldsymbol{k}, n\rangle$ représente un état électronique de Bloch, c'est-à-dire une fonction d'onde à un électron de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ dans la bande d'indice n. n_i et n_s représentent respectivement les nombres de photons incidents et diffusés. La sommation dans (2.21) se fait sur l'ensemble des états intermédiaires $|L_i\rangle$ et $|L_s\rangle$.

En utilisant le formalisme de la seconde quantification exposé dans la section précédente et en introduisant l'opérateur densité électronique effective $\hat{\tilde{\rho}}_{\mathbf{q}}$, on obtient (Hayes, 2004, Gallais, 2003, Le Tacon, 2006) :

$$
T_{i,f} = \frac{e^2 \cdot \hbar \cdot \sqrt{n_i}}{2\epsilon_0 \cdot m_e \cdot V \cdot \sqrt{\omega_i \cdot \omega_s}} \langle \boldsymbol{k} + \boldsymbol{q}, m | \hat{\tilde{\rho}}_{\boldsymbol{q}} | \boldsymbol{k}, n\rangle \tag{2.22}
$$

où ω_i et ω_s sont respectivement les fréquences des photons incidents et diffusés. Le taux de transitions Raman s'écrit alors :

$$
\Gamma_{i,f} = \frac{\pi \cdot \hbar \cdot e^4 \cdot n_i}{2\epsilon_0^2 \cdot m_e^2 \cdot V^2 \cdot \omega_i \cdot \omega_s} \cdot |\langle \boldsymbol{k} + \boldsymbol{q}, m | \hat{\tilde{\rho}}_{\boldsymbol{q}} | \boldsymbol{k}, n\rangle|^2 \cdot \delta(\epsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},m} - \epsilon_{\boldsymbol{k},n} + \hbar\omega) \tag{2.23}
$$

L'opérateur densité électronique effective $\hat{\tilde{\rho}}_{\mathbf{q}}$ n'est rien d'autre que l'opérateur densité électronique classique pondéré par un terme $\gamma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{e}_i, \boldsymbol{e}_s)$, appelé **vertex Raman**, dépendant des polarisations lumineuses incidente $\boldsymbol{e}_i$ et diffusée $\boldsymbol{e}_s$. Le vertex Raman joue un rôle de filtre : expérimentalement, l'orientation de l'échantillon et le choix des polarisations des lumières incidente et diffusée vont déterminer la symétrie des excitations Raman sondées.

$$
\hat{\tilde{\rho}}_{\mathbf{q}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \gamma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{e}_i, \boldsymbol{e}_s) \hat{c}^{\dagger}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{k}} \tag{2.24}
$$

Comme nous l'avons vu dans la section 2.1, il est raisonnable de négliger les vecteurs d'onde des photons et le vecteur d'onde transféré : $q \approx 0$. Dans ce cas, pour un processus Stokes le vertex Raman s'écrit (Hayes, 2004, Gallais, 2003, Le Tacon, 2006) :

$$
\gamma_{\boldsymbol{k},n}(\boldsymbol{e}_i, \boldsymbol{e}_s) = \boldsymbol{e}_s^* \cdot \boldsymbol{e}_i + \frac{1}{m_e} \cdot \sum_{\mathbf{k},l} \frac{\langle \mathbf{k}, m | \hat{\mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{e}_s^* | \mathbf{k}, l\rangle \langle \mathbf{k}, l | \hat{\mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{e}_i | \mathbf{k}, n\rangle}{\epsilon_{\boldsymbol{k},n} - \epsilon_{\boldsymbol{k},l} + \hbar \cdot \omega_i} + \frac{\langle \mathbf{k}, m | \hat{\mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{e}_i | \mathbf{k}, l\rangle \langle \mathbf{k}, l | \hat{\mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{e}_s^* | \mathbf{k}, n\rangle}{\epsilon_{\boldsymbol{k},n} - \epsilon_{\boldsymbol{k},l} - \hbar \cdot \omega_s} \tag{2.25}
$$

où $\epsilon_{\boldsymbol{k},n}$ est l'énergie d'un électron d'impulsion $\mathbf{k}$ dans la bande n.

Le premier terme $(\boldsymbol{e}_s^* \cdot \boldsymbol{e}_i)$ émane de l'interaction de contact H_{AA} et correspond à des transitions électroniques intrabandes (cf. figure 2.3a). Le second terme $(\frac{1}{m_e} \cdot \sum ...)$ émane de l'interaction H_A traitée au second ordre et implique des transitions électroniques virtuelles

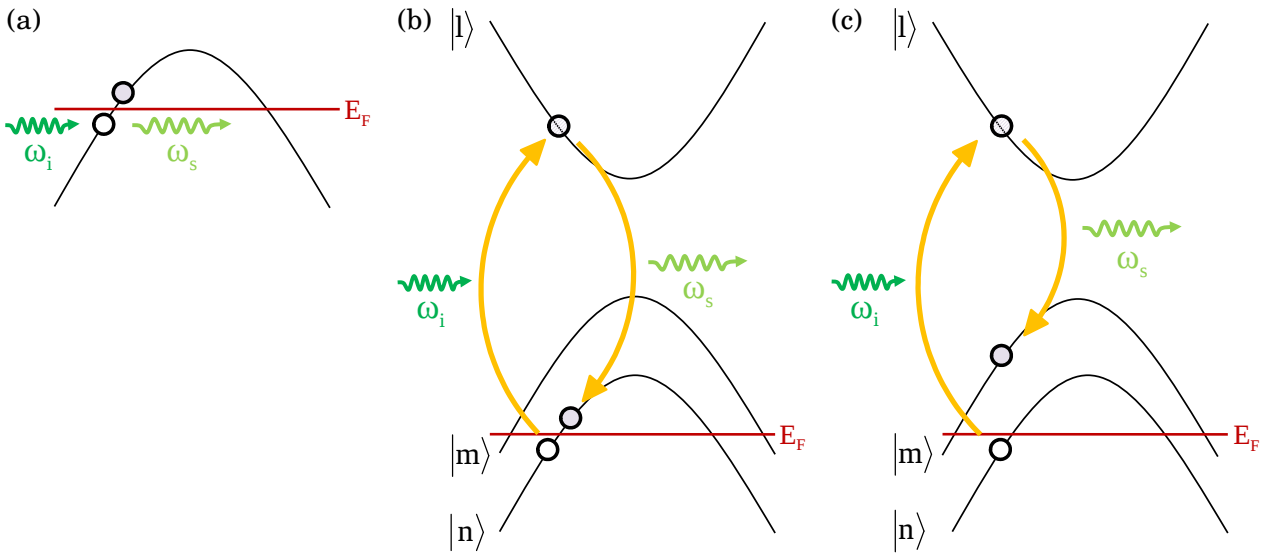


Figure 2.3 – (a) Diffusion Raman électronique via l'interaction de contact H_{AA} (intrabande). (b–c) Diffusion Raman électronique via l'interaction H_A traitée au second ordre : intrabande, panneau (b) ; interbande, panneau (c).

qui peuvent être intrabandes ($m = n$) (figure 2.3b) ou bien interbandes ($m \neq n$) (figure 2.3c). Lorsque l'énergie du photon incident ou diffusé est égale à celle d'une transition électronique ($\hbar \cdot \omega_{i,s} = \epsilon_{\boldsymbol{k},n} - \epsilon_{\boldsymbol{k},l}$) ce terme diverge, on parle alors d'effet de résonance.

2.3.3 Section efficace et susceptibilité

L'intensité Raman mesurée expérimentalement par le détecteur est proportionnelle à la section efficace différentielle $\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega}$ qui représente physiquement la probabilité qu'un photon d'énergie initiale $\hbar\omega_i$ soit diffusé inélastiquement dans un angle solide $\mathrm{d}\Omega$ avec une énergie comprise entre $\hbar\omega_s$ et $\hbar \cdot (\omega_s + \mathrm{d}\omega)$: $I(\omega) \propto \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega}$. Le facteur de proportionnalité fait notamment intervenir la réponse spectrale de l'ensemble instrumental (spectromètre + détecteur) et dépend donc de la fréquence. La section efficace différentielle s'obtient en sommant sur tous les états finaux le taux de transitions $\Gamma_{i,f}$ de l'équation 2.23 (Devereaux et Hackl, 2007) :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega} = \frac{r_0^2 \cdot \omega_s}{2\pi \cdot \omega_i} \int \mathrm{d}t\, e^{i\omega t} \langle \hat{\tilde{\rho}}_{\mathbf{q}}(t) \hat{\tilde{\rho}}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \tag{2.26}$$

où r_0 est le rayon classique de l'électron[3] et $\langle ... \rangle$ représente la moyenne à l'équilibre par rapport au hamiltonien du système :

$$\langle \hat{\tilde{\rho}}_{\mathbf{q}}(t) \hat{\tilde{\rho}}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle = \frac{1}{Z} \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta H} T_t \left(\hat{\tilde{\rho}}_{\mathbf{q}}(t) \hat{\tilde{\rho}}_{-\mathbf{q}}(0) \right) \right) \quad \text{avec} \quad Z = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta H} \right) \tag{2.27}$$

où $H = H_0 + H_{\mathrm{e-photon}}$ est le hamiltonien complet du système et T_t l'opérateur de mise ordre temporelle.

3. $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$

Nous introduisons le facteur de structure dynamique :

$$S(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\langle\hat{\tilde{\rho}}_{\mathbf{q}}(t)\hat{\tilde{\rho}}_{-\mathbf{q}}(0)\rangle \tag{2.28}$$

La section efficace différentielle s'écrit alors :

$$\boxed{\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega} = \frac{r_0^2\cdot\omega_s}{\omega_i}\cdot S(\mathbf{q},\omega)} \tag{2.29}$$

La section efficace différentielle ainsi obtenue est directement proportionnelle à la fonction de corrélation « densité-densité » $\langle\hat{\tilde{\rho}}_{\mathbf{q}}(t)\hat{\tilde{\rho}}_{-\mathbf{q}}(0)\rangle$. Autrement dit, la diffusion Raman électronique sonde les fluctuations de la densité de charge effective.

Grâce au théorème de fluctuation-dissipation (Callen et Welton, 1951) les fluctuations à l'équilibre peuvent être reliées à la dissipation sous l'action d'une perturbation extérieure. Dans le cas présent, c'est la partie imaginaire de la fonction de réponse Raman $\chi''(\mathbf{q},\omega)$ qui décrit la dissipation d'énergie dans le système sous l'action du champ électromagnétique tandis que le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{q},\omega)$ décrit les fluctuations de la densité électronique effective.

$$\boxed{\chi''(\mathbf{q},\omega) = \frac{\pi}{\hbar}\frac{1}{1+n(\omega,T)}S(\mathbf{q},\omega)} \tag{2.30}$$

où $n(\omega,T) = \left(e^{\beta\hbar\omega}-1\right)^{-1}$ est le facteur de Bose et $\chi''(\mathbf{q},\omega)$ la partie imaginaire de la fonction de réponse Raman :

$$\begin{aligned}\chi(\mathbf{q},t) &= -i\theta(t)\left\langle\left[\hat{\tilde{\rho}}_{\mathbf{q}}(t),\hat{\tilde{\rho}}_{-\mathbf{q}}(0)\right]\right\rangle \\ \chi(\mathbf{q},\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty}\chi(\mathbf{q},t)e^{i\omega t}\mathrm{d}t\end{aligned} \tag{2.31}$$

avec $\theta(t)$ la fonction de Heaviside.

Ainsi, la susceptibilité Raman $\chi''(\mathbf{q},\omega)$ est proportionnelle au facteur de structure dynamique et donc à l'intensité Raman $I(\omega)$ mesurée par le détecteur, modulo la réponse spectrale des instruments $R_{\text{inst}}(\omega)$ et le facteur de Bose : pour obtenir la susceptibilité Raman expérimentale, il faut diviser $I(\omega)$ par $R_{\text{inst}}(\omega)$ et multiplier par le facteur $1-e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}} = (1+n(\omega,T))^{-1}$. Notons que $\chi''(\mathbf{q},\omega)$ est une fonction impaire ($\chi''(\mathbf{q},-\omega) = -\chi''(\mathbf{q},\omega)$), qui est donc nulle à fréquence nulle : $\chi''(\mathbf{q},\omega=0)=0$.

2.3.4 Vertex Raman dans les supraconducteurs à base de Fer

L'équation (2.25) donne l'expression générale du vertex Raman. Cette expression est cependant abstraite et quelques opérations sont nécessaires pour l'appliquer à des cas concrets. Nous rappelons ici deux méthodes usuelles pour l'expliciter, avant de discuter un calcul plus approfondi appliqué au cas des FeSC.

2.3.4.1 Théorie des groupes

Le vertex Raman (cf. équation 2.25) peut être exprimé comme la contraction d'un tenseur Raman par les polarisations des photons incidents $\mathbf{e}_i$ et diffusés $\mathbf{e}_s$:

$$\gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s) = \mathbf{e}_s^* \cdot \tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{e}_i$$

Une première approche pour exprimer ce tenseur Raman introduit sa décomposition en représentations irréductibles. En effet, il peut être décomposé sur une base de fonctions du groupe ponctuel du cristal étudié, dans le cadre de la théorie des groupes. Dans le cas des supraconducteurs à base de fer, les cristaux ont la symétrie tétragonale (tout du moins à haute température) et appartiennent au groupe D_{4h}. Le tenseur se décompose en six représentations irréductibles désignées par les symboles de Mulliken, à savoir B_{1g}, B_{2g}, A_{1g}, A_{2g}, $2E_g$ (Tinkham et McKay, 2003) [4] :

$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{k}} = \underbrace{\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}}_{A_{1g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{2g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{1g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & f & 0 \\ -f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{A_{2g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g \\ 0 & g & 0 \end{pmatrix}}_{E_g} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & -g \\ 0 & 0 & 0 \\ -g & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{E_g} \tag{2.32}$$

Ces matrices sont exprimées dans la maille élémentaire à 1 atome de Fer, avec les axes (x,y) suivant les liaisons Fe − Fe. Elles représentent chacune une symétrie élémentaire de la maille à 1 Fer, autrement dit une transformation qui laisse invariant le système. La symétrie A_{1g} possède la pleine symétrie du cristal. Les éléments de matrice des tenseurs de symétrie E_g sont hors des plans (x,y) et cette symétrie n'est sondée que lorsqu'au moins une des polarisations lumineuses (incidente ou diffusée) a une composante finie suivant l'axe z.

La contraction de ces matrices du tenseur Raman par différentes configurations de polarisations incidente et diffusée donne le vertex Raman de la configuration. Cette projection permet alors de sélectionner individuellement chaque représentation irréductible. Physiquement, cela signifie que les fluctuations de densité électronique sondées lors d'une expérience de diffusion Raman ont une symétrie qui est sélectionnée par les directions de polarisation des champs électriques incident et diffusé qui les sondent : on parle de *règles de sélection*. La figure 2.4 liste les configurations $(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)$ utilisées au cours de cette thèse et les symétries Raman sondées pour chacune. La mesure de trois symétries, e.g. $B_{2g} + \mathrm{A}_{2\mathrm{g}}$, $A_{1g} + B_{2g}$ et $A_{1g} + \mathrm{A}_{2\mathrm{g}}$, permet de quantifier le vertex $\mathrm{A}_{2\mathrm{g}}$. Muschler *et al.* (2009) ont ainsi montré qu'il donne une contribution négligeable à la réponse Raman des FeSC. Nous l'omettrons donc dans la suite et noterons simplement e.g. B_{1g} pour désigner la symétrie $B_{1g} + \mathrm{A}_{2\mathrm{g}}$.

La symétrie B_{2g} est sondée grâce à des polarisations rectilignes incidente et diffusée croisées, orientées le long des liaisons Fe−Fe. La symétrie B_{1g} est sondée grâce à des polarisations rectilignes incidente et diffusée croisées, orientées le long des liaisons Fe − Se [5]. Pour passer de la configuration B_{2g} à B_{1g}, il faut tourner le cristal de 45°. Des polarisations rectilignes parallèles le long des liaisons Fe − As sondent la symétrie $\mathrm{A}_{1g}+B_{2g}$, complémentaire de la symétrie B_{1g}. La symétrie A_{1g} est sondée grâce à des polarisations circulaires gauche-gauche

4. voir aussi Bilbao crystallographic server disponible en ligne `http://www.cryst.ehu.es/`.
5. Ou Fe − As dans le cas des pnictures.

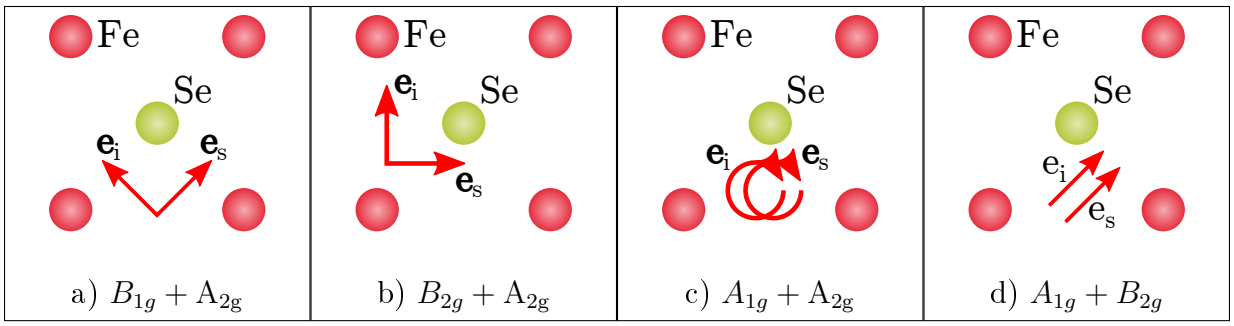


FIGURE 2.4 – Configurations de polarisation de la lumière incidente et diffusée $(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)$ permettant de sonder les symétries a) B_{1g}+A_{2g}, dans le cas de polarisations rectilignes croisées le long des liaisons Fe − As, b) B_{2g}+A_{2g} pour ces mêmes polarisations dirigées le long des liaisons Fe − Fe, c) A_{1g}+A_{2g} dans le cas de polarisations circulaires gauche-gauche ou droite-droite, et d) A_{1g}+B_{2g} pour des polarisations rectilignes parallèles le long des liaisons Fe − As. N.B. Les polarisations croisées et parallèles orientées selon les mêmes liaisons sondent des symétries complémentaires (e.g. a) et d)).

ou droite-droite et est indifférente à l'orientation du cristal. Cette méthode permet de décomposer les différentes symétries de la réponse Raman, en donnant les règles de sélection des excitations associées, mais ne permet pas de donner l'intensité des vertex Raman.

2.3.4.2 Approximation de la masse effective

Nous introduisons le tenseur de la masse effective inverse, qui décrit la dynamique des porteurs de charge (Ashcroft et Mermin, 1976). Cette approximation est valide en l'absence de phénomènes résonants. Le vertex Raman pour une bande électronique n croisant le niveau de Fermi peut alors s'écrire :

$$\gamma_{\boldsymbol{k},n} = \frac{m_e}{2\hbar^2} \sum_{i,j} e_D^{i*} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_n(\boldsymbol{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right) e_L^j \tag{2.33}$$

où les indices i et j décrivent les trois directions de l'espace, m_e est la masse de l'électron dans le vide et $\epsilon_n(\mathbf{k})$ est la dispersion électronique de la bande n. Dans cette approximation, le vertex Raman pour une bande donnée est proportionnel à la dérivée seconde (courbure) de sa dispersion en énergie dans la direction $\mathbf{k}$, selectionnée par les polarisations des champs électriques. Il est donc proportionnel à l'inverse de la masse effective de la bande. La connaissance de la structure de bandes du système est alors fondamentale pour déterminer la structure exacte en vecteur d'onde $\mathbf{k}$ du vertex Raman. La présence de nœuds est néanmoins robuste car imposée par la symétrie.

En couplant l'approximation de la masse effective et la représentation en tenseurs irréductibles, nous déduisons l'expression des vertex Raman dans les symétries A_{1g}, B_{1g} et B_{2g} :

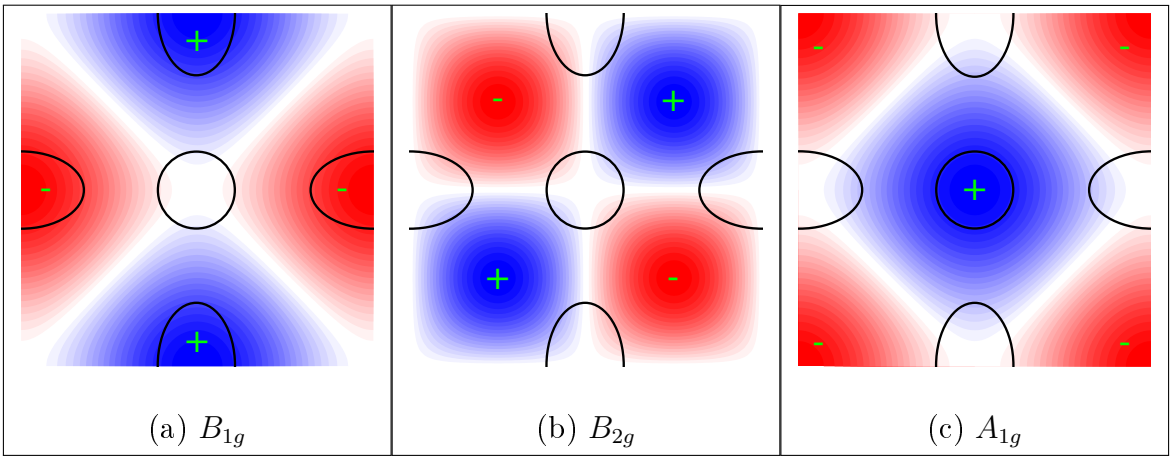
$$\gamma_{\mathbf{k},n}^{A_{1g}} = \frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial^2 k_x} + \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial^2 k_y} \right)$$

$$\gamma_{\mathbf{k},n}^{B_{1g}} = \frac{m_e}{2\hbar^2}\left(\frac{\partial^2\epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial^2 k_x} - \frac{\partial^2\epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial^2 k_y}\right)$$

$$\gamma_{\mathbf{k},n}^{B_{2g}} = \frac{m_e}{2\hbar^2}\left(\frac{\partial^2\epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_x \partial k_y} + \frac{\partial^2\epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_y \partial k_x}\right)$$

On obtient ainsi pour chaque vertex Raman une expression valide dans le cas non-résonant, ce qui permet de faire des prédictions concrètes sur le système étudié.

2.3.4.3 Dépendance dans l'espace des phases des vertex Raman des FeSC



(a) B_{1g} (b) B_{2g} (c) A_{1g}

Figure 2.5 – Dépendance angulaire schématique des vertex Raman dans l'espace réciproque dans la représentation tétragonale. On trace à l'ordre le plus bas les harmoniques de la zone de Brillouin compatibles avec chaque symétrie : (a) $\cos(k_x) - \cos(k_y)$ pour la symétrie B_{1g} ; (b) $\sin(k_x)\cdot\sin(k_y)$ pour la symétrie B_{2g} ; (c) $\gamma_0 + \cos(k_x) + \cos(k_y)$ où γ_0 est une constante, pour la symétrie A_{1g} (pour notre schéma nous avons pris $\gamma_0 = 0$). Les lignes blanches représentent les directions suivant lesquelles le vertex Raman s'annule. Le choix des signes positif et négatif est arbitraire, il sert seulement à souligner les changements de signe du vertex. Nous avons superposé en trait noir sur chaque figure une représentation schématique simple des surfaces de Fermi des FeSC : une poche trou circulaire en centre de zone et deux poches électrons elliptiques aux points $M(\pi, 0)$ et $M(0, \pi)$ (dans la maille à 1 fer).

La dépendance angulaire des vertex Raman dans l'espace des phases se déduit de la symétrie des représentations irréductibles (équation 2.32) : le vertex Raman B_{2g} se transforme comme la fonction $(x, y) \mapsto x \cdot y$, le vertex B_{1g} comme $(x, y) \mapsto x^2 - y^2$, et le vertex A_{1g} a la pleine symétrie du cristal (figure 2.5). Cela implique que le vertex Raman B_{1g} est nul dans les directions $k_y = \pm k_x$, tandis que le vertex B_{2g} est nul suivant les directions $k_x = 0$ et $k_y = 0$. On s'attend donc a ce que le vertex A_{1g} sonde les poches trous en centre de zone, le vertex B_{1g} sonde les poches électrons aux points M et le vertex B_{2g} ne sonde aucune surface de Fermi. C'est ce qu'ont déterminé les premiers calculs théoriques dans un modèle à cinq bandes menés par Mazin *et al.* (2010) dans l'approximation de la masse effective pour Ba122. On notera cependant que le poids des harmoniques d'ordres supérieurs peut être non négligeable

et dépend sensiblement de la structure de bandes du matériau étudié. Les arguments *a priori* sur la nature des poches sondées dans chaque symétrie doivent donc être pris avec précaution.

Notons que l'interaction coulombienne induit un effet d'écrantage partiel de la réponse A_{1g}. En effet, les photons incidents induisent des fluctuations de la densité de charge via la création de paires électrons-trous. L'ensemble chargé des électrons réagit alors par l'interaction de Coulomb à longue portée et se réarrange de manière à compenser le champ électrique de perturbation ; on parle d'écrantage dynamique. Il a notamment pour effet d'annuler complètement la réponse Raman provenant de vertex constants[6] i.e. la réponse A_{1g} à l'ordre le plus bas du développement en harmoniques de la zone de Brillouin (Gallais, 2003).

Des calculs menés par Valenzuela *et al.* (2013) pour le cas de Ba122 ont permis de déterminer quelles transitions *inter*bandes sont autorisées et quelle est la dépendance en vecteur d'onde correspondante des vertex Raman B_{1g} et B_{2g} dans la première zone de Brillouin (BZ). La figure 2.6 présente leurs résultats. Les 5 orbitales de FeSC induisent 15 transitions possibles (5 intraorbitales et 10 interorbitales) pour chaque symétrie sondée. En ne gardant que la dépendance en $\mathbf{k}$ principale, les transitions peuvent être groupées en fonction de leurs parités en x et y. Cette parité est décrite par les couples $(\pm, \pm)$. Par exemple, l'orbitale yz est paire vis-à-vis de la transformation $x \mapsto -x$ et impaire pour $y \mapsto -y$ et l'orbitale xy est impaire par renversement des deux axes x et y. La transition interbande $yz \leftrightarrow xy$ est donc impaire par renversement de l'axe x et paire par renversement de l'axe y, ce qui est synthétisé par le couple $(-, +)$. Pour les transitions *intra*orbitales, on retrouve les dépendances angulaires de la figure 2.5. Dans le cas de transitions *inter*orbitales en revanche, les régions sondées peuvent être différentes. Nous nous référerons à ces calculs de vertex pour interpréter nos spectres Raman au chapitre 4.

2.4 Réponse Raman dans les métaux normaux

Dans un métal normal, la diffusion Raman électronique résulte de la création de paires électron-trou près de la surface de Fermi. Dans cette partie nous rappelons les principaux résultats de la fonction réponse Raman dans les cas simples d'électrons sans interaction et d'électrons diffusés par des impuretés. Le calcul de la fonction réponse utilise le formalisme des fonctions de Green de la physique à N corps (Mahan, 2000, Bruus et Flensberg, 2004).

2.4.1 Gaz d'électrons sans interaction

Le cas le plus simple est celui d'un gaz d'électrons sans interaction. Dans ce cas la réponse Raman provient uniquement de la création de paires électrons-trous (cf. figure 2.3). La partie imaginaire de la réponse Raman s'obtient à partir des fonctions de Green d'électrons libres (Gallais, 2003) :

$$\chi''^{\mu}(\omega, \mathbf{q}) = -\pi \sum_{\mathbf{k}} |\gamma^{\mu}_{\mathbf{k}}|^2 \left(f\left(\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}\right) - f\left(\epsilon_{\mathbf{k}}\right)\right) \cdot \delta\left(\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \omega\right) \tag{2.34}$$

où f est la fonction de Fermi-Dirac et μ est la symétrie du vertex Raman. La fréquence Raman à laquelle on observe une réponse finie est bornée par la valeur maximale $q_{\max}$ du

6. Qui correspondent à des fluctuations isotropes de la densité de charge.

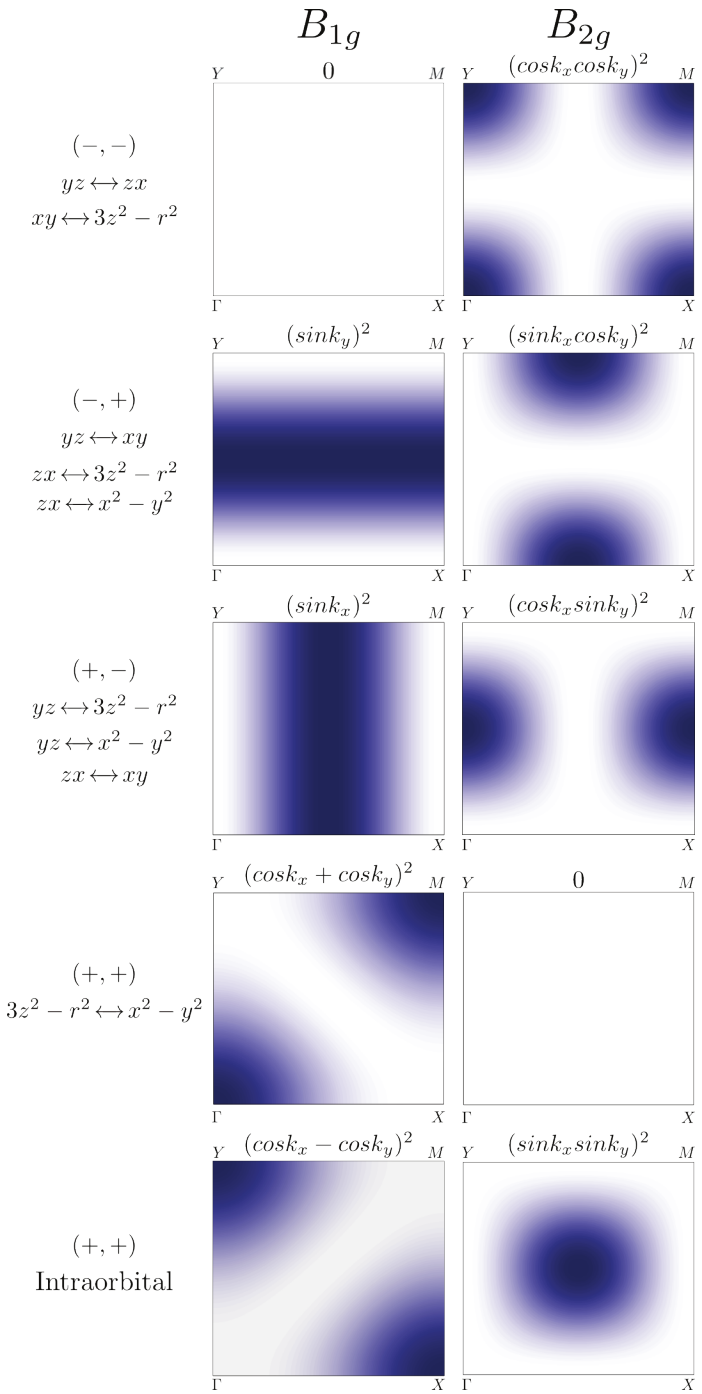


Figure 2.6 – Dépendances en vecteur d'onde des vertex Raman B_{1g} et B_{2g} dans le quart supérieur droit de la zone de Brillouin (Valenzuela *et al.*, 2013). À noter que, bien que cette dernière soit représentée dans la maille à 1 atome de fer, les notations sont différentes de celles utilisées jusqu'ici : les poches électrons sont ici situées aux points $X\,(\pi, 0)$ et $Y\,(0, \pi)$. Les zones non colorées (blanches) sont les régions où le vertex s'annule ; inversement, le vertex est maximal là où la couleur est la plus foncée. Les indications dans la colonne de gauche correspondent aux transitions étudiées ; dans le cas de transitions interbandes, le contenu en orbitales des bandes est précisé. Les couples $(\pm, \pm)$ correspondent aux produits des parités par renversement des axes x et y (cf. texte).

vecteur d'onde transféré : $\omega_{\max} = q_{\max} \cdot v_F$. Elle est donc confinée aux très basses énergies en raison de la limitation de l'espace des phases disponible[7] (cf. figure 2.7). Pour FeSe, si on prend $k_F = 0.5 \times 10^7\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Kasahara *et al.*, 2014) et $q_{\max} \sim 7 \times 10^5\,\mathrm{cm}^{-1}$ (cf. section 2.1) on trouve que la réponse Raman est limitée aux nombres d'onde inférieurs à $\sim 20\,\mathrm{cm}^{-1}$.

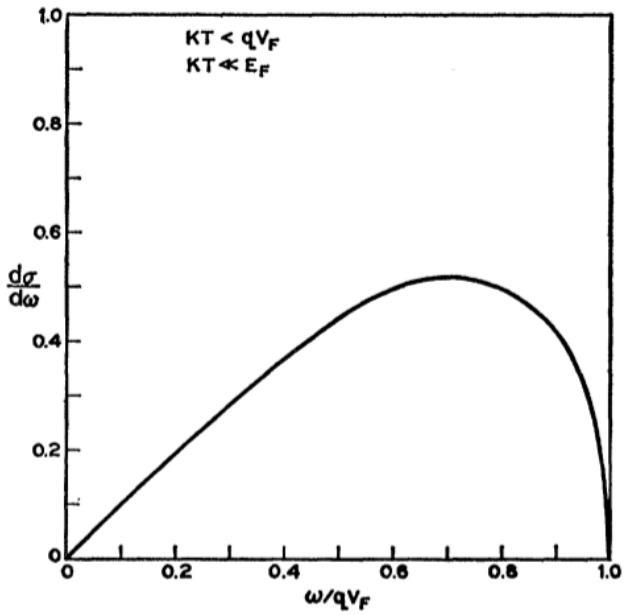


FIGURE 2.7 – Section efficace Raman d'un gaz d'électrons libres calculée par Platzman (1965) pour $k_B \cdot T \ll q \cdot v_F$ (dans cette limite le facteur de Bose vaut 1, cf. équation 2.30).

2.4.2 Taux de diffusion — Modèle de Drude

Dans les métaux normaux, les électrons interagissent. Il est toutefois possible de continuer à les traiter comme des particules sans interaction à condition de prendre en compte le temps de vie fini de leurs excitations et de renormaliser leur masse : c'est la théorie du liquide de Fermi, dans laquelle les électrons « renormalisés » sont appelés quasiparticules. Si l'on ne considère que les interactions avec des impuretés, la réponse Raman peut être calculée dans le cadre d'un simple modèle de Drude avec un temps de vie statique τ et une masse effective m^* . Dans le langage de la physique à N corps, la partie réelle Σ' de la self-énergie est reliée à m^* et la partie imaginaire Σ'' à τ :

$$2\Sigma'' = \frac{\hbar}{\tau} \equiv \hbar \cdot \Gamma \tag{2.35}$$

où Γ est appelé taux de diffusion statique. Dans le cas d'une diffusion sur des impuretés aux potentiels isotropes (Zawadowski et Cardona, 1990) et en développant le vertex Raman en harmoniques de la zone de Brillouin (Allen, 1976) la réponse Raman s'écrit (Fal'kovskii, 1989, Zawadowski et Cardona, 1990, Kostur et Éliashberg, 1991, Gallais, 2003, Devereaux et Hackl, 2007) :

7. De fait, à la limite uniforme $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, la réponse Raman est identiquement nulle.

$$\chi''_{\gamma_L^\mu \gamma_L^\mu}(\omega, \mathbf{q} = \mathbf{0}) = N(E_F) \cdot |\gamma_L^\mu|^2 \cdot \frac{\omega \cdot \Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \tag{2.36}$$

où $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi et l'indice $\gamma_L^\mu \gamma_L^\mu$ désigne les corrélations densité–densité électronique effective (cf. équation 2.24) sur l'harmonique L de la zone de Brillouin dans la symétrie μ. Nous avons négligé l'effet de Σ' qui ne fait que déplacer le potentiel chimique. Le résultat est une Lorentzienne amortie atteignant son maximum en $\omega_\mathrm{m} = \Gamma$ (figure 2.8). A haute énergie ($\omega \gg \Gamma$) la réponse Raman devient négligeable.

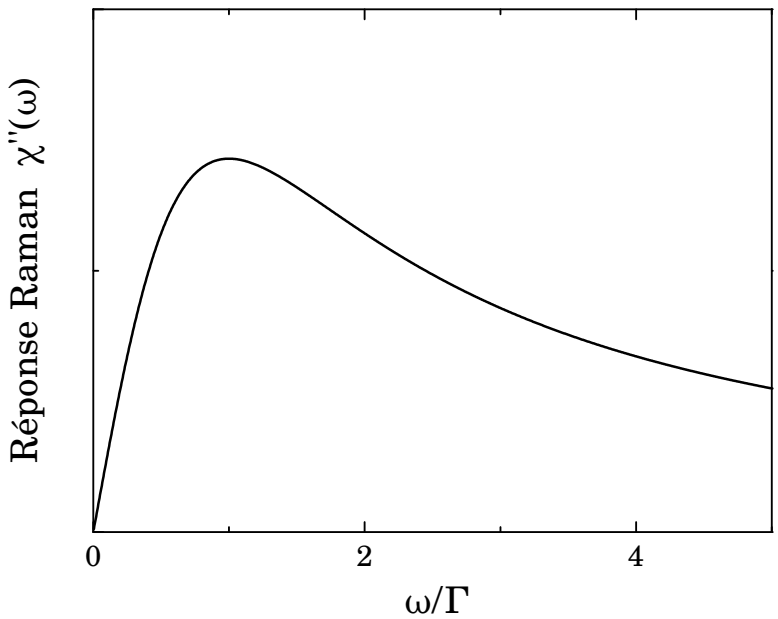


Figure 2.8 – Réponse Raman dans le modèle de Drude, déterminée à partir de l'expression 2.36 avec un taux de diffusion Γ constant (Gallais, 2003).

Dans l'équation (2.36) seul le taux de diffusion Γ dépend de la température. Or ce terme disparaît de l'expression de la susceptibilité statique χ_0, calculée par les relations de Kramers-Kronig (cf. équation 2.41). La susceptibilité statique est alors indépendante de la température :

$$\chi_{0,\gamma_L^\mu \gamma_L^\mu} \propto N(E_F) \cdot |\gamma_L^\mu|^2 \tag{2.37}$$

Ce point est important car il contraste avec le résultat que nous obtiendrons en incluant l'instabilité nématique dans le canal B_{1g} (équation 2.44).

L'expression (2.36) de la réponse Raman est analogue à celle du modèle de Drude pour la conductivité (Ashcroft et Mermin, 1976). Ici, contrairement au gaz d'électrons sans interactions, l'intensité Raman est finie même dans la limite $\mathbf{q} = \mathbf{0}$. Dans la limite diffusive[8] $q \cdot v_F \ll \Gamma$ la réponse Raman électronique du métal est dominée par la réponse relaxationnelle de l'équation (2.36). On peut relier la pente à l'origine de la réponse Raman au taux de diffusion statique Γ en dérivant cette équation :

8. Cette limite est toujours vérifiée en pratique dans les métaux.

$$\frac{\mathrm{d}\chi''_{\gamma_L^\mu\gamma_L^\mu}}{\mathrm{d}\omega}(\omega \to 0) = N(E_F) \cdot |\gamma_L^\mu|^2 \cdot \tau = \frac{N(E_F) \cdot |\gamma_L^\mu|^2}{\Gamma} \tag{2.38}$$

Ainsi, la pente à l'origine de la réponse Raman est proportionelle au temps de vie (ou inversement proportionelle au taux de diffusion) dans la symétrie correspondante.

Insistons sur le fait que ce modèle s'appuie fondamentalement sur l'hypothèse de la diffusion des quasiparticules (e.g. à cause du désordre). En l'absence de diffusion, i.e. si les particules ont un temps de vie infini, la réponse Raman à $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ est identiquement nulle.

2.5 Réponse Raman électronique près d'une instabilité nématique de charge

L'origine microscopique de la nématicité dans les supraconducteurs à base de fer (FeSC) fait encore débat à l'heure actuelle. Nous allons voir que la spectroscopie Raman est une preuve expérimentale de son origine électronique, mais la nature des degrés de liberté électroniques qui la gouvernent (spins, charge ou orbitaux) n'a pas encore été identifée. Quoi qu'il en soit, tous les degrés de libertés électroniques subissent la transition. Puisque la spectroscopie Raman sonde les degrés de liberté de charge du système, ce sont ces derniers qui nous intéressent ici. Nous allons donc présenter les principaux résultats d'un modèle microscopique décrivant une instabilité nématique de charge, d'après Gallais et Paul (2016), sans entrer dans les détails des calculs qui dépassent le cadre de cette thèse. Ce cadre théorique nous permettra d'interpréter nos résultats aux chapitres 4 et 5.

C'est un modèle de champ moyen dans lequel on considère une interaction électronique attractive dans le canal nématique de charge. Cette interaction est introduite phénoménologiquement et son origine microscopique reste à expliquer. Elle induit une transition de phase nématique électronique à une température T_0. Le modèle inclut également un terme de diffusion assurant que les quasiparticules ont un temps de vie fini, sans quoi la réponse Raman dans l'état normal est identiquement nulle (cf. section 2.4). L'objectif du modèle est de déterminer comment se manifeste l'instabilité nématique de charge dans la réponse Raman, ce qui présente un intérêt particulier pour le cas des FeSC.

2.5.1 Réponse B_{1g}, limites statique et dynamique

On s'intéresse dans un premier temps au cas d'un système à une seule bande. L'existence d'une interaction nématique est formalisée par l'ajout d'un terme d'interaction H_I dans le hamiltonien :

$$H_I = -\frac{g}{2} \sum_{\mathbf{q}} O_n(-\mathbf{q})\, O_n(\mathbf{q}) \tag{2.39}$$

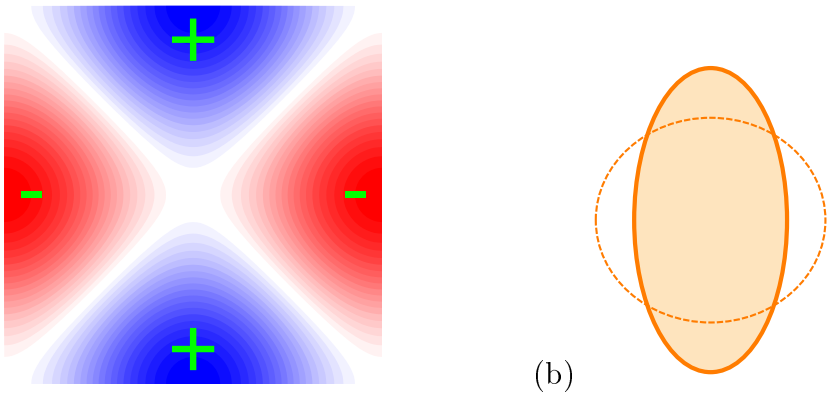


Figure 2.9 – (a) Représentation dans l'espace réciproque (k_x, k_y) du facteur de forme $h_{\mathbf{k}}$ de l'opérateur nématique de charge, possédant la symétrie B_{1g}. (b) Déformation associée de la surface de Fermi dans un modèle à une bande. La surface de Fermi circulaire originale (trait pointillé) est distordue en une ellipse (trait plein).

où $g > 0$ est la constante de couplage nématique [9] et $O_n(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de l'opérateur nématique de charge [10] $O_n(\mathbf{r}_i)$ au site i du réseau cristallin :

$$\begin{aligned} O_n(\mathbf{r}_i) &\equiv \frac{1}{4}\left[\left(c_i^\dagger c_{i-\hat{x}} + c_i^\dagger c_{i+\hat{x}} + \text{h.c.}\right) - \hat{x} \to \hat{y}\right] \\ O_n(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\sigma} f_{\mathbf{k},\mathbf{q}} c^\dagger_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} c_{\mathbf{k},\sigma} \end{aligned} \tag{2.40}$$

avec $f_{\mathbf{k},\mathbf{q}} = (h_{\mathbf{k}} + h_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})/2$ où $h_{\mathbf{k}} = \cos(k_x) - \cos(k_y)$ est un facteur de forme B_{1g} (i.e. qui se transforme comme $(x, y) \mapsto x^2 - y^2$, figure 2.9a). Un tel facteur de forme est associé dans l'espace réciproque à une déformation d'une surface de Fermi circulaire en une surface de Fermi elliptique (cf. figure 2.9b). On parle d'instabilité de Pomeranchuk de symétrie d, d'après Pomeranchuk (1958) .

La susceptibilité nématique, qui contient la contribution critique nématique, est non nulle uniquement dans la géométrie B_{1g}. On la note $\chi_{B_{1g}}(\mathbf{q}, \Omega)$. La spectroscopie Raman dans la symétrie B_{1g} mesure une quantité proportionnelle à $\chi''_{B_{1g}}(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \Omega) \equiv \text{Im}\chi_{B_{1g}}(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \Omega)$. Par les relations de Kramers-Kronig, cette quantité est reliée à la susceptibilité nématique du système :

$$\chi_{B_{1g}} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi''_{B_{1g}}(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \Omega)}{\Omega} \mathrm{d}\Omega \tag{2.41}$$

Nous allons voir que $\chi_{B_{1g}}$ diverge à l'approche de la transition nématique.

9. Avec l'expression choisie pour le hamiltonien (2.39) il est nécessaire d'avoir $g > 0$ pour que l'interaction soit attractive et conduise à une instabilité. Cf. la section 2.5.5 pour une discussion plus détaillée du signe de g.

10. L'indice n indique simplement qu'il s'agit d'un opérateur *nématique*.

2.5.2 Signature dynamique de l'instabilité nématique de charge : pic quasi-élastique

La présence d'une interaction nématique attractive, indépendamment de son origine microscopique, va renormaliser la réponse de Drude vue précedemment. Dans l'approximation RPA on a (Gallais et Paul, 2016) :

$$\chi''_{B_{1g}}(\mathbf{q}=\mathbf{0},\Omega) = \frac{A_0 \cdot c}{r_0 \cdot (r_0 + c)} \left(\frac{\Gamma \cdot \Omega}{\Gamma^2 + \Omega^2} \right) \tag{2.42}$$

avec :

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{4.t_1^2}{g} \\ c &= g.\rho_0 \\ \Gamma &= \frac{r_0}{(r_0 + c)\,.\tau} \end{aligned}$$

où ρ_0 est la densité d'états au niveau de Fermi, τ le temps de vie des quasiparticules, t_1 le paramètre de saut entre premiers voisins et $g > 0$ la constante de couplage nématique, définie dans le hamiltonien d'interaction (2.39). Quant à r_0, il est relié dans la théorie de Landau à la longueur de corrélation ξ_n des fluctuations nématiques par : $r_0 = \left(\frac{a}{\xi_n}\right)^2$ où a est le paramètre de maille dans le plan des atomes de fer. Or, en théorie de champ moyen, la longueur de corrélation diverge comme $(T - T_0)^{-\frac{1}{2}}$ où T_0 est la température de la transition nématique (Landau et Lifchitz, 1984). Proche de la transition, on a donc :

$$r_0(T \gtrsim T_0) = \tilde{r}_0 \cdot (T - T_0) \tag{2.43}$$

où $\tilde{r}_0 > 0$ est une constante. Ainsi, la conductivité Raman $\frac{\chi''_{B_{1g}}(\mathbf{q}=\mathbf{0},\Omega)}{\Omega}$ à basse fréquence est un pic de Drude (ou pic quasi-élastique) comme dans le cas des métaux normaux, sauf qu'ici l'aire du pic dépend de la température, ce qui se traduit également dans la susceptibilité nématique. En effet, en prenant l'expression (2.43) pour r_0 et en appliquant la relation de Kramers-Kronig (2.41) à la réponse Raman nématique (2.42), on déduit pour $T \gtrsim T_0$:

$$\chi_{B_{1g}}(T) = \frac{A_0}{r_0(T)} = \frac{A_0}{\tilde{r}_0 \cdot (T - T_0)} \tag{2.44}$$

L'interaction nématique induit donc une divergence en loi de Curie-Weiss de la susceptibilité nématique dans le canal B_{1g}. Jusqu'ici nous n'avons considéré que les degrés de liberté électroniques. Nous allons voir dans la section suivante le rôle des degrés de liberté structuraux.

2.5.3 Effet du couplage avec le réseau

La susceptibilité nématique de l'équation (2.41), que l'on déduit de la réponse Raman, est prise dans la limite dynamique $(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \Omega \to 0)$:

$$\chi_{B_{1g}} \equiv \lim_{\Omega \to 0} \chi_{B_{1g}}(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \Omega) \equiv \chi_{B_{1g}}^{\text{dynamic}} \tag{2.45}$$

Cette limite est à distinguer de la limite statique :

$$\chi_{B_{1g}}^{\text{static}} = \lim_{q \to 0} \chi_{B_{1g}}(\mathbf{q}, \Omega = 0) \tag{2.46}$$

C'est la divergence de cette susceptibilité statique qui traduit l'instabilité thermodynamique associée à la transition nématique de charge. Cependant, on peut montrer que pour une instabilité nématique *purement électronique*[11], $\chi_{B_{1g}}(\mathbf{q}, \Omega)$ est analytique en $(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \Omega = 0)$, ce qui signifie[12] :

$$\chi_{B_{1g}}^{\text{dynamic}} = \chi_{B_{1g}}^{\text{static}} \tag{2.47}$$

C'est pour cette raison que la divergence de la susceptibilité prise dans la limite statique apparaît également dans la limite dynamique (équation 2.44).

Mais dans les systèmes réels que sont les FeSC, les degrés de liberté structuraux se couplent avec les degrés de liberté électroniques, comme l'atteste expérimentalement la présence systématique d'une distortion orthorhombique accompagnant la transition nématique. Il est donc important de voir quel est l'effet de ce couplage sur la réponse Raman proche d'une transition nématique.

Nous considérons un réseau carré bidimensionnel dont l'énergie libre élastique s'écrit aux ordres les plus bas de la déformation élastique :

$$F_E = \frac{C_{11}}{2}\left(\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2\right) + \frac{C_{66}}{2}\epsilon_{xy}^2 + C_{12}\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} \tag{2.48}$$

Ici les $\epsilon_{i,j} \equiv (\partial_i u_j + \partial_j u_i)/2$ sont les coefficients de déformation élastique, avec $(i, j) = (x, y)$ et $\mathbf{u}$ le vecteur déplacement par rapport à la position d'équilibre ; les termes C_{11} etc. sont les constantes élastiques dans la notation de Voigt. La déformation orthorhombique est alors donnée par $\epsilon_S(\mathbf{r}) = \epsilon_{xx}(\mathbf{r}) - \epsilon_{yy}(\mathbf{r})$ et la constante élastique nue[13] est $C_S^0 = (C_{11} - C_{12})/2$. Nous écrivons alors le hamiltonien du couplage entre la déformation orthorhombique $\epsilon_S(\mathbf{q})$ (transformée de Fourier de $\epsilon_S(\mathbf{r})$) et l'opérateur de nématicité électronique de charge $O_n(\mathbf{q})$ défini à l'équation (2.40) :

$$H_{\text{el-réseau}} = \lambda_0 \sum_{\mathbf{q}} O_n(\mathbf{q})\epsilon_S(\mathbf{q}) \tag{2.49}$$

où λ_0 est la constante de couplage. Ce hamiltonien est autorisé car il conserve la symétrie de rotation d'ordre 4. Les résultats importants du couplage sont les suivants :

1. La température de la transition nématique est renormalisée par le couplage avec le

11. Par *purement électronique*, nous entendons que la transition est gouvernée par des degrés de liberté électroniques et non pas structuraux.

12. L'analyticité de de la susceptibilité nématique n'est vraie que si les quasiparticules ont un temps de vie fini (cf. modèle de Drude, section 2.4) sans quoi la réponse Raman à $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ est identiquement nulle et donc la susceptibilité nématique aussi.

13. I.e. sans tenir compte du couplage avec les degrés de liberté électroniques.

réseau :

$$T_S = T_0 + \frac{\lambda_0^2}{C_S^0 \cdot g \cdot \tilde{r}_0} \tag{2.50}$$

Sous T_S, la brisure de la symétrie C_4 se manifeste aussi bien au niveau électronique où les dispersions prennent la symétrie C_2, qu'au niveau structural où la déformation orthorhombique devient non nulle : $\epsilon_S \neq 0$. En outre, la constante élastique orthorhombique effective $C_S = C_S^0 - \lambda_0^2/(g \cdot \tilde{r}_0) = 0$ ce qui implique que la transition peut être observée par des techniques qui mesurent C_S, soit directement par ultrasons, soit indirectement par des techniques dites de *bending*, où le système est soumis à une déformation mécanique (Boehmer et Meingast, 2016).

2. L'effet le plus important pour ce qui nous concerne est l'apparition d'une correction non-analytique dans l'expression de la réponse Raman. En notant $\bar{\chi}(\mathbf{q}, i\Omega_n)$ la réponse renormalisée :

$$\bar{\chi}(\mathbf{q}, \Omega) = \chi(\mathbf{q}, \Omega) - \frac{\lambda_0^2 q^2}{C_S^0 q^2 + \Omega^2} \tag{2.51}$$

Il est clair que les limites statique et dynamique du membre de droite de cette expres-

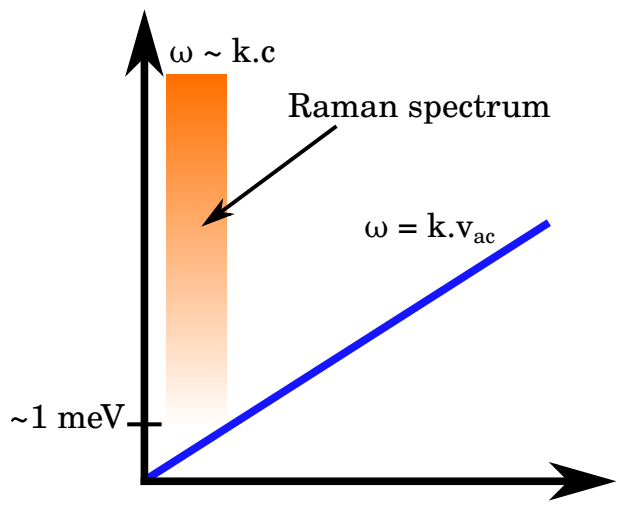


FIGURE 2.10 – Schéma des relations de dispersion des excitations sondées par spectroscopie Raman (bande orange) et des phonons acoustiques (ligne bleue).

sion ne sont pas égales. Dans la limite statique $q \neq 0, \Omega \to 0$, qui est celle des grandeurs thermodynamiques, la réponse est renormalisée en $\bar{\chi}(\mathbf{q}, \Omega) = \chi(\mathbf{q}, \Omega) - \lambda_0^2/C_S^0$ et diverge à T_S. Dans la limite dynamique $q \to 0, \Omega \neq 0$ au contraire, les effets acoustiques sont complètement absents de la réponse nématique : $\bar{\chi}(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \Omega) = \chi(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \Omega)$. Ceci est dû au fait que la relation de dispersion des photons[14] $|\omega/k| = c$ est beaucoup plus grande que celle des phonons acoustiques $|\omega/k| = v_{\text{ac}}$ (cf. figure 2.10). Ainsi, la réponse Raman n'est pas sensible au couplage avec le réseau et sonde la *nématicité purement électronique*. Cette subtilité a été pointée pour la première fois par Kontani et Yamakawa (2014). La divergence théorique à la température de transition nématique

14. c est la célérité de la lumière.

électronique T_0 attendue d'après l'équation (2.44) reste donc vraie en spectroscopie Raman. Cette divergence est néanmoins interrompue par la transition structurale « réelle » qui se produit à T_S. Réciproquement, puisque la réponse Raman n'est pas affectée par les phonons acoustiques, *toute signature de fluctuations nématiques dans les spectres Raman implique que ces fluctuations sont d'origine électronique.*

2.5.4 Extension au cas multi-orbital

La discussion précédente, qui s'applique au cas d'un système à une seule bande, peut se généraliser au cas des systèmes multibandes que sont les FeSC. La principale différence est que, du fait de la prise en compte du nombre quantique orbital, il est possible de construire différentes formes de paramètres d'ordre nématiques. La forme la plus proche de ce qui précède est la version multi-orbitale de l'instabilité de Pomeranchuk de symétrie d, où les densités électroniques des orbitales qui dominent au niveau de Fermi ont toutes le facteur de forme B_{1g} :

$$O_o^d \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m,\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}} \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^m \tag{2.52}$$

où $\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}$ est l'opérateur densité électronique, m est l'indice orbital et $h_{\mathbf{k}} = \cos(k_x) - \cos(k_y)$ est le facteur de forme nématique introduit à l'équation (2.40). Une autre possibilité consiste à définir un paramètre d'ordre de Pomeranchuk de symétrie s :

$$O_o^s \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \left(\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{xz} - \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{yz}\right) \tag{2.53}$$

faisant intervenir les orbitales xz et yz, dont la dégénérescence, dans les FeSC, est levée par l'instabilité nématique. Ici, $g_{\mathbf{k}}$ est un facteur de forme de symétrie A_{1g} tel que e.g. $g_{\mathbf{k}} = 1$, équivalant à un ordre ferro-orbital xz/yz (Krüger *et al.*, 2009, Lv *et al.*, 2009, Lee *et al.*, 2009, Chen *et al.*, 2010)) ou $g_{\mathbf{k}} = \cos(k_x) + \cos(k_y)$.

Du point de vue de la spectroscopie Raman, tant que le paramètre d'ordre nématique a la symétrie B_{1g}, les fluctuations nématiques critiques seront observables dans le canal Raman électronique B_{1g}, et ce indépendamment du détail de leur dépendance en vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et de la structure orbitale. Réciproquement, les données Raman ne permettent pas de discriminer entre un paramètre d'ordre nématique de type ferro-orbital et un de type Pomeranchuk de symétrie d.

2.5.5 Origine microscopique de l'interaction nématique attractive

Les premières discussions de la réponse Raman à une instabilité de Pomeranchuk de symétrie d ont été conduites par Yamase et Zeyher (2011, 2013) qui ont aussi montré l'existence d'un pic de Drude. Dans leur théorie comme dans celle de Gallais et Paul (2016) on considère un couplage nématique statique qui renormalise la réponse de Drude. Aucune hypothèse n'est cependant faite sur l'origine microscopique de l'instabilité nématique. Celle-ci pourrait être magnétique comme dans les modèles de Karahasanovic *et al.* (2015), Khodas et Levchenko (2015), Kretzschmar *et al.* (2016), Hinojosa *et al.* (2016) où la réponse de charge Raman

B_{1g} se couple via le mécanisme d'Aslamazov-Larkin aux fluctuations de spin. Ces dernières apportent ainsi à la réponse Raman B_{1g} une contribution additionnelle d'ordre supérieur par rapport à la réponse de Drude. Bien qu'aucun scénario théorique n'ignore complètement les degrés de liberté magnétiques, Jiang *et al.* (2016), Scherer *et al.* (2017) ont souligné également l'importance pour la transition nématique de l'interaction coulombienne intersite et de la proximité d'une singularité de van Hove.

2.6 Diffusion Raman électronique dans un supraconducteur BCS

Pouvoir sonder l'état supraconducteur est fondamental en vue d'élucider son mécanisme microscopique. La spectroscopie Raman offre cette possibilité et s'avère particulièrement utile pour déterminer la structure du gap. Nous dérivons les principaux résultats théoriques, avant de les appliquer à des calculs numériques que nous avons utilisés pour analyser nos résultats.

2.6.1 Processus de diffusion inélastique dans la phase supraconductrice

Dans l'état supraconducteur, l'état fondamental du système présente un condensat de paires de Cooper cohérentes. La formation de ces états liés de deux électrons abaisse l'énergie du système. Un gap Δ s'ouvre au niveau de Fermi dans le spectre des excitations électroniques, où Δ représente l'énergie gagnée par chaque électron dans l'état lié. Lors du processus de diffusion inélastique, le photon ne peut exciter un électron d'un état initial vers un état excité qu'en cassant une paire de Cooper, ce qui nécessite de transférer au système une énergie supérieure à deux fois l'énergie du gap supraconducteur. L'électron non apparié ainsi produit relaxe en émettant un photon diffusé (figure 2.11) qui participe à un pic de cohérence à l'énergie 2Δ dans l'intensité Raman. La façon dont les paires de Cooper sont cassées dépend de la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur, déterminée par les variations de son amplitude dans l'espace réciproque. La forme de la réponse Raman, qui renseigne sur cette brisure de paires de Cooper, permet ainsi, dans une certaine mesure, de remonter à la symétrie du gap supraconducteur.

2.6.2 Réponse Raman dans l'état supraconducteur

Afin de calculer la réponse Raman dans l'état supraconducteur, nous utilisons le formalisme des fonctions de Green (Mahan, 2000, Bruus et Flensberg, 2004). L'expression générale de la réponse Raman 2.31 est décomposée sur les fréquences de Matsubara bosoniques ($\omega_n = 2n\pi/\beta$) :

$$\chi(\mathbf{q}, t) = -i\theta(t)\langle\left[\hat{\tilde{\rho}}_{\mathbf{q}}(t), \hat{\tilde{\rho}}_{-\mathbf{q}}(0)\right]\rangle = -i\left\langle T_t\hat{\tilde{\rho}}_{\mathbf{q}}(t)\hat{\tilde{\rho}}_{-\mathbf{q}}(0)\right\rangle$$

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_n) = -\int_0^\beta \left\langle T_t\hat{\tilde{\rho}}_{\mathbf{q}}(\tau)\hat{\tilde{\rho}}_{-\mathbf{q}}(0)\right\rangle e^{i\omega_n\tau}\mathrm{d}\tau$$

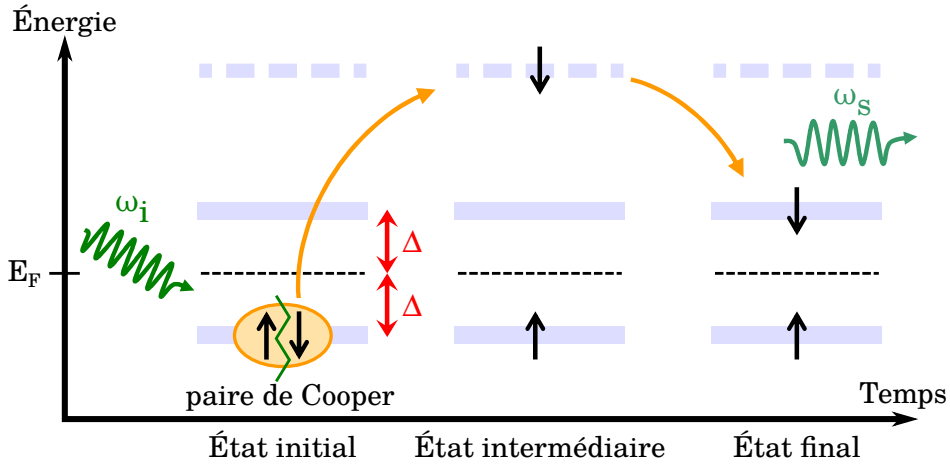


Figure 2.11 – Illustration du processus de diffusion inélastique dans la phase supraconductrice.

où T_t est l'opérateur de mise en ordre temporelle. Nous retrouvons la réponse Raman mesurée en prenant le prolongement analytique :

$$\chi''(\mathbf{q},\omega) = \lim_{\substack{i\omega_n \to \omega + i\delta \\ \delta \to 0}} \mathrm{Im}(\chi(\mathbf{q}, i\omega_n))$$

Ce calcul fait donc intervenir l'opérateur densité électronique effective, dans lequel apparaissent les opérateurs de création $c^\dagger$ et de destruction c de fermions et le vertex Raman. L'élément clé est ensuite l'utilisation du théorème de Wick, qui permet de décomposer les produits d'opérateurs de fermions. Dans l'état supraconducteur, certains termes $\langle cc \rangle$ et $\langle c^\dagger c^\dagger \rangle$ donnent des contributions non nulles. Nous introduisons alors une fonction de Green sous forme matricielle pour décrire la phase supraconductrice :

$$\mathcal{G}(\mathbf{k},\tau) = -\begin{pmatrix} \langle \mathrm{T} c_{\mathbf{k},\uparrow}(\tau) c^\dagger_{\mathbf{k},\uparrow}(0) \rangle & \langle \mathrm{T} c_{\mathbf{k},\uparrow}(\tau) c_{-\mathbf{k},\downarrow}(0) \rangle \\ \langle \mathrm{T} c^\dagger_{-\mathbf{k},\downarrow}(\tau) c^\dagger_{\mathbf{k},\uparrow}(0) \rangle & \langle \mathrm{T} c^\dagger_{-\mathbf{k},\downarrow}(\tau) c_{-\mathbf{k},\downarrow}(0) \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G(\mathbf{k},\tau) & F(\mathbf{k},\tau) \\ F^\dagger(\mathbf{k},\tau) & G^\dagger(\mathbf{k},\tau) \end{pmatrix}$$

où les fonctions de Green $G(\mathbf{k},\tau)$ sont dites normales et $F(\mathbf{k},\tau)$ anormales. Les fonctions $F(\mathbf{k},\tau)$ rendent compte du paramètre d'ordre supraconducteur impliquant la formation de paires de Cooper singulets liant deux états électroniques $|\mathbf{k},\uparrow\rangle$ et $|-\mathbf{k},\downarrow\rangle$. Dans l'espace des fréquences complexes fermioniques, ceci donne :

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \begin{pmatrix} G(\mathbf{k}, i\omega_n) & F(\mathbf{k}, i\omega_n) \\ F^*(\mathbf{k}, i\omega_n) & G^*(\mathbf{k}, i\omega_n) \end{pmatrix}$$

avec les expressions (Mahan, 2000) :

$$G(\mathbf{k}, i\omega_n) = G^\dagger(\mathbf{k}, -i\omega_n) = \frac{i\omega_n + \epsilon_\mathbf{k}}{(i\omega_n - E_\mathbf{k})(i\omega_n + E_\mathbf{k})} \tag{2.54}$$

$$F(\mathbf{k}, i\omega_n) = F^\dagger(\mathbf{k}, -i\omega_n) = \frac{\Delta_\mathbf{k}}{(i\omega_n - E_\mathbf{k})(i\omega_n + E_\mathbf{k})} \tag{2.55}$$

où $E_\mathbf{k} = \sqrt{\epsilon_\mathbf{k}^2 + \Delta_\mathbf{k}^2}$ est l'énergie de l'état fondamental supraconducteur, avec $\epsilon_\mathbf{k}$ la dispersion électronique de la structure de bandes et $\Delta_\mathbf{k}$ le paramètre d'ordre ou gap supraconducteur.

La fonction réponse de Matsubara dans l'espace des fréquences complexes s'exprime en fonction de G et F (Gallais, 2003, Chauvière, 2011) :

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_n) = -\frac{1}{\beta}\sum_{\mathbf{k},\nu_n} |\gamma_\mathbf{k}|^2 [G^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}, i\omega_n + i\nu_n)G(\mathbf{k}, i\omega_n) - F^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}, i\omega_n + i\nu_n)F(\mathbf{k}, i\omega_n) + \text{h.c.}] \tag{2.56}$$

Pour pouvoir continuer le calcul, il faut pouvoir faire l'approximation supplémentaire $q \to 0$ dans l'état supraconducteur. Une telle approximation est valable si $\xi \leq \delta_0$ et si $q \cdot \xi \leq 1$, avec ξ la longueur de cohérence des paires de Cooper et δ_0 la longueur de pénétration du champ électromagnétique Klein et Dierker (1984). Nous avons vu dans la section 2.1 que dans FeSe, on a : $q < 10^8\,\text{m}^{-1}$. En outre, $\xi \cdot k_F \sim 1 - 4$ avec $k_F \sim 0.3 - 0.75\,\text{nm}^{-1}$ (Kasahara *et al.*, 2014) et $\delta_0 \sim 40\,\text{nm}$ (cf. section 2.1). On a donc $q \cdot \xi \lesssim 1$ et $\xi \lesssim 10\,\text{nm} < \delta_0$ i.e. les deux conditions sont réalisées.

La sommation sur les fréquences internes ν_n et la limite $q \to 0$ dans l'équation 2.56 conduisent à l'expresion suivante de la fonction réponse :

$$\chi(\mathbf{q} = \mathbf{0}, i\omega_n) = \sum_\mathbf{k} |\gamma_\mathbf{k}|^2 \cdot \tanh\left(\frac{E_\mathbf{k}}{2T}\right) \cdot \frac{|\Delta_\mathbf{k}|^2}{E_\mathbf{k}^2} \cdot \left(\frac{1}{i\omega_n - 2E_\mathbf{k}} - \frac{1}{i\omega_n + 2E_\mathbf{k}}\right) \tag{2.57}$$

Pour obtenir la fonction réponse Raman, on effectue le prolongement analytique $i\omega_n \to \omega + i\delta$. L'intensité Raman diffusée est reliée à la partie imaginaire de la réponse Raman à $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ et on a pour $\omega > 0$ (processus Stokes) :

$$\chi''(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \omega) = \pi \cdot \sum_\mathbf{k} |\gamma_\mathbf{k}|^2 \cdot \tanh\left(\frac{E_\mathbf{k}}{2T}\right) \cdot \frac{|\Delta_\mathbf{k}|^2}{E_\mathbf{k}^2} \cdot \delta(\omega - 2E_\mathbf{k}) \tag{2.58}$$

La somme sur les $\mathbf{k}$ peut être transformée en intégrale. En faisant l'hypothèse que la densité d'états ne présente pas de singularité près du niveau de Fermi, on obtient (Branch et Carbotte, 1995) :

$$\chi''(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \omega) = \begin{cases} 0 & \text{si } \omega < 2|\Delta_\mathbf{k}| \\ \pi \cdot N(E_F) \cdot \text{Re}\left\langle \frac{|\gamma_\mathbf{k}|^2 |\Delta_\mathbf{k}|^2}{\omega\sqrt{\omega^2 - 4\Delta_\mathbf{k}^2}} \right\rangle_{\text{FS}} & \text{si } \omega > 2|\Delta_\mathbf{k}| \end{cases} \tag{2.59}$$

où Re désigne la partie réelle et $\langle ... \rangle_{\text{FS}}$ est une intégrale restreinte à la surface de Fermi :

$$\langle a(\mathbf{k},\omega)\rangle = \frac{\int \mathrm{d}^2k\,\delta\left(E_F-\epsilon_{\mathbf{k}}\right)\cdot a\left(\mathbf{k},\omega\right)}{\int \mathrm{d}^2k\,\delta\left(E_F-\epsilon_{\mathbf{k}}\right)} \tag{2.60}$$

Il est important de noter que contrairement au cas du gaz d'électrons sans interactions, la réponse Raman BCS « propre » (i.e. sans processus de relaxation explicite) donnée par l'équation (2.59) est finie même dans la limite $\mathbf{q}=\mathbf{0}$. Ceci est dû au fait que dans l'état supraconducteur il est possible de créer deux quasiparticules BCS (en brisant une paire de Cooper) sans transfert de vecteur d'onde. Chaque quasiparticule possède une énergie $E_{\mathbf{k}}$ et, si le gap est isotrope i.e. $\Delta_{\mathbf{k}}=\Delta_0$, la réponse Raman possède un pic en $\omega=2\Delta_0$.

Le point crucial dans l'expression (2.60) est qu'elle fait apparaître le couplage entre la dépendance angulaire du vertex et celle du gap le long de la surface de Fermi. Comme la dépendance angulaire du vertex dépend de la symétrie sélectionnée (A_{1g}, B_{1g} ou B_{2g} suivant la configuration de polarisations), l'analyse de la réponse Raman permet de remonter à la symétrie du gap lui-même, ou plus exactement à son anisotropie car seule son amplitude intervient dans l'expression (2.59).

2.6.3 Structure du gap supraconducteur

Des calculs théoriques de réponse Raman en fonction de la structure du gap supraconducteur ont été réalisés par Ludivine Chauvière (2011) pendant sa thèse. Ces calculs sont utiles pour se donner une idée de la forme attendue de la réponse Raman. Ils sont limités à une surface de Fermi 2D circulaire avec une dispersion $\epsilon_{\mathbf{k}}=\alpha(k_x^2+k_y^2)-\mu$, de paramètre α relié à la courbure de la bande et de potentiel chimique μ. Pour une configuration donnée, on considère que le vertex Raman de la symétrie sondée a une contribution non nulle et constante autour de la surface de Fermi considérée. Un terme δ phénoménologique représentant le temps de vie fini des quasiparticules a été inclus. Ce paramètre joue sur la largeur du pic de cohérence et évite d'avoir une divergence de la réponse Raman à $\omega=2\Delta_0$. La température T et le terme δ sont pris petits :

$$T \ll T_c$$
$$\delta = \frac{\Delta_0}{15}$$

Les calculs numériques ont été menés dans l'état supraconducteur pour des gaps de symétries s isotrope : $\Delta_{\mathbf{k}}=\Delta_0$; s anisotrope, noté s^* : $\Delta_{\mathbf{k}}=\frac{\Delta_0}{1+a}\left(1+\frac{a}{2}\cdot(\cos(k_x)-\cos(k_y))\right)$ avec $0<a\leq 1$; et d : $\Delta_{\mathbf{k}}=\frac{\Delta_0}{2}\left(\cos(k_x)-\cos(k_y)\right)$. L'allure de la réponse Raman obtenue est montrée dans la figure 2.12. La réponse Raman est très différente suivant la structure du gap supraconducteur, ce qui s'explique qualitativement de la façon suivante. Des excitations électroniques ne peuvent être créées par le processus de diffusion inélastique dans l'état supraconducteur qu'en cassant des paires de Cooper, i.e. en échangeant au moins deux fois l'énergie du gap, ce qui produit deux électrons non appariés. Dans le cas du gap s, la surface de Fermi est complètement gappée. La réponse Raman est alors nulle à basse fréquence $\omega \ll 2\Delta_0$ et présente un pic de brisure de paires de Cooper à l'énergie $\omega=2\Delta_0$ (figure 2.12a). Un gap de symétrie d présente des noeuds imposés par la symétrie. Dans ces régions où le

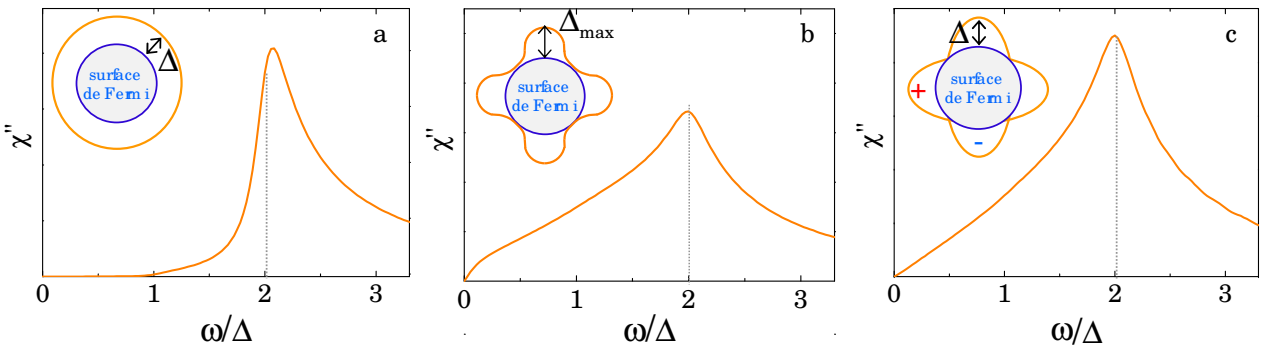


FIGURE 2.12 – Calculs numériques de la réponse Raman dans l'état supraconducteur, pour une surface de Fermi circulaire et un vertex Raman constant, pour un gap (a) de symétrie s, (b) de symétrie s^* avec nœuds « accidentels », (c) de symétrie d. La réponse Raman présente un pic de diffusion qui atteint son maximum à l'énergie 2Δ.

gap s'annule, une énergie arbitrairement petite suffit à créer des excitations électroniques et le poids spectral de la réponse Raman à basse énergie est non nul, d'où le comportement linéaire et l'absence de seuil observés sur la figure 2.12c. Dans le cas de la symétrie s^* anisotrope, le gap s'ouvre sur la totalité de la surface de Fermi [15] et la réponse Raman présente un seuil à basse énergie. L'anisotropie du gap le long de la surface de Fermi fait apparaître deux composantes dans la réponse Raman, associées chacune au maximum du gap $\Delta_{\max}$ et à son minimum $\Delta_{\min}$. Lorsqu'elle devient telle qu'elle induit des nœuds accidentels ($\Delta_{\min} = 0$) la réponse Raman ne présente plus de seuil, mais n'est pas linéaire pour autant à basse fréquence (figure 2.12b). Le comportement de la réponse Raman à basse fréquence permet donc a priori de distinguer les nœuds accidentels de ceux imposés par la symétrie.

Les calculs présentés ici considèrent un système mono-bande. Or dans les FeSC, au moins quatre bandes croisent le niveau de Fermi. Les effets multibandes ont été étudiés par Boyd *et al.* (2009). Leurs calculs montrent que la réponse Raman dans les symétries B_{1g} et B_{2g} est simplement la somme des contributions de chaque bande [16]. Au contraire, dans la réponse A_{1g}, un terme d'interférences dû à l'écrantage coulombien s'ajoute aux contributions individuelles des bandes et peut modifier significativement la forme de la réponse Raman.

2.7 Synthèse et enjeux

La découverte en 2008 des supraconducteurs à base de fer a ouvert un nouveau champ d'investigation de la supraconductivité. Dans le but de comprendre la physique de ces matériaux, l'étude des fluctuations nématiques dans la phase tétragonale ($T > T_S$) fournit des renseignements précieux. Or peu de techniques expérimentales permettent ce type d'étude. Parmi elles, la spectroscopie Raman est la seule qui sonde directement les degrés de liberté nématiques de charge. En particulier, la possibilité de suivre l'évolution sous pression hydro-

15. À condition d'avoir $r > 0$, où $r \equiv \Delta_{\min}/\Delta_{\max} = (1-a)/(1+a)$ est le facteur d'anisotropie. Cette condition est vérifiée si $a < 1$. Si $a = 1$, alors le gap possède des nœuds dits accidentels car non imposés par la symétrie.

16. Avec des préfacteurs qui peuvent néanmoins varier.

statique des fluctuations nématiques offre l'opportunité d'évaluer leur rôle dans le diagramme de phases de FeSe sous pression et leur lien avec l'augmentation de la température critique. La réponse Raman renseigne aussi sur la structure du gap supraconducteur. D'autre part, les phonons optiques sont une source riche d'informations sur la dynamique structurale et les excitations électroniques du système. Au cours de notre travail expérimental, nous avons exploité ces trois points forts de la spectroscopie Raman dans l'étude du matériau supraconducteur FeSe en étudiant extensivement les fluctuations nématiques, l'état supraconducteur et les phonons de ce matériau, non seulement à pression ambiante, mais également sous pression hydrostatique.

Avant de présenter nos résultats dans les deux derniers chapitres, nous allons au chapitre suivant présenter les aspects techniques de notre travail.

Chapitre 3

Aspects expérimentaux

Si tu peux voir détruit l'ouvrage de ta vie
Et sans dire un seul mot te mettre à rebâtir
— André Maurois, *Si*

Les considérations matérielles et techniques sont au cœur de tout projet de recherche en physique expérimentale. La préparation des mesures et leur bon déroulement demandent beaucoup de travail, de patience et de persévérance : réussir une mesure implique souvent d'avoir auparavant échoué à plusieurs reprises, parfois par sa propre faute, parfois par la faute de facteurs indépendants de sa volonté.

Nous présentons ici les différents éléments de la chaîne expérimentale au bout de laquelle on aboutit à des spectres Raman interprétables. Cette chaîne commence par les échantillons, qui sont notre objet d'étude. Ils sont placés dans les systèmes cryogéniques et de haute pression, grâce auxquels nous pouvons parcourir le diagramme de phases du matériau. Le tout est installé dans le dispositif optique, qui permet de réaliser les mesures de spectroscopie Raman. Enfin, les processus d'acquisition et d'analyse des spectres sont constitués de plusieurs étapes, par lesquelles les spectres bruts mesurés par le spectromètre sont transformés en spectres de réponse Raman intrinsèque de l'échantillon.

3.1 Échantillons

Sans échantillon, pas de mesure. La collaboration avec des laboratoires de synthèse chimique est donc cruciale pour la physique des matériaux. Nous décrivons les propriétés des échantillons issus de nos collaborations et les méthodes utilisées pour leur préparation en vue des mesures de spectroscopie Raman.

3.1.1 Sources

Les échantillons de FeSe nous ont été fournis par deux équipes indépendantes. L'une est basée à l'institut Néel à Grenoble et est formée par Dr. Karlsson, Dr. Strobel et Dr. Toulemonde. L'autre est à Kyoto et constituée de Dr. Kasahara, Pr. Matsuda et anciennement Pr. Shibauchi.

Tous les échantillons sont des monocristaux synthétisés par la méthode de transport de vapeur chimique fondée sur l'utilisation d'un mélange eutectique de $AlCl_3$/KCl, comme décrite par Boehmer *et al.* (2013), Kasahara *et al.* (2014), Karlsson *et al.* (2015).

3.1.2 Propriétés

Nos collaborateurs ont caractérisé de manière globale par des mesures d'aimantation et de résistivité les *batchs* d'échantillons synthétisés. Afin de choisir les meilleurs échantillons de chaque *batch* pour nos mesures, nous avons réalisé des caractérisations individuelles au SQUID.

3.1.2.1 Caractérisations initiales

SP208 et SP236 Nous disposions de deux *batchs* (ou lots) de cristaux de FeSe non dopé provenant de Grenoble et élaborés par Pierre TOULEMONDE : SP208 et SP236. La figure 3.1a compare les aimantations d'échantillons provenant de ces deux batchs, en fonction de la température. Il apparaît clairement que les échantillons du *batch* SP236 ont des températures critiques T_c d'apparition de la supraconductivité plus basses que celui du *batch* SP208. De plus, l'écart relatif entre les T_c des deux échantillons du *batch* SP236 est d'environ 50 %. Au contraire, on voit dans la figure 3.1b que les échantillons du *batch* SP208 ont une faible dispersion de T_c : $T_c^{\text{onset}} = 8.5 \pm 0.2\,\text{K}$. La T_c la plus élevée rapportée dans la littérature est de 9.5 K (Kasahara *et al.*, 2014). Les échantillons du *batch* SP208 sont donc de bonne qualité et c'est pourquoi nous les avons sélectionnés pour nos mesures.

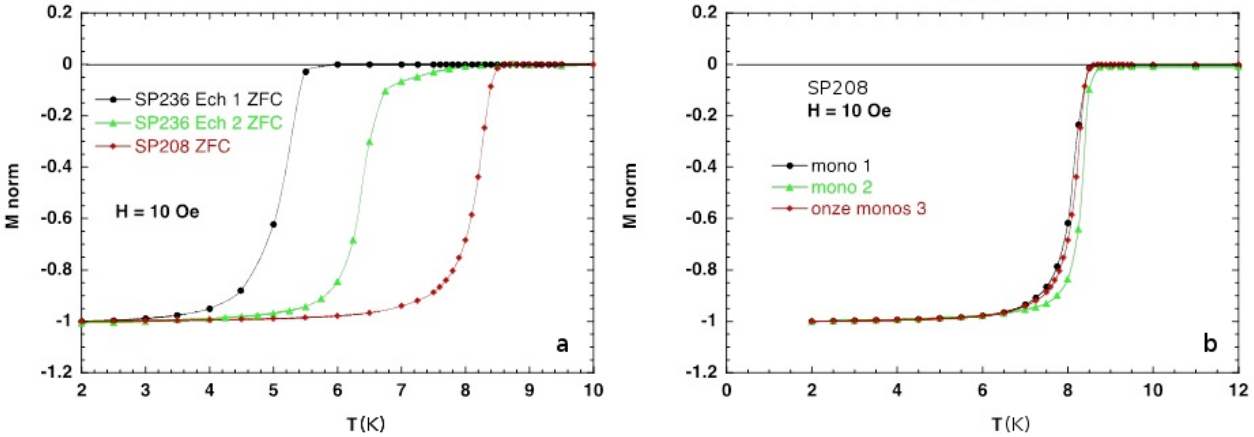


FIGURE 3.1 – Courbes des aimantations mesurées au SQUID en fonction de la température, pour un champ magnétique de 10 Oe. Ces courbes ont été mesurées par Pierre TOULEMONDE. a) Comparaison entre trois échantillons, deux du *batch* SP236 et un du *batch* SP208. b) Comparaison entre différents échantillons du *batch* SP208 : les courbes noire et verte correspondent à deux monocristaux mesurés individuellement ; la courbe rouge est obtenue par la mesure simultanée de onze monocristaux. Toutes les courbes sont normalisées de façon à avoir une aimantation valant -1 à 2 K. Les échantillons mesurés ici ne sont pas ceux que nous avons mesurés en Raman, bien qu'ils proviennent des mêmes lots.

La valeur de la température de transition structurale T_S est également un bon indicateur de la qualité des échantillons. La figure 3.2a) montre la dépendance en température de la résistivité d'un échantillon du *batch* SP208 [1]. L'accident dû à la transition structurale a lieu à 88 K, ce qui est légèrement inférieur à la valeur la plus élevée rapportée dans la littérature, à savoir 91 K (Baek *et al.*, 2014). De plus, la courbe présente un bon Ratio Résiduel de Résistivité [2] (RRR) de [3] 18.5. Ces deux observations confirment la bonne qualité des échantillons.

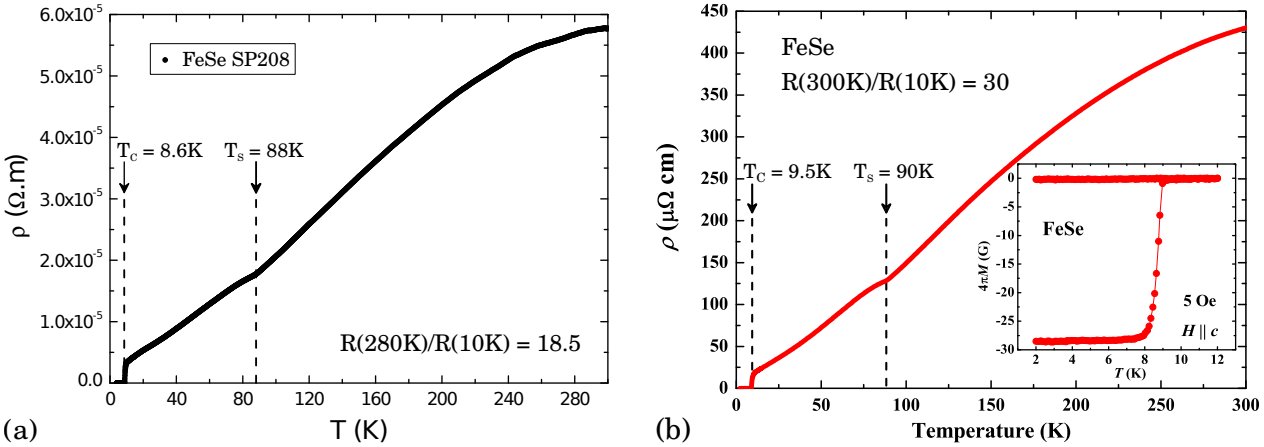


FIGURE 3.2 – Courbes de dépendances en température de la résistivité pour (a) un échantillon du *batch* SP208 (Karlsson *et al.*, 2015). (b) un échantillon synthétisé par le groupe du professeur MATSUDA à Kyoto (Sun *et al.*, 2015). L'insert du panneau (b) montre la courbe d'aimantation mesurée sous un champ magnétique de 5 Oe orthogonal au plan des atomes de fer. On distingue les accidents de la résistivité à $T_S = 88$ K et $T_S = 90$ K respectivement ainsi que l'annulation complète de la résistivité à $T_c = 8.6$ K et $T_c = 9.5$ K. Les RRR, indiqués dans chaque figure, sont de 18.5 et 30, respectivement.

MK L'équipe du professeur MATSUDA à Kyoto nous a également envoyé un *batch* d'échantillons de FeSe, que nous avons baptisé MK. La courbe de résistivité d'un échantillon synthétisé par cette équipe est présentée dans la figure 3.2b). Les propriétés caractéristiques sont également très bonnes, puisque la transition structurale se produit à 90 K, la transition supraconductrice à 9.5 K et le RRR est évalué à au moins 40.

1. La courbe de la figure 3.2 n'est pas celle d'un échantillon que nous avons mesuré, bien qu'il provienne du même *batch* SP208. Il peut y avoir quelques disparités d'un échantillon à l'autre d'un même *batch*, même si la quasi-superposition des courbes de SQUID présentées dans la figure 3.1b semble indiquer que ces disparités sont relativement faibles dans le cas du *batch* SP208.

2. Le RRR est le rapport entre la résistivité mesurée à température ambiante (280 K) et l'extrapolation à 0 K de la résistivité à $T = T_c^+$, comme indiqué dans les figures 3.2a et 3.2b.

3. Cette valeur est meilleure que celles des échantillons synthétisés par d'autres méthodes (RRR=10, McQueen *et al.*, 2009a ; RRR=4.9, Kumar *et al.*, 2010 ; RRR=14, Lei *et al.*, 2011) bien qu'elle reste inférieure aux plus hautes valeurs rapportées dans la littérature : RRR=138 (Huynh *et al.*, 2014) et RRR=148 (Bourgeois-Hope *et al.*, 2016).

3.1.2.2 Courbes d'aimantation des échantillons mesurés en Raman

Afin de choisir quels échantillons des *batch* SP208 et MK nous allions mesurer, nous avons réalisé des mesures de SQUID [4].

SP208 Les mesures ont été réalisées avec le SQUID de l'ESPCI [5] en *Zero-field cooled* avec un champ magnétique de 25 Oe. La figure 3.3 montre la dépendance en température de l'aimantation normalisée des trois échantillons FeSe-SP208-A, FeSe-SP208-L et FeSe-SP208-C. Les deux premiers présentent une température de transition supraconductrice de $T_c = 8.5\,\mathrm{K}$ et une largeur de transition de 1 K environ, ce qui indique que leur composition est homogène. L'échantillon FeSe-SP208-C en revanche a une $T_c = 8.4\,\mathrm{K}$ et une largeur de transition plus importante, d'environ 2.2 K, indiquant une certaine inhomogénéité de composition.

Nous avons donc choisi de mesurer les échantillons FeSe-SP208-A et FeSe-SP208-L à pression ambiante. Pour les mesures sous pression hydrostatique, le choix était plus restreint car la plupart des échantillons mesurés au SQUID avaient été abîmés ou plusieurs fois clivés, de sorte qu'ils n'étaient plus mesurables. Nous avons donc mesuré FeSe-SP208-C.

MK Les mesures ont été réalisées avec un SQUID du CEA Saclay [6] en *Zero-field cooled* avec un champ magnétique de 10 G. La figure 3.4 présente les courbes d'aimantation obtenues. L'échantillon FeSe-MK3 est de très bonne qualité : il a une température critique d'apparition de la supraconductivité de $9.4 \pm 0.4\,\mathrm{K}$, i.e. égale, aux incertitudes de mesure près, à la plus haute valeur rapportée dans la littérature (Kasahara *et al.*, 2014) et une largeur de transition de 1.2 K. L'échantillon FeSe-MK2 est de bonne qualité également. Sa transition supraconductrice se produit à 8.9 K et a une largeur de 2.0 K.

3.1.2.3 Synthèse des mesures d'aimantation des échantillons mesurés par spectroscopie Raman

Le tableau 3.1 présente une synthèse des températures de transition supraconductrice T_c et des largeurs de transition ΔT_c déterminées par les mesures de SQUID sur les échantillons que nous avons mesurés par spectroscopie Raman au cours de cette thèse.

3.1.3 Préparation des échantillons...

La spectroscopie Raman étant une technique très sensible à l'état de surface des échantillons, la bonne préparation de ces derniers est une condition nécessaire à la réussite des mesures. Dans notre cas, il s'est avéré que FeSe est réactif à l'air, ce qui n'a pas simplifié la tâche.

4. Un magnétomètre à SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) est un magnétomètre permettant de mesurer des aimantations ou champs magnétiques très faibles. On dit simplement « SQUID » par abus de langage.

5. Je remercie Brigitte LÉRIDON et Armel DESCAMPS-MANDINE pour leur aide lors de l'utilisation du SQUID, l'ESPCI ParisTech pour m'avoir permis de l'utiliser et la Région Île-de-France qui a financé l'équipement.

6. Je remercie Bastien LORET, Anne FORGET et Dorothée COLSON pour avoir effectué ces mesures et le CEA Saclay pour nous avoir permis d'utiliser le SQUID.

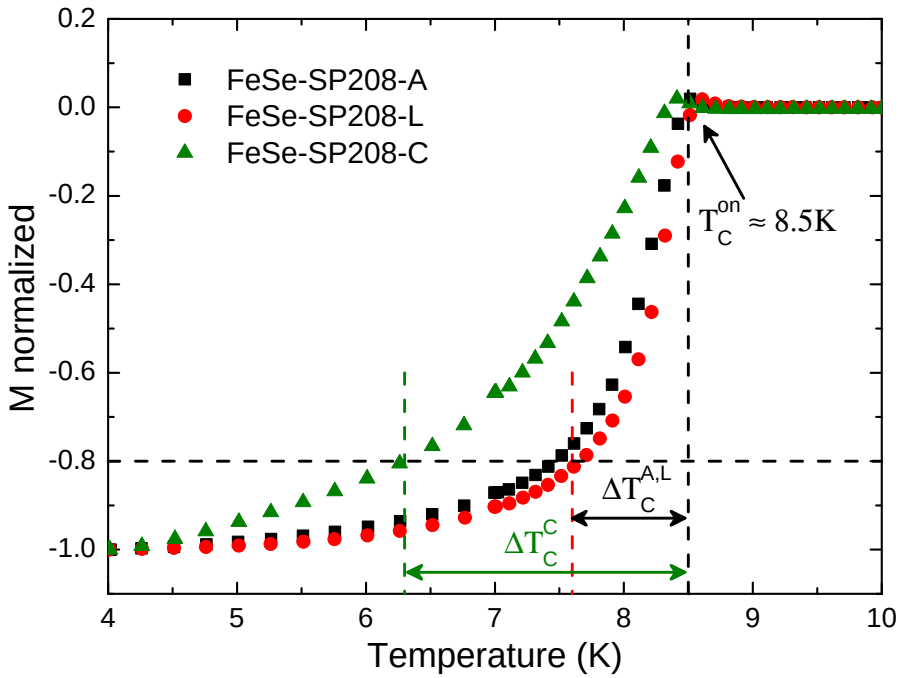


FIGURE 3.3 – Courbes d'aimantations en fonction de la température, mesurées sur les trois échantillons du *batch* SP208 mesurés en Raman. Les trois courbes sont normalisées de façon à ce que l'aimantation vaille -1 à 4 K. La température d'apparition de la supraconductivité pour les échantillons FeSe-SP208-A et FeSe-SP208-L est $T_c^{\mathrm{on}} = 8.5\,\mathrm{K}$ et la largeur de transition est $\Delta T_c^{\mathrm{A,L}} \approx 1\,\mathrm{K}$. La largeur de transition est définie comme l'intervalle de température sur lequel l'aimantation atteint 80 % de sa valeur à 4 K. Pour l'échantillon FeSe-SP208-C, $T_c^{\mathrm{onset}} = 8.4\,\mathrm{K}$ et la largeur de transition vaut $\Delta T_c^{\mathrm{C}} \approx 2.2\,\mathrm{K}$.

Échantillon	T_c^{onset}	ΔT_c
SP208-A	$8.5 \pm 0.1\,\mathrm{K}$	$1.0 \pm 0.1\,\mathrm{K}$
SP208-C	$8.4 \pm 0.1\,\mathrm{K}$	$2.2 \pm 0.1\,\mathrm{K}$
SP208-L	$8.5 \pm 0.1\,\mathrm{K}$	$1.0 \pm 0.1\,\mathrm{K}$
MK2	$8.9 \pm 0.4\,\mathrm{K}$	$2.0 \pm 0.4\,\mathrm{K}$
MK3	$9.4 \pm 0.4\,\mathrm{K}$	$1.2 \pm 0.4\,\mathrm{K}$

TABLE 3.1 – Synthèse des températures de transition supraconductrice T_c et des largeurs de transition ΔT_c des échantillons mesurés par spectroscopie Raman.

3.1.3.1 ... pour les mesures à pression nulle

Après avoir caractérisé les échantillons de FeSe, on sélectionne le plus intéressant et on le colle à la laque d'argent sur une plaque de cuivre, car ces deux matériaux sont de bons conducteurs thermiques à basse température. Afin de mesurer une surface propre, il faut ensuite le cliver.

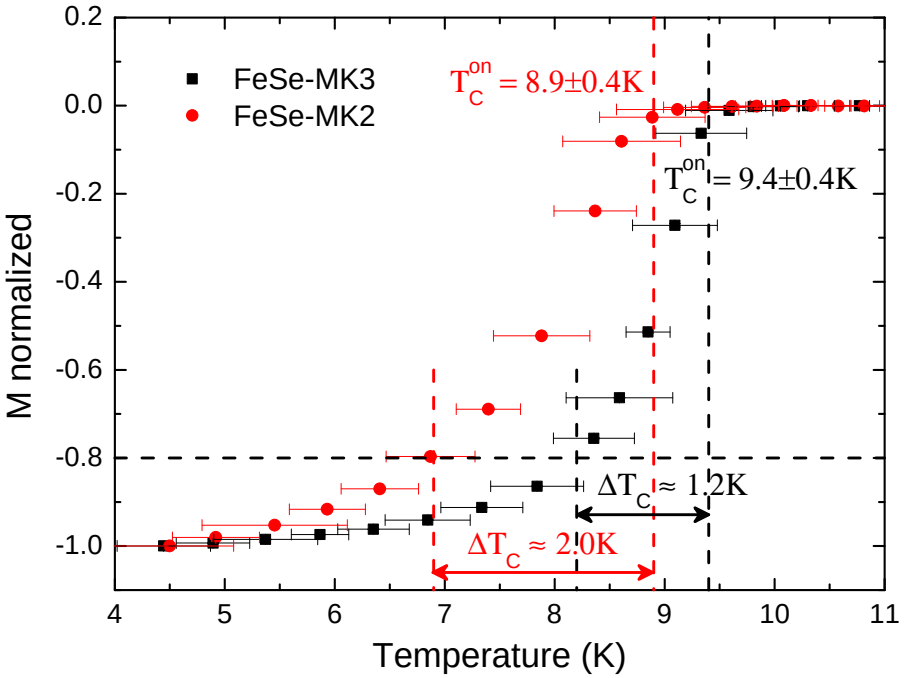


FIGURE 3.4 – Courbes d'aimantations en fonction de la température, mesurées sur les deux échantillons du *batch* MK mesurés en Raman. Les trois courbes sont normalisées de façon à ce que l'aimantation vaille -1 à 4 K. Les températures d'apparition de la supraconductivité pour les échantillons FeSe-MK3 et FeSe-MK2 sont respectivement $T_c^{\text{on}} = 9.4 \pm 0.4\,\text{K}$ et $T_c^{\text{on}} = 8.9 \pm 0.4\,\text{K}$ et les largeurs de transition sont respectivement $\Delta T_c^{\text{MK3}} \approx 1.2\,\text{K}$ et $\Delta T_c^{\text{MK2}} \approx 2.0\,\text{K}$.

Clivage sous binoculaire Le clivage d'un échantillon de FeSe est facile car c'est un matériau quasi-bidimensionnel. Une méthode simple et efficace consiste donc à le cliver avec du ruban adhésif. Pour un clivage efficace, il faut découper un morceau d'adhésif à peine plus grand que la surface de l'échantillon à cliver. Le déposer sur ladite surface en appuyant très légèrement afin qu'il y adhère bien mais sans créer de contrainte locale qui risquerait d'introduire un biais dans les mesures de fluctuations nématiques. Ensuite, il suffit de venir saisir un coin de l'adhésif avec une pince fine et tirer délicatement vers le haut pour enlever les couches supérieures de l'échantillon et obtenir une nouvelle surface fraîche. Cette opération est très facile à faire sous binoculaire.

Le problème du clivage sous binoculaire est que l'échantillon va passer un certain temps à l'air après clivage. En effet, si la plaque de cuivre sur laquelle est collé l'échantillon est déjà elle-même collée sur le porte-échantillon, il faut encore fixer ce dernier dans le cryostat, faire les branchements du capteur de température, puis fermer l'écran thermique et la jupe du cryostat, ce qui prend au moins 30 minutes.

Or FeSe est un matériau réactif à l'air. On sait que ce n'est pas le diazote de l'air qui est responsable de cette réaction, puisque nous avons effectué des clivages sous atmosphère contrôlée de diazote pur sans que les spectres Raman soient affectés. Il est donc probable que ce soit le dioxygène ou les molécules de vapeur d'eau qui provoquent une réaction. On ne sait pas précisément en combien de temps cette réaction se produit, mais il est clair qu'après

plus de 30 minutes à l'air, les spectres Raman dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$ sont affectés, avec notamment l'apparition de pics extrinsèques à $50\,\mathrm{cm}^{-1}$, $80\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $260\,\mathrm{cm}^{-1}$ (flèches rouges sur la figure 3.5). De plus, une importante composante extrinsèque s'ajoute au continuum électronique, raison pour laquelle l'intensité du continuum du spectre rouge est double de celle du spectre noir sur la figure 3.5. À noter que cette réaction avec l'air n'affecte le matériau qu'en surface, puisque les spectres rouge et noir de la figure 3.5 ont été mesurés dans cet ordre sur le même échantillon, le spectre noir ayant été mesuré après trois clivages successifs de la surface ayant donné le spectre rouge. Rappelons au passage que la spectroscopie Raman est une sonde de surface puisqu'elle sonde le matériau sur une épaisseur caractéristique δ_0 de l'ordre de quelques dizaines de nm ($\delta_0 \sim 40\,\mathrm{nm}$ dans Ba122, cf. section 2.1).

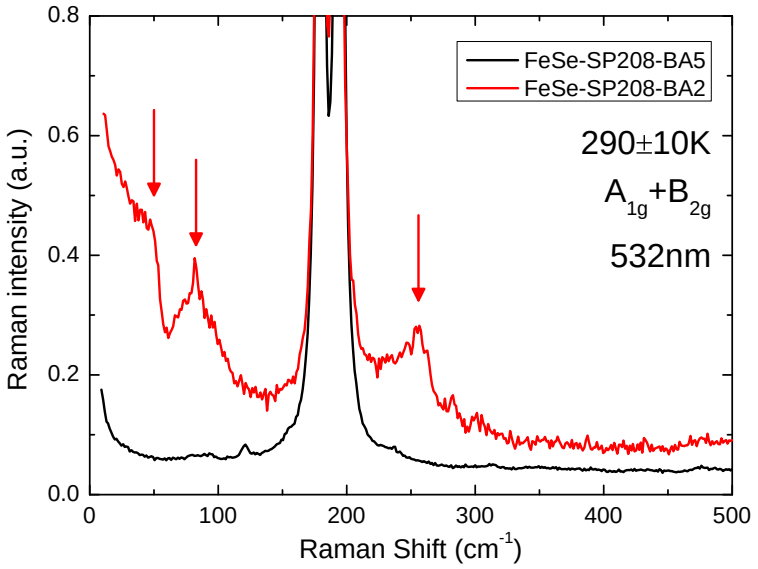


FIGURE 3.5 – Effet de l'air sur l'intensité Raman en symétrie $A_{1g} + B_{2g}$ à température ambiante. Les spectres ont été mesurés sur le même échantillon (FeSe-SP208-BA) mais pour deux états de surface différents : la courbe noire (FeSe-SP208-BA5) correspond à une surface fraîchement clivée sous atmosphère d'azote et qui n'a donc pas été en contact avec l'air ambiant après clivage ; la courbe rouge (FeSe-SP208-BA2) correspond à une surface restée à l'air pendant plusieurs heures entre le clivage et la mesure. Les deux spectres ont été normalisés de façon à ce que leurs phonons aient la même intensité. On voit que dans le cas du clivage lent, le signal Raman fait apparaître plusieurs phonons extrinsèques ainsi qu'une composante extrinsèque du continuum.

Clivage rapide sur le porte-échantillon Afin de pallier ce problème, une solution simple consiste à effectuer le clivage au dernier moment, juste avant de fermer le cryostat, mais après avoir effectué tous les branchements et fermé l'écran thermique. Cette méthode n'est évidemment possible que si l'écran thermique possède au moins une ouverture, ce qui est le cas du cryostat ARS. La difficulté est que l'on ne peut pas utiliser de binoculaire pour cette opération, il faut la faire à l'œil nu, mais c'est possible avec un bon éclairage. Nous utilisions un adhésif translucide mais coloré (e.g. du kapton), afin de pouvoir bien le distinguer à l'œil

nu. Avec cette méthode, les échantillons restent généralement entre 30 s et 2 min à l'air, ce qui est bien inférieur à leur constante de temps de réactivité.

Clivage sous atmosphère contrôlée Pour les mesures avec le cryostat *Absolut System*, l'écran thermique ne possède pas d'ouverture. Le clivage doit donc se faire avant de fermer ce dernier, ce qui rallonge un peu le temps avant le début du pompage. Nous avons donc développé une méthode de clivage sous atmosphère contrôlée (d'argon ou d'azote). Après avoir placé le porte-échantillon dans le cryostat et effectué tous les branchements, on place le cryostat ainsi que l'écran thermique, la jupe du cryostat et tous les outils nécessaires dans un sac en plastique *Aldrich Atmosbag*® qui équivaut à une boîte à gants souple et mobile et qui permet de manipuler les éléments à l'intérieur du sac. On gonfle le sac avec de l'argon de façon à avoir une légère surpression par rapport à la pression ambiante. On peut alors effectuer le clivage, fermer le cryostat, ouvrir le sac et commencer le pompage.

3.1.3.2 ... pour les mesures sous pression hydrostatique

Pour les mesures sous pression hydrostatique, le clivage sous atmosphère d'Argon est d'autant plus nécessaire que les échantillons placés dans la cellule de pression sous beaucoup plus petits ($\sim 50 \times 50\,\mu\text{m}^2$) que ceux préparés pour des mesures hors cellule de pression ($\sim 1\,\text{mm}^2$) et donc beaucoup plus susceptibles de réagir rapidement à l'air. L'inconvénient est que cette petitesse rend l'opération d'autant plus délicate.

Première tentative de clivage Clivage au kapton, découpage de l'échantillon parent en rectangles allongés, collage sur le bord d'une plaque de cuivre, moitié suspendus dans le vide, afin de découper la partie suspendue. Il faut découper un carré de moins de $100\,\mu$m de côté, mais le bord de la plaque de cuivre n'est pas parfaitement droit, car découpé avec une pince dont les bords coupants ont au moins $100\,\mu$m d'épaisseur. Ainsi, même en accollant une autre plaque de cuivre à la première, la partie suspendue des échantillons n'est pas soutenue et tombe quand on appuie la lame pour les découper. Cette méthode n'a donc pas abouti.

Méthode utilisée pour cliver l'échantillon qui a été mesuré (FeSe-SP208-C) Coller l'échantillon parent sur une plaque de cuivre. Enlever la couche du dessus (qui a réagi à l'air) avec un premier morceau de kapton. Mettre en contact un second morceau de kapton avec la nouvelle surface fraîche en appuyant le moins possible de façon à simplement décoller la couche du dessus, qui se soulève partiellement, ce qui permet de la saisir avec une pince afin de l'enlever complètement de l'échantillon parent. Ensuite, découper la couche extraite avec une lame pour obtenir un échantillon des dimensions voulues. Le placer sur le diamant standard en le soulevant par interaction électrostatique avec un morceau de téflon enroulé sur un cure-dent.

Méthode de clivage potentiellement meilleure (non testée) L'inconvénient de la méthode précédente est double : si la couche supérieure de l'échantillon se colle sur le kapton, il est difficile de la décoller ; si elle ne s'y colle pas, on risque de la perdre en la manipulant avec une pince. Afin d'éviter ces problèmes, une solution alternative est d'utiliser un morceau de kapton couvrant seulement la moitié de la surface de l'échantillon (figure 3.6). Dans ce

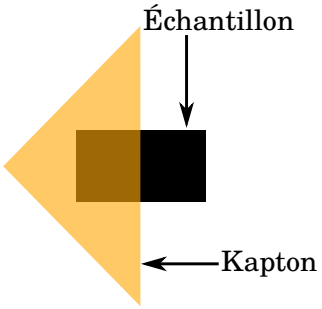


Figure 3.6 – Schéma de positionnement du kapton par rapport à l'échantillon pour un découpage optimal en vue du placement dans la cellule de pression.

cas, il faut que le kapton adhère bien à la zone qu'il recouvre. Tirer ensuite délicatement dessus pour enlever l'intégralité de la couche supérieure de l'échantillon, y compris la zone non recouverte par du kapton. Placer le tout sur une feuille de papier en y collant les bords du kapton qui dépassent de la surface clivée. L'échantillon est alors fixé et « il n'y a plus qu'à » en découper un morceau aux dimensions voulues pour ensuite le placer sur le diamant standard.

Une fois l'échantillon clivé, il est prêt à être placé dans le cryostat, en vue des mesures en conditions extrêmes.

3.2 Mesures en conditions extrêmes

Explorer les propriétés des matériaux consiste à observer leur comportement dans différentes conditions expérimentales. La synthèse de ces observations aboutit notamment au tracé de « diagrammes de phases ». Mais pour faire varier les conditions expérimentales, il faut disposer du matériel adéquat. Nous décrivons dans cette section les caractéristiques du matériel que nous avons utilisé.

3.2.1 Basses températures : cryogénie

Pour l'étude de la supraconductivité à haute température critique, le paramètre central est la température, que l'on abaisse jusqu'à quelques kelvins au-dessus du zéro absolu : c'est le rôle du matériel cryogénique.

3.2.1.1 Cryostat ARS [7]

Le premier cryostat que nous avons utilisé est produit par *Advanced Research System* (ARS). Le circuit fermé d'hélium gazeux est composé d'un compresseur, qui injecte de l'hélium ultra-pur à haute pression (20 bar) dans la tête froide et le récupère à basse pression, et

7. Le texte de cette section est inspiré de la thèse de Ludivine Chauvière (2011). Se référer à cette thèse pour plus de détails techniques sur le fonctionnement et le choix des éléments du dispositif expérimental.

de la tête froide, dans laquelle se déroule le cycle de réfrigération de Gifford-McMahon[8] qui refroidit ce gaz à 4 K. La tête froide et ses systèmes de piston sont alimentés via un convertisseur de fréquence par le compresseur, lui même branché sur le secteur. Le compresseur, qui assure la pressurisation du gaz, est refroidi par un circuit d'eau froide.

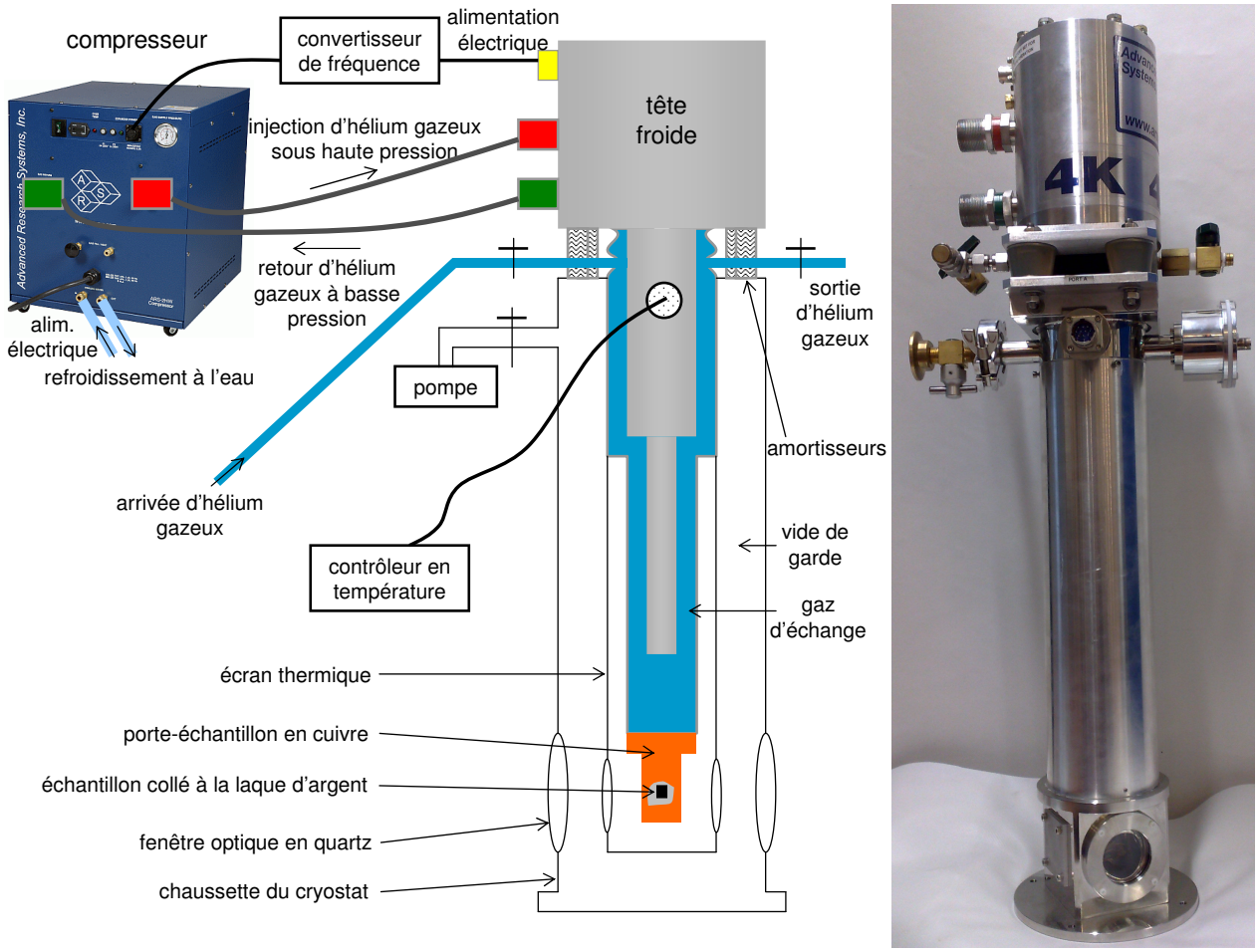


FIGURE 3.7 – Schéma et photo du cryostat ARS utilisé au cours de cette thèse.

Tout le corps de la tête froide (partie grise du schéma de la figure 3.7) est ainsi refroidi jusqu'à la température minimale théorique d'environ[9] 6 K. Mais le cycle de refroidissement dans la tête du cryostat induit de fortes vibrations. La tête du cryostat est donc placée sur des amortisseurs reposant sur le corps du cryostat afin de la découpler du porte-échantillon et ainsi limiter les vibrations de ce dernier. Une faible surpression d'helium gazeux permet d'assurer la thermalisation de l'échantillon sans contact mécanique (partie bleue du schéma

8. Ce cycle thermodynamique utilise le compresseur comme un réservoir d'hélium à une pression P_1 constante et une évacuation d'hélium à une pression P_2 inférieure avec une enceinte de volume V rendu variable grâce à un piston. Il est constitué de successions d'étapes où des variations de pression à volume constant alternent avec des variations de volume à pression constante. Le bilan thermodynamique aboutit au refroidissement du gaz d'hélium. L'itération de ce cycle permet de descendre jusqu'à basse température.

9. Avec le vieillissement de la machine, la température minimale augmente lentement. Elle était donc plutôt autour de 10 K à l'époque de cette thèse.

de la figure 3.7)[10]. Le gaz d'échange se refroidit au contact de la tête froide et refroidit l'échantillon jusqu'à 8 K. Cet ensemble est découplé du bain thermique de la pièce par le vide de garde. De plus, un écran thermique permet de limiter les radiations de la jupe (ou chaussette) du cryostat. Le contrôle de la température se fait grâce à deux sondes (diodes de silicium), une placée au niveau de l'échangeur associée à une résistance chauffante, et une placée sur le porte-échantillon. Enfin, le cryostat possède des fenêtres en quartz pour l'accès optique.

3.2.1.2 Cryostat *Absolut System*

Afin de réaliser les mesures sous pression hydrostatique, nous utilisons un cryostat de type tube à gaz pulsé (appelé *pulse tube* en anglais) construit par *Absolut System* (cf. 3.8 a)), utilisant pour fournir le froid une machine Cryomech PT407-RM à tête froide déportée[11]. Comme le cryostat ARS, le refroidissement se fait par des cycles de Gifford-McMahon. Ce cryostat *Absolut System* fournit une puissance de froid suffisante pour refroidir la cellule de pression, une ouverture optique importante et de faibles vibrations en fonctionnement. Il fonctionne avec de l'hélium gaz en circuit fermé et nous permet d'atteindre une température de[12] 3 K. Un écran froid thermalisé à 34 K est placé autour de la zone échantillon afin de minimiser le rayonnement électromagnétique provenant de l'extérieur (cf. figure 3.13). Le cryostat est équipé de trois résistances chauffantes de 12 Ω chacune placées en série au dos du plateau échantillon. Grâce au contrôleur de température *LakeShore 335* que nous utilisons, nous pouvons appliquer un courant maximum de 1, 75 A à travers les résistances chauffantes, ce qui permet de réguler la température du plateau échantillon entre 3 K et 300 K. Enfin, ce cryostat est pourvu d'un capillaire en inox qui permet l'apport d'hélium gaz au niveau de la cellule de pression. Nous pouvons ainsi modifier la pression dans la cellule *in situ*.

3.2.2 Mesures sous pression hydrostatique[13]

Outre la température, nous avons également fait varier la pression, qui produit des changements structuraux et électroniques intéressants dans FeSe. Pour cela, nous possédons un dispositif de haute pression adapté aux mesures de spectroscopie Raman.

3.2.2.1 Cellule de pression à enclume de diamant

Nous utilisons une cellule de pression à enclume de diamant équipée d'une membrane nous permettant de changer la pression *in-situ*. Cette cellule, dont une photographie[14] et

10. Cet espace est purgé avant démarrage du cryostat, puis la pression d'hélium gazeux est maintenue à 60 mbar de surpression, mais il n'y a pas de circulation continue de gaz.

11. Le compresseur PT407-RM fournit une puissance de froid de 0.7 W à 4.2 K, nettement supérieure à la puissance de 0.1 W fournie par le compresseur de la machine ARS à la même température.

12. C'est donc avec le cryostat *Absolut System* que nous avons pu mesurer l'état supraconducteur de FeSe, qui a une $T_c \approx 9$ K.

13. Le texte de cette section est inspiré de la thèse de Jonathan Buhot (2015). Se référer à cette thèse pour plus de détails techniques sur le fonctionnement et le choix des éléments du dispositif expérimental.

14. Fournie par Romain Grasset, que je remercie.

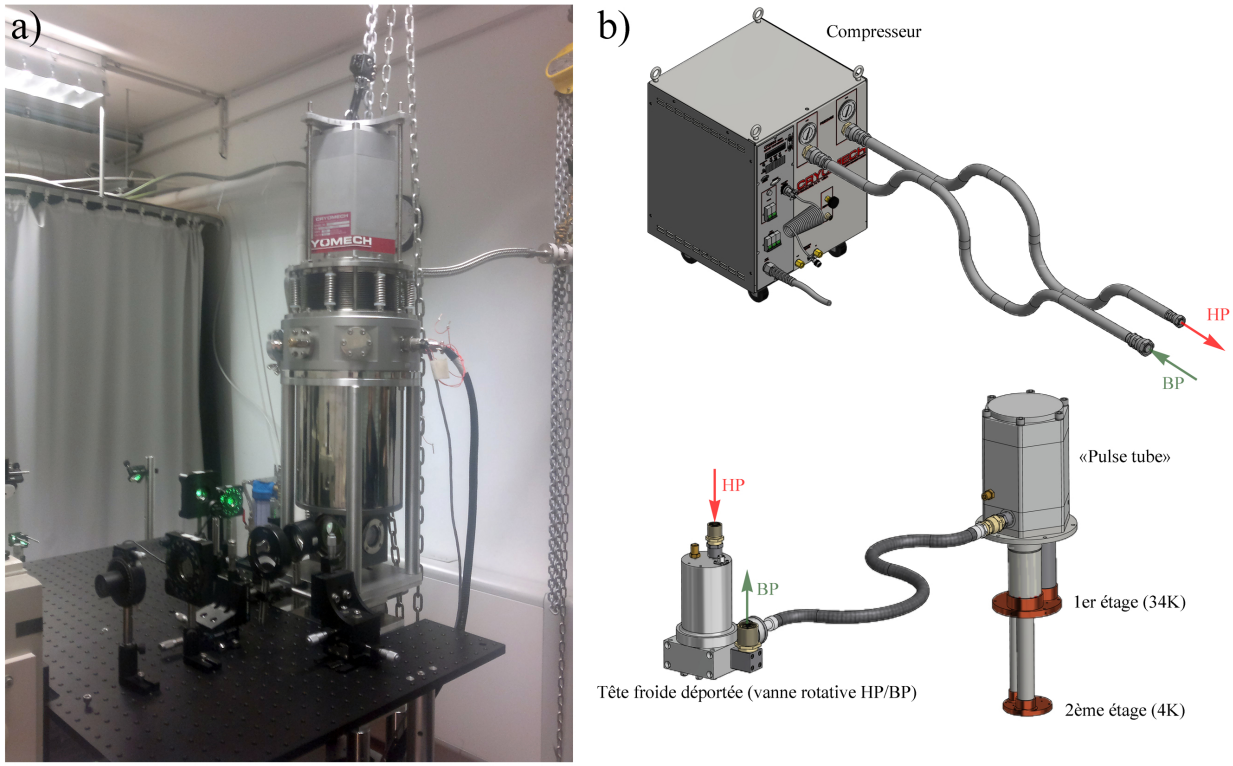


FIGURE 3.8 – a) Photographie du cryostat Absolut System en position de fonctionnement sur la table optique. b) Schéma de la machine Cryomech PT407-RM à tête froide déportée. HP et BP signifient, respectivement, haute pression et basse pression. Extrait de la thèse de J. Buhot (2015)

un schéma sont visibles dans la figure 3.9, a été conçue à l'IMPMC [15]. Elle se compose d'un corps cylindrique en Marval 18 [16] de 5 cm de diamètre et de deux sièges en carbure de tungstène sur lesquels sont collées les enclumes en diamant. L'échantillon est placé avec un rubis (manomètre) au centre d'un joint métallique percé pour former la chambre de pression. La particularité de cette cellule est sa grande ouverture numérique de 86 ° permise par son design et par l'utilisation d'un diamant de type Boehler sur la partie supérieure (cf. section 3.3.3).

La taille des diamants à utiliser dépend de la pression que l'on veut appliquer dans la cellule. En effet, la force de pression est proportionnelle à l'aire sur laquelle est appliquée la pression. Si l'on souhaite atteindre des pressions élevées sans endommager la cellule, il est donc nécessaire de réduire la taille des diamants. La relation empirique suivante permet de déterminer le diamètre approximatif D de la culasse des diamants à utiliser en fonction de

15. Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (Université Paris 6), collaboration avec Pascal MUNSCH et Gilles LE MARCHAND.

16. Alliage composé de 57.1 % de nickel, 25.4 % de cobalt, 15.4 % de molybdène, 1.5 % de titane et 0.9 % de carbone.

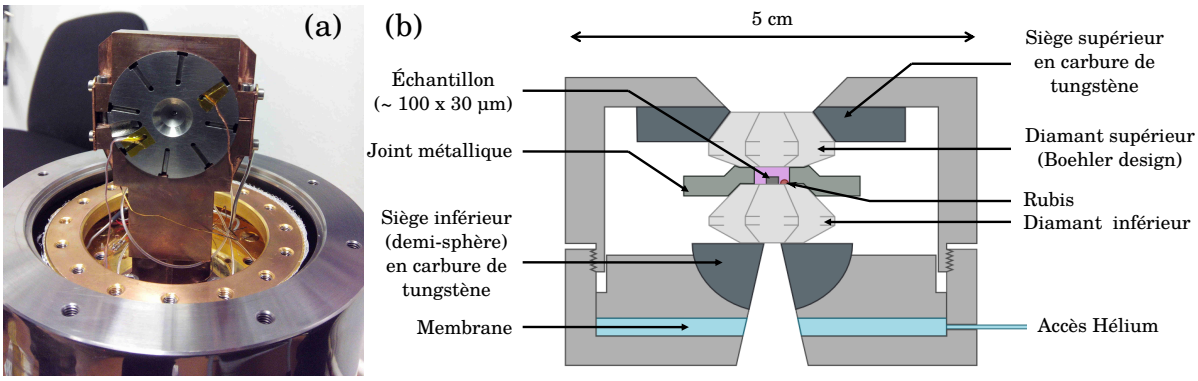


Figure 3.9 – (a) Photographie en vue de dessus et (b) Schéma en coupe latérale de la cellule de pression

la pression maximale $P_{\max}$ que l'on veut atteindre :

$$P_{\max} \approx \frac{10}{(D/0.8)^2}$$

où D est en mm et $P_{\max}$ en GPa. On obtient ainsi une pression maximale d'environ 10 GPa pour des diamants de 800 μm de diamètre, $\sim$ 6 GPa pour des diamants de 1000 μm et $\sim$ 17 GPa pour des diamants de 600 μm. Pour nos mesures, nous voulions atteindre $P_{\max} =$ 8 GPa. Nous avons donc utilisé des diamants ayant une culasse de 800 μm de diamètre. L'inconvénient est que plus la culasse est étroite, plus il est difficile de faire des pas en pression fins. Cela nous a donc contraints à surveiller attentivement l'évolution des conditions expérimentales aux basses pressions.

La cellule que nous avons utilisée pour nos mesures était constituée d'un diamant standard de type IIac comme support de l'échantillon et d'un diamant Boehler de type IIas comme enclume supérieure. Bien que les diamants IIas émettent un signal Raman moitié plus faible que celui des diamants IIac (Buhot, 2015) l'utilisation d'un diamant IIac comme support de l'échantillon n'est pas critique pour un cristal opaque dans le visible comme FeSe. En effet, c'est le signal du diamant Boehler qui risque le plus de polluer le signal Raman mesuré car c'est lui qui est traversé à la fois par la lumière incidente et par la lumière diffusée. Le diamant standard, quant à lui, ne peut émettre que du signal résultant de réflexions multiples, qui reste très faible par rapport au signal du faisceau principal.

3.2.2.2 Montage de la cellule de pression

Le montage d'un échantillon dans la cellule de pression est une étape délicate qui demande patience et minutie. En effet, le diamètre de la chambre de pression est de 400 μm, ce qui impose l'utilisation d'échantillons de petite taille ($\lesssim 100 \times 100\,\mu$m) et de faible épaisseur ($\lesssim 30\,\mu$m). En outre, le gradient de pression n'étant pas uniforme à l'intérieur de la chambre de pression (Eremets, 1996), il est aussi important d'avoir un échantillon de taille réduite afin de garantir de bonnes conditions d'hydrostaticité.

La première étape de montage consiste à préparer le joint métallique qui forme la chambre

de pression. Nous utilisons des joints en acier de 500 μm d'épaisseur que nous indentons dans la cellule en appliquant dans la membrane une pression d'hélium d'environ 120 bar. Après cette étape, le joint épouse parfaitement la forme des diamants et son épaisseur est d'environ 70 μm à 90 μm (91 μm exactement pour mes mesures). Ensuite, il ne reste plus qu'à percer le joint manuellement avec des micro-forêts pour obtenir un trou parfaitement centré de 350 μm à 400 μm de diamètre. Un bon centrage du trou est primordial pour une bonne tenue mécanique du joint lors de la mise sous pression. Après avoir placé le joint percé sur le diamant supérieur (Boehler) en respectant l'indentation initiale, l'échantillon est posé au centre de la culasse du diamant inférieur (côté membrane). On dépose près de l'échantillon une graine de rubis, qui est un manomètre incontournable dans la plupart des mesures de spectroscopie optique sous pression (Forman *et al.*, 1972, Barnett *et al.*, 1973, Piermarini *et al.*, 1975)[17]. La cellule est ensuite chargée à l'IMPMC avec le milieu transmetteur gazeux (hélium dans notre cas) ; elle est fermée par serrage mécanique.

La pression initiale obtenue à 300 K lors du chargement réalisé pour mes mesures était de 0.3 GPa. Cependant, comme nous voulions faire des mesures à basse pression (< 1 GPa), le serrage mécanique réalisé était faible (angle d'environ 60 °). Ainsi, les risques d'une augmentation brutale de la pression lors de la mise à froid étaient réduits, mais le risque de perdre le chargement accru.

3.2.2.3 Fonctionnement de la cellule pression à membrane

Pour appliquer une pression sur l'échantillon dans notre cellule, nous injectons de l'hélium gaz ultra pur 6.0 dans la membrane de la cellule via un capillaire de 1/16", à l'aide d'un chargeur gaz manuel PDS 200 conçu par l'entreprise BETSA. Lorsque la membrane se gonfle, l'enclume inférieure applique sur le joint une pression qui est transmise à l'échantillon par le milieu transmetteur. Nous avons utilisé comme milieu transmetteur l'helium, qui a une très bonne hydrostaticité jusqu'à au moins 20 GPa (Klotz *et al.*, 2009).

A basse température l'application de la pression se fait à travers le même capillaire de 1/16" connecté dans le cryostat. Avant la mise à froid, le capillaire est purgé pour éviter la formation d'un bouchon à basse température par condensation d'impuretés. Pour ce faire, il faut répéter 5 fois consécutives le processus qui consiste à pomper le capillaire à 1×10^{-5} mbar, puis le remplir d'hélium pur.

3.3 Dispositif optique expérimental

Après avoir préparé le cryostat, contenant éventuellement la cellule de pression, on l'installe dans le dispositif optique. Nous décrivons le parcours de la lumière ainsi que les spécificités de notre montage, notamment pour les mesures sous pression hydrostatique.

17. En effet, la mesure du spectre de fluorescence *in-situ* du rubis traduit directement la valeur de la pression dans la cellule. Afin de convertir la position des raies du rubis en valeur de pression, nous utilisons la calibration de Dewaele *et al.* (2008) sur le site `http://kantor.50webs.com/ruby.htm`

3.3.1 Sources laser et chemin optique pour les mesures à pression nulle

Nous avons utilisé deux dispositifs expérimentaux similaires pour réaliser les mesures de cette thèse. Les deux dispositifs étant situés dans deux salles différentes, nous les désignerons par la suite comme dispositif de la « petite salle » et dispositif de la « grande salle » respectivement. Celui de la petite salle était utilisé pour les mesures à « très » basse température (jusqu'à une température minimale de 3 K) et pour les mesures sous pression hydrostatique. Celui de la grande salle a servi aux mesures de l'état « normal » (non supraconducteur) jusqu'à une température minimale de 10 K.

Le parcours optique décrit dans ce qui suit correspond à celui utilisé pour les mesures dans la petite salle, mais le principe est le même pour la grande salle. Seules les valeurs caractéristiques des lentilles ont pu varier légèrement, que ce soit d'une salle à l'autre ou entre deux séries de mesures.

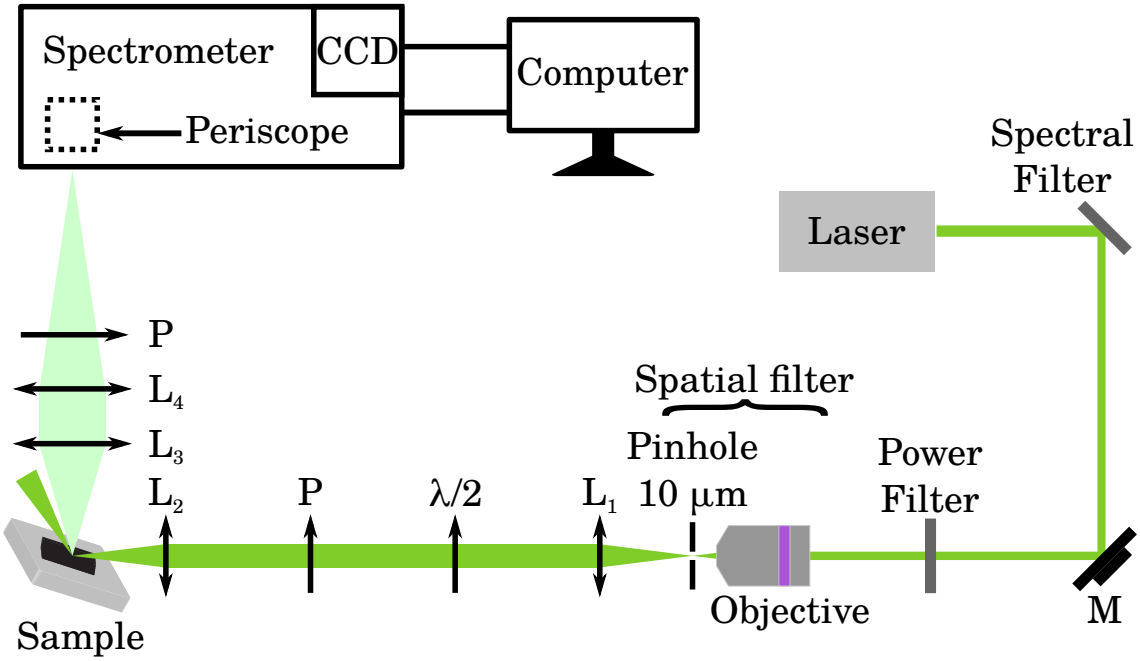


Figure 3.10 – Schéma du chemin optique lors des mesures de spectroscopie Raman

3.3.1.1 Du laser à l'échantillon

La schéma de la figure 3.10 illustre le parcours de la lumière depuis le laser jusqu'à la caméra CCD. Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus avec des lasers solides : un laser vert émettant à 532 nm, un laser jaune émettant à 561 nm et un laser bleu émettant à 488 nm. Le faisceau laser est tout d'abord filtré par un filtre spectral à 532 nm utilisé en réflexion, afin d'éliminer les raies parasites et notamment les harmoniques du laser. Il est ensuite dévié par plusieurs miroirs dont un seul, noté M, est représenté sur le schéma par souci de simplicité. Il traverse ensuite un filtre de puissance qui n'est autre qu'une densité optique, avant d'arriver sur le filtre spatial, constitué d'un objectif de microscope et

d'un *pinhole* de 10 μm de diamètre, et qui permet de ne garder que le profil gaussien du faisceau (cf. ci-dessous). Le faisceau sortant du filtre spatial étant divergent, on utilise pour le rendre parallèle une lentille L1 achromate de diamètre 3 pouces et de focale 140 mm (parfois remplacée par une lentille achromate de diamètre 2 pouces et de focale 40 mm). Il traverse ensuite une lame demi-onde qui, combinée au polariseur subséquent, joue le rôle de variateur de puissance lumineuse.

Le polariseur permet de sélectionner l'orientation de polarisation voulue. En pratique, nous l'avons toujours tourné horizontalement, afin que la lumière soit incidente avec l'angle de Brewster. En effet, l'échantillon étant positionné verticalement, on peut obtenir l'incidence de Brewster en jouant sur l'angle du porte-échantillon. Cette incidence maximise la pénétration du champ électromagnétique dans le cristal, donc la section efficace Raman et donc l'intensité du signal collecté par le spectromètre. De plus, elle minimise les réflexions multiples, qui sont une source importante de signal élastique et par conséquent réduisent significativement la capacité du spectromètre à atteindre des déplacements Raman faibles ($< 25\,\mathrm{cm}^{-1}$).

Enfin, le faisceau est focalisé sur l'échantillon placé dans le cryostat par la lentille L2 asphérique de diamètre 25 mm et de focale 75 mm.

3.3.1.2 De l'échantillon au spectromètre

La lumière diffusée par l'échantillon à la fois élastiquement et par des processus Raman est collectée par un objectif composé de deux lentilles achromatiques ; la première a un diamètre de 1.5 pouces = 50.8 mm et une focale de 75 mm, la seconde a un diamètre de 2.5 pouces = 76.2 mm et une focale de 400 mm. L'axe optique du faisceau collecté est à 90° par rapport au faisceau incident. La lumière diffusée est ainsi focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre. L'angle solide de collection est limité par la taille de la fenêtre du cryostat ($\Omega \sim 0.6\,\mathrm{sr}$). Nous disposons un analyseur devant la fente du spectromètre qui polarise la lumière diffusée. L'association du polariseur avant l'échantillon et de l'analyseur après détermine la symétrie Raman sondée, pour une orientation d'échantillon donnée. De plus, la réponse du spectromètre étant maximale pour une polarisation de la lumière verticale, une lame à retard $\lambda/2$ est ajoutée lorsque l'analyseur polarise la lumière diffusée horizontalement.

Derrière la fente d'entrée du spectromètre se trouve un périscope, équipé d'une caméra reliée à un écran de contrôle. On y voit alors l'image de l'échantillon éclairé par le spot laser. Ceci permet un contrôle des réglages et renseigne sur le point de l'échantillon où le faisceau est focalisé (on parle de *spot* laser). En effet, le spot devient très brillant sur un défaut qui diffuse beaucoup élastiquement contrairement aux zones présentant une surface bien homogène, qui ne génèrent pas de diffusion élastique additionnelle, outre la réflexion spéculaire.

3.3.1.3 Configuration de polarisations circulaires

Dans le cas de mesures en polarisations circulaires, on ajoute également deux lames quart-d'onde, la première entre le polariseur d'entrée et la lentille L2, afin de transformer la polarisation rectiligne en polarisation circulaire ; la seconde entre la lentille L4 et le polariseur de sortie, afin d'effectuer la conversion inverse et d'avoir ainsi une lumière polarisée rectilignement en entrée du spectromètre.

3.3.1.4 Filtre spatial

Le filtre spatial permet de « nettoyer » le faisceau laser qui ne présente pas un profil d'intensité spatiale homogène (ou profil gaussien). Notre filtre spatial de marque *Newport* est constitué d'un objectif de microscope ×20, suivi d'un *pinhole* de 10 μm et d'une lentille L1 (cf. figures 3.10 et 3.11). Dans le plan focal de l'objectif, le *pinhole* permet de ne conserver que la tâche centrale de la figure d'Airy. Après le *pinhole*, le profil du faisceau laser est quasiment gaussien. La lentille L1 envoie à l'infini le faisceau collimaté avec un diamètre qui va dépendre de sa longueur focale.

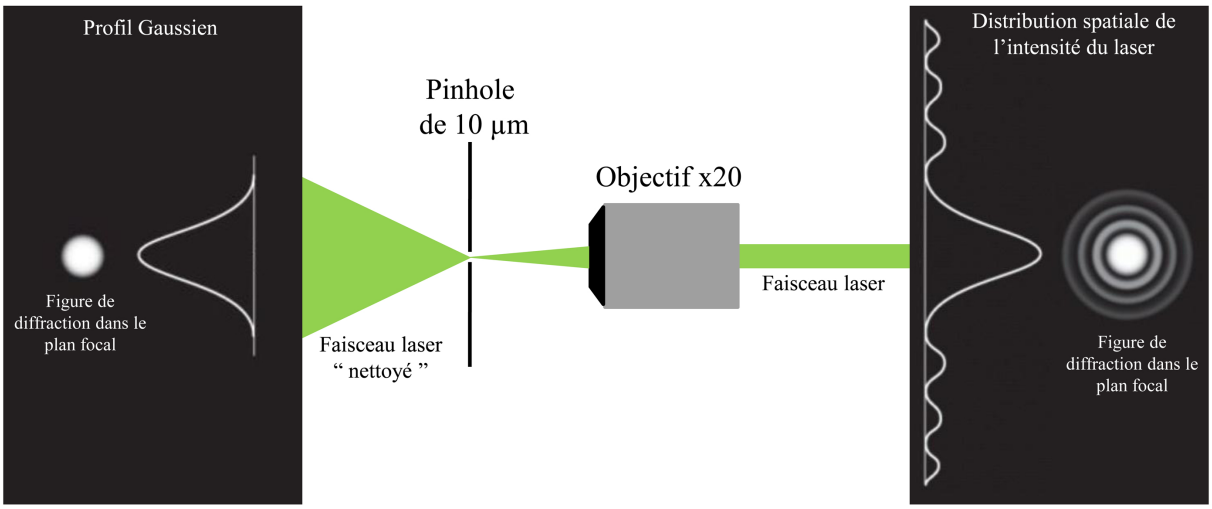


Figure 3.11 – Schéma de principe d'un filtre spatial

3.3.2 Analyse spectrale de la lumière diffusée [18]

La lumière collectée focalisée sur l'entrée du spectromètre contient aussi bien des photons issus de la diffusion Rayleigh (ou diffusion élastique) que de la diffusion Raman (diffusion inélastique). Le rôle du spectromètre est alors de supprimer la diffusion Rayleigh et de séparer spatialement les différentes composantes spectrales de la lumière diffusée sur le détecteur. Tout l'enjeu est de mesurer un signal de diffusion inélastique faible en s'approchant le plus possible de la raie élastique pour avoir accès aux processus Raman à basse énergie. Ceci implique de travailler avec un spectromètre optique permettant une réjection maximale de la raie élastique, 10^6 à 10^{10} fois plus intense que la diffusion inélastique. Nous avons utilisé un spectomètre Jobin-Yvon T64000, triple monochromateur utilisé exclusivement en mode triple soustractif.

Le spectromètre est constitué de trois étages : les deux premiers constituent le prémonochromateur et le troisième est l'étage spectromètre (Fig. 3.12). Chaque étage possède un réseau holographique, R1, R2 et R3, de 1800 $^{\text{traits}}/_{\text{mm}}$ blazés à 500 nm, avec la possibilité

18. Le texte de cette section est inspiré de la thèse de Ludivine Chauvière (2011).

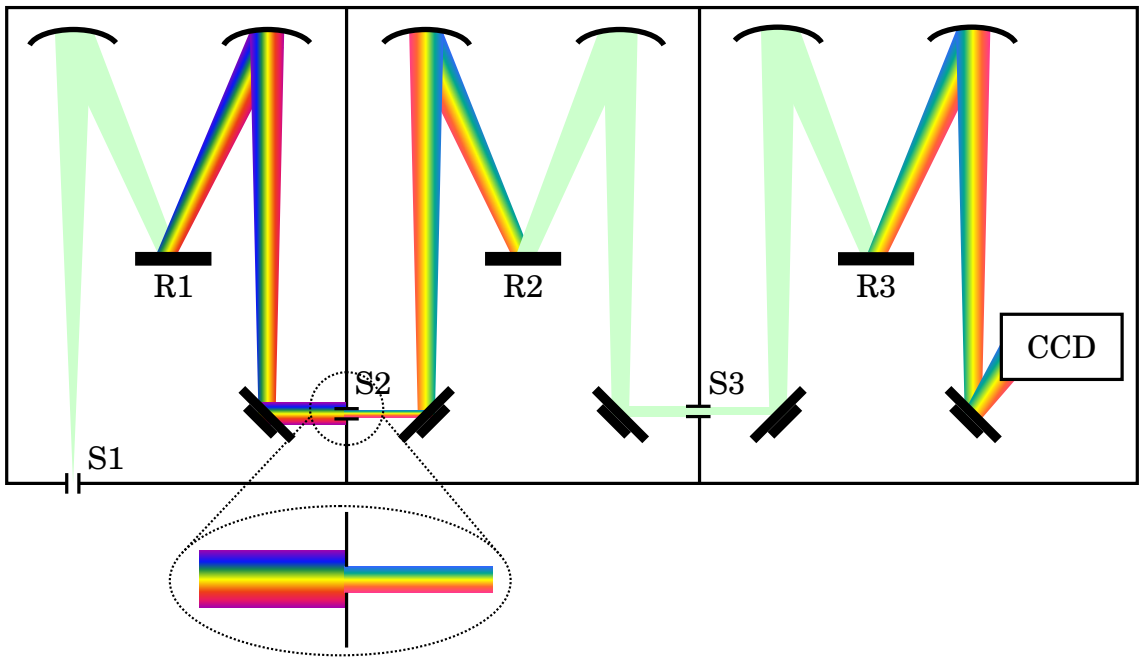


FIGURE 3.12 – Schéma du spectromètre en mode triple soustractif

de commuter vers un réseau 600 traits/mm pour R3. Ils sont associés à des miroirs sphériques concaves (de focale 64 cm), permettant de collecter la lumière.

Le rôle du prémonochromateur est double. Il permet de choisir la plage spectrale analysée, i.e la gamme de longueur d'onde qui arrive sur le détecteur, et d'éliminer la diffusion élastique correspondant à la fréquence du laser. Pour cela, le faisceau diffusé par l'échantillon, pénètrant dans le premier étage du spectromètre par la fente S1, est dispersé par le réseau R1 et amené dans la fente S2. La déviation de la lumière par le réseau dépend de sa longueur d'onde, les grandes longueurs d'onde étant plus déviées. Les différentes composantes spectrales du faisceau diffusé sont ainsi séparées spatialement. En arrivant sur la fente S2, ces composantes sont sélectionnées par l'ouverture de la fente (zoom dans la figure 3.12). Plus la fente est ouverte, plus la gamme de fréquence sélectionnée est grande, typiquement pour S2 = 20000 nm, la gamme spectrale s'étend sur 600 cm^{-1} pour la raie laser à 532 nm. L'orientation du réseau, quant à elle, permet de régler le centrage de la gamme spectrale. Il faut donc l'orienter de manière à couper au plus proche de la raie élastique et donc que cette dernière soit arrêtée par un bord de la fente S2.

Dans le second étage, le réseau R2 permet de recomposer le faisceau. La composition spectrale du faisceau arrivant sur la fente S3 correspond alors au faisceau qui est entré dans le spectromètre, filtré de la raie élastique, des plus basses fréquences où la queue de la raie élastique déforme le signal Raman, et des hautes fréquences. La taille de la fente S3 détermine la résolution spectrale du dispositif, au même titre que la fente S1. Elles sont prises d'ouverture égale de 200 μm à 300 μm, ce qui donne des résolutions respectives d'environ 2 cm^{-1} à 3 cm^{-1} à 532 nm pour le réseau 1800 traits/mm, et des résolutions trois fois plus grandes pour le réseau 600 traits/mm.

Le dernier étage du spectromètre disperse le faisceau grâce au réseau R3 et l'envoie sur

le détecteur par l'intermédiaire d'un miroir. Le détecteur multicanal est une caméra CCD (*Charge-Coupled Device*, ou dispositif à transfert de charge), avec une matrice de 2048×512 pixels, chaque pixels étant un carré de $13\,\mu$m de côté. Sa température de fonctionnement optimal, pour avoir un bruit thermique négligeable, est 140 K. La caméra CCD est refroidie à l'azote liquide et couplée à un régulateur de température. Elle possède un excellent rendement quantique dans le visible, proche de 95 % à 500 nm. Cependant, le signal mesuré reste extrêment faible : moins de 1 coup par seconde par pixel. Le paramètre de *binning* de la CCD permet de moyenner le signal sur plusieurs pixels adjacents, ce qui a pour effet d'augmenter le nombre de coups par seconde mesuré sur chaque « super-pixel » ainsi formé et d'améliorer le rapport signal sur bruit, mais ceci diminue aussi le nombre de points de mesure [19]. Ce détecteur, ainsi que le spectromètre, sont reliés à un ordinateur permettant de piloter les paramètres instrumentaux et d'enregistrer les mesures (Fig. 3.10).

Les rendements des réseaux et de la caméra CCD dépendent fortement de la longueur d'onde de la lumière. Il sont optimaux dans le visible, avec un maximum à 500 nm. L'intensité Raman mesurée par le dispositif inclut la réponse spectrale de l'ensemble du système de détection. Les mesures doivent être corrigées de cette réponse spectrale pour s'affranchir des paramètres expérimentaux et revenir à la physique du cristal sondé. Tous les spectres corrigés sont alors représentés en unités arbitraires.

3.3.3 Modification du montage pour les mesures sous pression hydrostatique : chemin optique à 35 °

La configuration à 90 ° décrite précédemment n'étant pas adaptée aux mesures dans une cellule à enclume diamant en raison d'un accès optique plus limité, le montage a dû être modifié pour les mesures sous pression hydrostatique.

La particularité de ce montage optique par rapport à la plupart des montages Raman conventionnels pour les mesures sous pression est de ne pas être dans une géométrie dite rétro-diffusée [20] dans laquelle le faisceau laser incident est perpendiculaire à la face de l'échantillon. Dans la géométrie rétro-diffusée, le faisceau réfléchi est parallèle à l'axe optique de collection, ce qui pose problème pour accéder aux énergies proches de la raie élastique et peut également occasionner un signal parasite important provenant des optiques de collection.

Dans notre montage au contraire, du fait de la forme de la cellule de pression et de l'accès optique à travers un diamant, le faisceau incident forme un angle d'environ 35 ° par rapport à la normale à la face de l'échantillon, de sorte que le faisceau réfléchi ne traverse pas les optiques de collection. Nous pouvons ainsi sonder des basses énergies sans avoir recours à l'utilisation de filtres optiques en collection (Goncharov et Struzhkin, 2003, Goncharov, 2012).

Comme le montre la figure 3.13, cette géométrie à 35 ° contraint le positionnement des optiques devant la cellule. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous utilisons une lentille en focalisation et non pas un objectif de microscope. Également pour ces raisons d'encombrement mais aussi pour la qualité du signal détecté, nous utilisons en collection un objectif Mitutoyo

19. À noter qu'il y a un facteur 2 entre le facteur de *binning* de la caméra CCD de la petite salle et celui de la grande salle. En effet, un pixel du détecteur CCD de la grande salle mesure $13\,\mu$m de côté, tandis qu'un pixel du CCD de la petite salle mesure $26\,\mu$m. Un facteur de *binning* de 1 dans la petite salle équivaut donc à un *binning* de 2 dans la grande salle.

20. *Back-scattering* en anglais.

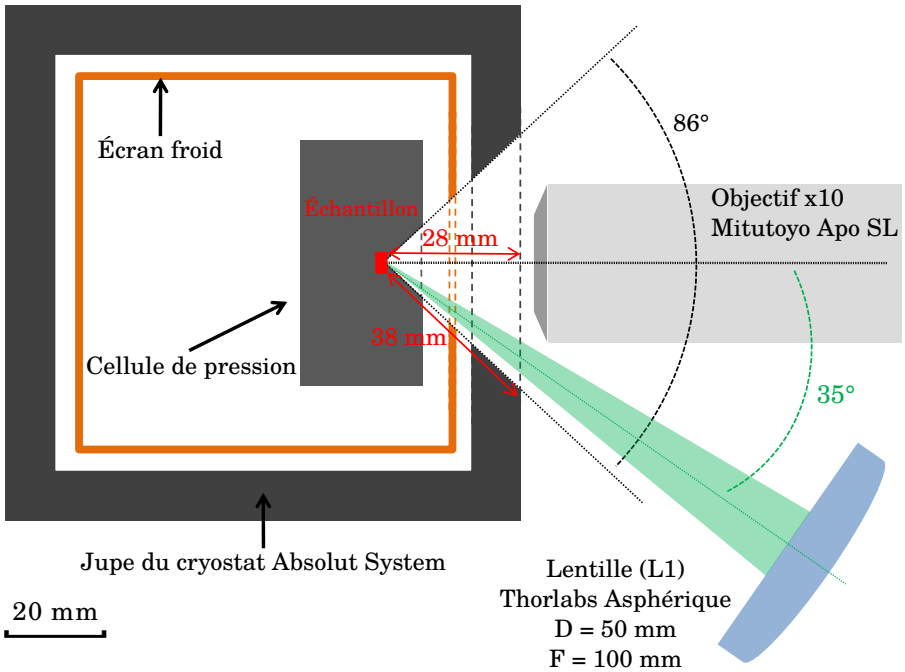


FIGURE 3.13 – Schéma à l'échelle de la cellule de pression dans le cryostat Absolut System et du dispositif optique proche du cryostat. Figure tirée de la thèse de Jonathan Buhot (2015)

APO SL ×10 grande longueur de travail (30.5 mm)[21] corrigé à l'infini et une lentille L4 achromatique de longueur focale 60 mm et de diamètre 30 mm (cf. figures 3.13 et 3.10).

L'objectif Mitutoyo APO SL ×10 possède une petite ouverture numérique ($ON = 0.28$), ce qui correspond à un angle de collection d'environ 32.5°. Cet angle de collection bien inférieur à l'ouverture de la cellule de pression (86°) limite donc le signal Raman détecté. Néanmoins, la faible profondeur de focalisation (3.5 μm) de cet objectif permet de bien cibler le point de focalisation et de s'affranchir d'une grande partie des réflexions parasites dans la cellule. Ce dispositif de collection possède un grossissement[22] de 3, c'est-à-dire que pour un spot focalisé sur l'échantillon de 30 μm de diamètre, son image focalisée au niveau de la fente d'entrée du spectromètre mesure $3 \times 30\,\mu\text{m} = 90\,\mu\text{m}$.

Il était difficile d'obtenir un spot petit et parfaitement circulaire. En effet, l'inclinaison des fenêtres et des diamants par rapport à l'axe optique incident induisait de l'astigmatisme. Dans la mesure où la fente d'entrée limite la taille du spot verticalement, nous avons choisi de minimiser sa dimension dans cette direction, ce qui en contrepartie s'accompagnait d'une déformation elliptique horizontale. Notre spot mesurait donc environ 30 μm verticalement et 40 μm horizontalement. Pour obtenir un spot aussi petit, nous avons utilisé un filtre spatial ainsi qu'une combinaison particulière de lentilles L1 et L2[23].

21. En lieu et place de la lentille L3 du montage de la figure 3.10.

22. Le grossissement ×10 du microscope est défini pour un oculaire de focale 200 mm. Dans notre cas, c'est la lentille L4 qui joue le rôle de l'oculaire. Le grossissement théorique vaut donc : $10 \times 60/200 = 3$.

23. Pour des détails sur le choix de ces lentilles, voir la thèse de J. Buhot (2015). La taille théorique du spot est de 15 μm. Lors des tests réalisés avant de mettre le cryostat en place, la perte d'intensité après passage par un *pin hole* de 15 μm était effectivement inférieure à 20 %. Cependant, les aberrations introduites lors du

Grâce à l'utilisation d'une objectif ayant un grossissement $\times 10$, nous avons pu fermer les fentes S1 et S3 à $130\,\mu$m sans perte d'intensité. L'inconvénient était que l'image du spot sur une feuille de papier était petite, ce qui rendait difficiles les réglages avant mesure. En outre, l'image du spot à la caméra est trop grande et déformée pour être exploitable.

L'une des difficultés des mesures sous pression est qu'il y a beaucoup de signal extrinsèque. Ce signal provient entre autres des nombreuses réflexions parasites, qui sont pour la plupart générées par la fenêtre de l'écran thermique. Enlever cette fenêtre aurait trois avantages :

— suppression d'une grande partie des réflexions parasites, surtout les plus gênantes ;
— suppression des problèmes de buée apparaissant à partir de 2 semaines à froid ;
— davantage de signal transmis à et de l'échantillon.

L'inconvient serait une probable augmentation de la température minimale du cryostat au niveau de l'échantillon. Ce point d'amélioration est à explorer dans le futur.

3.4 Acquisition et analyse des spectres

Appuyer sur le bouton de mesure ne marque pas la fin du processus expérimental, car un spectre affiché sur l'ordinateur par le spectromètre n'est pas interprétable tel quel : plusieurs étapes d'acquisition et de traitement des spectres sont requises pour extraire la réponse intrinsèque du système étudié.

3.4.1 Mesures des spectres Raman

Les diverses configurations du spectromètre permettent différents type d'acquisitions, que l'on peut ensuite combiner. De plus, une même acquisition doit être répétée plusieurs fois, afin d'une part de s'assurer de sa reproductibilité, et d'autre part de pouvoir s'affranchir des signaux extrinsèques lors de l'analyse (cf. section 3.4.2).

3.4.1.1 Acquisitions

La plage spectrale accessible lors d'une acquisition est déterminée par le centrage du prémonochromateur et la largueur de la fente intermédiaire S2. Pour observer les excitations de basse énergie, nous utilisons la configuration triple monochromateur (cf. figure 3.12) qui permet de descendre aisément jusqu'à des énergies de $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ ($\sim 1.25\,\mathrm{meV}$) quand la surface de l'échantillon est bien propre. En utilisant le réseau de 1800 $^{\mathrm{traits}}/_{\mathrm{mm}}$, on a alors une bonne résolution spectrale (environ $2\,\mathrm{cm}^{-1}$ à 532 nm avec des fentes S1 et S3 fermées à $200\,\mu$m avec le spectromètre de la grande salle) qui rend possible l'étude de pics étroits comme les phonons ou les pics de paires brisées. Avec cette configuration, la plage spectrale observée à 532 nm s'étend de $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ à $550\,\mathrm{cm}^{-1}$ environ. C'est ainsi que nous avons réalisé les mesures de FeSe à très basse température (étude du gap supraconducteur) et de FeSe sous pression hydrostatique.

Cependant, les fluctuations nématiques dans FeSe s'étendent sur une large gamme spectrale (cf. section 4.1.1). Nous avons donc complété les mesures à basse énergie avec d'autres

passage du faisceau incident à travers les vitres du cryostat et le diamant supérieur, ainsi que la désorientation de l'échantillon par rapport à la normale à l'axe optique incident, provoquent un agrandissement irrémédiable du spot.

en configuration simple monochromateur, dans laquelle la lumière collectée entre directement dans le troisième étage du spectromètre (cf. figure 3.12). Dans cette configuration, nous utilisons le réseau de 600 traits/mm qui disperse moins. Ainsi, la résolution spectrale est moins bonne (environ 6 cm^{-1} à 532 nm avec des fentes S1 et S3 fermées à 200 μm) mais permet de couvrir des plages spectrales plus grandes. Afin de couper la raie élastique, nous avons utilisé des filtres passe-haut *Semrock RazorEdge*®, qui filtrent tous les photons de déplacement Raman inférieur à 120 cm^{-1} par rapport à leur longueur d'onde de référence [24]. Nous avons ainsi pu effectuer des mesures sur des plages spectrales allant de 100 cm^{-1} à 2100 cm^{-1} à 532 nm et de 120 cm^{-1} à 2400 cm^{-1} à 488 nm.

Une fois les mesures à basse et haute énergies effectuées, il faut concaténer les spectres afin d'obtenir un seul spectre couvrant l'intégralité des plages spectrales mesurées, i.e. de 10 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} (il y a peu de changement au-delà de 2000 cm^{-1}). Afin de ne pas être sensibles aux effets de bords des fentes du spectromètre tout en conservant la haute résolution des phonons aux basses énergies, nous avons choisi 350 cm^{-1} comme point de jonction entre les spectres de basse énergie (triple monochromateur) et ceux de haute énergie (simple monochromateur). Nous avons alors renormalisé les spectres de basse énergie de façon à ce qu'ils se recouvrent à 350 cm^{-1} avec ceux de haute énergie.

3.4.1.2 Reproductibilité

Lorsque les conditions de température et de puissance laser sont stables, l'allure des spectres est parfaitement reproductible. Cependant l'intensité générale du spectre peut dépendre sensiblement du spot choisi sur l'échantillon. Il faut donc faire attention à ce que le spot soit stable à température fixée, et à bien le repositionner après avoir changé la température (il se déplace quand on change la température à cause de la contraction thermique). Ceci est d'autant plus vrai pour les mesures sous pression hydrostatique, où l'échantillon mesure moins de 100 μm de côté.

Il arrive parfois qu'un léger déplacement du spot laser ou que la condensation de molécules de dioxygène ou de diazote ou d'eau sur la surface de l'échantillon génèrent un signal extrinsèque. Si ce dépôt n'est pas présent à toute température, il est aisé d'identifier les spectres correspondants car, dans l'hypothèse raisonnable d'une dépendance en température régulière des spectres Raman, on remarque facilement un spectre ayant une intensité ou une forme différente de ceux mesurés aux températures immédiatement supérieure et inférieure. De plus, dans le cas de FeSe, l'intensité des spectres à 2000 cm^{-1} est quasiment indépendante de la température (cf. figure 4.2). À noter qu'un dépôt de diazote en dessous de 70 K peut également accroître l'intensité globale du signal Raman en augmentant la transmission à l'interface vide / cristal par adaptation d'impédance.

Dans certains cas au contraire, l'intensité globale des spectres décroît lentement et régulièrement au fil du temps. Cela se produit par exemple si l'alignement optique change imperceptiblement. Cela arrive aussi de façon plus systématique lors des mesures sous pression hydrostatique, où de la buée apparaît progressivement (en général à partir de deux semaines après le lancement du froid) sur la fenêtre de collection de l'écran thermique (trait pointillé

24. https://www.semrock.com/FilterDetails.aspx?id=LP03-532RE-25

de l'écran froid dans la figure 3.13)[25]. Dans ces cas-là, il est plus délicat de renormaliser les spectres, mais l'intensité des phonons (quand il y en a) est généralement un bon indicateur. Les variations relatives d'intensité ne dépassent toutefois jamais 20 %.

3.4.2 Suppression des *spikes* : remove_spikes.py

Une difficulté supplémentaire dans le traitement des spectres Raman est la présence de *spikes*. Ce sont des pics très étroits mais très intenses qui sont dûs au bombardement permanent et aléatoire des pixels de la caméra CCD par des rayons cosmiques énergétiques. Il y a en moyenne deux à trois spikes par minute sur l'ensemble de la caméra CCD (cf. figure 3.14). Afin de réduire le nombre de *spikes* sur chaque spectre, on réduit la plage de lecture de la caméra CCD. Ceci présente également l'avantage de réduire le bruit de photon et donc d'augmenter le rapport signal / bruit. On ne peut toutefois pas empêcher que des rayons bombardent certains des pixels lus pendant la mesure, de sorte qu'il y presque toujours des spikes sur les spectres bruts. C'est d'ailleurs ce phénomène qui limite la durée maximale d'acquisition des spectres : si plus de la moitié des points d'un spectre sont des *spikes*, le spectre devient quasiment inexploitable. En général, on peut aller jusqu'à 1 h20 d'acquisition par spectre, mais guère plus.

Il est donc nécessaire de trouver un moyen de les éliminer. Il est toujours possible de les supprimer manuellement un par un, mais quand il y a une vingtaine de spectres ayant chacun une vingtaine de spikes, cela devient très vite long et fastidieux. En revanche, il est tout à fait possible d'écrire un programme qui identifie les spikes et les supprime. C'est ce que nous avons fait en début de thèse en partant d'un code en Python écrit par Yann Gallais. Le principe du programme est simple : les *spikes* sont identifiés grâce à leurs deux propriétés caractéristiques :

1. leur caractère aléatoire non reproductible ;
2. leur très grande intensité par rapport aux autres points de mesure.

On balaye ainsi chaque spectre point par point, en comparant chaque point avec le point de même abscisse des autres spectres acquis dans les mêmes conditions de mesure. Puisque les *spikes* sont très intenses par rapport aux points de mesure, l'écart relatif entre l'intensité d'un *spike* et l'intensité moyenne des « bons » points de mesure sera très grand, ce qui permettra de le rejeter. Quant au caractère aléatoire, il garantit que la probabilité d'avoir deux *spikes* à la même abscisse est très faible, de sorte que si l'on acquiert au moins 4 spectres dans les mêmes conditions de mesure, le taux d'erreurs est inférieur à 1 ‰. L'explication de la différentiation entre les *spikes* et les « bons » points de mesure est donnée en annexe B, à la suite du code du programme.

25. L'apparition de buée est possiblement due à la différence de température entre l'écran thermique, qui est à 34 K, et le porte-échantillon qui a une température de 4 K : le rayonnement électromagnétique froid du porte-échantillon vers l'écran thermique provoque un abaissement de la température de ce dernier. Cet abaissement de température est compensé par la bonne conductivité thermique du métal qui le constitue, sauf au niveau des vitres en verre BK7, qui ont une mauvaise conductivité thermique. Pour la vitre centrale qui a un « grand » diamètre de 1.5 pouces, cela engendre un gradient de température tel que les bords sont à 34 K, mais la température au centre est plus basse, de sorte que les molécules résiduelles à l'intérieur du cryostat s'y condensent.

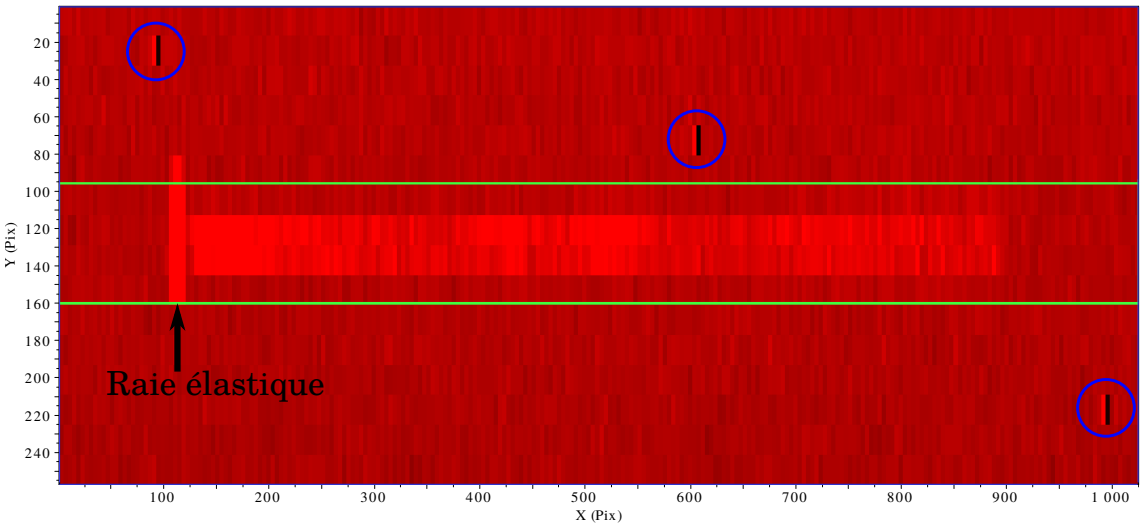


FIGURE 3.14 – Image de la caméra CCD acquise pendant une durée de 60 s. On voit sur les échelles en pixels que l'image couvre tous les pixels de la caméra (1024×256). Le facteur de *binning* est de 2 horizontalement et de 8 verticalement. La couleur des pixels dépend du nombre de photons reçus : plus un pixel reçoit de photons, plus il est clair. La bande rouge vif correspond ainsi aux photons provenant de l'échantillon, avec notamment la raie élastique autour du pixel 115 en abscisse. Les variations d'un pixel à l'autre sont dues au bruit de photons. Les lignes vertes indiquent les limites de la plage de lecture verticale : du pixel 96 au pixel 160. Horizontalement, on lit l'intégralité des pixels. Les cercles bleus indiquent les pixels qui ont été bombardés par des *spikes* pendant la mesure. Sur la caméra CCD de la petite salle, les spikes provoquent systématiquement une déplétion à droite du pixel qu'ils impactent, d'où les pixels noirs.

La figure 3.15 compare deux spectres avant et après traitement par le programme remove_spikes.py. Le spectre avant traitement présente 9 *spikes* et 4 *antispikes*. Les *antispikes* sont observés uniquement avec la caméra CCD du spectromètre de la petite salle. Ils sont dûs à une déplétion des pixels situés à droite de ceux qui reçoivent un *spike* intense. Par ailleurs, le signal résiduel au-delà de la coupure du prémonochromateur, dû au courant noir du détecteur CCD [26], présente des fluctuations temporelles sur certains CCD. Nous translatons donc tout d'abord le spectre verticalement de façon à ce que ce courant noir ait une valeur moyenne nulle. Après traitement par le programme remove_spikes.py, tous les *spikes* et les *antispikes* ont été supprimés du spectre, sans changer les autres points de mesure. En particulier, les phonons A_{1g} et B_{2g}, bien qu'aussi intenses que certains *spikes*, n'ont pas été modifiés.

26. À chaque lecture des pixels, un certain nombre d'électrons s'ajoute aux électrons dûs à des impacts de photons. C'est ce qu'on appelle le courant noir de la caméra CCD. Ce courant noir étant théoriquement constant, il est soustrait automatiquement par le logiciel d'acquisition des spectres Raman. Cependant, dans le dispositif de la petite salle, le courant noir varie d'une mesure à l'autre, de sorte que le signal Raman au-delà de la coupure du prémonochromateur est rarement nul. Il faut donc calculer sa valeur moyenne et la soustraire à l'intensité du spectre.

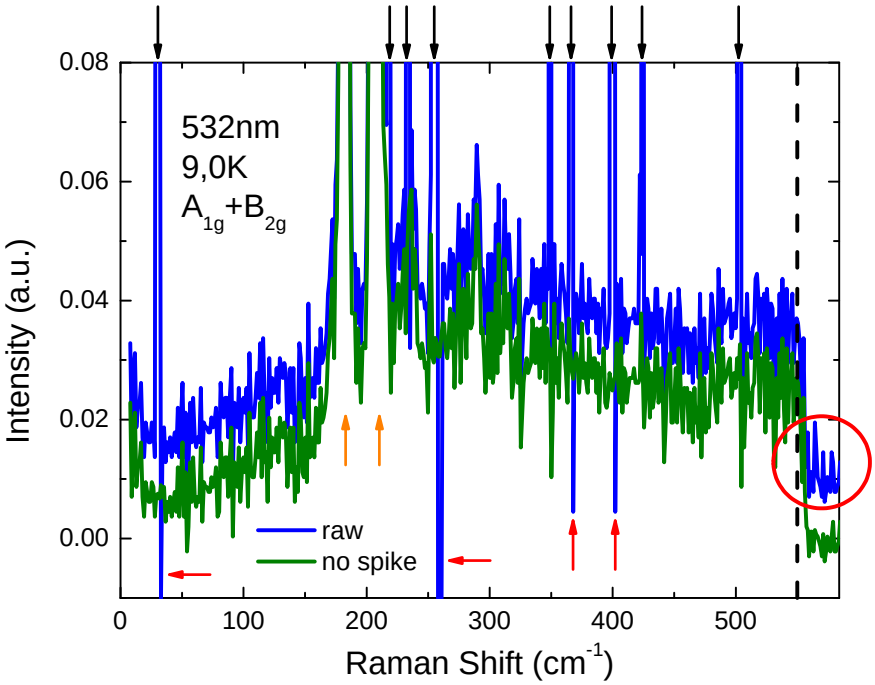


Figure 3.15 – Comparaison entre deux spectres avant et après traitement par le programme remove_spikes.py. Les spectres ont été mesurés sur FeSe à 532 nm, 9 K, dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$. Les flèches noires indiquent les neuf *spikes* du spectre brut (bleu), les flèches rouges indiquent les quatre *antispikes* et les flèches oranges indiquent les phonons A_{1g} et B_{2g}. Le trait pointillé noir marque la coupure haute fréquence du prémonochromateur. Le cercle rouge met en évidence le courant noir de la caméra CCD, non nul avant traitement.

3.4.3 Échauffement laser

L'échauffement laser n'est pas pris en compte dans la température affichée par le contrôleur de température. Or il peut ne pas être négligeable, selon la puissance laser utilisée. Afin de tracer des dépendances en température fiables des spectres Raman, nous avons développé une méthode empirique pour estimer l'échauffement laser et donc la température effective au niveau de l'échantillon.

3.4.3.1 Détermination empirique de T_S par diffusion élastique sur les domaines orthorhombiques

Quand la température devient inférieure à la température de la transition structurale T_S, le système passe de la structure tétragonale à la structure orthorhombique. La brisure de la symétrie de rotation d'ordre 4 vers une symétrie de rotation d'ordre 2 dans le plan des liaisons Fe–Fe génère l'apparition de domaines « jumeaux » [27] qui sont orthogonaux les uns aux autres (Tanatar *et al.*, 2009). Ceci provoque une modulation spatiale statique du tenseur diélectrique tel qu'au niveau des frontières entre domaines, la discontinuité de ce tenseur engendre de la diffusion élastique de la lumière. L'intensité de la diffusion est proportionnelle

27. *Twin domains* en anglais.

au nombre de frontières entre domaines et donc au nombre de domaines. Puisque celui-ci s'annule quand la température effective est égale à T_S, l'annulation concomitante de l'intensité de la diffusion permet une détermination empirique de T_s et de l'échauffement laser, à partir de la température affichée par le contrôleur de température.

La figure 3.16 montre des images du spot laser sur l'échantillon FeSe-SP208-L à différentes températures proches de la transition structurale pour une puissance laser de 0.5 mW et une longueur d'onde de 532 nm (vert). On voit clairement le spot commencer à briller pour $T \leq 87.0\,\mathrm{K}$ et son intensité augmenter quand la température diminue, tandis qu'il est complètement éteint à $T = 88.0\,\mathrm{K}$ et que sur l'image à $T = 87.5\,\mathrm{K}$, seuls quelques pixels sont faiblement allumés.

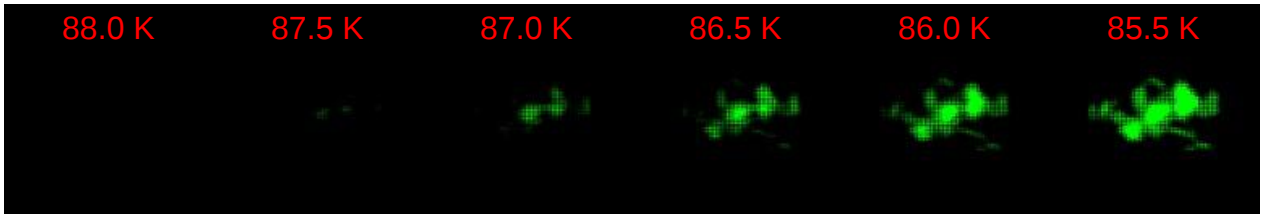


FIGURE 3.16 – Photographies du spot laser sur l'échantillon FeSe-SP208-L à différentes températures proches de la transition structurale pour une puissance laser de 0.5 mW et une longueur d'onde de 532 nm (vert). Toutes les photographies ont été prises avec une caméra numérique configurée avec les mêmes réglages. La température indiquée sur chaque image est celle donnée par le capteur de température le plus proche de l'échantillon, mais qui ne tient pas compte de l'échauffement laser.

On peut alors intégrer l'intensité totale de chaque image et la tracer en fonction de la température affichée par le contrôleur de température. La figure 3.17 montre l'intensité intégrée totale des photographies du spot laser entre 65 K et 90 K en fonction de la température. La ligne rouge est un ajustement de la courbe entre 66 K et 86.4 K en utilisant la formule $I = a \times \sqrt{T_{\mathrm{DS}}^{\mathrm{off}} - T}$. Les paramètres du fit sont $a = 1.71 \times 10^5 \pm 1 \times 10^3$ u.a. et $T_{\mathrm{DS},1}^{\mathrm{off}} = 86.4 \pm 0.1\,\mathrm{K}$. L'ajustement est bon, ce qui signifie que l'intensité de la diffusion des domaines a un comportement de type paramètre d'ordre en fonction de la température. On remarque cependant une déviation significative près de T_S. Cet écart peut être causé par deux effets : d'une part une possible distribution inhomogène de T_S, qui indiquerait une légère inhomogénéité de composition ; d'autre part, la queue gaussienne du spot laser, pour laquelle la puissance laser par unité de surface est plus faible qu'au centre du spot, et qui engendre par conséquent de la diffusion élastique à une température plus élevée qu'au centre du spot.

Le même type de mesures a été effectué pour une puissance laser de 5 mW. En réalisant la même analyse, on extrait une température $T_{\mathrm{DS},2}^{\mathrm{off}} = 82.6\,\mathrm{K}$. On fait alors l'hypothèse d'une relation linéaire entre les trois quantités T_S, $T_{\mathrm{DS}}^{\mathrm{off}}$ et l'échauffement laser $H_L(T_S)$ à la transition :

$$T_{\mathrm{S}} = T_{\mathrm{DS}}^{\mathrm{off}} + H_{\mathrm{L}}(T_{\mathrm{S}}) \times P_{\mathrm{L}} \tag{3.1}$$

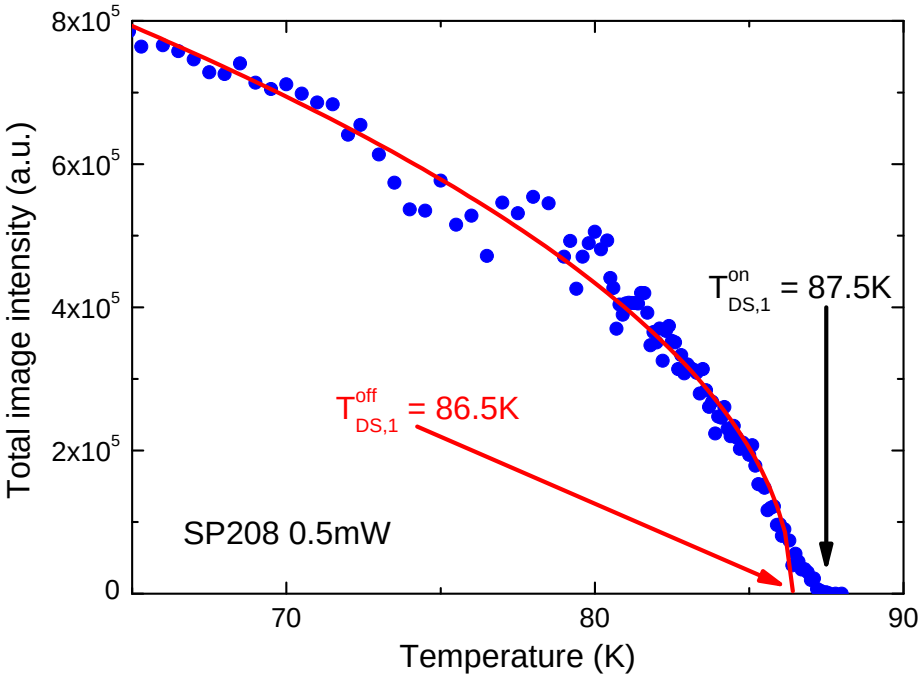


Figure 3.17 – Dépendance en température de l'intensité intégrée totale des photographies du spot laser prises sur l'échantillon FeSe-SP208-L à la longueur d'onde de 532 nm et pour une puissance laser de 0.5 mW. La température est celle affichée par le contrôleur de température. La ligne rouge est un ajustement de la courbe entre 66 K et 86.4 K, qui permet d'en déduire $T_S = 87.0 \pm 0.5\,\mathrm{K}$.

Connaissant deux couples de valeurs ($T^{\mathrm{off}}_{\mathrm{DS},1} = 86.5\,\mathrm{K}$, $P_{L,1} = 0.5\,\mathrm{mW}$) et ($T^{\mathrm{off}}_{\mathrm{DS},2} = 82.6\,\mathrm{K}$, $P_{L,2} = 5\,\mathrm{mW}$), on en déduit les valeurs effectives de T_S et $H_L(T_S)$ pour notre échantillon :

$$\begin{cases} T_{\mathrm{S}} = 87.0 \pm 0.5\,\mathrm{K} \\ H_{\mathrm{L}}(T_{\mathrm{S}}) = 0.9\,\mathrm{K/mW} \end{cases} \tag{3.2}$$

Connaissant les paramètres $H_L(T_S)$ et P_L pour des conditions expérimentales données, ainsi que la dépendance en température de la conductivité thermique $\kappa(T)$ de FeSe qui nous a été communiquée par Dr. Kasahara de l'université de Kyoto, nous allons pouvoir calculer une estimation de l'échauffement laser à toute température $H_L(T)$.

3.4.3.2 Détermination graphique de l'échauffement laser à toute température

D'après Maksimov *et al.* (1992), la conductivité thermique κ, la puissance lumineuse P_L du faisceau laser incident et la température effective T_{spot} au niveau du spot laser sur l'échantillon sont reliées par l'équation intégrale :

$$\int_{T_0}^{T_{\mathrm{spot}}} \kappa(T).\mathrm{d}T = \frac{P_L.d^*}{S} = \mathrm{C} \tag{3.3}$$

où T_0 est la température affichée par le contrôleur de température, S est la superficie du spot laser sur l'échantillon, d^* est une épaisseur effective qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon, et C est une constante qui ne dépend pas de la température.

La méthode décrite ici permet de déterminer la température effective T_{spot} en fonction de la température de consigne T_0. Cette méthode se déroule en deux étapes :

1. Il faut pouvoir déterminer la valeur de la constante C [28] en calculant l'intégrale de l'équation 3.3. Cela nécessite d'avoir un point de référence où l'on connaît T_{spot}. L'idéal est de pouvoir observer une signature claire d'une transition de phase étroite ($\Delta T_{\text{transition}}$ faible) [29] : quand celle-ci se produit, on connaît précisément les valeurs de T_0 (donnée par le contrôleur de température) et $T_{\text{spot}} = T_{\text{transition}}$. Connaissant la conductivité thermique, la puissance laser utilisée et la surface du spot laser, on peut alors en déduire C.
2. Puisque cette constante C ne dépend pas de la température, on calcule ensuite numériquement, pour différentes valeurs de T_0, la valeur de T_{spot} telle que $\int_{T_0}^{T_{\text{spot}}} \kappa(T).\mathrm{d}T = C$. On peut même faire ce calcul pour différentes valeurs de la puissance laser sans avoir à refaire l'étape 1. Il suffit pour cela de multiplier la constante C par le ratio entre la puissance laser voulue et celle utilisée pour l'étape 1.

Remarque concernant les calculs d'échauffement laser réalisés Grâce aux données de conductivité thermique fournies par Dr. KASAHARA, nous avons pu calculer une estimation de l'échauffement laser pour le composé FeSe. Cependant, la dépendance en température de la conductivité thermique de FeSe n'a pas été mesurée en fonction de la pression. Pour analyser nos résultats sous pression hydrostatique, nous avons donc fait l'approximation que la dépendance en température de la conductivité thermique était la même quelle que soit la pression.

Par ailleurs, les données fournies par Dr. KASAHARA s'étendent de 1 K à 100 K. FeSe étant un assez bon métal, on attend une variation faible de la conductivité thermique $\kappa(T)$ à haute température. Nous avons donc fait l'approximation qu'elle est constante pour $T \geq 100\,\mathrm{K}$, ce qui revient à considérer que l'échauffement est constant au-dessus de 100 K : $H_L(T \geq 100\,\mathrm{K}) = H_L(100\,\mathrm{K})$.

3.4.4 Correction des spectres

Tous les spectres de réponse Raman présentés dans ce travail ont été corrigés de la réponse de l'ensemble optique de collection (spectromètre et détecteur) ainsi que du facteur de Bose (cf. chapitre 2).

28. Ce qui revient à calculer l'épaisseur effective d^*.
29. C'est en général le cas de la transition supraconductrice.

Chapitre 4

FeSe à pression nulle

L'absence d'ordre magnétique statique dans FeSe à pression nulle en fait un matériau de choix pour étudier la transition nématique, en vue d'en déterminer le mécanisme. Nous avons étudié FeSe par spectroscopie Raman et avons observé les fluctuations nématiques ainsi que l'impact sur les phonons de la transition structurale. Nous avons également mesuré la réponse Raman dans l'état supraconducteur afin de déterminer la structure du gap.

4.1 Observation des fluctuations nématiques électroniques

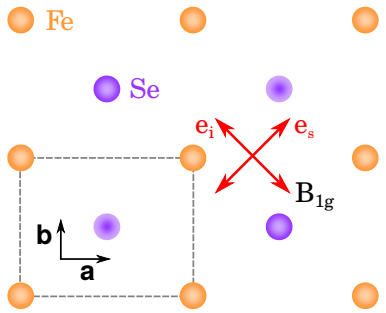


FIGURE 4.1 – Maille élémentaire 2D à 1 fer (pointillés) avec les orientations des vecteurs de polarisation de la lumière incidente $\mathbf{e}_i$ et diffusée $\mathbf{e}_s$ pour sonder la symétrie B_{1g} (flèches rouges).

L'étude théorique d'une instabilité de Pomeranchuk de symétrie d de la surface de Fermi prévoit l'observation de fluctuations nématiques par spectroscopie Raman dans le canal B_{1g} (cf. section 2.5). Nous utilisons toujours les notations de la maille à 1 fer, représentée dans la phase orthorhombique sur la figure 4.1, avec la configuration de polarisations permettant de sonder la symétrie B_{1g}. Nous présentons nos mesures des fluctuations nématiques dans FeSe et les informations que nous pouvons en tirer sur l'ordre nématique. Sauf mention contraire, les figures de cette section sont celles de l'article de Massat *et al.* (2016).

4.1.1 Fluctuations nématiques

Les fluctuations anisotropes des degrés de liberté de charge des FeSC apportent une contribution non nulle à la réponse Raman B_{1g}. Nous avons donc suivi sa dépendance en température, ainsi que celle des symétries A_{1g} et B_{2g} pour comparaison.

4.1.1.1 Fluctuations dans la phase tétragonale

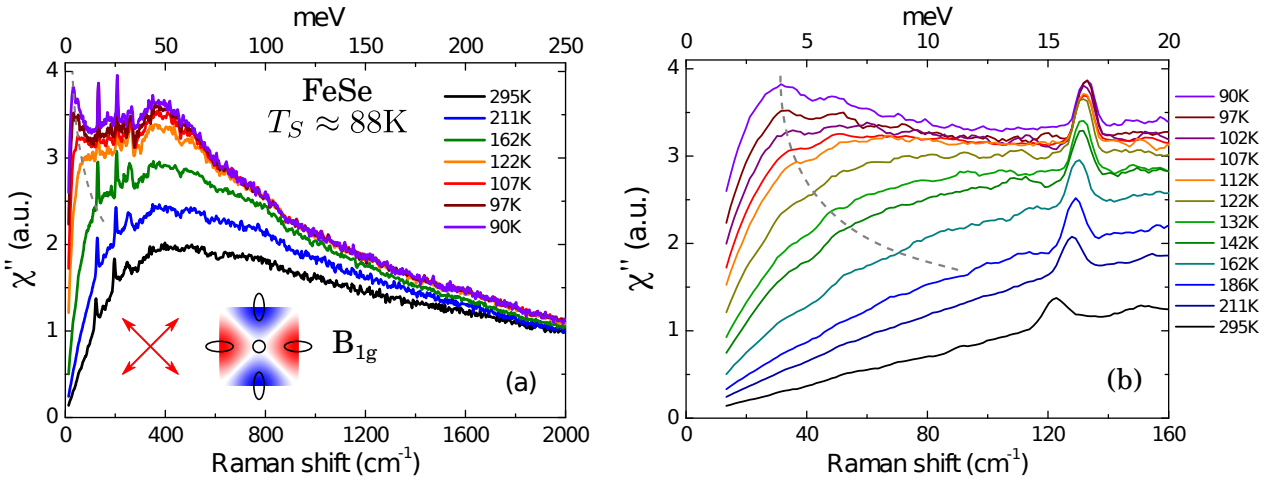


FIGURE 4.2 – Dépendance en température des fluctuations nématiques de charge dans FeSe-SP208 à 532 nm et à $T > T_S$: (a) Jusqu'à 2000 cm^{-1}. En insert : les orientations des polarisations par rapport aux liaisons fer–fer de la figure 4.1 (flèches rouges) ; une cartographie couleur de l'amplitude du vertex Raman B_{1g} dans la première zone de Brillouin (valeurs négatives en rouge, positives en bleu, zéros en blanc) avec les surfaces de Fermi de FeSe schématisées en noir. (b) Agrandissement sur les basses fréquences montrant le QEP (cf. section 4.1.3). Les lignes tiretées grises sont des guides pour les yeux qui indiquent la position approximative du QEP (cf. texte). Les pics à $\sim 130\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\sim 185\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $\sim 210\,\mathrm{cm}^{-1}$ sont respectivement des fuites des mdes de phonons v6 (E_g), v5 (A_{1g}) et v4 (B_{2g}) de la figure 4.16.

La figure 4.2 montre la dépendance en température des fluctuations nématiques de FeSe dans la symétrie B_{1g} au-dessus de la température de transition structurale. À haute température, la réponse Raman B_{1g} de FeSe est dominée par un pic assez large qui s'étend jusqu'à 2000 cm^{-1}. Son intensité augmente quand la température diminue vers T_S. Ce pic large est propre à FeSe et n'apparaît pas dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, pour lequel aucune dépendance en température n'est observée au-delà de 500 cm^{-1} (Gallais *et al.*, 2013). Nous discutons son origine dans la section 4.1.3.3.

Parallèlement, un pic étroit de basse énergie ($\omega < 100\,\mathrm{cm}^{-1}$) apparaît et croît fortement tout en se ramollissant à l'approche de la transition nématique (figure 4.2b). Il s'agit du pic quasi-élastique (QEP) dont la description théorique a été donnée au chapitre 2.

Pour comparaison, la figure 4.3 montre les dépendances en température des symétries B_{2g} et $A_{1g} + B_{2g}$. Les deux symétries montrent une faible dépendance en température par rapport à celle de la symétrie B_{1g}. Le poids spectral de la réponse B_{2g} diminue au-delà de

500 cm^{-1}, principalement entre 300 K et 200 K, effet partiellement compensé par une légère augmentation à droite du phonon du fer, autour de 300 cm^{-1}. Cette augmentation est sans doute due au couplage spin-orbite, qui lève la dégénérescence entre les bandes trous en centre de zone, et induit par conséquent une transition interbande entre elles (Cvetkovic et Vafek, 2013, Watson *et al.*, 2015b, Zhang *et al.*, 2015).

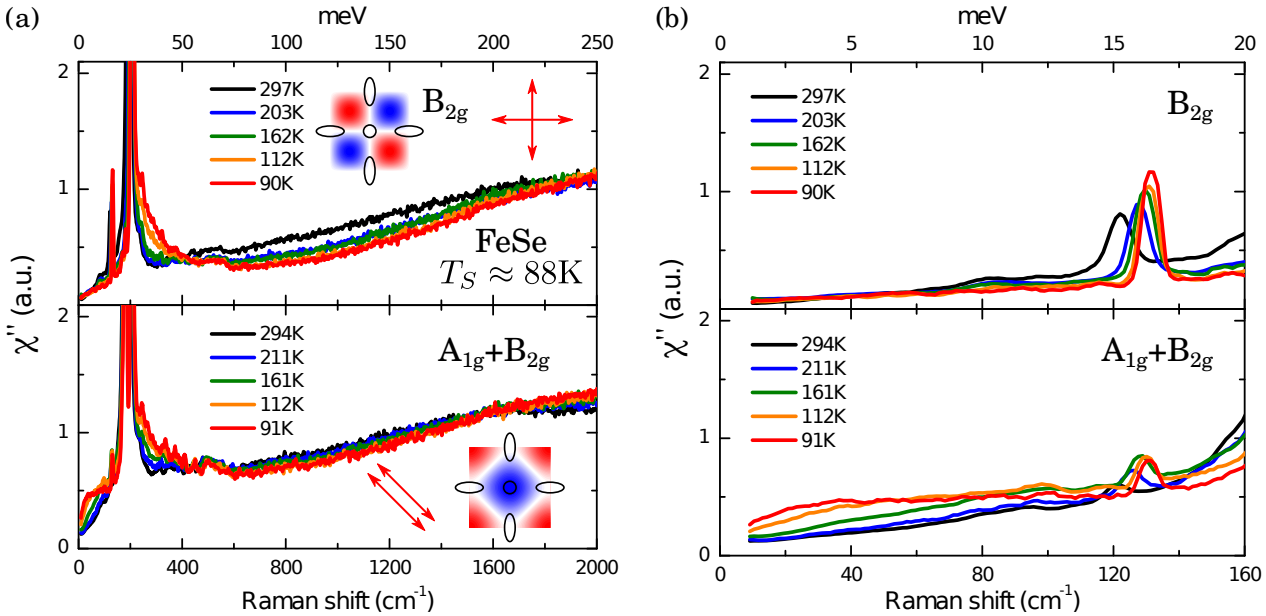


Figure 4.3 – Dépendances en température des symétries B_{2g} et $A_{1g} + B_{2g}$. (a) Spectres de réponse Raman entre 0 et 2000 cm^{-1}. Comme dans la figure 4.2, sont montrées en insert les orientations des polarisations par rapport aux liaisons fer–fer (flèches rouges) et les cartographies couleurs des vertex B_{2g} (en haut) et A_{1g} (en bas) dans la première zone de Brillouin avec les surfaces de Fermi de FeSe schématisées en noir. (b) Agrandissement sur les basses fréquences $0 \leq \omega \leq 160$ cm^{-1}. La différence d'intensité du phonon E_g à 130 cm^{-1} est due à une orientation légèrement différente du faisceau incident sur l'échantillon.

Dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$, le poids spectral à basse fréquence augmente entre 300 K et 90 K ce qui n'est pas observé dans la symétrie B_{2g} (figure 4.3b). Cela pourrait donc être dû soit à des fluctuations dans la symétrie A_{1g}, soit à une fuite de la symétrie B_{1g} due à un mauvais alignement des polariseurs [1]. Dans ce dernier cas, la fuite est au plus de 10 % puisque l'intensité à 90 K du spectre $A_{1g}+B_{2g}$ à 30 cm^{-1} est d'environ 0.4 coup/s/mW tandis que celle du spectre B_{1g} est de l'ordre de 4 coups/s/mW (figure 4.2b). Si au contraire l'augmentation observée à basse fréquence est intrinsèque à la symétrie A_{1g}, elle pourrait correspondre à une instabilité de Pomeranchuk de symétrie $s_{\pm}$ qui ne brise pas la symétrie du réseau (Chubukov *et al.*, 2016).

L'absence de dépendance en température significative dans les symétries A_{1g} et B_{2g} prouve que les fluctuations observées dans la symétrie B_{1g} sont bien associées à la brisure de la symétrie entre les directions x et y des liaisons fer–fer. Autrement dit, ce sont bien des fluctuations nématiques.

1. Des mesures complémentaires seraient nécessaires pour écarter cette possibilité.

4.1.1.2 Réponse Raman B_{1g} dans la phase orthorhombique

Le devenir des fluctuations nématiques de charge dans la phase nématique ($T < T_S$) est présenté dans la figure 4.4. L'intensité du QEP chute rapidement entre T_S et 55 K, ce qui est cohérent avec l'établissement de l'ordre nématique et la diminution des fluctuations associées. De plus, la position de son maximum tend vers 0, i.e. il continue à se ramollir. Le QEP ne disparaît pourtant pas complètement, même à l'approche de la transition supraconductrice (cf. figure 4.24). À 35 K, son intensité est encore environ 25 % de son intensité à $T \approx T_S$. Par contraste, le pic large semble très peu affecté par la transition nématique. Son maximum se durcit légèrement, mais son intensité reste constante.

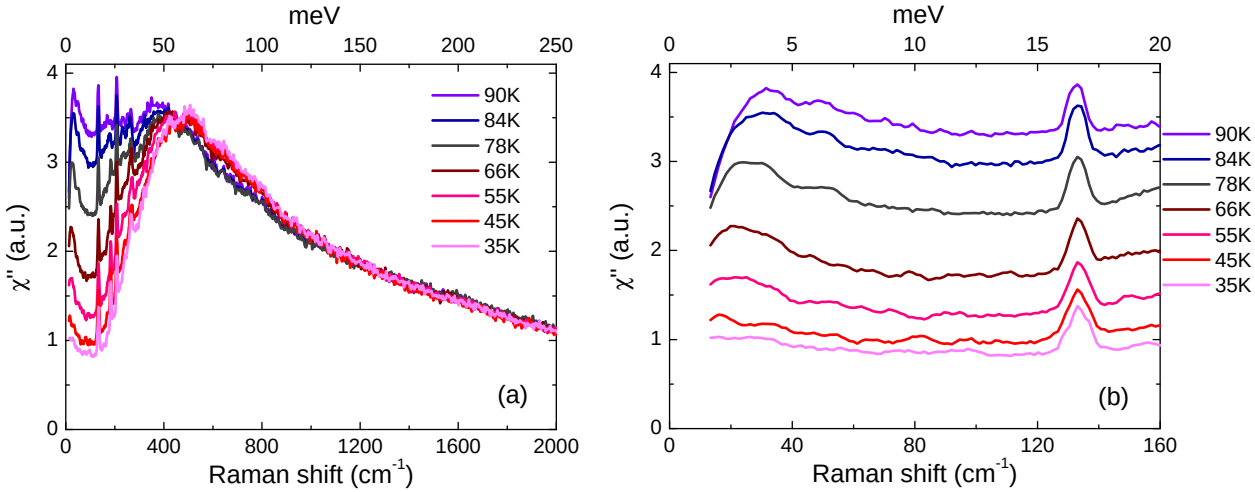


FIGURE 4.4 – Dépendance en température de la réponse Raman B_{1g} de FeSe à $T < T_S$. (a) Spectres entre 0 et 2000 cm^{-1}. (b) Agrandissement sur les basses fréquences $0 < \omega < 160\,\mathrm{cm}^{-1}$.

4.1.2 Susceptibilité nématique

Nous allons voir que la dépendance en température de la susceptibilité nématique de charge $\chi_{B_{1g}}(T)$ calculée à partir des données Raman suit une loi de Curie-Weiss, preuve de la présence d'une instabilité nématique d'origine purement électronique. De plus, il existe entre $\chi_{B_{1g}}(T)$ et les modules élastiques une relation de *scaling* qui suggère que cette instabilité nématique électronique est responsable de la transition structurale.

4.1.2.1 Calcul de la susceptibilité nématique

À partir de la réponse Raman χ''_μ dans la symétrie μ, il est possible de calculer la susceptibilité nématique dans la limite *dynamique*, via les relations de Kramers-Kronig (cf. chapitre 2) :

$$\begin{aligned}\chi_{\mu}^{\text{dynamic}} &= \lim_{\omega\to 0}\chi_{\mu}(\omega)\\ &= \frac{2}{\pi}\int_{0}^{\infty}\frac{\chi''_{\mu}(\Omega)}{\Omega}\mathrm{d}\Omega\end{aligned} \tag{4.1}$$

Pour calculer la susceptibilité nématique dans la symétrie B_{1g}, nous avons donc intégré la conductivité Raman $\sigma_{\mathrm{R},B_{1g}}(\omega) = \frac{\chi''_{B_{1g}}(\omega)}{\omega}$. Nous n'avons pas soustrait les fuites des phonons car leurs contributions sont négligeables devant celle du continuum (figure 4.5). Pour la symétrie B_{2g}, nous avons soustrait le phonon du fer avant d'intégrer le continuum car ce phonon est intense. De même, pour la susceptibilité dans la symétrie A_{1g}, nous avons au préalable soustrait les données B_{2g} de la réponse $A_{1g} + B_{2g}$, puis le phonon du selenium.

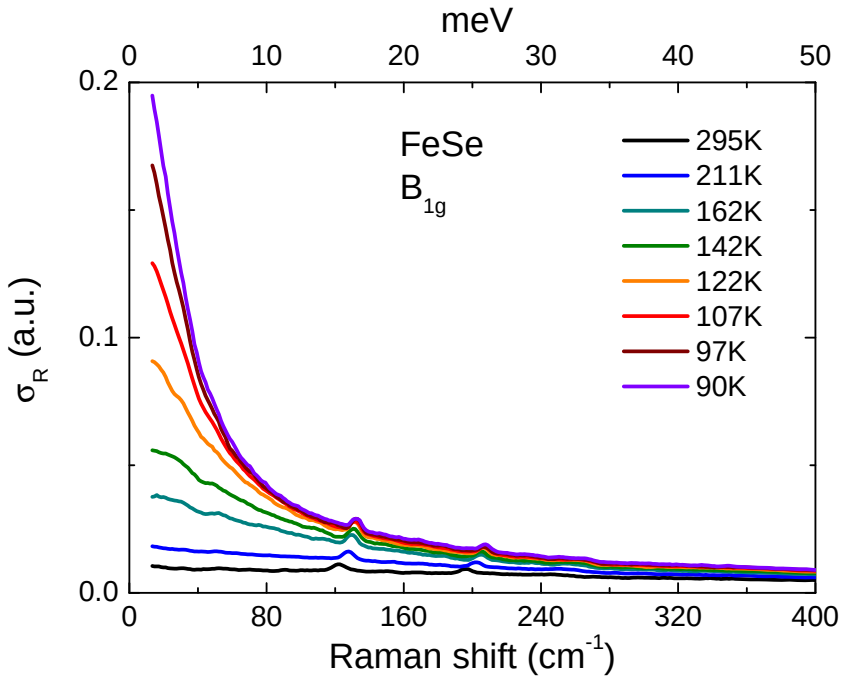


Figure 4.5 – Dépendance en température de la conductivité Raman $\sigma_{\mathrm{R}}(\omega) = \chi''(\omega)/\omega$ de FeSe dans la symétrie B_{1g}. Le poids spectral est dominé par le QEP de basse énergie. Les fuites des phonons E_g et B_{2g} (pics à $\sim 130\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $\sim 200\,\mathrm{cm}^{-1}$ respectivement) apportent une contribution négligeable.

L'intégration a été réalisée entre 0 et $2000\,\mathrm{cm}^{-1}$. La coupure basse fréquence du prémonochromateur étant située autour de $10\,\mathrm{cm}^{-1}$, nous avons extrapolé linéairement la réponse Raman entre 0 et $10\,\mathrm{cm}^{-1}$. Pour les hautes fréquences, la figure 4.2a montre que la dépendance en température des fluctuations nématiques de charge est essentiellement confinée en dessous de $2000\,\mathrm{cm}^{-1}$.

4.1.2.2 Dépendance en température de la susceptibilité nématique

La figure 4.6 montre la dépendance en température de la susceptibilité nématique de FeSe dans les trois symétries B_{1g}, B_{2g} et A_{1g}. La dépendance en température dans les symétries

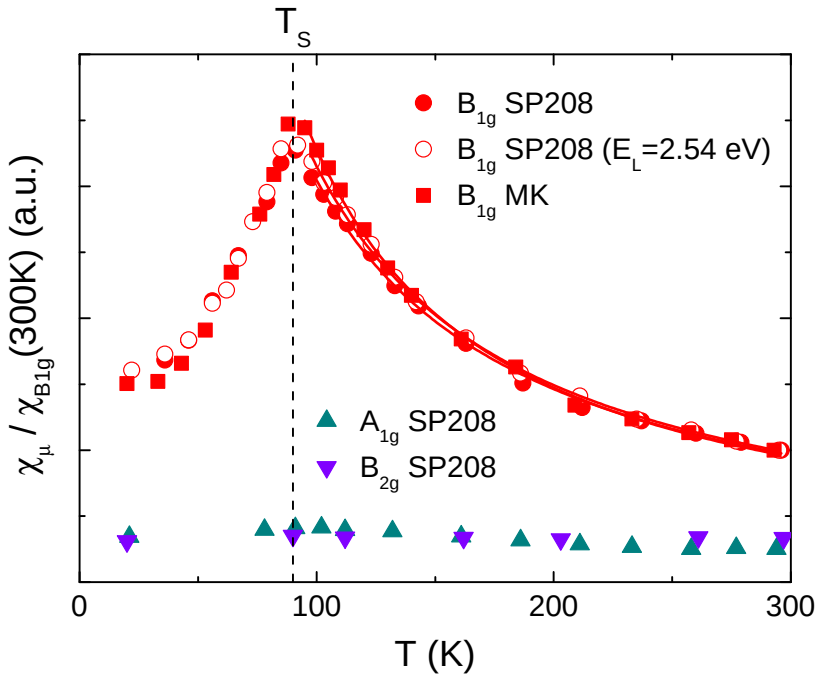


FIGURE 4.6 – Dépendance en température de la susceptibilité nématique de FeSe pour les trois symétries sondées en Raman. La symétrie B_{1g} a été mesurée sur deux échantillons provenant de deux *batchs* différents (SP 208 et MK). $E_L = 2.54\,\mathrm{eV}$ correspond à une longueur d'onde d'excitation laser de 488 nm. Quand l'énergie du laser n'est pas précisée, elle vaut 2.33 eV, soit une longueur d'onde de 532 nm. Les trois sets de données dans la symétrie B_{1g} montrent des divergences de Curie-Weiss dont l'ajustement est donné par les lignes continues entre T_S et 300 K.

A_{1g} et B_{2g} est très faible. Au contraire, la symétrie B_{1g} présente à l'approche de la transition structurale une divergence, qui est très bien ajustée par une loi de Curie-Weiss [2] :

$$\frac{\chi_{B_{1g}}}{\chi_{B_{1g}}(300\,\mathrm{K})} = C_1 + \frac{C_2}{T - T_0} \tag{4.2}$$

Le terme $C_2/(T - T_0)$ est la forme attendue d'après l'équation (2.42). Le terme C_1 en revanche n'émerge pas du cadre théorique du chapitre 2 car il provient de la réponse non critique du système. Pour FeSe, il est nul (aux incertitudes d'ajustement près) pour les trois séries de données dans la symétrie B_{1g}. La susceptibilité nématique est donc dominée par la composante critique.

Le paramètre T_0 est la température à laquelle se produirait la transition nématique de charge en l'absence de couplage avec le réseau cristallin. C'est donc la température de transition nématique purement électronique. Les pas en température des mesures Raman étant plus espacés que dans les techniques de transport ou de mesures élastiques, nous avons une

2. La loi de Curie-Weiss classique n'inclut pas la constante C_1 (Ashcroft et Mermin, 1976). Cette constante est ici ajoutée pour prendre en compte une possible composante du continuum qui ne dépendrait pas de la température.

quinzaine de points dans la phase tétragonale pour chaque série de mesures, ce qui permet d'avoir des ajustements fiables, mais impose d'être prudent lors de l'extraction des valeurs numériques. Selon les séries de mesure ajustées et selon les plages de température utilisées pour l'ajustement, nous obtenons $5\,\mathrm{K} \leq T_0 \leq 25\,\mathrm{K}$, soit :

$$T_0 = 15 \pm 10\,\mathrm{K} \tag{4.3}$$

Cette valeur est basse comparée à celles extraites des mesures d'élastorésistance (cf. section 1.3.6.2) qui varient cependant beaucoup selon les études : $T_0 \approx 66\,\mathrm{K}$ pour Watson *et al.* (2015b), $T_0 \approx 83\,\mathrm{K}$ pour Tanatar *et al.* (2016) et $T_0 \approx 30\,\mathrm{K}$ pour Hosoi *et al.* (2016). Nous discutons l'écart entre la valeur extraite de la réponse Raman et celles de l'élastorésistance dans la section 4.1.3.1.

4.1.2.3 Lien avec le ramollissement du réseau

Dans CoBa122, Fernandes *et al.* (2013) ont montré l'existence d'une loi d'échelle (*scaling*) entre le ramollissement du module d'Young et la divergence des fluctuations magnétiques sondées par RMN à l'approche de la transition structurale dans la phase tétragonale. Cette loi d'échelle est un argument fort en faveur d'une transition nématique gouvernée par les degrés de liberté magnétiques via le couplage magnéto-élastique. Or le ramollissement du réseau dans FeSe est comparable à celui de CoBa122 (cf. figure 1.14) et pourtant les fluctuations magnétiques mesurées en RMN dans FeSe sont faibles (cf. section 1.3.3.2).

Ici nous allons voir qu'il existe une loi d'échelle entre le ramollissement du réseau et les fluctuations nématiques de charge dans FeSe. Il est en effet possible de développer l'énergie libre de Landau en fonction des paramètres d'ordre structural $\epsilon_S = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$ et nématique électronique ϕ de symétrie B_{1g}. Puisqu'ils brisent tous les deux la même symétrie, ils sont couplés linéairement. L'énergie libre F s'écrit alors :

$$F = F_0 + \frac{C_{S,0}}{2}\epsilon_S + \frac{\chi_\phi^{-1}}{2}\phi^2 + \frac{B}{4}\phi^4 - \lambda\epsilon_S\phi \tag{4.4}$$

où $C_{S,0}$ est le module de cisaillement orthorhombique en l'absence d'instabilité nématique, $\chi_\phi = 1/a\,(T - T_0)$ est la susceptibilité nématique et λ est la constante de couplage bilinéaire. Ce dernier renormalise entre autres le module de cisaillement :

$$C_S = C_{S,0} - \lambda^2\chi_\phi \tag{4.5}$$

La spectroscopie Raman permet d'extraire la susceptibilité nématique de charge, associée aux degrés de liberté orbitaux (cf. chapitre 2). Nous avons donc utilisé l'équation 4.5 pour calculer les modules de cisaillement C_S^{Raman} et d'Young[3] Y_{110}^{Raman} à partir des données Raman et ainsi comparer la divergence des fluctuations nématiques de charge avec les ramollissements de C_S (Zvyagina *et al.*, 2013) et de Y_{110} (Boehmer *et al.*, 2015b) mesurés directement par les techniques de mesures élastiques :

$$C_S^{\mathrm{Raman}} = C_{S,0} - \lambda^2\chi_{B_{1g}}^{\mathrm{Raman}} \tag{4.6}$$

3. Y_{110} est la notation dans la maille tétragonale à deux fers du module d'Young mesuré parallèlement aux liaisons fer–fer.

où $\chi_{B_{1g}}^{\text{Raman}}$ est la susceptibilité nématique extraite de nos mesures de spectroscopie Raman.

Afin de déterminer la valeur de $C_{S,0}$ pour FeSe, nous avons ajusté la dépendance en température de $C_S \equiv C_{11} - C_{12}$ rapportée par Zvyagina *et al.* (2013) par la formule de Fernandes *et al.* (2010) :

$$C_S(T) = C_{S,0} \cdot \frac{T - T_S}{T - T_0} \tag{4.7}$$

en fixant la température de transition structurale $T_S \approx 90\,\text{K}$. Dans l'équation 4.7, T_0 est la température de la transition nématique purement électronique, la même que dans la section 4.1.2.2. Notons que selon la valeur choisie pour [4] $85\,\text{K} \leq T_S \leq 90\,\text{K}$, la valeur de T_0 extraite de l'ajustement est :

$$10\,\text{K} \leq T_0 \leq 30\,\text{K} \tag{4.8}$$

ce qui est en bon accord quantitatif avec celle extraite de nos mesures Raman (équation 4.3). Pour $C_{S,0}$, nous trouvons : $C_{S,0} = 100 \pm 10\,\text{GPa}$, en accord raisonnable avec celle de $C_{S,0} \approx 80\,\text{GPa}$ calculée par DFT par Chandra et Islam (2010).

Nous avons ensuite calculé à partir de l'équation 4.5 la dépendance en température de C_S^{Raman} : nous avons fixé la valeur de $C_{S,0} = 110\,\text{GPa}$ (respectivement $C_{S,0} = 104\,\text{GPa}$) pour SP208 (resp. MK) et avons utilisé les valeurs de χ_ϕ extraites de nos données Raman dans la symétrie B_{1g}. Le seul paramètre ajustable était donc la constante multiplicative λ^2, qui était 10 % plus élevée pour SP208 que pour MK. Soulignons le fait que nous ne pouvons pas extraire la valeur absolue de λ des données Raman, qui sont mesurées en unités arbitraires.

Ayant déterminé C_S^{Raman}, nous avons pu en déduire le module d'Young Y_{110}^{Raman}. Celui-ci est en effet directement relié aux constantes élastiques (Boehmer et Meingast, 2016) :

$$Y_{110} = 4 \cdot \left(\frac{1}{C_S} + \frac{1}{\gamma}\right)^{-1} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{C_{11}}{2} + \frac{C_{12}}{2} - \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \tag{4.9}$$

Notons que, dans le cas de CoBa122 et KBa122, le module d'Young est dominé par le module de cisaillement C_S (Boehmer *et al.*, 2014), ce qui permet de faire l'approximation : $\frac{Y_{110}}{Y_0} \approx \frac{C_S}{C_{S,0}}$, où Y_0 est la contribution non critique au module d'Young (Boehmer et Meingast, 2016). Cette approximation n'est toutefois valide que très proche de la transition structurale dans le cas de FeSe, où le terme $\gamma \approx 68\,\text{GPa}$, calculé à partir des constantes élastiques théoriques de DFT [5] (Chandra et Islam, 2010), est du même ordre de grandeur que C_S pour $T \gtrsim T_S + 10\,\text{K}$. Il faut donc revenir à la définition générale de l'équation 4.9.

Il est par ailleurs aisé de déterminer le comportement en température de Y_{110} connaissant celui de C_S. À partir de l'équation 4.7, on déduit facilement :

$$Y_{110} = \frac{4 \cdot C_{S,0}}{1+\alpha} \cdot \frac{T - T_S}{T - T_1} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{C_{S,0}}{\gamma} \quad \text{et} \quad T_1 = \frac{T_0 + \alpha \cdot T_S}{1+\alpha} \tag{4.10}$$

La dépendance en température est donc toujours de type Curie-Weiss, mais la température de divergence est maintenant T_1 et non plus T_0. Si $\alpha \geq 0$, on a $T_0 \leq T_1 \leq T_S$. Quand T_0 et T_S sont proches, comme c'est le cas pour $BaFe_2As_2$, on aura donc $T_1 \approx T_0$. Dans FeSe

4. Pour les monocristaux de FeSe de haute qualité synthétisés par la méthode de transport de vapeur chimique, c'est l'intervalle de valeurs obtenu pour T_S. (Böhmer *et al.*, 2016)

5. *Density Functional Theory.*

au contraire, $T_S - T_0 \approx 70\,\mathrm{K}$ et $\alpha \approx 1.5$. C_S et Y_{110} ne divergent donc pas à la même température et il faut repartir de l'expression exacte de Y_{110} (équation 4.10). En prenant $5\,\mathrm{K} \leq T_0 \leq 25\,\mathrm{K}$, on obtient $54\,\mathrm{K} \leq T_1 \leq 64\,\mathrm{K}$, qui est en bon accord quantitatif avec la valeur de $63\,\mathrm{K} \leq T_1 \leq 67\,\mathrm{K}$ extraite de l'ajustement de Y_{110} par la formule de l'équation 4.7 en fixant [6] $T_S = 85\,\mathrm{K}$.

Le module d'Young Y_{110}^{Raman} a été calculé avec les mêmes paramètres $C_{S,0}$ et λ que C_S^{Raman} et en prenant $\gamma = 70\,\mathrm{GPa}$, valeur estimée aussi bien à partir des mesures de constantes élastiques de Zvyagina *et al.* (2013) que des calculs *ab initio* de Chandra et Islam (2010). Le module d'Young n'étant connu qu'à un préfacteur près, nous l'avons normalisé à sa valeur à 250 K.

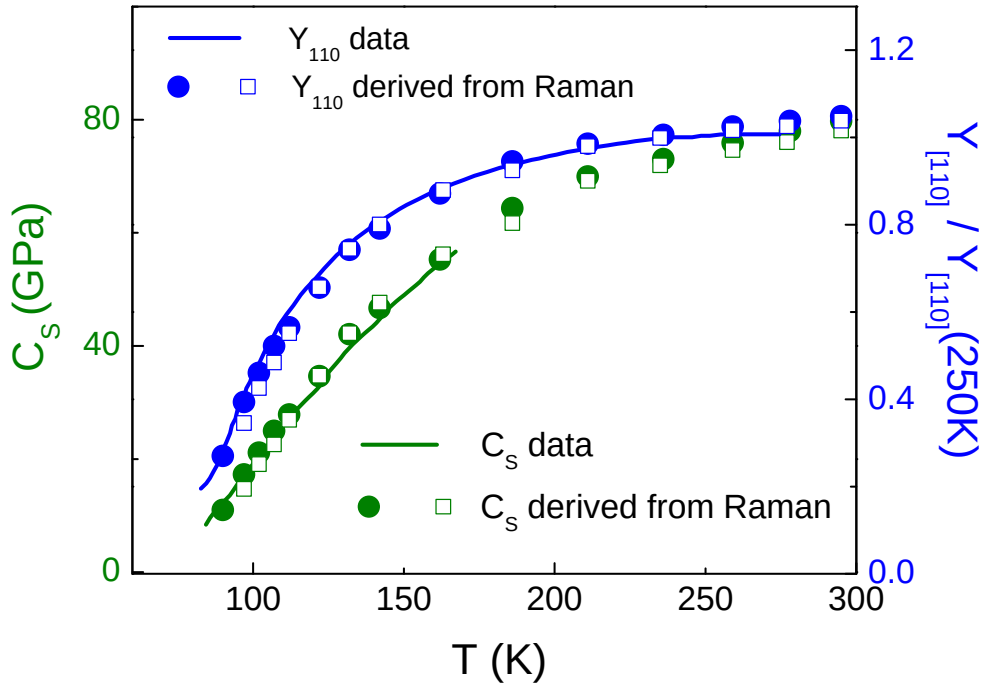


Figure 4.7 – Dépendance en température des modules élastiques de FeSe rapportés dans la littérature (traits pleins) et calculés à partir des données Raman (cercles pleins pour SP208, carrés creux pour MK). En vert le module de cisaillement $C_S \equiv C_{66}$ (dans la maille à 2 fers) ; les données de C_S proviennent de Zvyagina *et al.* (2013). En bleu le module d'Young Y_{110} (dans la maille à 2 fers) comparé aux mesures de Boehmer *et al.* (2015b).

Les dépendances en température des modules de cisaillement et d'Young dans FeSe sont présentées dans la figure 4.7. Les courbes en traits pleins sont les données de la littérature et les symboles sont les résultats des calculs à partir des données Raman. On remarque un écart entre les courbes de module de cisaillement (en vert) et celles du module d'Young (en bleu) ce qui confirme la contribution non négligeable du terme γ de l'équation (4.9). En outre, les points calculés et les données de mesures élastiques sont en très bon accord :

6. En l'absence de contrainte, le meilleur ajustement est obtenu pour $T_S \approx 81\,\mathrm{K}$. Fixer $T_S = 85\,\mathrm{K}$ est un compromis raisonnable dans la mesure où c'est une valeur proche de la $T_S \approx 87\,\mathrm{K}$ de nos monocristaux (cf. section 3.1) et de ceux des mesures de module d'Young (Boehmer *et al.*, 2015b).

pour les deux modules élastiques, les points se superposent aux courbes en traits pleins sur les gammes de température communes. Il existe donc un *scaling* entre les degrés de liberté nématiques de charge sondés par spectroscopie Raman et les modules élastiques, *scaling* que l'on retrouve également dans CoBa122 (Gallais et Paul, 2016). Or un tel *scaling* n'existe pas pour les fluctuations magnétiques dans FeSe (Boehmer *et al.*, 2015b). On pourrait être tenté d'en conclure que le ramollissement du réseau est entièrement gouverné par les fluctuations nématiques de charge. Cependant, du point de vue théorique, aucun modèle microscopique ne permet à l'heure actuelle d'expliquer une interaction attractive orbitale de type Pomeranchuk sans faire intervenir les degrés de liberté de spin. Le rôle de ces derniers serait donc possiblement de favoriser une interaction attractive dans le canal de Pomeranchuk, mais pas dans le canal magnétique (cf. section 1.3.4). Mais le débat est encore actif puisqu'il existe aussi des scénarios qui pointent l'importance possible de l'interaction coulombienne inter-site et de la proximité d'une singularité de van Hove (cf section 2.5.5).

Quoi qu'il en soit, nos mesures montrent clairement que les degrés de liberté nématiques critiques dans FeSe sont dans le canal de charge. Leur présence et l'absence simultanée de mode critique dans le canal de spin sont des contraintes fortes pour toute description de l'instabilité nématique de FeSe.

4.1.3 Analyse de la réponse nématique dynamique

L'apparition d'un pic quasi-élastique (**QEP**) dans la symétrie B_{1g} est prévue par la théorie dans le cadre d'une instabilité de Pomeranchuk de symétrie d (section 2.5.2). Ce QEP est clairement visible sur nos mesures (cf. figures 4.2b, 4.8a, 4.9a et 4.10a). Puisqu'il s'agit d'une signature dynamique des fluctuations nématiques, son analyse fournit des informations complémentaires de celles obtenues par l'étude de la susceptibilité nématique. Nous avons pu l'ajuster par deux méthodes différentes, qui toutes deux fournissent des renseignements complémentaires.

4.1.3.1 Réponse dynamique à basse fréquence

L'ajustement le plus simple consiste à décrire la réponse totale à basse fréquence du système comme la somme du QEP de basse énergie et d'un continuum :

$$\chi^{''}(\omega, T) = \chi^{''}_{\mathrm{QEP}}(\omega, T) + \chi''_{b}(\omega, T) \tag{4.11}$$

où le QEP a une forme lorentzienne amortie, en accord avec le résultat théorique de l'équation 2.42 :

$$\chi^{''}_{\mathrm{QEP}}(\omega, T) = A_1(T) \cdot \frac{\Gamma(T) \cdot \omega}{\Gamma^2(T) + \omega^2} \tag{4.12}$$

Le choix de cette fonction d'ajustement vient de l'équation (2.42) prévue théoriquement à l'approche d'une instabilité nématique. Nous rappelons cette équation :

$$\chi''_{B_{1g}}(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \omega) = \frac{A_0 \cdot c}{r_0 \cdot (r_0 + c)} \left(\frac{\Gamma \cdot \omega}{\Gamma^2 + \omega^2} \right) \tag{4.13}$$

où A_0 et c sont des constantes (cf. section 2.5).

Pour ajuster le continuum à basse énergie, nous avons considéré une forme polynômiale avec les deux termes aux ordres les plus bas autorisés par l'imparité de la réponse Raman :

$$\chi_b''(\omega, T) = b_1(T) \cdot \omega + b_3(T) \cdot \omega^3 \tag{4.14}$$

Les figures 4.8, 4.9 et 4.10 montrent les résultats des ajustements avec l'équation 4.11 pour SP208 à 532 nm, MK à 532 nm et SP208 à 488 nm, respectivement. Le panneau (a) de chaque figure présente en trait plein entre 0 et 180 cm^{-1} les courbes d'ajustement, superposées aux courbes correspondantes de la réponse Raman. Les décompositions de l'ajustement en une courbe pour le QEP (traits en tirets, équation 4.12) et une courbe pour le continuum (traits pointillés, équation 4.14) sont également tracées.

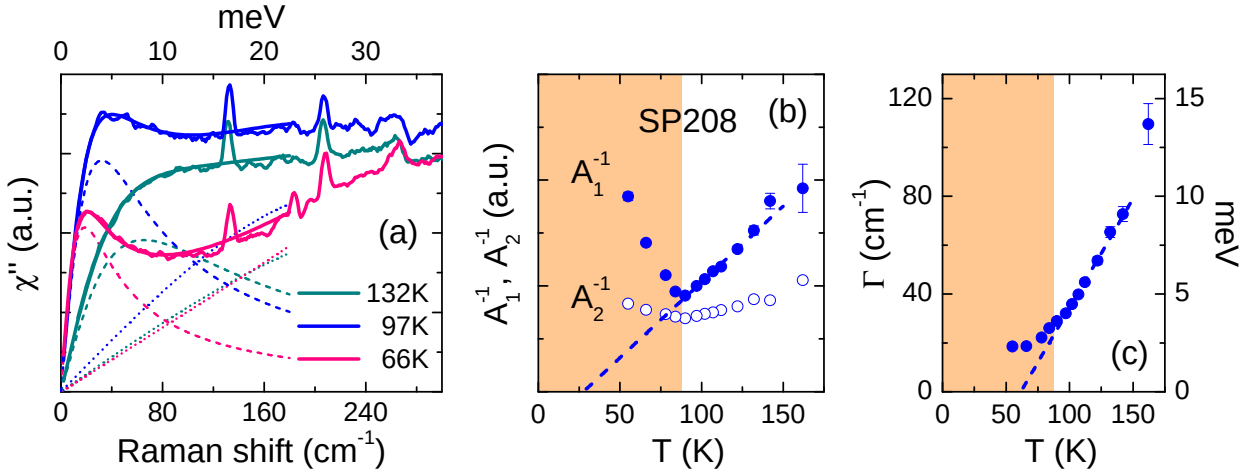


Figure 4.8 – (a) Courbes en traits pleins entre 0 et 300 cm^{-1} : réponses Raman à 532 nm de FeSe-SP208 à basse fréquence à trois températures au-dessus (137 K), proche (97 K) et en dessous (66 K) de la transition nématique ($T_S = 90$ K). Le meilleur ajustement de chaque courbe par l'équation 4.11 est montré en trait plein de la même couleur entre 0 et 180 cm^{-1}. Chaque courbe d'ajustement est décomposée en son QEP (courbe en tirets) et son continuum de basse énergie (courbe en pointillés). (b) Dépendance en température de l'inverse de l'aire de chaque pic en fonction de la température. A_1 est l'aire du QEP, A_2 est l'aire du pic de haute énergie (cf. texte). (c) Dépendance en température de la largeur du QEP extraite de l'ajustement par l'équation 4.12. Dans (b) et (c), la zone blanche correspond à $T > T_S$ et la zone beige à $T < T_S$.

Le panneau (b) montre les dépendances en température des inverses des aires A_1 et A_2 du QEP et du pic à 500 cm^{-1} respectivement (cf. figures 4.2a et 4.14). Les aires des deux pics ont été extraites par deux méthodes différentes. L'aire A_1 est la valeur du paramètre d'ajustement des spectres par l'équation 4.11. Soulignons le fait que cette grandeur est l'aire intégrée de $\chi''_{\mathrm{QEP}}(\omega, T)/\omega$ et non pas simplement du QEP $\chi''_{\mathrm{QEP}}(\omega, T)$. Il s'agit donc de la contribution du seul QEP à la susceptibilité nématique. Autrement dit, l'analyse de la réponse Raman par ajustement du QEP permet de séparer les contributions respectives aux

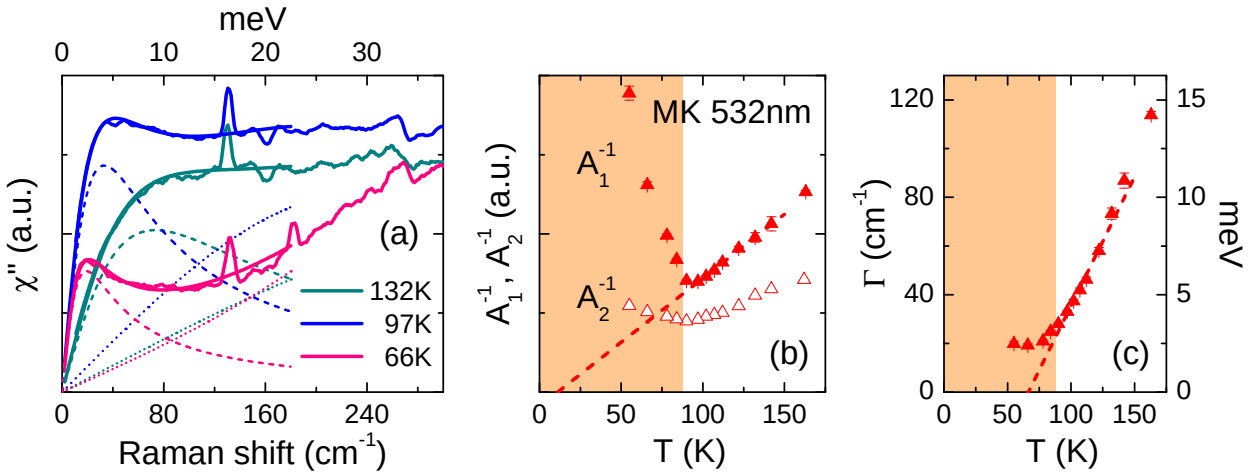


FIGURE 4.9 – Analogue à la figure 4.8 mais pour MK à 532 nm uniquement. (a) Réponse Raman mesurée à 532 nm sur MK à trois températures et les ajustements correspondants par la formule 4.11. (b) Inverses des aires des deux pics (cf. texte). (c) Largeur du QEP.

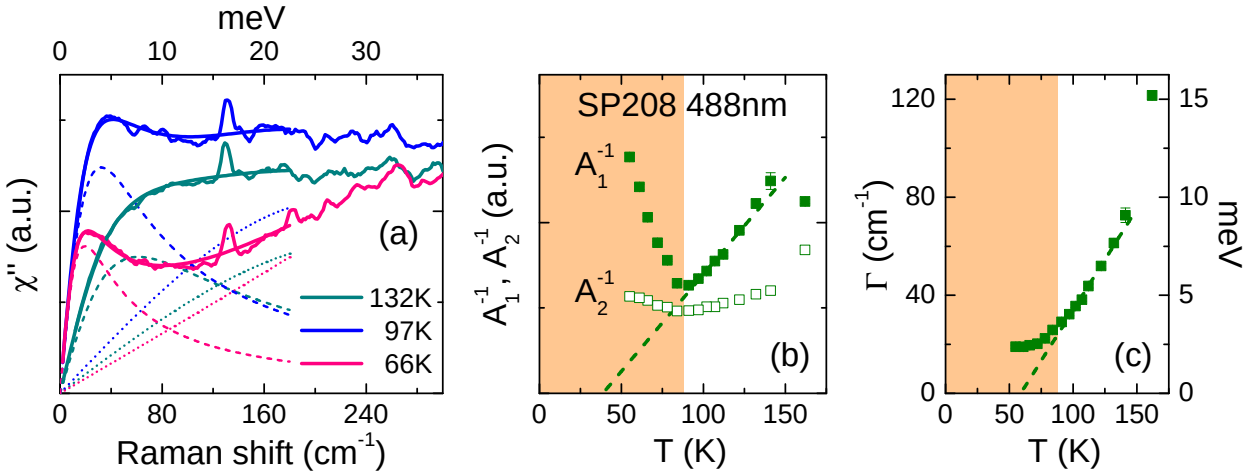


FIGURE 4.10 – Analogue à la figure 4.8 mais pour SP208 à 488 nm uniquement. (a) Réponse Raman mesurée à 488 nm sur SP208 à trois températures et les ajustements correspondants par la formule 4.11. (b) Inverses des aires des deux pics (cf. texte). (c) Largeur du QEP.

fluctuations critiques du QEP et du reste du continuum, ce que ne permet pas l'analyse de la susceptibilité statique, qui intègre toutes les contributions.

D'après l'équation (4.13) la dépendance en température de l'aire du QEP est déterminée par celle de $r_0(T)$ qui, dans une description de type champ moyen de la transition nématique, suit une évolution linéaire en $T - T_0$ (cf. section 2.5.2). L'inverse de cette aire a donc un comportement critique en $T - T_0$ proche de T_S dans la phase tétragonale, ce qui apparaît clairement par l'ajustement linéaire entre 90 K et 150 K. On extrait $15\,\mathrm{K} \leq T_0 \leq 35\,\mathrm{K}$ soit :

$$T_0 = 25 \pm 10\,\mathrm{K} \tag{4.15}$$

en bon accord avec les valeurs trouvées aussi bien par la méthode de la susceptibilité nématique (équation 4.3) que par l'ajustement des données de module de cisaillement (équation 4.8).

Pour l'aire du pic de haute énergie A_2, nous avons :

1. soustrait l'ajustement du QEP de la réponse Raman (cf. figure 4.14)
2. divisé par le déplacement Raman ω
3. intégré l'aire sous la courbe de la conductivité Raman ainsi obtenue sur la même gamme d'énergie que pour le calcul de la susceptibilité Raman ($[0 - 2000\,\mathrm{cm}^{-1}]$, cf. section 4.1.2.1).

La quantité A_2^{-1} montre une décroissance linéaire quand la température diminue vers T_S, mais avec une pente beaucoup plus faible que A_1^{-1}. L'extrapolation linéaire donne : $T^*_{A_2} = -80 \pm 20\,\mathrm{K}$, bien plus basse que le T_0 extrait de la susceptibilité nématique et de l'aire du QEP. Les excitations associées sont donc moins critiques que celles du QEP basse fréquence (BF) ce qui suggère que les fluctuations nématiques à l'origine de celles du pic à $500\,\mathrm{cm}^{-1}$ auraient une origine différente de celles du QEP BF (cf. section 4.1.3.3).

Nous pouvons maintenant revenir sur la comparaison de notre T_0 avec celui des mesures d'élastorésistance. L'écart entre la valeur de $T_0 \approx 25\,\mathrm{K}$ trouvée ici et celle légèrement plus élevée de $\approx 15\,\mathrm{K}$ extraite de l'analyse de la susceptibilité nématique est possiblement dû aux incertitudes expérimentales, étant donné que nos barres d'erreur sont de l'ordre de $\pm 10\,\mathrm{K}$. Il n'est cependant pas exclu que cet écart ait une origine physique, d'autant plus que $T_0 \approx 25\,\mathrm{K}$ s'approche de la valeur $T_0 \approx 34\,\mathrm{K}$ trouvée par Hosoi *et al.* (2016). Il pourrait en effet être expliqué en partie par une origine distincte des deux pics observés dans la réponse Raman. En effet, le comportement faiblement critique du pic à $\sim 400\,\mathrm{cm}^{-1}$ contribue à abaisser la température de divergence de la réponse Raman totale par rapport à celle du pic quasi-élastique de basse énergie. Si le pic de haute fréquence (HF) est dû à des fluctuations nématiques ayant une origine différente de celles responsables du QEP BF et n'est pas sondé par les mesures d'élastorésistance, alors le T_0 extrait de ces mesures doit être plus élevé que celui de la susceptibilité nématique calculée à partir des données Raman.

Enfin le panneau (c) contient la dépendance en température de la largeur Γ du QEP (équation 4.12). Celle-ci peut être ajustée linéairement dans l'intervalle de température $[T_S, T_S + 40\,\mathrm{K}]$, i.e. proche de T_S dans la phase tétragonale. L'extrapolation à 0 de cet ajustement a lieu à une température $58\,\mathrm{K} \leq T* \leq 67\,\mathrm{K}$. Cette température est significativement plus élevée que T_0, ce qui s'explique par le fait que l'expression de Γ fait intervenir le taux de diffusion de quasiparticules $\Gamma_0 = 1/\tau$ (cf. équation 2.42). Nous avons considéré en première approximation que la dépendance en température de $\Gamma_0(T)$ est proportionnelle à celle de la résistivité $\rho(T)$. En raison du caractère multibande de FeSe notamment, cette approximation nécessiterait sans doute d'être affinée, mais elle a l'avantage de permettre une première estimation de l'influence de Γ_0 sur la largeur du QEP car les données de résistivité sont disponibles. On a alors :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0(T) \cdot r_0(T) \quad \text{avec} \quad \Gamma_0(T) \propto \rho(T) \tag{4.16}$$

Or la résistivité de FeSe dans la phase tétragonale $\rho(T > T_S)$ est quasi-linéaire en température, contrairement à $BaFe_2As_2$ où elle dépend faiblement de la température. La largeur

du QEP $\Gamma(T)$ et le ratio[7] $\Gamma(T)/R(T)$ normalisés à 160 K sont comparés sur la figure 4.11. Après division par la résistance, la quantité résultante s'extrapole à $T^{**} \approx 9$ K qui est très proche des valeurs de T_0 obtenues à partir de la susceptibilité nématique ou de l'aire du QEP.

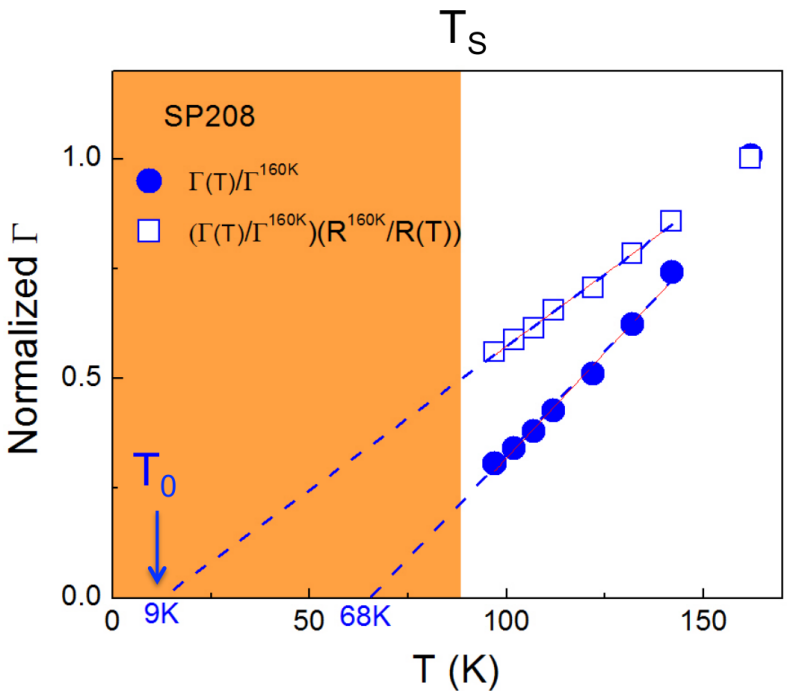


FIGURE 4.11 – Comparaison des dépendances en température de la largeur du QEP $\Gamma(T)$ et du ratio $\Gamma(T)/R(T)$ dans la phase tétragonale de FeSe. Les deux quantités sont normalisées à 160 K.

Cette analyse fait apparaître une deuxième cause possible de l'écart entre les données Raman et d'élastorésistance. En effet, l'anisotropie de transport peut venir aussi bien de la structure électronique que des taux de diffusion des quasiparticules. Si les deux effets se cumulent et on des comportements critiques différents, la température effective de divergence des fluctuations nématiques peut être altérée. Cet effet pourrait également expliquer la variabilité des T_0 obtenus par les différentes mesures d'élastorésistance : si les échantillons mesurés avaient des propretés différentes, alors les taux de diffusion et leurs anisotropies pouvaient être différents.

4.1.3.2 Réponse totale à $T > T_S$

L'ajustement à un seul QEP implique de se concentrer uniquement sur les basses fréquences ($\omega < 300\,\mathrm{cm}^{-1}$). L'observation des spectres sur une plus grande plage d'énergie permet de constater qu'un pic plus large, atteignant son maximun entre $400\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $500\,\mathrm{cm}^{-1}$, se développe parallèlement au QEP BF. Ce pic large a également une allure lorentzienne amortie, de sorte que la réponse Raman totale entre 0 et $1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ peut être ajustée par une somme de deux QEP :

7. La résistance a été mesurée sur un échantillon du même lot SP208 (figure 3.2a)

$$\chi''(\omega, T > T_S) = \chi''_{\mathrm{QEP}_1}(\omega, T) + \chi''_{\mathrm{QEP}_2}(\omega, T) \tag{4.17}$$

avec les χ''_{QEP_i} définis comme dans l'équation (4.12). La forme lorentzienne amortie de type pic de Drude plaide en faveur d'une origine intrabande du pic HF (cf. section 4.1.3.3). La largeur importante du pic est associée à un taux élevé de diffusion des quasiparticules et sa dépendance en température plus faible que celle du QEP BF implique que les fluctuations associées sont moins critiques.

La figure 4.12a montre en traits pleins de la même couleur les spectres mesurés sur FeSe-SP208 à 532 nm et leur ajustement par l'équation précédente à trois températures au-dessus de T_S. Notons que l'ajustement par l'équation 4.17 n'est pas valide en dessous de T_S car un gap partiel se creuse à basse fréquence dans la phase orthorhombique, en plus de la disparition du QEP BF (cf. section 4.1.3.3).

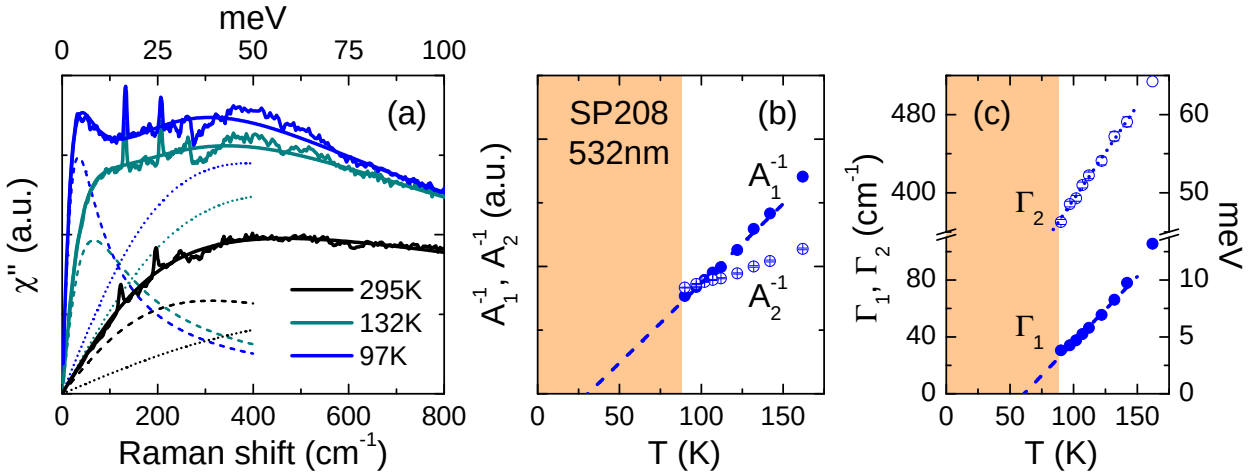


Figure 4.12 – (a) Trait plein entre 0 et 800 cm^{-1} : réponse Raman à 532 nm de FeSe-SP208 à basse fréquence à température ambiante (295 K) et à deux températures au-dessus (132 K) et proche (97 K) de la transition nématique ($T_S = 90$ K). Le meilleur ajustement de chaque courbe par l'équation 4.17 est superposé en trait plein de la même couleur entre 0 et 800 cm^{-1}. Chaque courbe d'ajustement est décomposée en un QEP de basse énergie (courbe en tirets) et un QEP de haute énergie (courbe en pointillés). Les courbes de décomposition sont tracées entre 0 et 400 cm^{-1}. (b) Dépendance en température de l'inverse de l'aire de chaque QEP en fonction de la température (cf. texte). Les points bleus et rouges sont obtenus à partir des données à 532 nm de SP208 et MK respectivement. (c) Dépendance en température de la largeur du QEP extraite de l'ajustement par l'équation 4.12.

Les panneaux (b) montrent la dépendance en température des inverses des aires des deux pics extraits des ajustements. Les extrapolations linéaires de leurs valeurs à $T \gtrsim T_S$ permettent d'extraire $30\,\mathrm{K} < T_0 < 45\,\mathrm{K}$ pour le QEP BF et $-170\,\mathrm{K} < T^*_{A_2} < -90\,\mathrm{K}$ pour le pic HF. Ces valeurs sont dans la même gamme de températures que celles extraites par l'ajustement à un seul QEP et confirment le caractère faiblement critique du QEP HF.

L'ajustement par deux QEP permet en outre d'extraire les largeurs des *deux* pics, qui sont tracées en fonction de la température dans le panneau (c). Par l'ajustement linéaire de la

largeur Γ_1, on déduit $48\,\mathrm{K} < T* < 60\,\mathrm{K}$, intervalle également cohérent avec celui obtenu par la méthode à un seul QEP. Quant à la largeur du pic de haute énergie, elle tend à s'annuler à $T^*_{\Gamma_2} \approx -100\,\mathrm{K}$ [8]. Cette extrapolation est en bon accord avec les valeurs de $T^*_{A_2}$. Contrairement aux fluctuations nématiques responsables du QEP BF, les excitations responsables du QEP HF ne sont donc pas affectées par le taux de diffusion des quasiparticules. Il s'agit là d'un argument supplémentaire en faveur d'une origine distincte des deux pics.

4.1.3.3 Lien entre les deux pics et la nématicité

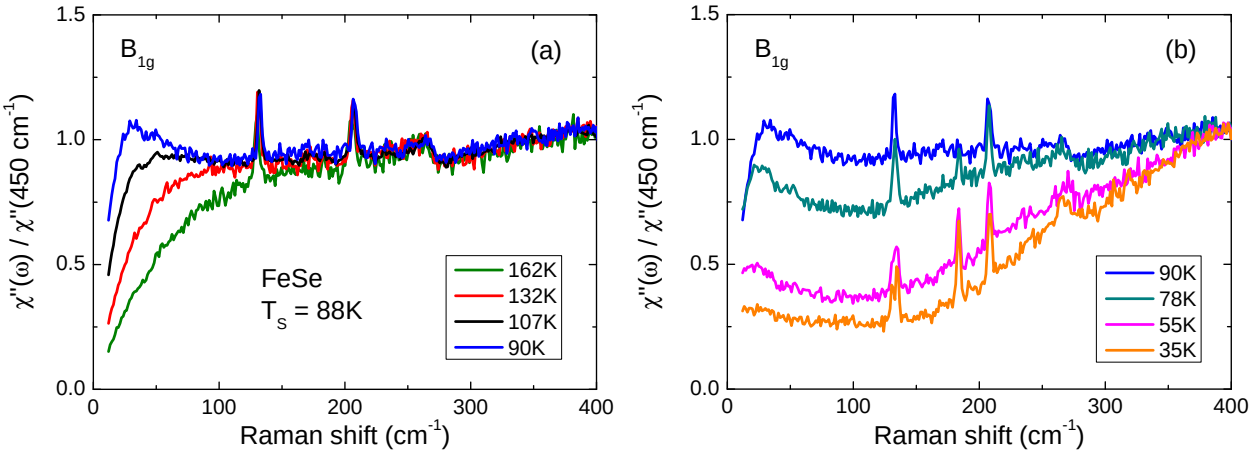


FIGURE 4.13 – Dépendances en température des spectres normalisés à $400\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Afin de souligner le rôle du pic HF dans la réponse Raman nématique, il est utile de tracer l'évolution en température des spectres normalisés à une énergie inférieure à celle du pic HF, e.g. $450\,\mathrm{cm}^{-1}$ (figure 4.13). Cette normalisation fait ressortir une différence de comportement entre $T > T_S$ et $T < T_S$: le poids spectral de basse énergie $\omega < 200\,\mathrm{cm}^{-1}$ est essentiellement dû au QEP BF, d'où sa forte croissance à $T > T_S$. Mais si les fluctuations nématiques n'étaient reflétées dans les spectres Raman que par le QEP, seul le poids spectral à $\omega < 200\,\mathrm{cm}^{-1}$ devrait chuter sous T_S quand le QEP disparaît. Or il est clair d'après la figure 4.13b que la chute de poids spectral s'étend bien au-delà de $200\,\mathrm{cm}^{-1}$. Le poids spectral à basse fréquence du pic de haute énergie est donc lui aussi fortement affecté par la transition nématique, ce qui modifie son allure lorentzienne amortie pour le transformer en un pic plus asymétrique. Rappelons que l'allure lorentzienne amortie de type Drude est la forme attendue pour une transition intrabande, tandis qu'une transition interbande d'énergie fixée se manifeste par une lorentzienne centrée sur l'énergie de la transition.

Afin de bien voir son évolution en température, nous avons soustrait de la réponse Raman le QEP BF ajusté par la formule 4.11 (cf. section 4.1.3). Dans la phase tétragonale (figure 4.14 a) son intensité est triplée entre 300 K et 90 K, tandis que l'énergie de son maximum diminue de $\sim 100\,\mathrm{meV}$ à $\sim 50\,\mathrm{meV}$. Ces deux effets reflètent le comportement critique des fluctuations associées. Dans la phase orthorhombique (panneau b) son intensité varie peu,

8. Noter la coupure sur l'axe des ordonnées, qui pourrait faire croire à une extrapolation à plus haute température.

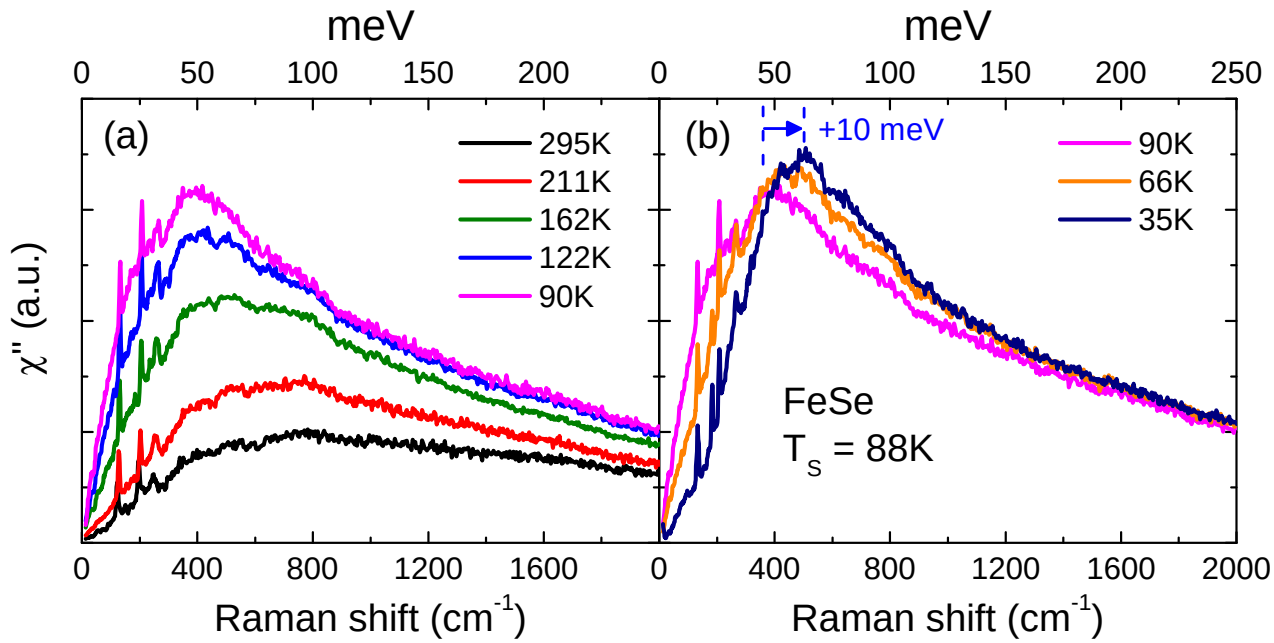


Figure 4.14 – Réponse Raman de FeSe-SP208 après soustraction du QEP basse fréquence (a) au-dessus de T_S et (b) en dessous de T_S.

mais son poids spectral à basse énergie diminue, ce qui fait apparaître un gap partiel, qui s'accompagne d'un durcissement du maximum d'environ 10 meV. Cette échelle d'énergie est celle rapportée par les mesures d'ARPES de Fedorov *et al.* (2016) comme provenant de la levée de dégénérescence entre les bandes électroniques au point M à la transition nématique. Il est cependant difficile de réconcilier cette observation avec la possible origine intrabande du pic.

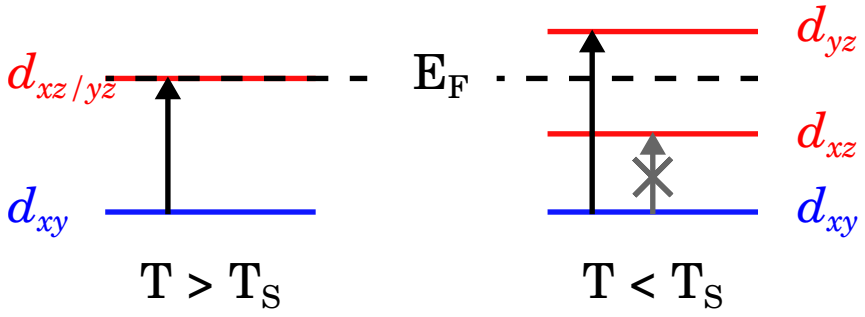


Figure 4.15 – Scénario interbande possible près du point M pour expliquer le pic HF. La flèche grise barrée indique une transition non permise car l'état final est déjà occupé ($E < E_F$).

D'après la structure de bande déduite des mesures récentes d'ARPES (Fanfarillo *et al.*, 2016, Fedorov *et al.*, 2016, Watson *et al.*, 2016) il pourrait résulter d'une superposition de transitions intrabandes d'une part et d'autre part de transitions interbandes entre les bandes

d_{xy} et $d_{xz/yz}$ *près* du point M[9] (figure 4.15). La levée de dégénérescence entre les orbitales d_{xz} et d_{yz} à T_S expliquerait alors l'apparition du gap partiel par une réduction des transitions intrabandes du fait de l'abaissement des poches trous et de l'élévation d'une poche électrons par rapport au niveau de Fermi (Fanfarillo *et al.*, 2016).

Une autre explication plausible est que le pic proviendrait d'excitations intrabandes d'électrons qui ne sont pas des quasiparticules bien définies. Il a en effet été démontré théoriquement (Aichhorn *et al.*, 2010) et expérimentalement (Evtushinsky *et al.*, 2016, Watson *et al.*, 2016) que les corrélations sont importantes dans FeSe, ce qui se manifeste par l'existence d'une bande de Hubbard à une énergie de 2 eV sous le niveau de Fermi et par des masses effectives multipliées par un facteur entre 2 et 7 (Maletz *et al.*, 2014, Terashima *et al.*, 2014).

Il est en revanche peu probable qu'il soit dû au couplage du vertex Raman avec des fluctuations de spin par un mécanisme de type Aslamazov-Larkin[10] (Karahasanovic *et al.*, 2015, Hinojosa *et al.*, 2016, Yamakawa *et al.*, 2016) puisque les mesures de neutrons et de RMN rapportent que les fluctuations de spin de basse énergie augmentent dans la phase nématique, tandis que le poids spectral à basse énergie du pic diminue sous T_S.

4.2 Les phonons à travers la transition nématique : rôle du couplage spin-phonon

Les phonons présentent le grand avantage d'être faciles à suivre : si leur intensité est suffisante, il est possible de les ajuster. Les paramètres qu'on en extrait renseignent sur d'éventuelles anomalies, non seulement au niveau structural mais aussi au niveau électronique. Après avoir présenté les modes de phonons de FeSe actifs en Raman, nous suivons les évolutions en température des phonons A_{1g} du selenium et B_{2g} du fer, qui au premier abord suivent un comportement anharmonique classique. Nous observons ensuite la levée de dégénérescence entre les phonons E_g ainsi que l'activation du phonon $A_{(1)g}$ dans la symétrie « B_{1g} » à $T < T_S$. Ces deux effets renseignent sur l'anisotropie de réseau induite par la transition nématique. De plus, leur évolution sous T_S et la comparaison avec $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ permettent d'évaluer l'impact du magnétisme dans cette anisotropie.

4.2.1 Modes de phonons actifs en diffusion Raman

La figure 4.16a montre les déplacements atomiques associés au modes de phonons optiques dans FeSe. Les modes sont numérotés par ordre décroissant d'énergie. Les modes v1 (A_{1u}) et v3 (E_u) sont actifs en spectroscopie infrarouge mais pas en Raman. Inversement, les modes v2 (E_g), v4 (B_{2g}), v5 (A_{1g}) et v6 (E_g) sont actifs en Raman mais pas en infrarouge. Nous utilisons toujours les notations de la maille à 1 fer afin de garder une cohérence dans l'ensemble du manuscrit.

9. D'après les calculs de Valenzuela *et al.* (2013), ces transitions sont interdites exactement au point M. De plus, les transitions interbandes entre les bandes de caractère orbital d_{xz} et d_{yz} ne sont pas autorisées dans la symétrie B_{1g} (cf. section 2.3.4.3). Cela exclut en particulier les transitions interbandes entre les deux bandes proches du niveau de Fermi au point Γ.

10. Processus d'ordre supérieur à deux fluctuations de spin, l'une en $\mathbf{q}$ et l'autre en $-\mathbf{q}$.

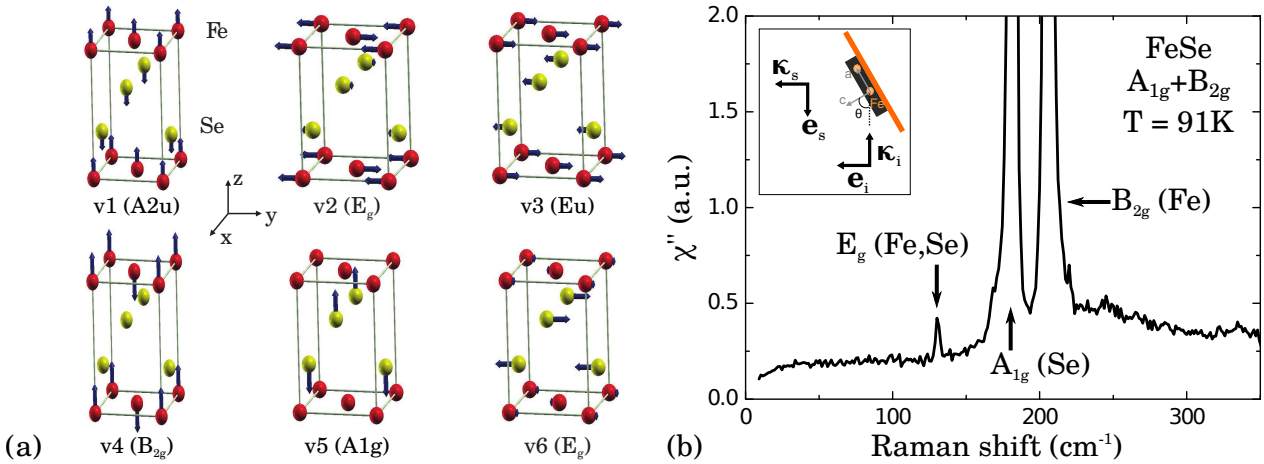


Figure 4.16 – (a) Motifs de déplacements atomiques associés au modes de phonons optiques dans FeSe. Les modes actifs en Raman sont v2 (E_g), v4 (B_{2g}), v5 (A_{1g}) et v6 (E_g) avec les notations de la maille à 1 fers. D'après Ye *et al.* (2013). (b) Spectre mesuré sur FeSe dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$ (maille à 1 fer) à $T = 91\,\mathrm{K}$. La configuration de polarisation utilisée pour la mesure est indiquée en encart. Les phonons A_{1g} et B_{2g} très intenses apparaissent clairement à $181\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $206\,\mathrm{cm}^{-1}$. On voit également la fuite du phonon E_g à $131\,\mathrm{cm}^{-1}$. L'insert montre un schéma de la géométrie de diffusion utilisée pour les mesures à pression nulle.

Les phonons E_g sont dus à des vibrations des atomes parallèlement aux plans d'atomes de fer, le mode B_{2g} est associé aux vibrations des atomes de fer hors des plans et le mode A_{1g} aux vibrations des atomes de selenium selon l'axe c. Il n'y a pas de mode B_{1g}. Les configurations de polarisations pour sonder les symétries A_{1g} et B_{2g} ont été montrées dans la figure 2.4. Pour les phonons E_g, il faut que l'une des polarisations incidente ou diffusée ait une composante non nulle selon l'axe c. C'est toujours le cas dans nos mesures à pression ambiante car nous orientions l'échantillon de façon à ce que le faisceau laser soit incident à l'angle de Brewster, qui donne la transmission maximale à l'interface air-échantillon. Afin d'exploiter cette propriété, la polarisation incidente était toujours choisie horizontale (voir l'encart de la figure 4.16b). Nos spectres montrent donc systématiquement une fuite des phonons E_g. Le mode v2 de la figure 4.16a est attendu théoriquement vers $320\,\mathrm{cm}^{-1}$ à pression et température ambiantes, tandis que le mode v6 est attendu vers $136\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Ye *et al.*, 2013). En pratique, seul le mode v6 était clairement identifiable avec le rapport signal sur bruit de nos mesures ; on le voit à $131\,\mathrm{cm}^{-1}$ sur le spectre à 91 K de la figure 4.16b. Le mode v2 est sans doute trop peu intense pour être observé.

4.2.2 Comportement en température des phonons A_{1g} et B_{2g}

L'allure du phonon B_{2g} du fer à $\sim 200\,\mathrm{cm}^{-1}$ est lorentzienne à toute température. Celle du phonon A_{1g} du selenium à $\sim 180\,\mathrm{cm}^{-1}$ en revanche passe de lorentzienne à température ambiante à gaussienne à basse température. Le profil intermédiaire est observé autour de

150 K. L'allure gaussienne est particulièrement claire sous pression hydrostatique[11]. Afin d'avoir des évolutions en température et pression cohérentes, nous avons systématiquement ajusté le phonon A_{1g} par une fonction gaussienne et le phonon B_{2g} par une lorentzienne.

4.2.2.1 Énergies

Les positions des phonons en fonction de la température ne présentent pas d'anomalie dans la phase tétragonale (figure 4.17). Elles s'expliquent par des effets anharmoniques dans l'énergie potentielle interatomique dus à des interactions phonon-phonon. Dans le cas le plus simple, on considère la décomposition du phonon optique en deux autres phonons (processus à trois phonons). La dépendance en température de la position du phonon optique est alors décrite par la formule suivante (Balkanski *et al.*, 1983) :

$$\omega_c(T) = \omega_0 + \delta\omega \cdot \left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) \quad \text{avec} \quad x = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} \tag{4.18}$$

ce qui donne un ramollissement linéaire à haute température. L'ajustement par cette formule est tout à fait correct pour le phonon du selenium (figure 4.17a). On en tire $\omega_0 = 182.7\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $\delta\omega = -0.8\,\mathrm{cm}^{-1}$. Notons que nous avons pris comme plage de températures d'ajustement $T_S < T < 300\,\mathrm{K}$. Il est en effet préférable d'effectuer l'ajustement sur les données de la phase tétragonale uniquement car on s'attend à ce que les changements structuraux qui se produisent à T_S affectent les phonons et provoquent un anomalie par rapport au comportement de haute température. Cette anomalie est faible en ce qui concerne la position du phonon du selenium et se traduit par un durcissement d'environ $+0.1\,\mathrm{cm}^{-1}$ dans la phase orthorhombique par rapport à l'ajustement anharmonique, ce qui est faible au vu du durcissement de l'ordre de $3\,\mathrm{cm}^{-1}$ entre 300 K et 0 K.

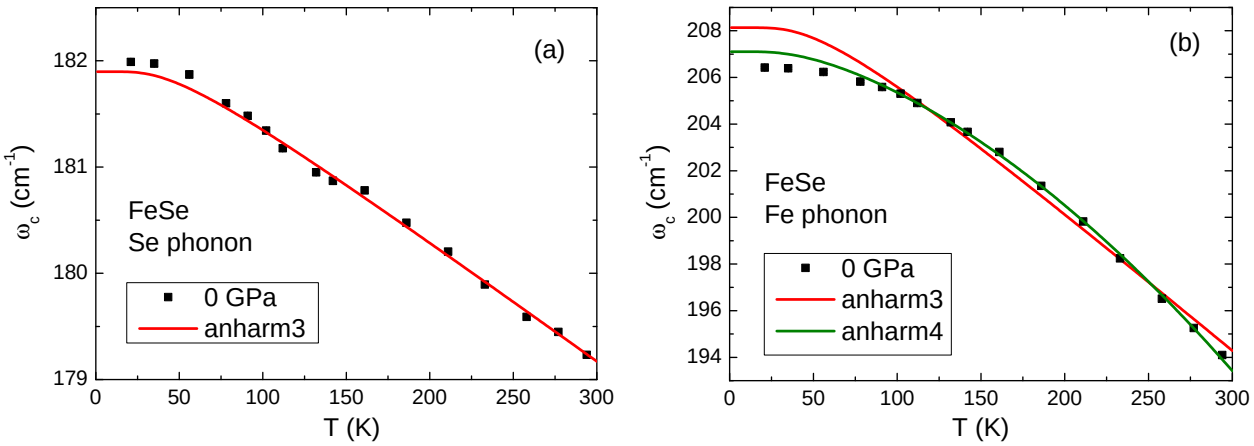


FIGURE 4.17 – Dépendances en température des positions des phonons (a) A_{1g} et (b) B_{2g} à 0 GPa. Les points expérimentaux sont en noir. Les courbes en trait plein rouge sont des ajustements par une loi anharmonique de décomposition en deux phonons (processus à trois phonons, cf. le texte) et la courbe en trait plein vert est un ajustement par une loi anharmonique tenant compte des processus à trois phonons et à quatre phonons.

11. Nous discutons les causes possibles de ce comportement dans la section 5.1.4.

Pour le phonon du fer, les processus à trois phonons seuls ne sont pas suffisants pour expliquer la dépendance en température de sa position. Il est possible d'améliorer l'ajustement en incluant les processus à quatre phonons, qui apportent une correction quadratique à haute température :

$$\omega_c(T) = \omega_0 + \delta\omega_2 \cdot \left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) + \delta\omega_3 \cdot \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right) \quad \text{avec} \quad y = \frac{\hbar\omega_0}{3k_B T} \tag{4.19}$$

L'ajustement est très satisfaisant pour $T_S < T < 300\,\mathrm{K}$ (figure 4.17b) avec $\omega_0 = 208.8\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\delta\omega_2 = -1.3\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $\delta\omega_3 = -0.4\,\mathrm{cm}^{-1}$. Ici l'anomalie dans la phase orthorhombique se traduit par un ramollissement d'environ $-0.7\,\mathrm{cm}^{-1}$ par rapport à l'extrapolation de l'ajustement dans la phase tétragonale, ce qui est également faible en comparaison du durcissement de l'ordre de $12\,\mathrm{cm}^{-1}$ entre 300 K et 0 K.

Remarquons par ailleurs que les processus à quatre phonons étant d'ordre supérieur à ceux à trois phonons, on s'attend à ce que leur effet soit moins important, ce qui est bien le cas puisque $\delta\omega_3/\delta\omega_2 \approx 0.3$. Ce ratio n'est cependant pas négligeable, comparé e.g. au cas du silicium où il n'est que de 0.06 (Balkanski *et al.*, 1983).

4.2.2.2 Largeurs

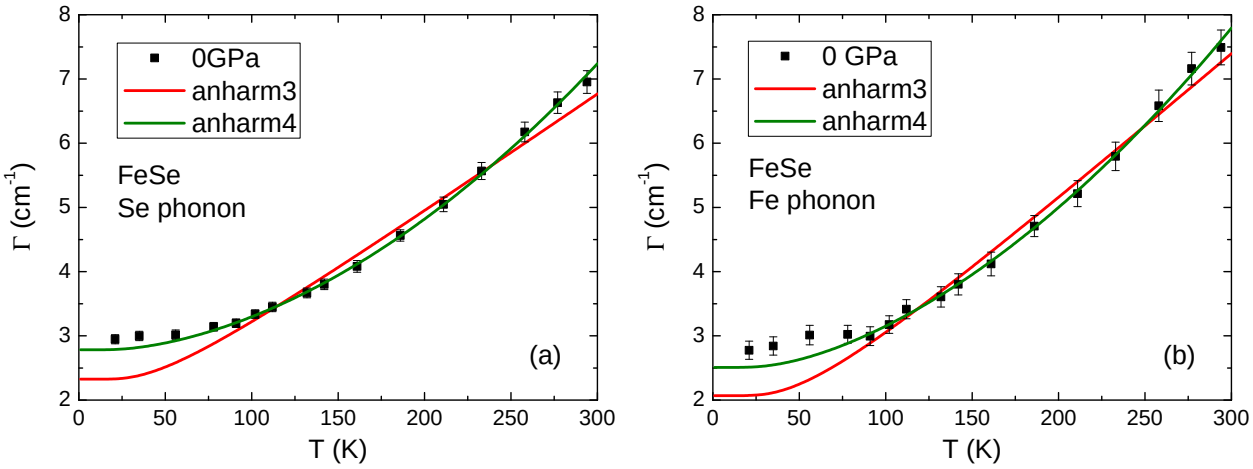


Figure 4.18 – Dépendances en température des largeurs des phonons (a) A_{1g} et (b) B_{2g} à 0 GPa. Les points expérimentaux sont en noir. Les courbes en trait plein rouge sont des ajustements par une loi anharmonique de décomposition en deux phonons (processus à trois phonons, cf. texte) et les courbes en trait plein vert sont des ajustements par une loi anharmonique tenant compte des processus à trois phonons et à quatre phonons.

De même que pour leur position, le comportement en température de la largeur des phonons est décrit classiquement par des effets anharmoniques. Si l'on ne tient compte que des processus à trois phonons, on obtient la formule suivante :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \delta\Gamma \cdot \left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) \quad \text{avec} \quad x = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} \tag{4.20}$$

où le ω_0 est imposé à la valeur obtenue par l'ajustement de la position. L'ajustement de la largeur par cette expression est tracé en trait plein rouge sur les figures 4.18a et 4.18b. On voit que le comportement linéaire à haute température ne correspond pas à celui des données expérimentales et qu'il est nécessaire d'inclure une correction quadratique, que l'on obtient en incluant les processus à quatre phonons (Balkanski *et al.*, 1983) :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \delta\Gamma_2 \cdot \left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) + \delta\Gamma_3 \cdot \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right) \quad \text{avec} \quad y = \frac{\hbar\omega_0}{3k_B T} \tag{4.21}$$

Avec cette correction, l'ajustement des données entre T_S et 300 K est satisfaisant (trait plein vert sur les figures 4.18a et 4.18b). On obtient ainsi $\Gamma_0^{A_{1g}} = 2.5\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\delta\Gamma_2^{A_{1g}} = 0.1\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $\delta\Gamma_3^{A_{1g}} = 0.1\,\mathrm{cm}^{-1}$ pour le phonon du selenium et $\Gamma_0^{B_{2g}} = 2.0\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\delta\Gamma_2^{B_{2g}} = 0.4\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $\delta\Gamma_3^{B_{2g}} = 0.2\,\mathrm{cm}^{-1}$. Ici les ratios $\delta\Gamma_3/\delta\Gamma_2$ sont de l'ordre de 1 et 0.5 pour les phonons du selenium et du fer, respectivement. Ces ratios ne sont pas négligeables et semblent peu réalistes car les processus à quatre phonons sont certainement beaucoup plus rares que ceux à trois phonons. Il est probable que la dépendance en température de la largeur au-dessus de T_S nécessite un traitement plus élaboré des effets anharmoniques ou qu'elle contienne une contribution significative provenant de processus non anharmoniques comme le couplage électron-phonon. En effet, la largeur des phonons fait intervenir au moins trois contributions :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{\mathrm{anh}}(T) + \Gamma_{\mathrm{e-p}}(T) \tag{4.22}$$

où Γ_0 est la largeur due au désordre (indépendante de la température), $\Gamma_{\mathrm{anh}}(T)$ est la largeur due aux effets anharmoniques et $\Gamma_{\mathrm{e-p}}(T)$ est la largeur associée au couplage avec les excitations électroniques.

Le contraste entre le léger élargissement anormal dans la phase orthorhombique de FeSe et l'affinement observé dans Ba122 (Chauvière *et al.*, 2009) provient probablement de l'absence d'ordre magnétique statique dans FeSe. En effet, l'établissement de la phase onde de densité de spin (SDW) dans Ba122 ouvre un gap dans la densité d'états électroniques au niveau de Fermi $N(E_F)$. Or le terme $\Gamma_{\mathrm{e-p}}(T)$ est proportionnel à $N(E_F)$ et au couplage électron-phonon λ (Allen, 1972) :

$$\Gamma_{\mathrm{e-p}}(\omega) = \pi \cdot \lambda \cdot N(E_F) \cdot \omega^2 \tag{4.23}$$

Dans le cas de l'ouverture d'un gap SDW comme dans Ba122, la diminution de la largeur peut être attribuée à une perte de densité d'états au niveau de Fermi. Puisque la phase orthorhombique non magnétique de FeSe ne s'accompagne pas de l'ouverture d'un gap dû à un repliement de bandes, il n'est a priori pas surprenant que les largeurs des phonons ne diminuent pas. On sait cependant que la structure électronique de FeSe est modifiée significativement à la transition nématique (Nakayama *et al.*, 2014, Suzuki *et al.*, 2015, Watson *et al.*, 2015b). Nous voyons trois scénarios possibles pour expliquer l'élargissement des phonons :

1. Il existe une perte de densité d'états électroniques à T_S, mais elle se produit à des

énergies inférieures à celles des phonons (i.e. $< 20\,\mathrm{meV}$) et est redistribuée vers les plus hautes énergies, incluant celles des phonons.

2. Le couplage électron-phonon λ associé au potentiel de déformation du phonon augmente dans la phase orthorhombique.
3. L'élargissement des phonons n'a pas de rapport avec le couplage électron-phonon conventionnel et provient d'un couplage anharmonique différent dans la phase orthorhombique ou d'un couplage aux fluctuations de spin de basse énergie, qui deviennent significatives sous T_S (cf. section 1.3.3.2).

Les énergies et largeurs des phonons étant des sondes indirectes de la structure électronique, il est difficile de conclure en faveur d'un scénario. En particulier, la description de la renormalisation due au couplage électron-phonon nécessite un modèle détaillé de la reconstruction électronique sous T_S ainsi que des couplages entre chaque bande et le phonon considéré.

4.2.3 Dédoublement des phonons E_g à la transition nématique

Dans la phase tétragonale, les phonons E_g sont doublement dégénérés à cause de l'équivalence entre les directions x et y. La transition nématique, qui les rend inéquivalentes, engendre une levée de dégénerescence de ces phonons. Le mode v6 est observable dans nos mesures, et son dédoublement permet de suivre la transition nématique. Dans la phase orthorhombique, la levée de dégénérescence entre les orbitales d_{xz} et d_{yz} provoque une différence de rigidité entre les liaisons fer–fer selon l'axe a et celles selon l'axe b. L'un des modes E_g devient alors un mode B_{2g} et l'autre un mode B_{3g} (figure 4.19).

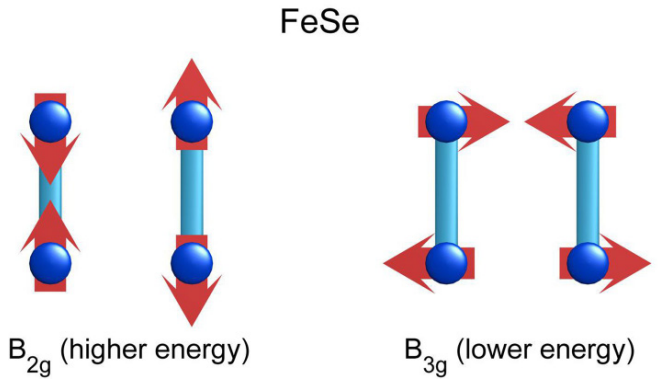


Figure 4.19 – Schéma des déplacements atomiques des atomes de fer dans le plan $a-b$ pour les modes B_{2g} et B_{3g} de FeSe à $T < T_S$, issus du dédoublement du phonon E_g à $\sim 130\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Hu *et al.*, 2016). Les atomes de fer sont en bleu foncé ; ceux de selenium ont été omis par souci de clarté. Les liaisons fer–fer les plus rigides sont indiquées par les traits verticaux bleus clairs.

Pour $T_S - 40\,\mathrm{K} < T < T_S$, il n'est pas possible d'identifier clairement deux pics distincts car l'amplitude du dédoublement est inférieure à la largeur des phonons. L'augmentation sous T_S de la largeur apparente du phonon (figure 4.20a) est pourtant une preuve de son dédoublement. En effet, quand on abaisse la température, les effets d'anharmonicité (collisions phonon-phonon) diminuent, donc le temps de vie des phonons augmente, i.e. leur largeur

diminue. Le comportement normal d'un phonon est donc de s'affiner quand la température diminue. Afin d'étudier la largeur apparente du phonon E_g centré à $\sim 130\,\mathrm{cm}^{-1}$, nous l'avons ajusté par un pic lorentzien :

$$\chi''(\omega) = y_0 + b \cdot \omega + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_c)^2} \tag{4.24}$$

où Γ est la largeur du phonon et ω_c le centre du pic. Les paramètres d'ajustement y_0 et b permettent de tenir compte de l'intensité non nulle du continuum et de sa pente légèrement montante. La largeur apparente, tracée sur la figure 4.20a, présente un minimum prononcé à $T \approx T_S$ et augmente rapidement en dessous de T_S, ce qui indique que le dédoublement commence dès la transition structurale.

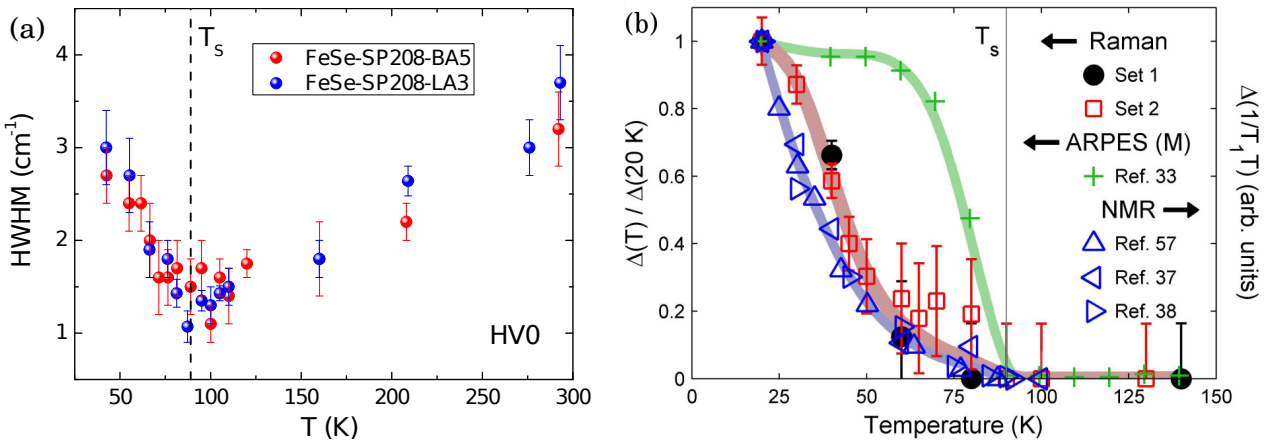


FIGURE 4.20 – (a) Dépendance en température de la demi-largeur *apparente* à mi-hauteur du phonon E_g dans la gamme de températures où son dédoublement n'est pas résolu. (b) Dépendance en température du dédoublement du mode v6 (E_g) comparé à celle du taux de relaxation spin-réseau $1/T_1T$ mesuré par RMN et à celle du dédoublement des bandes d_{xz} et d_{yz} mesuré par ARPES au point M de la BZ. Toutes les quantités sont rapportées à leur valeur à 20 K (Hu *et al.*, 2016).

À basse température ($T < 50\,\mathrm{K}$), l'écart entre les deux phonons B_{2g} et B_{3g} est suffisant pour être observable et ajusté sans ambiguïté par deux pics lorentziens distincts (figure 4.21a [12]). Selon une étude récente (Hu *et al.*, 2016) le dédoublement présenterait un seuil et suivrait la dépendance en température du taux de relaxation spin-réseau mesuré par RMN (figure 4.20b). Cette affirmation est en contradiction avec l'évolution en température de la largeur apparente de la figure 4.20a. Afin de trancher la question, nous avons ajusté le phonon E_g à $T < T_S$ par deux pics lorentziens, avec une formule analogue à celle de l'équation (4.24) (figure 4.21a). Nous avons tracé sur la figure 4.21b l'écart entre les positions des pics ainsi ajustés en fonction de la température pour quatre de nos échantillons de FeSe et pour un

12. Une bonne part de l'analyse des phonons présentée dans les sections 4.2.3 et 4.2.4 a été réalisée par Donato FARINA, à qui je souhaite exprimer ma gratitude. Son travail, synthétisé dans sa thèse de master à l'université de Naples II, inclut une étude plus complète de ces phonons, notamment leur évolution avec le dopage en soufre (Farina, 2016).

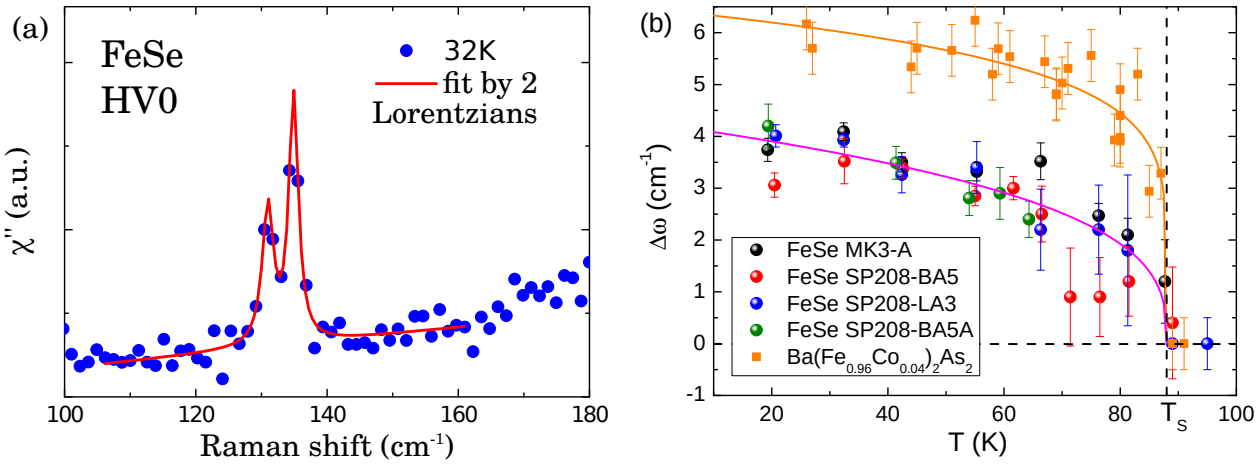


Figure 4.21 – (a) Ajustement (trait plein rouge) des phonons B_{2g} et B_{3g} de FeSe à 32 K par deux lorentziennes (Farina, 2016) et une forme affine pour le continuum. Le spectre (symboles bleus) a été mesuré en configuration de polarisations croisées HV0 (incidente horizontale H et diffusée verticale V à 0° des bords de l'échantillon i.e. à 45° des liaisons Fe–Fe). (b) Dépendance en température du dédoublement du mode v6 (E_g) mesuré dans quatre de nos échantillons (Farina, 2016) et comparaison avec le dédoublement dans un échantillon de $Ba(Fe_{0.96}Co_{0.04})_2As_2$ (Chauvière *et al.*, 2009) dont la T_S est la même que celle de FeSe. Les courbes en trait plein sont des ajustements selon une loi en paramètre d'ordre (cf. texte).

échantillon de $Ba(Fe_{0.96}Co_{0.04})_2As_2$ (Chauvière *et al.*, 2009) pour lequel $T_S = 88$ K également. Nous avons ajusté les dépendances en température de chaque composé [13] avec une loi de type paramètre d'ordre :

$$\Delta\omega\,(T) = \alpha \cdot \left(1 - \frac{T}{T_S}\right)^{\beta} \tag{4.25}$$

En fixant $T_S = 88$ K, nous obtenons $\alpha_1 = 4.2 \pm 0.1\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $\beta_1 = 0.33 \pm 0.04$ pour FeSe et $\alpha_2 = 6.4 \pm 0.3\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $\beta_2 = 0.16 \pm 0.02$ pour $Ba(Fe_{0.96}Co_{0.04})_2As_2$. Le ratio $\alpha_2/\alpha_1 \approx 1.5$ signifie qu'à T_S égales, le dédoublement à $T = 0$ est 50 % plus important dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ que dans FeSe.

Le paramètre $\beta_1 = 0.33 < 1$ pour FeSe implique une pente verticale à $T = T_S$, ce qui prouve que le dédoublement commence dès la transition structurale. Néanmois, $\beta_2 < \beta_1$ signifie que le phonon E_g se dédouble plus rapidement dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ que dans FeSe.

Nous avons représenté dans la figure 4.22 le dédoublement du phonon E_g et la distortion orthorhombique en fonction de la température de transition structurale T_S pour FeSe et plusieurs dopages de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. Pour les dopages où $T_S > 0$, les deux quantités suivent des évolutions similaires, quasi-linéaires, ce qui n'est pas surprenant dans la mesure où la distortion et les phonons sont des manifestations des degrés de liberté structuraux du

13. Pour FeSe, nous avons calculé à chaque température la moyenne des points des quatre échantillons. La courbe rose est un ajustement de la moyenne, bien que les données moyennées ne soient pas montrées par souci de clarté.

système. En revanche bien que FeSe et $Ba(Fe_{0.96}Co_{0.04})_2As_2$ montrent des distortions égales à T_S égales, le dédoublement du phonon E_g est 50 % plus important dans $Ba(Fe_{0.96}Co_{0.04})_2As_2$ que dans FeSe. La différence entre FeSe et Co-Ba122 indique que le dédoublement n'est pas uniquement contrôlé par la distorsion structurale mais possède une contribution significative provenant de l'ordre magnétique (couplage spin-phonon).

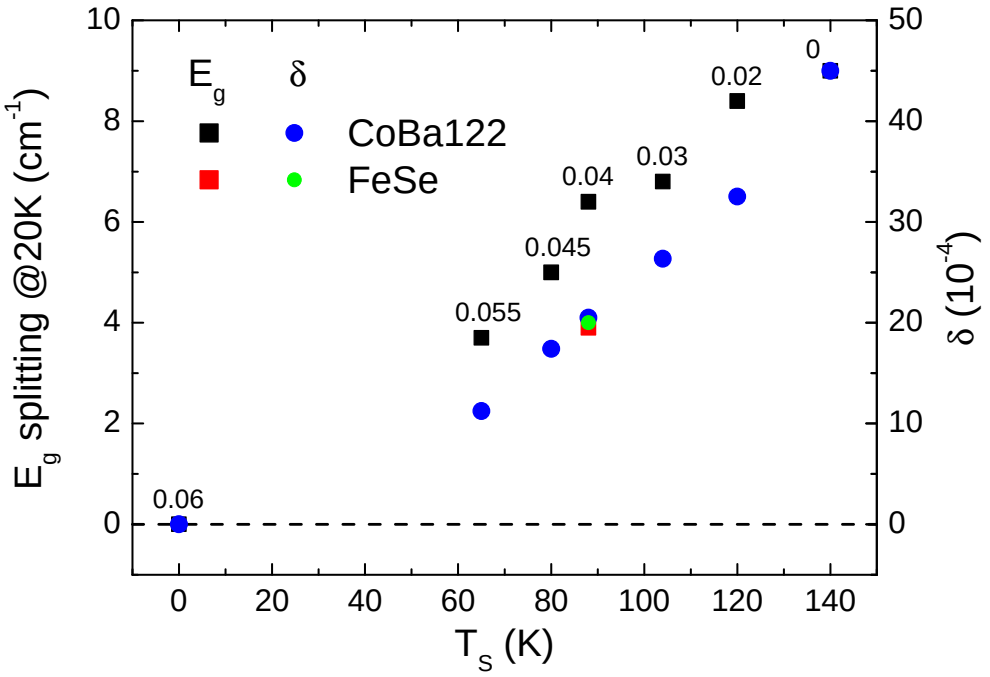


FIGURE 4.22 – Dédoublement du phonon E_g (symboles carrés) et distortion orthorhombique (symboles ronds) en fonction de la température de transition structurale T_S pour FeSe (symboles rouge et vert) et pour différents dopages de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ (symboles noirs et bleus). Pour $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, le dopage correspondant à chaque T_S est indiqué au-dessus des symboles noirs. Le dédoublement et la distortion orthorhombique dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ viennent respectivement de Chauvière *et al.* (2009) et Prozorov *et al.* (2009), Nandi *et al.* (2010) ; la distortion orthorhombique de FeSe est tirée de Boehmer *et al.* (2013).

Nos résultats sont en désaccord avec la dépendance en température du dédoublement rapportée par Hu *et al.* (2016) pour FeSe. Les fluctuations magnétiques de basse énergie sondées par RMN ne jouent donc pas un rôle majeur dans le dédoublement des phonons E_g. Notre travail confirme toutefois l'importance du couplage spin-phonon.

4.2.4 Activation du phonon du Selenium A_{1g}

Le configuration de polarisations croisées parallèles aux liaisons Fe–Se, déjà décrite ci-dessus et que nous notons HV0, sonde la symétrie B_{1g} dans la phase tétragonale. Dans la phase orthorhombique, le changement de structure cristalline induit un changement de règles de sélection Raman (Chauvière *et al.*, 2011). En effet, la réponse Raman est proportionnelle au module carré d'un tenseur Raman $\tilde{\mathcal{R}}$ projeté par les polarisations de la lumière incidente $\mathbf{e}_i$ et diffusée $\mathbf{e}_s$:

$$\chi''(\omega) \propto \left|\mathbf{e}_s^* \cdot \tilde{\mathcal{R}} \cdot \mathbf{e}_i\right|^2 \tag{4.26}$$

où $\tilde{\mathcal{R}} = \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \mathbf{U}}\right)_0 .\mathbf{U}$ dans le cas des phonons (section 2.2). Elle sonde les variations de la susceptibilité diélectrique induites par les vibrations du réseau. Le tenseur Raman se décompose en représentations irréductibles du groupe de symétrie, données dans le tableau [14] 4.1. Rappelons que la symétrie B_{1g} dans la phase tétragonale ne présente pas de phonon actif en Raman.

Phase tétragonale D_{4h}			Phase orthorhombique D_{2h}	
A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	A_g	B_{1g}
$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a' & 0 & 0 \\ 0 & b' & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Table 4.1 – Représentations irréductibles du tenseur Raman pour FeSe, données avec les axes (x, y) suivant les liaisons Fe–Fe.

Le tenseur Raman $A_{(1)g}$ décrit la sensibilité de la polarisabilité électronique planaire aux mouvements des atomes de selenium suivant l'axe c :

$$a' = \frac{\partial \chi_{xx}}{\partial \mathbf{U}}, \quad b' = \frac{\partial \chi_{yy}}{\partial \mathbf{U}}$$

Or la configuration de polarisations HV0 sonde l'anisotropie entre les directions x et y. Pour le phonon $\mathrm{A}_{(1)g}$, cela donne :

$$\chi''_{\mathrm{HV0}}(\omega) \propto a' - b'$$

Puisque $a' = b' \equiv a$ dans la phase tétragonale (première colonne du tableau 4.1) le phonon n'est pas actif. En revanche $a' \neq b'$ dans la phase orthorhombique et l'intensité du phonon devient non nulle. L'activation du phonon se produisant à la transition structurale, l'aire du phonon $A_{(1)g}$ mesuré en Raman dans la configuration HV0 peut donc jouer le rôle de paramètre d'ordre de la transition nématique [15].

La figure 4.23 montre la dépendance en température de l'aire du phonon du selenium (respectivement arsenic) de quatre de nos échantillons de FeSe (respectivement un échantillon de $BaFe_2As_2$, Chauvière *et al.*, 2011) normalisée à sa valeur à 20 K. Notons que nous comparons les données de FeSe avec celles de $BaFe_2As_2$ et non pas de $Ba(Fe_{0.96}Co_{0.04})_2As_2$ comme pour le phonon E_g. Ce choix vient du fait qu'avec le dopage en cobalt, l'intensité du phonon A_g diminue rapidement tandis que sa largeur augmente, ce qui rend son ajustement moins précis et donc la valeur de l'aire ainsi déterminée moins fiable. Afin de pouvoir comparer les dépendances en température de FeSe et $BaFe_2As_2$, qui a une $T_S \approx 138$ K significativement plus élevée, nous traçons les données en fonction de $T - T_S$ [16].

14. Nous ne présentons pas les modes E_g, qui n'ont pas d'importance pour la présente discussion.
15. Tout comme l'écart entre les phonons B_{2g} et B_{3g} étudié dans la section précédente.
16. Le choix de $T - T_S$ est plus neutre que T/T_S dans le sens où cette dernière quantité donne une échelle de températures plus « comprimée » pour une T_S plus élevée.

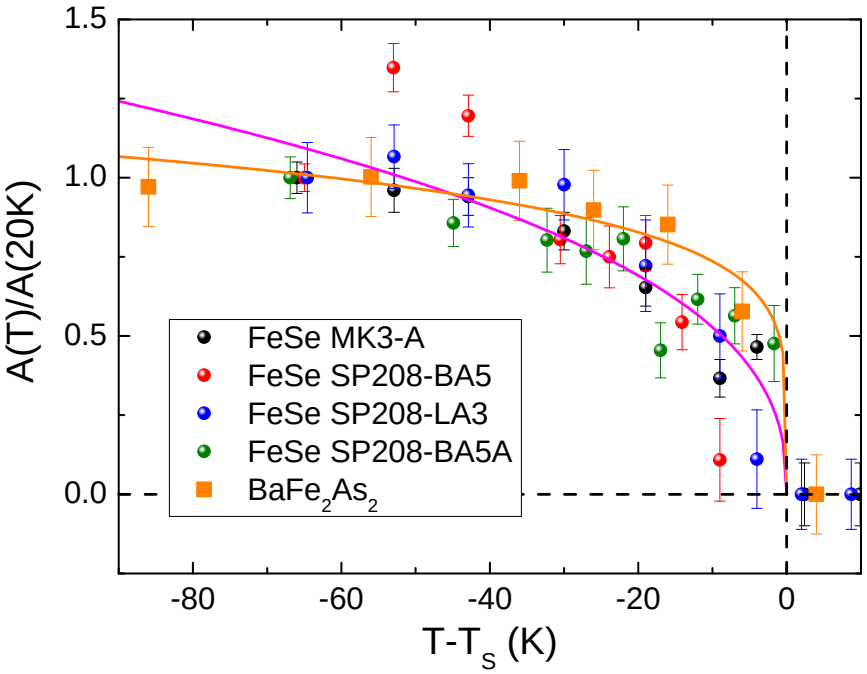


FIGURE 4.23 – Aire du phonon du selenium (FeSe) ou de l'arsenic ($BaFe_2As_2$, Chauvière, 2011) normalisée à sa valeur à 20 K, en fonction de l'écart de température par rapport à la transition structurale. Les lignes en trait plein sont des ajustements par une loi de type paramètre d'ordre (cf. texte).

Comme pour le dédoublement du phonon E_g (section 4.2.3) l'aire du phonon A_g suit un comportement de type paramètre d'ordre, que nous avons donc ajusté [17] par une loi de la forme (4.25) :

$$\frac{A\,(T)}{A\,(20\,\mathrm{K})} = a.\,(T_S - T)^b$$

L'ajustement donne $a_1 = 0.22 \pm 0.04$ et $b_1 = 0.39 \pm 0.05$ pour FeSe et $a_2 = 0.50 \pm 0.09$ et $b_2 = 0.17 \pm 0.05$ pour $BaFe_2As_2$. Ici, le paramètre a est la valeur de l'aire à $T - T_S = -1\,\mathrm{K}$. L'inégalité $a_1 < a_2$ signifie donc que l'activation du phonon est moins rapide dans FeSe que dans $BaFe_2As_2$, ce qui est confirmé par l'inégalité opposée $b_1 > b_2$ qui caractérise une concavité plus faible à $T \lesssim T_S$. Notons que les valeurs du paramètre b extraites de cet ajustement sont égales aux incertitudes d'ajustement près à celles du paramètre β du dédoublement du phonon E_g. La croissance du phonon A_g est donc plus lente dans FeSe que dans Ba122, ce qui est en accord avec un couplage spin-phonon plus faible.

D'autre part, García-Martínez *et al.* (2013) ont montré que l'ordre magnétique dans Ba122 a un rôle important dans l'activation du phonon A_g, ce qui peut expliquer pourquoi son intensité dans la configuration HV0 est aussi importante que dans la configuration de polarisations parallèles HH0 où il est autorisé à toute température par les règles de sélection. Au contraire,

17. Comme pour le dédoublement du phonon E_g, la courbe rose est l'ajustement de la moyenne des quatre échantillons de FeSe.

dans FeSe, l'intensité du phonon A_g activé dans la configuration HV0 est comparable à celle de la fuite des phonons E_g i.e. bien inférieure à celle du phonon A_g dans la configuration HH0 (cf. figures 4.13b et 4.16b). La différence d'intensités observée dans FeSe pourrait donc être due à l'absence d'ordre magnétique dans ce composé.

Les évolutions des phonons E_g et $A_{(1)g}$ à $T < T_S$ suggèrent donc l'existence d'un couplage spin-phonon plus important dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ que dans FeSe.

Au travers des fluctuations nématiques et des phonons, nous avons étudié deux facettes importantes de l'état normal de FeSe. Nous allons dans la section suivante nous pencher sur l'état supraconducteur.

4.3 Réponse Raman dans l'état supraconducteur

La spectroscopie Raman fournit des renseignements précieux sur l'état supraconducteur. Mais plusieurs contraintes expérimentales rendent la mesure difficile, particulièrement pour les matériaux de $T_c < 10\,\mathrm{K}$, ce qui est le cas de FeSe à pression nulle. Nous rapportons l'observation de deux gaps supraconducteurs et discutons leurs structures, leurs énergies et les surfaces de Fermi auxquelles ils se rapportent.

4.3.1 Un défi technique

La mesure de l'état supraconducteur de FeSe par spectroscopie Raman est un défi technique. Tout d'abord, la faible énergie du gap supraconducteur impose de préparer un échantillon avec une surface très propre et d'optimiser les réglages du dispositif expérimental. D'autre part, la température critique de FeSe à pression nulle ($T_c = 8.6\,\mathrm{K}$) est relativement basse comparée à la température minimale atteinte par le cryostat ($T_{\mathrm{cryo}}^{\mathrm{min}} = 3.0\,\mathrm{K}$) quand on tient compte de l'échauffement laser (cf. section 3.4.3). Ce dernier est en effet un ordre de grandeur plus important que dans l'état normal[18] car la conductivité thermique est faible sous T_c (Bourgeois-Hope *et al.*, 2016). Nous avons donc dû réaliser les mesures dans l'état supraconducteur à une puissance laser de 0.2 mW, soit 50 fois plus basse que pour les mesures des fluctuations nématiques. Or le signal Raman de FeSe est très faible et il faut trouver un compromis entre le flux de photons et la résolution, via le facteur de *binning* (cf. section 3.3.2). Le gap supraconducteur de FeSe étant à basse énergie, nous ne pouvions pas sacrifier la résolution pour augmenter le rapport signal/bruit. Pour compenser, nous avons réalisé de longues acquisitions. Mais l'existence des *spikes* (cf. section 3.4.2) nous empêchait de dépasser $1\,\mathrm{h}\,30'$ par acquisition. Enfin, le nombre total d'acquisitions est limité par le temps caractéristique de stabilité du dispositif expérimental[19], qui assure la reproductibilité des mesures et qui est de l'ordre de la journée. Ainsi, le spectre à 5 K sur la figure 4.24 est le fruit de 24 heures de temps d'acquisition.

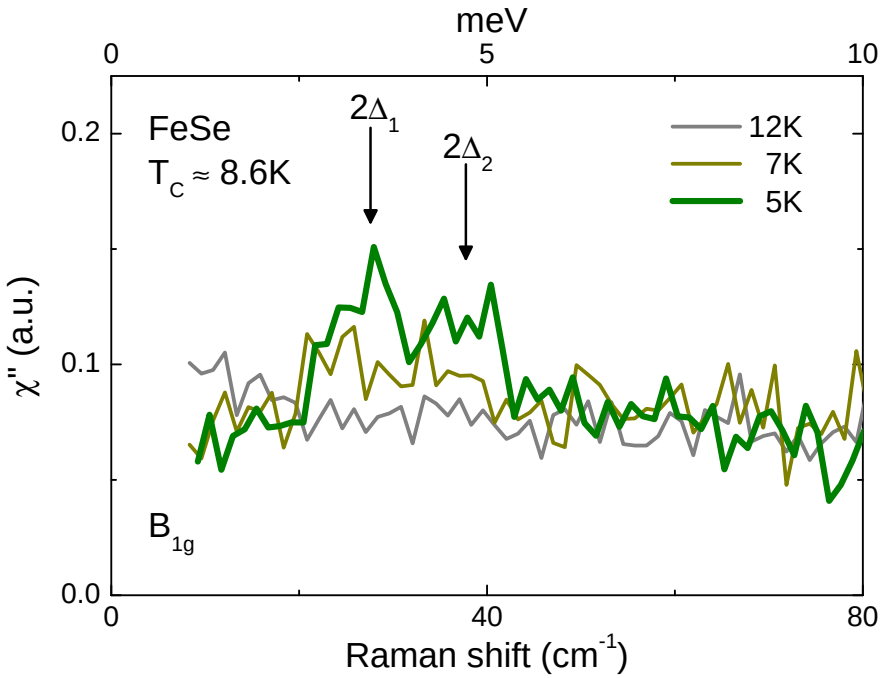


FIGURE 4.24 – Évolution de la réponse Raman à basse fréquence autour de la transition supraconductrice dans la symétrie B_{1g}.

4.3.2 Pic de brisure de paires de Cooper

La figure 4.24 montre la dépendance en température de la réponse Raman de FeSe dans la symétrie B_{1g} à basse température : dans l'état normal, $T = 12\,\mathrm{K} > T_c$ et dans l'état supraconducteur, à $T = 7\,\mathrm{K} \lesssim T_c$ et $T = 5\,\mathrm{K} < T_c$. Le spectre dans l'état normal semble s'extrapoler à une intensité finie à basse énergie. Cela est dû à un résidu de QEP (cf. section 4.1.3) qui est fortement réduit sous T_c, comme en témoigne la diminution du poids spectral à basse fréquence. Parallèlement apparaissent deux pics de brisure de paires de Cooper : dans l'état supraconducteur, l'énergie transférée des photons au système doit être supérieure au double de l'amplitude du gap supraconducteur Δ pour briser l'appariement des électrons et créer des excitations électroniques (cf. section 2.6). Ces pics sont situés à des énergies de $2\Delta_1 \approx 28\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $2\Delta_2 \approx 38\,\mathrm{cm}^{-1}$. Nous discutons plus en détail des échelles d'énergie dans la section 4.3.4.

4.3.3 Dépendance en symétrie

Nous avons mesuré [20] également la réponse Raman dans l'état supraconducteur dans les symétries B_{2g} et $A_{1g} + B_{2g}$ (figure 4.25). Le pic à basse énergie et la perte de poids spectral en dessous de $20\,\mathrm{cm}^{-1}$ sont absents de ces spectres. En revanche, le pic à plus haute énergie

18. Environ 10 K/mW à 3 K, contre ~ 0.5 K/mW à 30 K et ~ 1 K/mW à 100 K.
19. Les réglages des instruments de mesure varient en effet avec plusieurs facteurs, notamment les vibrations mécaniques et les fluctuations de température de la pièce.
20. Ces mesures ont été réalisées avec l'aide de Donato Farina, que je remercie à nouveau.

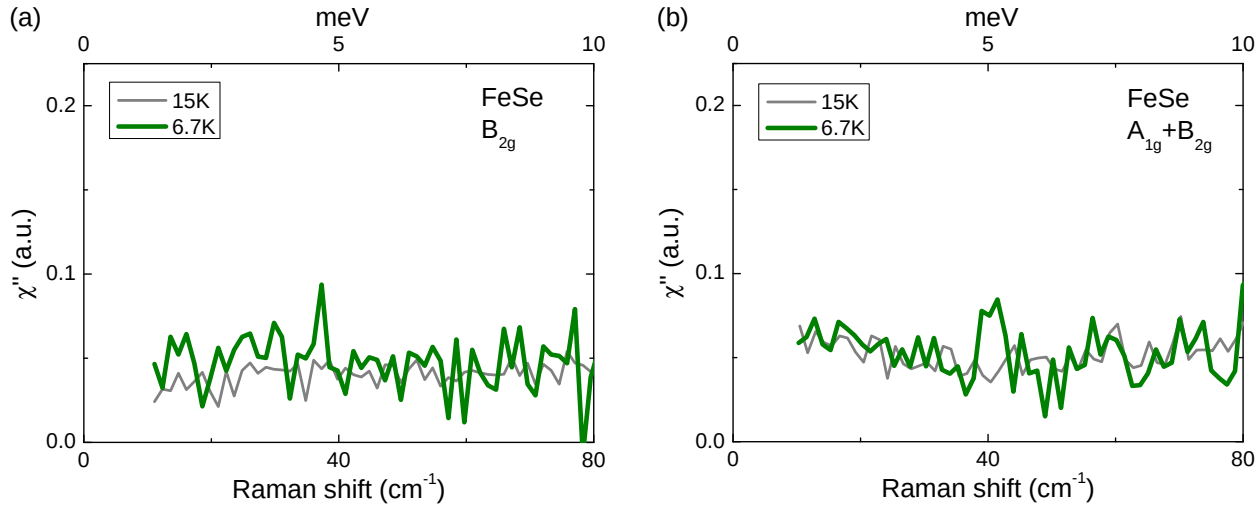


Figure 4.25 – Évolution de la réponse Raman à basse fréquence à $15\,\mathrm{K} > T_c$ et $6.7\,\mathrm{K} < T_c$ dans les symétries (a) B_{2g} et (b) $A_{1g} + B_{2g}$.

($2\Delta_2 \approx 38\,\mathrm{cm}^{-1}$) semble présent dans les deux configurations, ce qui indique son existence dans la symétrie B_{2g} au moins. Les mesures ont été faites à une puissance laser de 0.3 mW au lieu de 0.2 mW pour celles de la symétrie B_{1g}, donc la température effective est plus élevée. Des mesures à plus basse puissance laser (impliquant des temps d'acquisition plus longs) pour atteindre $T < 5\,\mathrm{K}$ seraient nécessaires pour confirmer la symétrie des pics.

Pour déterminer l'origine des gaps observés, il est utile de raisonner par symétrie : les vertex B_{1g} et B_{2g} peuvent a priori tous deux sonder les poches trous au point Γ. En revanche, le vertex B_{2g} ne peut pas sonder les poches électrons au point M. Le pic observé dans toutes les symétries à $2\Delta_2 \approx 38\,\mathrm{cm}^{-1}$ est donc possiblement un gap situé sur les poches trous, tandis que celui situé à plus basse énergie ($2\Delta_1 \approx 28\,\mathrm{cm}^{-1}$) observé uniquement en symétrie B_{1g} pourrait provenir des poches électrons.

4.3.4 Échelles d'énergie

Les mesures expérimentales du gap rapportées dans la littérature (cf. tableau 1.1) montrent deux ordres de grandeur pour l'énergie du gap : un maximum tel que $2 < \Delta_{\max}/(k_B \cdot T_c) < 4$ et un minimum tel que $0.25 < \Delta_{\min}/(k_B \cdot T_c) < 0.8$, éventuellement associé à une forte anisotropie $r \sim 80\,\%$ (cf. tableau 1.1). Les deux pics que nous observons sont compatibles avec l'échelle d'énergie $\Delta_{\max}$. Leurs maxima sont atteints à des énergies de $2\Delta_1 \approx 28\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $2\Delta_2 \approx 38\,\mathrm{cm}^{-1}$ respectivement, soit $\Delta_1/(k_B \cdot T_c) \approx 2.3$ et $\Delta_2/(k_B \cdot T_c) \approx 3.2$. Ces ratios sont très similaire à celui mesuré sur CoBa122 optimalement dopé, $\Delta^{\mathrm{opt}}_{\mathrm{CoBa122}}/\left(k_B \cdot T_c\right) \approx 2.2$. Par ailleurs, l'énergie de Fermi de FeSe étant de l'ordre de $3 - 10\,\mathrm{meV}$ (Kasahara *et al.*, 2014) nous pouvons estimer le ratio $\Delta_2/E_F \sim 0.3 - 1$, qui confirme que FeSe est dans le régime de BCS-BEC *crossover*.

Notons en outre que l'énergie du second pic est légèrement supérieure à celle du pic de résonance magnétique mesuré par diffusion de neutrons : $E_r \approx 4\,\mathrm{meV} \approx 32\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Wang *et al.*, 2016b). Ceci est compatible avec le scénario théorique d'un état supraconducteur médié

par les fluctuations de spin, scénario qui prévoit un pic de résonance magnétique d'énergie inférieure à deux fois celle du plus grand gap (Korshunov *et al.*, 2016).

Quant à la petite échelle d'énergie du gap, si nous considérons $\Delta_{\min} \sim 0.5 \cdot T_c$, cela conduit à $2\Delta_{\min} \sim T_c \sim 7\,\mathrm{cm}^{-1}$. Or le spectre à 5 K montre clairement un plateau entre $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $20\,\mathrm{cm}^{-1}$. Nous allons voir dans la section 4.3.5 que ce plateau peut être expliqué par une forte anisotropie de l'un des deux gaps.

4.3.5 Structure du gap supraconducteur

Afin de déterminer plus précisément la forme du gap supraconducteur, nous avons réalisé des simulations numériques afin d'ajuster le gap $\Delta_1 \approx 28\,\mathrm{cm}^{-1}$ dans la réponse Raman à $T = 5\,\mathrm{K}$.

Nous avons considéré le cas simple d'un vertex Raman constant $\gamma_{\mathbf{k}} = 1$ autour d'une seule surface de Fermi circulaire au point M, résultant d'une bande ayant une dispersion parabolique dans les trois directions de l'espace réciproque. Un élargissement phénoménologique δ a été introduit pour prendre en compte le temps de vie fini des quasi-particules. Les calculs sont faits pour différentes structures du paramètre d'ordre supraconducteur, avec $2\Delta_0 = 28\,\mathrm{cm}^{-1}$. Pour chaque structure, ces gaps sont schématisés sur la figure 4.26 dans la représentation à 1Fe/maille de la surface de Fermi. Ils ont une symétrie d'ordre 2. En outre, nous avons déterminé la température d'après le ratio phénoménologique : $\Delta_0/T_c \approx 2.5$.

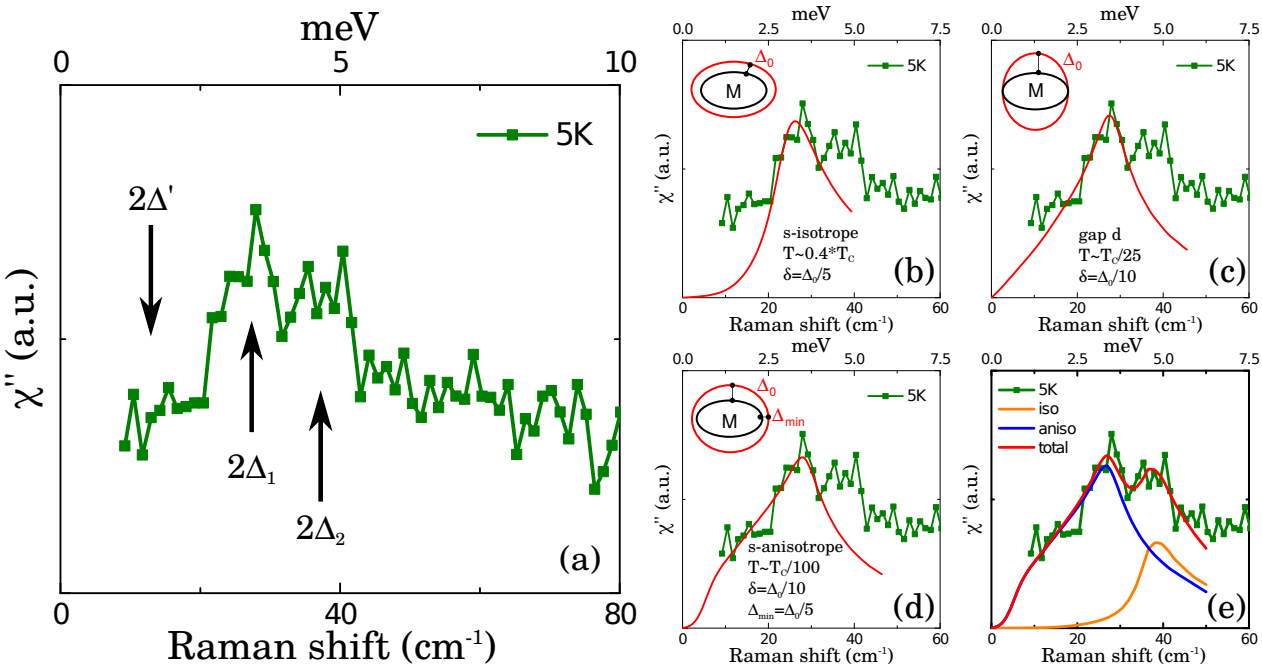


FIGURE 4.26 – (a) Réponse Raman à basse fréquence dans l'état supraconducteur. Δ_1 et Δ_2 sont les deux maxima du pic supraconducteur. Δ' est l'épaulement dû au minimum du gap. (b)–(e) Tentatives d'ajustement du pic supraconducteur par différentes formes du gap supraconducteur : (b) un gap de symétrie s isotrope ; (c) un gap de symétrie d ; (d) un gap de symétrie s anisotrope ; (e) deux gaps de symétrie s isotropes.

Le cas le plus simple est celui d'un gap isotrope de symétrie s :

$$\Delta_s(\mathbf{k}) \equiv \Delta_0 \tag{4.27}$$

Cette expression reproduit assez bien le maximum du pic de paires brisées (figure 4.26b) mais pas sa forme en dessous de $20\,\mathrm{cm}^{-1}$. Nous avons simulé la température réelle de notre mesure en choisissant : $T = \Delta/4 \approx \frac{5}{8} \cdot T_c$. Les fluctuations thermiques ont généralement pour effet d'élargir le pic de paires brisées en faisant apparaître des excitations en dessous du gap. Ici, le pic a la même forme qu'à température nulle, i.e. l'effet de la température est négligeable.

Le gap de symétrie d et le gap s anisotrope (noté s^*) sont définis par les équations suivantes :

$$\Delta_d(\mathbf{k}) = \Delta_0 . (\cos(k_x) - \cos(k_y)) \tag{4.28}$$

$$\Delta_{s^*}(\mathbf{k}) = \frac{\Delta_0}{2 + 2.a} . (2 + a . (\cos(k_x) - \cos(k_y))) \tag{4.29}$$

où le facteur d'anisotropie $r \equiv \Delta_{\min}/\Delta_{\max} = (1-a)/(1+a)$ a été pris égal à 0.2, ce qui caractérise une forte anisotropie avec des minima profonds mais qui ne s'annulent pas. Comme le gap s, le gap d donne un ajustement satisfaisant du maximum du pic de paires brisées (figure 4.26c). Sa croissance linéaire à basse énergie lui donne un poids spectral qui s'approche de celui mesuré, mais il ne peut pas reproduire le plateau observé entre $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $20\,\mathrm{cm}^{-1}$. Le gap s anisotrope est la forme qui s'approche le plus de la réponse observée (figure 4.26d) bien que sa croissance quasi-linéaire entre $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $25\,\mathrm{cm}^{-1}$ ne s'accorde pas très bien avec la croissance abrupte du pic vers $22\,\mathrm{cm}^{-1}$. Il s'agit toutefois ici d'une approche simple qui vise seulement à donner une idée qualitative de ce que nous observons.

Dans un second temps nous avons combiné la réponse obtenue pour un gap Δ_1 de symétrie s anisotrope avec celle d'un gap Δ_2 de symétrie s isotrope. La réponse totale est tracée en rouge dans la figure 4.26e. L'ajustement est qualitativement satisfaisant. Notons que de récentes mesures d'ARPES n'identifient qu'un seul gap, situé sur les poches trous au point Γ (Xu *et al.*, 2016). Ce gap serait fortement anisotrope, les maxima apparaissant selon les directions k_x et k_y dans la maille à 1 fer. Or d'après notre raisonnement par symétrie, le gap des poches trous correspond au pic à $38\,\mathrm{cm}^{-1}$. C'est donc celui-là qui devrait être anisotrope. L'ajustement avec le gap Δ_1 de symétrie s isotrope et le gap Δ_2 de symétrie s anisotrope (non tracé) est moins bon avec notre modèle de réponse Raman. Mais au vu du caractère très simplifié de ce dernier, le désaccord avec les données expérimentales n'est pas surprenant.

Un ajustement plus proche de la réponse observée peut être obtenu en considérant qu'il y a trois gaps de symétrie s isotrope et non pas deux. Mais un tel scénario impliquerait trois surfaces de Fermi, alors qu'il n'y en a que deux à $T < T_S$ (Watson *et al.*, 2015b, Fedorov *et al.*, 2016, Fanfarillo *et al.*, 2016).

Nous avons donc observé deux gaps supraconducteurs, l'un de symétrie s anisotrope et l'autre de symétrie s isotrope. Le plus petit, d'énergie $2\Delta_1 \approx 28\,\mathrm{cm}^{-1}$, est situé sur la poche électrons au point M ; le plus grand, d'énergie $2\Delta_2 \approx 38\,\mathrm{cm}^{-1}$ est sur la poche trous au point Γ.

4.4 Synthèse

Les trois axes de notre étude par spectroscopie Raman de FeSe à pression ambiante mettent en lumière les propriétés électroniques de ce composé. Tout d'abord, nous avons observé les fluctuations nématiques qui apparaissent dans la phase tétragonale et divergent à l'approche de la transition structurale à $T_S \approx 90\,\mathrm{K}$. Elles se manifestent dans la symétrie B_{1g} par deux pics de Drude : le premier est confiné aux basses énergies ($\omega < 200\,\mathrm{cm}^{-1}$) et contient l'essentiel des fluctuations critiques, qui disparaissent sous T_S ; le second, qui atteint son maximum vers $400\,\mathrm{cm}^{-1}$ à T_S, persiste dans la phase orthorhombique. L'analyse de la susceptibilité nématique et du pic quasi-élastique de basse énergie montrent que les fluctuations nématiques divergent suivant une loi de Curie-Weiss, ce qui constitue une preuve de l'existence d'une instabilité nématique d'origine électronique. La relation de *scaling* entre les fluctuations nématiques de charge et le ramollissement du réseau cristallin dans la phase tétragonale indique que la transition structurale est induite par ces modes critiques nématiques et impose des contraintes fortes sur les modèles théoriques de la nématicité.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux phonons. Les évolutions en température sous T_S du dédoublement des phonons E_g et de l'activation du phonon $A_{(1)g}$ dans la configuration « B_{1g} » impliquent une contribution significative du couplage spin-phonon à l'anisotropie des phonons dans Co-Ba122.

Enfin, nous avons mesuré l'état supraconducteur de FeSe. Nous observons dans la symétrie B_{1g} deux gaps, provenant de deux surfaces de Fermi différentes. Leurs énergies concordent avec celles rapportées par d'autres techniques expérimentales. La forme de la réponse Raman est compatible avec le scénario de deux gaps de symétrie s dont au moins un est anisotrope.

Grâce à notre étude approfondie de FeSe à pression nulle, nous connaissons l'évolution de sa réponse Raman avec la température. Nous allons dans le chapitre suivant aborder son évolution avec la pression hydrostatique, afin d'explorer le riche diagramme de phases qu'offre FeSe.

Chapitre 5

FeSe sous pression hydrostatique

Afin de comprendre la physique des supraconducteurs à haute température critique, il est utile de les étudier dans différentes conditions expérimentales. Outre la température, l'un des paramètres de contrôle les plus étudiés est la substitution chimique, qui peut notamment jouer sur le taux de porteurs de charge. Elle présente cependant l'inconvénient d'introduire du désordre dans le matériau, ce qui complexifie le système.

La pression hydrostatique est un paramètre de contrôle qui n'introduit pas de désordre. Elle est donc très prisée comme alternative à la substitution chimique. Son utilisation est relativement récente en spectroscopie Raman électronique à cause des difficultés techniques importantes qu'elle soulève. Elle est particulièrement intéressante pour l'étude de FeSe puisque ce dernier présente un riche diagramme de phases Température – Pression, dans lequel notamment la température critique est quadruplée entre 0 et 7 GPa (section 1.5).

Dans le prolongement de l'étude à pression nulle présentée au chapitre précédent, nous avons suivi l'évolution sous pression jusqu'à 7.8 GPa des spectres Raman de FeSe. Après avoir évoqué les aspects techniques des mesures et de leur analyse, nous présentons le devenir des fluctuations nématiques. Nous rapportons ensuite l'ouverture d'un gap partiel dont nous discutons l'origine. Puis nous montrons que l'évolution des phonons sous pression traduit des modifications de la structure électronique du matériau. Enfin, nous présentons une signature claire du gap supraconducteur à 7.8 GPa.

5.1 Mesures de spectroscopie Raman sous pression hydrostatique

La spectroscopie Raman et la pression hydrostatique sont en elles-mêmes des techniques difficiles. Les combiner est un défi à plusieurs égards. Un défi de minutie, puisque la préparation de l'échantillon comme les mesures elles-mêmes nécessitent une précision extrême. Un défi de vigilance, car la moindre erreur peut être fatale et conduire e.g. à la rupture des diamants, ce qui signifie la fin des mesures et une facture salée. Un défi de patience, notamment pour mesurer l'état supraconducteur, ce qui n'a pas toujours été concluant (section 5.5). Et un défi d'endurance : puisque chaque dépendance en température à pression fixée prenait entre trois et cinq jours, mesurer les dépendances en température à dix pressions différentes a nécessité six semaines de mesures en continu.

Nous décrivons ici des aspects techniques spécifiques à nos mesures et qui sont nécessaires pour l'interprétation des données que nous présentons dans la suite.

5.1.1 Remarque préliminaire sur l'échantillon mesuré sous pression hydrostatique

L'échantillon FeSe-SP208-C mesuré sous pression hydrostatique présente en Raman une excitation large centrée sur 250 cm^{-1} (visible e.g. sur les figures 5.1a et 5.1b) dont l'origine est clairement extrinsèque puisqu'elle n'est présente dans aucun des autres spectres mesurés sur les autres composés, ni même dans la littérature (Gnezdilov *et al.*, 2013). Cependant, cette excitation n'est pas due à une réaction chimique avec l'air, puisque d'une part l'échantillon a été préparé sous atmosphère contrôlée, comme expliqué dans la section 3.1.3.2, et d'autre part les spectres mesurés (cf. section 5.1.3) ne montrent pas tous les pics dus à une réaction avec l'air ; il n'y a notamment pas de pic en dessous de 100 cm^{-1} (cf. figure 3.5).

Après nos mesures sous pression, des mesures avec un dispositif de microscopie Raman ont été réalisées sur le complémentaire de l'échantillon FeSe-SP208-C. La figure 5.1 compare certains des spectres ainsi mesurés. Chaque spectre correspond à une position différente du spot sur l'échantillon. Il apparaît clairement que l'existence de l'excitation extrinsèque est très dépendante de la position du spot sur l'échantillon. Cependant, rien ne distingue visuellement les zones de l'échantillon dont les spectres Raman présentent cette excitation de celles où elle est absente. La présence de cette excitation sur les spectres Raman n'a donc pas pu être corrélée à l'existence de défauts sur la surface de l'échantillon.

Afin de déterminer l'impact de cette excitation extrinsèque sur les spectres Raman, nous avons ajusté les phonons A_{1g} et B_{2g} par des lorentziennes. Les résultats des ajustements, présentés dans les tableaux en insert de chaque figure, montrent que la plupart des paramètres d'ajustement sont égaux, aux incertitudes d'ajustement près. Seules les lignes coloriées en orange correspondent à des valeurs qui ne se recouvrent pas aux incertitudes d'ajustement près. Mais même pour ces valeurs les différences observées ne sont pas significatives. En particulier, les écarts relatifs sur les positions des phonons sont inférieurs à 0.3 %. Seule l'aire du phonon B_{2g} (*Peak 2*) augmente réellement, d'environ 10 %, à cause du pic large à 250 cm^{-1} qui s'étend jusque sous le phonon. Nous avons donc, lors de l'analyse des spectres mesurés sous pression hydrostatique, ajusté simultanément les phonons et le pic parasite, afin d'extraire des valeurs correctes des paramètres d'ajustement. Quoi qu'il en soit, ce pic à 250 cm^{-1} ne semble pas témoigner de modifications profondes des propriétés structurales.

Quant au continuum, on note une intensité globale plus importante dans les régions où ce pic parasite est observé. Elle est probablement liée à une contribution extrinsèque additionnelle qui vient se superposer au continuum Raman électronique provenant de FeSe. Cela rend délicate l'interprétation de la forme globale des spectres. Nous nous sommes donc essentiellement concentrés sur les *changements* dans le continuum induits par la température et la pression.

La petitesse de l'échantillon préparé pour les mesures sous pression hydrostatique ne nous a pas permis de nous affranchir de cette excitation parasite, qui est donc présente sur tous les spectres mesurés sous pression. Nous l'avons simplement soustraite en même temps que les phonons pour l'étude du continuum.

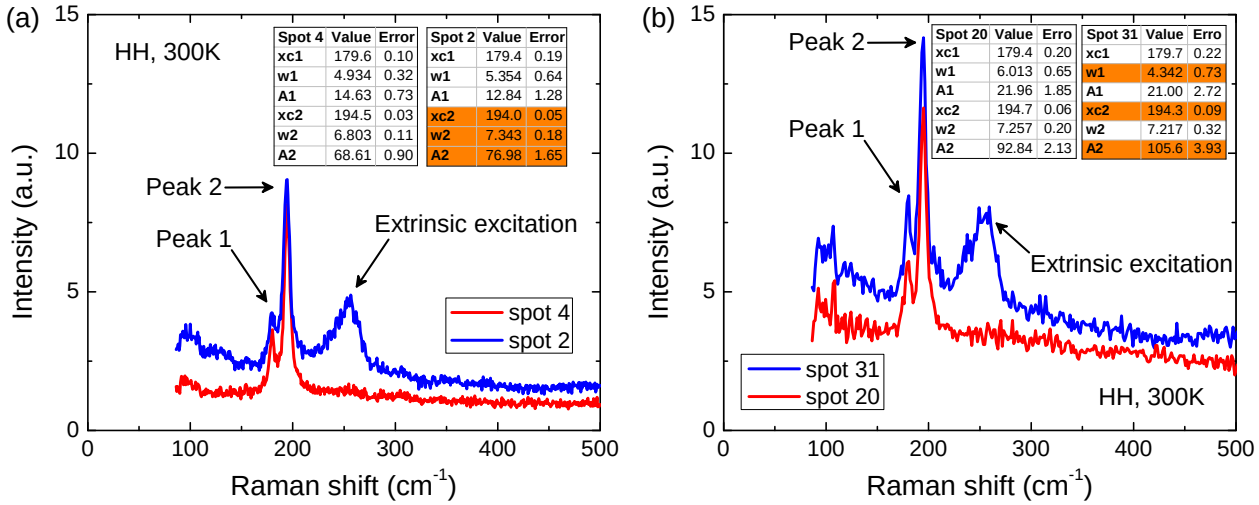


Figure 5.1 – Spectres de microscopie Raman mesurés en polarisations horizontales parallèles (HH) à 300 K sur le complémentaire de l'échantillon FeSe-SP208-C (cf. texte). Sur chacune des figures, le spectre rouge a l'allure attendue pour un spectre Raman mesuré sur FeSe (Gnezdilov *et al.*, 2013), tandis que le spectre bleu présente une excitation extrinsèque large centrée autour de 250 cm^{-1}. Les phonons A_{1g} et B_{2g}, notés sur les figures *Peak 1* et *Peak 2* respectivement, ont été ajustés par des lorentziennes. Les tableaux montrés en inserts des figures présentent les résultats de ces ajustements : xc désigne la position du pic (en cm^{-1}), w sa largeur (en cm^{-1}) et A son aire (en unités arbitraires).

5.1.2 Déroulement des mesures

La figure 5.2a montre une photographie de l'intérieur de la cellule de pression prise entre le chargement de la cellule en helium et le début des mesures. L'échantillon est posé sur le diamant standard et éclairé par en dessous. Il est positionné à peu près au centre de la cellule, dont on voit le joint métallique (*gasket*) tout autour. Nous avions déposé deux groupes de billes de rubis. La bille qui a servi à mesurer la pression est celle qui est la plus proche du coin supérieur droit de l'échantillon. Pour nos mesures de spectroscopie Raman, le spot laser était focalisé au centre de la surface propre de l'échantillon, qui mesurait environ 50 μm de largeur sur 60 μm de hauteur.

Dans la géométrie de diffusion utilisée, le vecteur d'onde incident est à 35 ° de la normale à l'échantillon (cf. insert de la figure 5.2b). La composante selon l'axe c de la polarisation horizontale incidente est donc faible, de sorte que l'on ne s'attend pas à voir les phonons des plans E_g. Et de fait, ils ne sont pas observables sur nos spectres.

Lors des mesures précédentes de J. Buhot (2015), lorsque la cellule était refroidie de 294 K à 4.2 K en gardant une pression constante dans la membrane, la pression dans la cellule augmentait en moyenne d'environ 2 GPa sans que l'on puisse la contrôler. Lors de nos expériences au contraire, pour une pression constante dans la membrane de 20 bar, la pression dans la cellule est restée constante autour de 0.3 GPa pendant toute la descente de 295 K à 100 K. Ensuite, il nous a fallu augmenter la pression dans la membrane jusqu'à 40 bar pour compenser la perte de pression dans la cellule lors de la descente en température, et

malgré cela la pression dans la cellule est tout de même descendue jusqu'à 0.03 GPa à 50 K (cf. figure 5.2b).

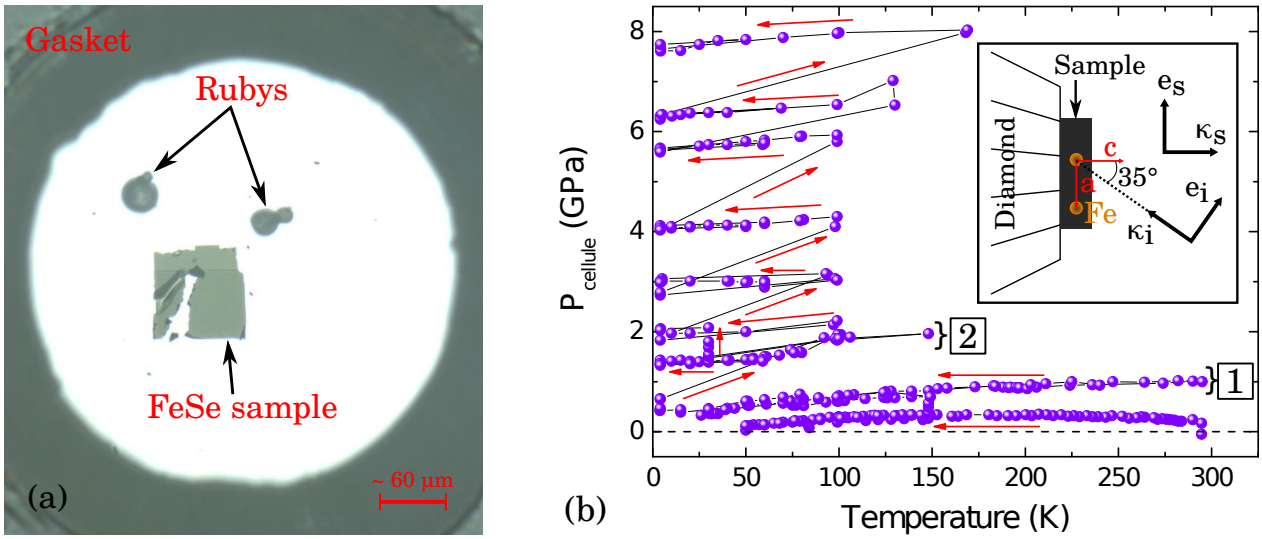


FIGURE 5.2 – (a) Photographie au microscope optique de l'intérieur de la cellule de pression avant le début des mesures. La surface propre de l'échantillon mesurait environ 50 μm de largeur sur 60 μm de hauteur. (b) Évolution du couple (Pression, Température) au cours des mesures. [1] Remontée à température ambiante à cause d'une fuite du capillaire de pression. [2] Tentatives d'abaissement de la pression. Insert : Schéma de la géométrie de diffusion pour les mesures sous pression.

Après la première descente à 50 K, nous avons remonté la température à 150 K avant d'augmenter la pression dans la cellule jusqu'à 0.6 GPa. Partir d'une température élevée permettait de mesurer une dépendance en température complète autour de la transition nématique, pour laquelle $T_S(0.6\,\text{GPa}) \approx 85\,\text{K}$ (cf. diagramme de phases, figure 1.17). En abaissant la température autour de 0.6 GPa, nous avons découvert une fuite au niveau de la jonction du capillaire d'helium dans le cryostat, de sorte que la température ne pouvait pas descendre en dessous de 30 K. Après réparation de la fuite, nous avons réalisé une première série de mesures dans l'état supraconducteur, puis nous avons augmenté la pression dans la membrane à 4 K, ce qui a résulté lors de la remontée en température en un saut brutal de la pression dans la cellule de 0.8 GPa à 1.6 GPa. Or la pression à laquelle disparaît la transition nématique est rapportée dans la littérature entre 1.3 GPa et 1.8 GPa (Knöner *et al.*, 2015, Kothapalli *et al.*, 2016, Terashima *et al.*, 2016a, Sun *et al.*, 2016, Kaluarachchi *et al.*, 2016, Kang *et al.*, 2016). Afin d'avoir un pas supplémentaire entre 0.8 GPa et 1.6 GPa, nous avons tenté de rabaisser la pression en effectuant des cycles en température au cours desquels nous gardions une pression minimale dans la membrane de 5 bar à basse température, mais sans succès. Par la suite, la pression a été bien contrôlée au cours des dépendances en température et les augmentations de pression ont été réalisées à 100 K, sauf aux plus hautes pressions (6.3 GPa et 7.8 GPa) pour lesquelles nous avons dû remonter jusqu'à 130 K et 170 K respectivement.

5.1.3 Allure des spectres Raman

L'allure des spectres est modifiée à double titre dans la cellule de pression : d'une part l'intensité du signal diminue, d'autre part il apparaît des contributions extrinsèques au continuum, provenant notamment des diamants. Nous estimons ici ces deux effets. Pour cela, nous avons tracé sur la figure 5.3 deux spectres mesurés hors de la cellule de pression (noir) et dans la cellule (rouge) dans des conditions expérimentales similaires (longueur d'onde, symétrie du vertex Raman et température) sur deux échantillons différents, mais du même *batch*.

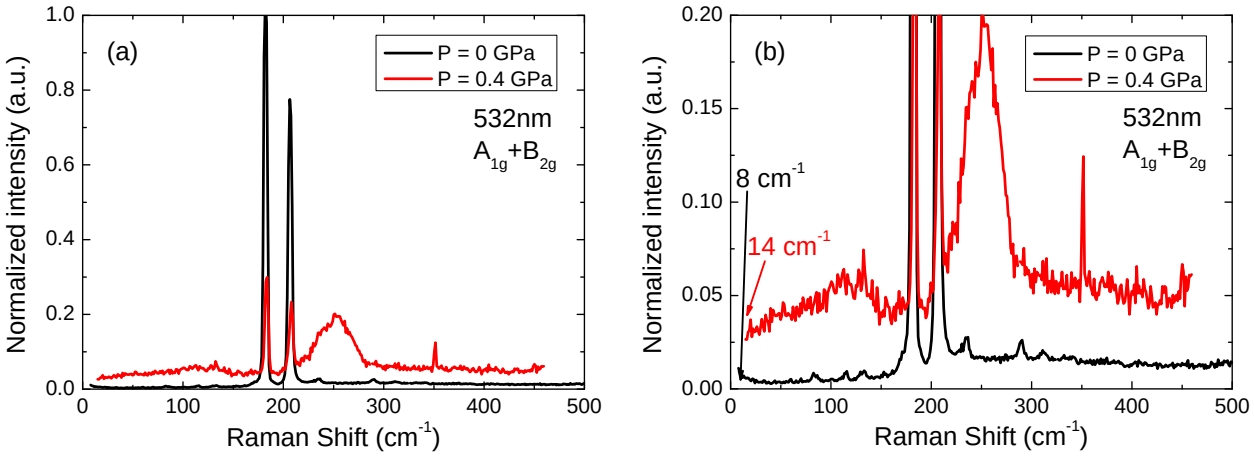


Figure 5.3 – Spectres mesurés à 532 nm hors cellule de pression et dans la cellule de pression à 0.4 GPa dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$. Les températures effectives des deux spectres sont proches, autour de 9 K. Les intensités mesurées ont été divisées par la puissance laser afin de pouvoir les comparer. Le panneau (a) permet de visualiser l'intensité des phonons, tandis que le panneau (b) montre un agrandissement du continuum électronique, qui a une intensité faible comparée à celle des phonons. La remontée à 8 cm^{-1} observée sur les spectres noirs est due au facteur de Bose.

La perte d'intensité est due à la géométrie de diffusion qui non seulement implique un plus faible angle solide de collection mais empêche aussi une incidence avec l'angle de Brewster. Afin d'en donner un ordre de grandeur, nous comparons sur la figure 5.3a les intensités des phonons A_{1g} et B_{2g}. Hors cellule de pression (0 GPa) l'intensité du continuum est négligeable devant celle des phonons. Le phonon A_{1g} atteint environ 1 coup/s/mW tandis que le phonon B_{2g} a une intensité autour de 0.8 coup/s/mW. Dans la cellule de pression (0.4 GPa) le continuum contribue pour environ [1] 0.05 coup/s/mW, tandis que les maxima des phonons A_{1g} et B_{2g} atteignent respectivement 0.3 coup/s/mW et 0.25 coup/s/mW. Le ratio des intensités hors et en cellule est donc de 4 pour les deux phonons. L'intensité de ces derniers étant indépendante du fond extrinsèque qui contribue au continuum, on en déduit que l'intensité Raman due aux excitations intrinsèques de l'échantillon dans la cellule de pression est environ

1. Il y a une fuite non négligeable de la symétrie B_{1g} dans les spectres $A_{1g} + B_{2g}$, de même qu'il y a des fuites A_{1g} et B_{2g} dans les spectres de symétrie B_{1g} (cf. phonons A_{1g} et B_{2g} du spectre à 0.8 GPa de la figure 5.4). Ces fuites proviennent de la biréfringence des diamants. Celle-ci induit en effet une rotation des polarisations incidente et diffusée. De plus, elle varie avec la pression et est difficile à compenser.

un quart de celle mesurée hors de la cellule de pression. Ceci correspond à une perte de 75 % du signal, ce qui est en bon accord avec la perte de 80 % rapportée par J. Buhot (2015).

La figure 5.3b nous permet d'estimer la contribution extrinsèque au continuum dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$. L'intensité du continuum hors de la cellule de pression est d'environ 0.004 coup/s/mW à basse énergie et 0.012 coup/s/mW à 500 cm^{-1}. D'après la perte de 75 % du signal établie précédemment, le continuum intrinsèque attendu dans la cellule de pression doit donc avoir une intensité d'environ 0.001 coup/s/mW à basse énergie et 0.003 coup/s/mW à 500 cm^{-1}. Or l'intensité du continuum observée dans la figure 5.3b est de 0.025 coup/s/mW à 14 cm^{-1} et 0.05 coup/s/mW à 500 cm^{-1}. La contribution des excitations électroniques intrinsèques du système au continuum des spectres mesurés dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$ est donc négligeable et l'essentiel du signal est constitué par un fond extrinsèque montant, provenant du signal Raman des diamants (Buhot, 2015), de l'éventuelle fuite B_{1g}, du signal dû aux bords du cristal, ainsi que du continuum extrinsèque associé au pic parasite à 250 cm^{-1}. Notons que c'est probablement le signal des bords du cristal qui est responsable de la bosse située autour de 130 cm^{-1} qui n'est observée ni sur les spectres à pression ambiante, ni sur ceux mesurés en microscopie Raman (figure 5.1) où la faible étendue du spot laser permet de s'affranchir des bords du cristal.

Nous voyons par ailleurs sur la figure 5.3b que la coupure à basse fréquence du prémonochromateur dans la cellule de pression (14 cm^{-1}) est plus élevée que celle hors de la cellule de pression (8 cm^{-1}). Cette coupure plus élevée est imposée par l'intensité plus importante de la raie élastique, elle-même due à la diffusion sur les bords de l'échantillon et aux réflexions multiples sur les faces du diamant Boehler de la cellule de pression.

En outre, les spectres mesurés dans la cellule montrent bien l'excitation parasite discutée dans la section 5.1.1. Nous voyons également sur ce spectre un pic très étroit centré vers 350 cm^{-1}. Son origine n'est pas claire, mais il s'agit assurément d'un pic parasite car il n'apparaît à aucune autre température et aucune autre pression. Plusieurs autres pics similaires ont pu être identifiés pour des valeurs de température et de pression variables, à des énergies variables, mais généralement entre 20 K et 40 K. Leur intensité est toujours du même ordre de grandeur que celle du continuum et, quand ils apparaissent, ils sont présents dans les deux symétries sondées. Il s'agit vraisemblablement de signaux extrinsèques provenant de la cellule de pression. Leur caractère non reproductible nous a conduits à ne pas les considérer lors de l'analyse des spectres.

La faible contribution du signal intrinsèque au continuum ne nous a pas permis d'extraire des informations sur les excitations électroniques du système dans la symétrie $A_{1g} + B_{2g}$. En revanche, nous avons étudié l'évolution en pression des phonons (section 5.4).

Dans la symétrie B_{1g}, le continuum intrinsèque contribue pour l'essentiel du signal observé. On voit en effet sur la figure 5.4 que la réponse Raman à 0 GPa a une amplitude d'environ 1.4 coup/s/mW à 450 cm^{-1}. Réduit de 75 %, le signal dans la cellule atteint donc une amplitude de l'ordre de 0.35 coup/s/mW. Or l'amplitude du spectre à 0.8 GPa à cette énergie est de l'ordre de 0.6 coup/s/mW. Plus de la moitié de l'amplitude du continuum provient donc de la réponse intrinsèque. Nous avons donc pu analyser sa dépendance en pression, en étudiant les fluctuations nématiques (section 5.2), le poids spectral entre 130 cm^{-1} et 200 cm^{-1} (section 5.3) et le gap supraconducteur à 7.8 GPa (section 5.5).

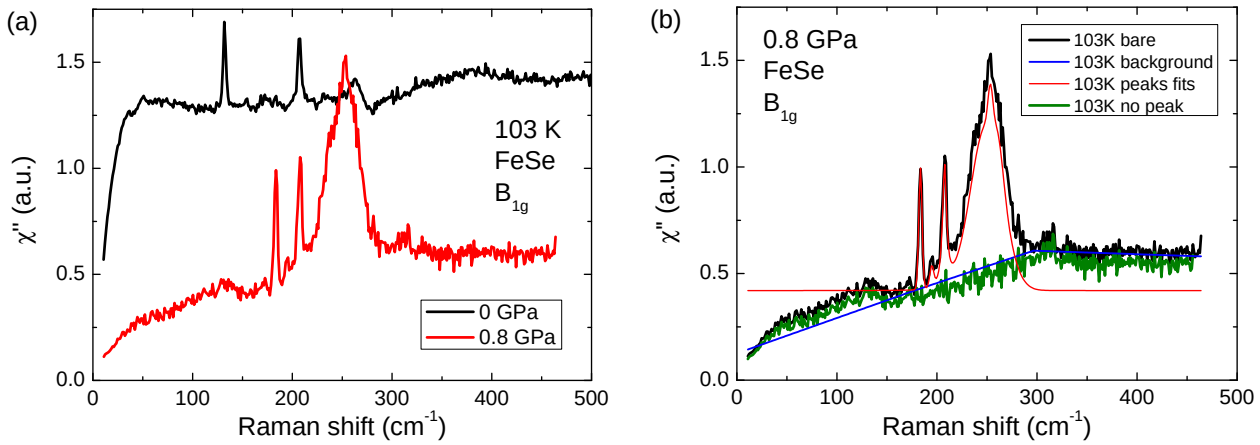


Figure 5.4 – (a) Spectres de *réponse* Raman mesurés à 532 nm hors cellule de pression et dans la cellule de pression à 0.8 GPa dans la symétrie B_{1g}. Les températures effectives des deux spectres sont proches, autour de 103 K. Les spectres sont normalisées par rapport à la puissance laser afin de pouvoir les comparer. (b) Analyse d'un spectre Raman sous pression : spectre brut (noir), fond soustrait pour l'ajustement des pics (bleu), ajustement des deux phonons et du pic parasite (rouge) et spectre après soustraction de l'ajusement. Le spectre ayant été mesuré en polarisations croisées HV, les phonons A_{1g} et B_{2g} sont ici des fuites, qui sont suffisamment importantes pour en extraire des paramètres d'ajustement fiables.

5.1.4 Analyse des spectres Raman

Le continuum extrinsèque contribue en première approximation par une constante additive à l'intensité Raman. Pour le supprimer, nous avons donc dans un premier temps soutrait une constante aux spectres d'intensité Raman, de manière à ce que la partie imaginaire de la réponse Raman passe par zéro à énergie nulle.

Ensuite, afin de séparer les contributions respectives des phonons et du continuum et de s'affranchir du pic parasite, nous avons ajusté les trois pics simultanément (deux phonons + pic parasite). Pour ce faire, nous avons au préalable soustrait un fond estimé grossièrement en sélectionnant quatre points du spectre «loin » des pics (ligne brisée bleue sur la figure 5.4b). Les points du fond ont été choisis systématiquement de la même manière pour les différentes températures et pressions. Après soustraction de ce fond, l'ajustement des pics a pu être réalisé (courbe rouge [2]). Le spectre après soustraction des pics (i.e. de la courbe rouge) est tracé en vert.

Enfin, nous avons dans de rares cas soustrait un fond montant afin d'avoir une dépendance en température régulière du continuum au-dessus de 350 cm^{-1}.

Ajustement des pics (phonons et pic parasite)

L'allure du phonon A_{1g} du selenium à $\sim 190\,cm^{-1}$ passe de lorentzienne à température ambiante à gaussienne à basse température. Le profil intermédiaire est observé autour de

2. La courbe rouge a été translatée vers le haut afin de mieux voir l'accord entre les pics du spectre et ceux de l'ajustement. Son niveau de référence est en réalité à 0.

150 K. Notons que ce comportement est déjà observé dans les spectres à pression nulle. L'allure gaussienne du phonon ne peut donc pas être due à un élargissement inhomogène causé par un gradient de pression. Elle ne peut pas non plus être expliquée par la résolution du spectromètre ($\sim 2\,\mathrm{cm}^{-1}$) qui reste bien inférieure aux largeurs de phonons observées ($\geq 3\,\mathrm{cm}^{-1}$). L'explication la plus probable est donc une distribution de la fréquence du phonon dans le cristal causée par des inhomogénéités. Afin d'avoir des évolutions en température et pression cohérentes, nous avons systématiquement ajusté le phonon A_{1g} par une fonction gaussienne et le phonon B_{2g} par une lorentzienne. L'ajustement par une fonction de Voigt a été envisagé, mais il implique trop de paramètres libres, dont la signification physique n'est pas immédiate ; ce type d'ajustement a donc finalement été laissé de côté.

Quant au pic parasite, nous l'avons ajusté systématiquement par une fonction gaussienne. Les trois pics ont par ailleurs été ajustés aussi bien sur les spectres mesurés en polarisations parallèles [3] HH que sur ceux en polarisations croisées HV.

5.1.5 Hydrostaticité

Afin de garantir que nos observations n'étaient pas faussées par une possible non-hydrostaticité au niveau de l'échantillon, nous avons mesuré à chaque pression l'écart entre les raies de fluorescence du rubis le plus proche de l'échantillon. En effet, ces raies se déplacent de concert uniquement si la pression est bien hydrostatique (Syassen, 2008). Nous avons donc tracé à chaque pression les spectres de fluorescence du rubis mesurés entre [4] 80 K et 100 K et pointé la position de chaque raie (figure 5.5a). En traçant l'écart entre les raies en fonction de la pression, on voit qu'il est constant à 1 % près (insert de la figure 5.5a). L'hydrostaticité était donc bonne autour de l'échantillon.

5.1.6 Échauffement laser

L'échantillon étant en contact avec les diamants et surtout avec le milieu transmetteur d'helium, la chaleur est plus facilement dissipée que lors des mesures hors cellule de pression où l'échantillon est dans le vide. La méthode de détermination de l'échauffement laser présentée dans la section 3.4.3 présente deux défauts dans le cas des mesures sous pression hydrostatique :

1. Elle nécessite de connaître la conductivité thermique du matériau étudié. Or nous connaissions celle de FeSe, mais il est possible qu'elle change sous pression hydrostatique.

2. Elle sert à déterminer une estimation de l'échauffement *dans le vide* et ne tient donc pas compte dans éventuelles sources de dissipation comme le milieu transmetteur.

3. En l'absence de fuites, la configuration de polarisations HH parallèles aux bords de l'échantillon correspond à la symétrie $A_{1g}+B_{2g}$ (cf. figure 2.4 p.46) et la configuration HV sonde la symétrie B_{1g}. Ici, l'existence de fuites non négligeables dues à la biréfringence des diamants rend les symétries impures et nous préférons utiliser les notations HH et HV.

4. En dessous de 100 K, les raies ne se déplacent plus avec la température.

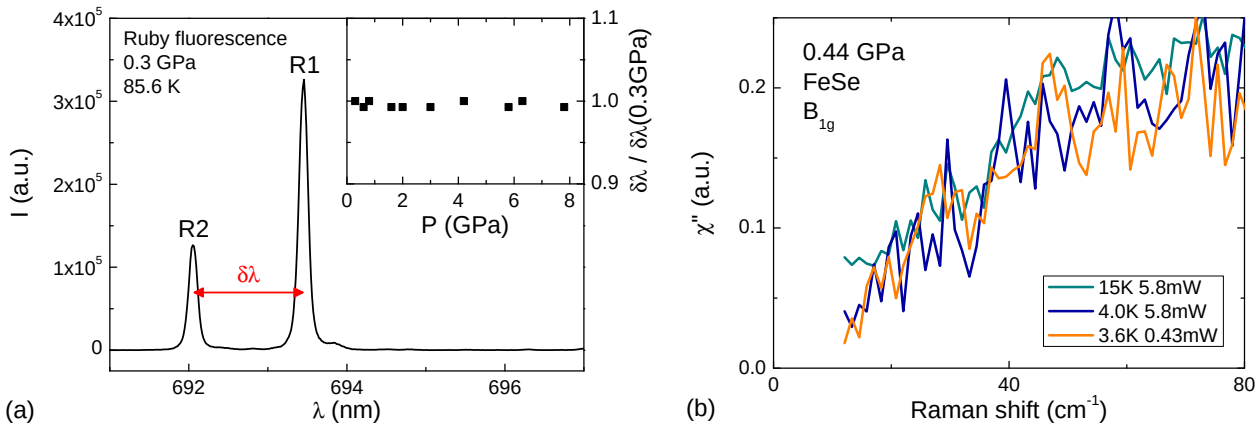


Figure 5.5 – (a) Spectre de fluorescence du rubis mesuré à $(0.3\,\mathrm{GPa}, 85.6\,\mathrm{K})$ montrant les deux raies R1 et R2 et l'écart $\delta\lambda$ entre elles. L'insert montre le ratio $\delta\lambda/\delta\lambda\,(0.3\,\mathrm{GPa})$. Celui-ci est constant, égal à 1.00 ± 0.01 à toute pression, ce qui caractérise une bonne hydrostaticité au niveau du rubis. (b) Spectres Raman mesurés à 0.44 GPa autour de la transition supraconductrice $T_c \approx 11\,\mathrm{K}$. La légende indique pour chaque spectre la température de consigne du contrôleur de température et la puissance laser utilisée.

Afin de vérifier la pertinence de l'estimation obtenue par cette méthode, nous avons étudié l'évolution en température de la réponse Raman mesurée à [5] 0.44 GPa autour de la transition supraconductrice, qui à cette pression a une température critique relativement basse : $T_c \approx 11\,\mathrm{K}$ (figure 5.5b). Les températures indiquées en légende sont les températures de consigne du contrôleur de température, i.e. les températures du cryostat à chaque mesure, sans inclure l'échauffement laser. Le spectre mesuré à une température de consigne de 15 K est donc dans l'état normal. Ceux à 4.0 K et 3.6 K sont en revanche dans l'état supraconducteur, comme le montre la diminution de poids spectral à basse énergie, en dessous de $25\,\mathrm{cm}^{-1}$. De plus, les deux spectres se superposent bien entre $10\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $25\,\mathrm{cm}^{-1}$, ce qui suggère que le spectre à 4.0 K est plusieurs kelvins en dessous de T_c. Les températures effectives et échauffements obtenus par la méthode intégrale de la section 3.4.3 sont présentés dans le tableau 5.1 :

T_{cryo} (K)	30	15	4.0	3.7	3.6	3.6
P_{laser} (mW)	5.8	5.8	5.8	2.0	1.0	0.43
T_{eff} (K)	34	21	18	12	9.6	7.3
$H\,(T_{\mathrm{cryo}})$ (K)	4	6	14	8.3	6.0	3.7

Table 5.1 – Température de consigne T_{cryo}, puissance laser P_{laser}, température effective T_{eff} obtenue par la méthode intégrale de la section 3.4.3 et échauffement laser $H\,(T_{\mathrm{cryo}}) = T_{\mathrm{eff}} - T_{\mathrm{cryo}}$.

Il est clair d'après ce qui précède que les valeurs de l'échauffement ainsi obtenues sont surestimées, ce qui est cohérent avec la dissipation de chaleur permise par le milieu transmetteur d'helium. Nous avons donc considéré que l'échauffement réel dans la cellule de pression

5. La pression indiquée ici est de 0.44 GPa bien que les spectres appartiennent à la série des mesures à 0.8 GPa. Cet écart vient du fait que la pression baisse en dessous de 50 K.

est entre un tiers et la moitié de sa valeur hors cellule de pression. Les températures effectives ainsi obtenues et les échauffements correspondants sont consignés dans le tableau 5.2. Bien entendu, ces valeurs sont des estimations et il faut garder à l'esprit qu'il y a toujours une incertitude d'environ $\pm 0.3\,\mathrm{K/mW}$ sur l'échauffement [6].

T_{cryo} (K)	30	15	4.0	3.7	3.6	3.6
P_{laser} (mW)	5.8	5.8	5.8	2.0	1.0	0.43
T_{eff} (K)	32	17	9	7	6	5
$H\,(T_{\mathrm{cryo}})$ (K)	2	2	5	3.3	2.4	1.4

TABLE 5.2 – Température de consigne T_{cryo}, puissance laser P_{laser}, température effective T_{eff} réaliste et échauffement laser $H\,(T_{\mathrm{cryo}}) = T_{\mathrm{eff}} - T_{\mathrm{cryo}}$ réévalués pour la cellule de pression.

5.2 Évolution des fluctuations nématiques sous pression

Nous avons étudié dans la section 4.1 les fluctuations nématiques de FeSe à pression nulle. Sous pression hydrostatique, la température de transition structurale de FeSe diminue rapidement et s'annule vers 1.5 GPa (Knöner *et al.*, 2015, Terashima *et al.*, 2016a, Sun *et al.*, 2016, Kang *et al.*, 2016). Parallèlement, une phase magnétique apparaît vers 1.0 GPa (Jung *et al.*, 2015, Kothapalli *et al.*, 2016, Kaluarachchi *et al.*, 2016) et la température critique de supraconductivité augmente (Miyoshi *et al.*, 2013, Sun *et al.*, 2016). Nous nous sommes intéressés au devenir des fluctuations nématiques afin de déterminer le rôle de la nématicité vis-à-vis des phases magnétique et supraconductrice.

5.2.1 Disparition progressive des fluctuations nématiques

Puisque T_S diminue avec la pression, il était prévisible que la température T_0 à laquelle divergent les fluctuations nématiques diminue également. Nous avons donc mesuré les dépendances en température de la réponse Raman en dessous de 150 K à basse pression ($P < 1\,\mathrm{GPa}$) puis en dessous de 100 K pour $P > 1\,\mathrm{GPa}$.

5.2.1.1 Spectres de réponse Raman

Nous présentons les spectres de réponse Raman normalisés à $450\,\mathrm{cm}^{-1}$ à 0, 0.3 GPa et 0.6 GPa (figure 5.6) et à 0.8 GPa, 1.6 GPa, 2.0 GPa et 3.0 GPa (figure 5.7). Pour $P < 1\,\mathrm{GPa}$, on voit se développer le pic quasi-élastique (QEP) de basse énergie à haute température ($T > T_S$) puis il diminue dans la phase orthorhombique ($T < T_S$). Cette augmentation devient cependant de plus en plus faible quand la pression augmente.

Pour $P > 1\,\mathrm{GPa}$, les fluctuations nématiques sont devenues très faibles et ne sortent presque plus du bruit. Parallèlement, une déplétion apparaît au-dessus de $130\,\mathrm{cm}^{-1}$. Celle-ci est due à l'apparition d'un gap partiel, que nous allons discuter dans la section 5.3.

6. Cette incertitude est empirique et vient du constat que l'incertitude sur l'échauffement à 5.8 mW est de l'ordre de $\pm 2\,\mathrm{K}$ d'après l'évolution en température des spectres.

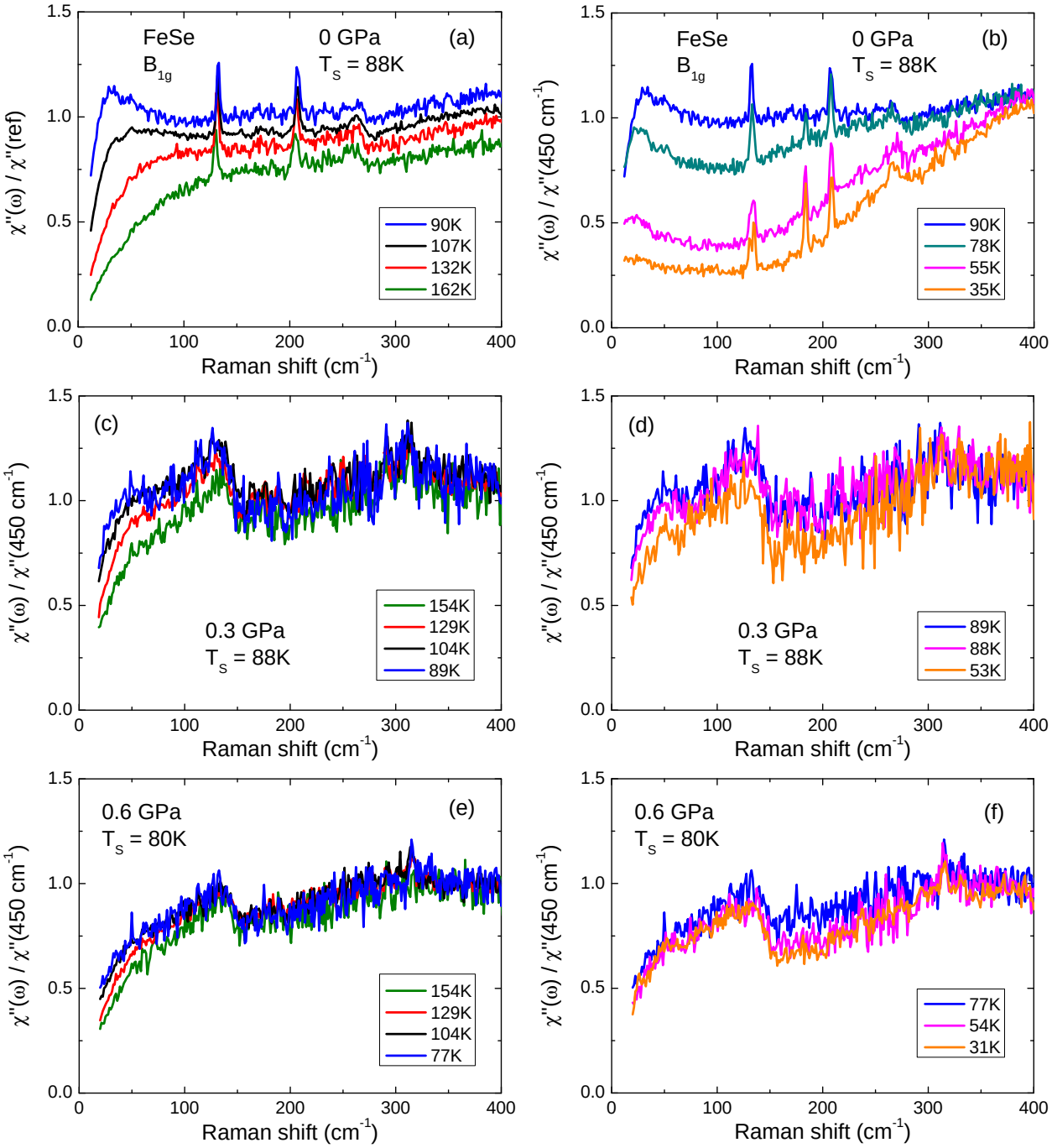


FIGURE 5.6 – Dépendances en température de la réponse Raman B_{1g} normalisée à $(103\,\mathrm{K}, 450\,\mathrm{cm}^{-1})$: (a)–(b) 0 GPa, (c)–(d) 0.3 GPa, (e)–(f) 0.6 GPa. À chaque pression, le panneau de gauche montre les spectres au-dessus de T_S (panneaux a, c, e) et celui de droite les spectres en dessous de T_S (panneaux b, d, f). La détermination de T_S à chaque pression est expliquée dans le texte.

Remarquons que le maximum local du continuum autour de $130\,\mathrm{cm}^{-1}$ n'existe pas à $0\,\mathrm{GPa}$, ce qui implique qu'il s'agit sans doute d'un artefact de la cellule de pression.

Un point important à souligner est que nos mesures sont limitées aux basses fréquences. Or nous avons vu dans la section 4.1 que les fluctuations nématiques à pression ambiante sont constituées de deux contributions dépendant de la température : le QEP de basse énergie ($\omega < 500\,\mathrm{cm}^{-1}$) et un pic plus large qui s'étend jusqu'à $2000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Lors de nos mesures sous pression hydrostatique, nous nous sommes concentrés sur les basses fréquences et n'avons donc mesuré que dans la configuration triple monochromateur du spectromètre. Les spectres ainsi obtenus s'étendent de $12\,\mathrm{cm}^{-1}$ à $470\,\mathrm{cm}^{-1}$. De façon remarquable, les spectres à pression fixée se recouvrent entre $400\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $470\,\mathrm{cm}^{-1}$ sans qu'il soit nécessaire de les renormaliser. Afin de pouvoir effectuer une comparaison avec les spectres à pression ambiante, nous avons normalisé les spectres à chaque pression par rapport à la réponse Raman à $(103\,\mathrm{K}, 450\,\mathrm{cm}^{-1})$ et pour les données à pression ambiante nous avons réalisé une normalisation supplémentaire de façon à ce que les spectres aux différentes températures se recouvrent entre $400\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $450\,\mathrm{cm}^{-1}$. La dépendance en température de la réponse à haute énergie échappe donc à notre analyse. Notons cependant qu'elle contribue très marginalement à la dépendance en température de la susceptibilité nématique (même à $P = 0\,\mathrm{GPa}$) car cette quantité est dominée par les basses énergies.

5.2.1.2 Conductivité Raman et pic quasi-élastique

Comme pour les mesures à pression ambiante, nous voulons quantifier l'augmentation des fluctuations nématiques dans la phase tétragonale et leur diminution dans la phase orthorhombique en calculant la susceptibilité nématique. De plus, nous voulons déterminer leur évolution avec la pression. Pour cela, nous avons calculé la conductivité Raman $\sigma_R(\omega) \equiv \chi''(\omega)/\omega$ à partir de la réponse Raman (normalisée selon la procédure décrite précédemment).

Les spectres de conductivité Raman à $T > T_S$ sont tracés pour six pressions entre $0\,\mathrm{GPa}$ et $3.0\,\mathrm{GPa}$ dans la figure 5.8. Les échelles horizontales et verticales communes des six graphes permettent de bien voir l'évolution de l'amplitude du pic quasi-élastique (QEP) avec la pression. On constate que l'amplitude maximale à fréquence nulle de la conductivité Raman à $T \approx T_S^+$ diminue quand la pression augmente, d'environ un facteur 12 entre $0\,\mathrm{GPa}$ et $3.0\,\mathrm{GPa}$. Cela va de pair avec un plus faible accroissement des fluctuations nématiques avec la température à pression fixée : si l'on note $\alpha(T) \equiv \lim_{\omega\to 0}\sigma_R(\omega, T)$ la conductivité Raman à fréquence nulle, le ratio $R_\alpha \equiv \alpha(T_S)/\alpha(T_S + 30\,\mathrm{K})$ vaut $R_\alpha \approx 2$ à $0\,\mathrm{GPa}$, $R_\alpha \approx 1.5$ à $0.8\,\mathrm{GPa}$, $R_\alpha \approx 1.4$ à $1.6\,\mathrm{GPa}$ et $R_\alpha \approx 1.1$ à $3.0\,\mathrm{GPa}$, où $T_{S,m}(3\,\mathrm{GPa}) \approx 40\,\mathrm{K}$ (Sun *et al.*, 2016). De plus, à $3.0\,\mathrm{GPa}$, la conductivité Raman atteint un maximum à $\sim 20\,\mathrm{cm}^{-1}$ et n'a donc pas une forme de Lorentzienne centrée sur $\omega = 0$, ce qui suggère que l'augmentation de poids spectral observée à basse fréquence n'est pas due à des fluctuations nématiques. Le QEP s'affaiblit donc rapidement avec la pression, en accord avec la diminution de T_S et disparaît entre $1.6\,\mathrm{GPa}$ et $3.0\,\mathrm{GPa}$.

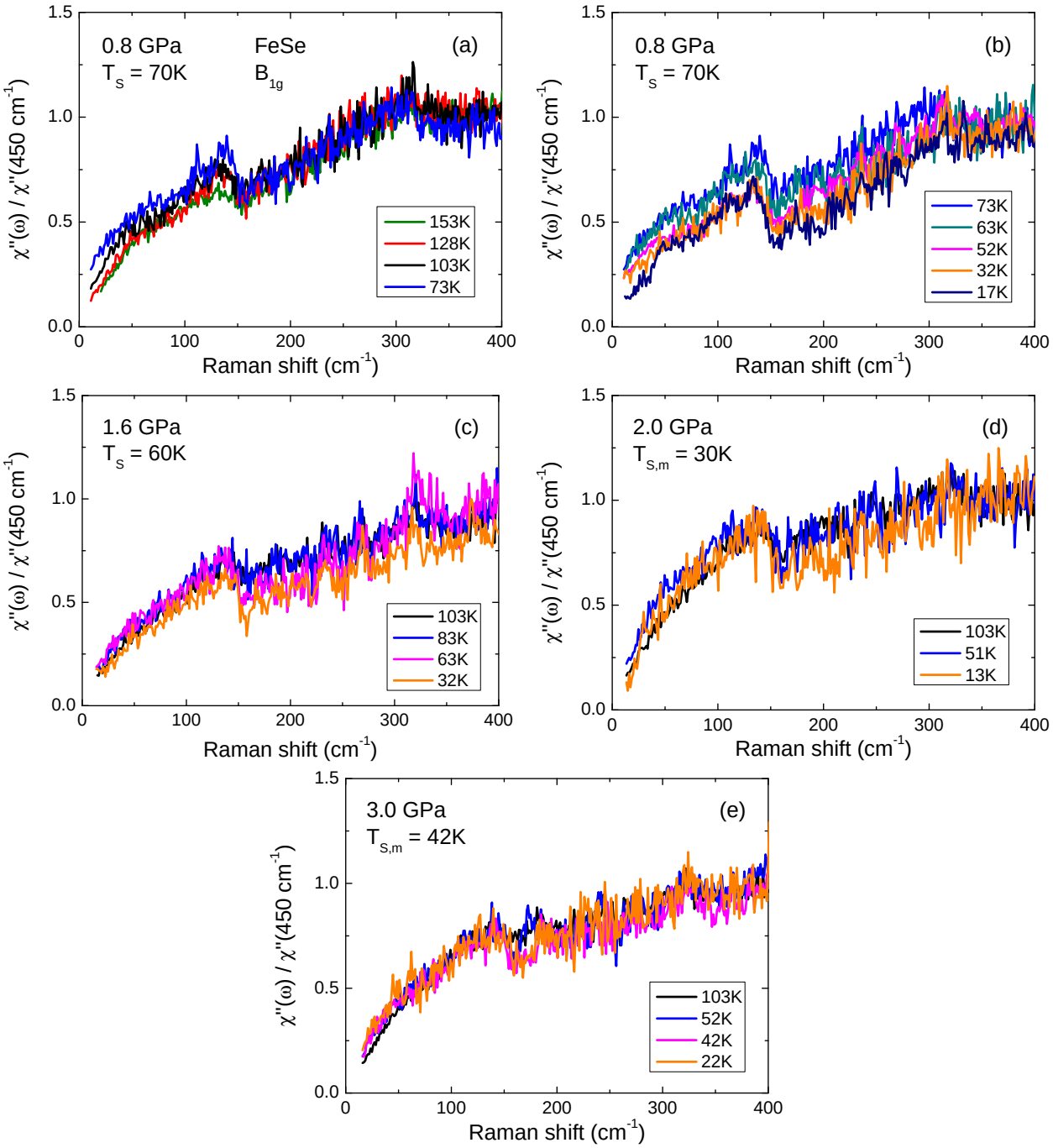


FIGURE 5.7 – Dépendance en température de la réponse Raman B_{1g} normalisée à (a) 0.8 GPa $T > T_S$, (b) 0.8 GPa $T < T_S$, (c) 1.6 GPa, (d) 2.0 GPa et (e) 3.0 GPa. Au-delà de 1 GPa, il n'y a plus de fluctuations clairement identifiables ; en revanche, il y a une perte de poids spectral vers $150 - 200\,\mathrm{cm}^{-1}$ entre 100 K et 10 K. Les valeurs de $T_{S,m}$ sont estimées à partir de (Sun *et al.*, 2016).

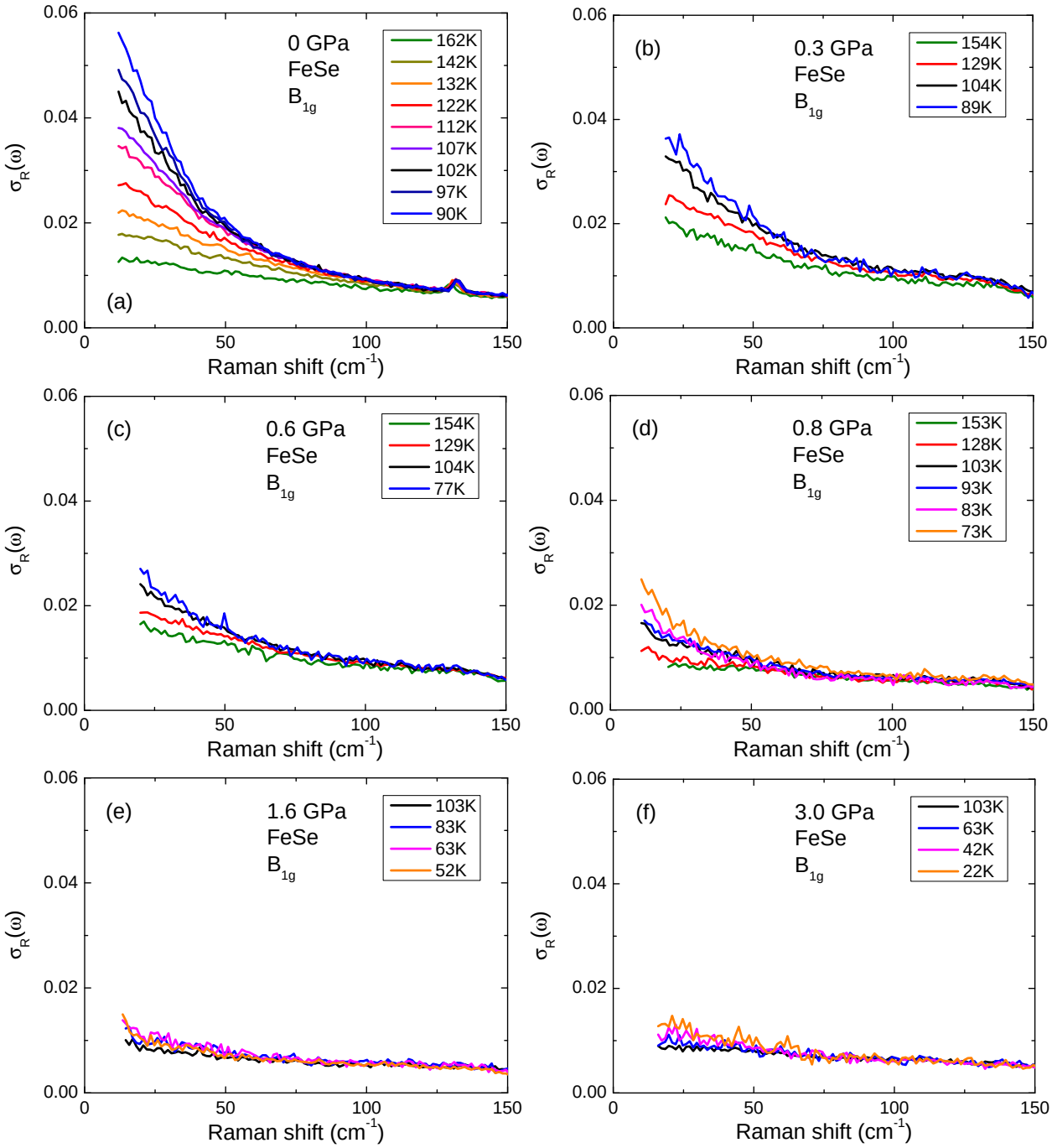


FIGURE 5.8 – Dépendances en température de la conductivité Raman σ_R au-dessus de T_S pour $P < 2\,\mathrm{GPa}$ et au-dessus de $T_{S,m}$ pour $P = 3.0\,\mathrm{GPa}$. À $0.8\,\mathrm{GPa}$, la coupure du prémonochromateur a été abaissée entre $153\,\mathrm{K}$ et $128\,\mathrm{K}$, d'où le décalage des spectres.

5.2.2 Susceptibilité nématique

Pour le calcul de la susceptibilité nématique χ_0, nous avons intégré la conductivité Raman sur l'intervalle $[0 - 470\,\mathrm{cm}^{-1}]$. Cet intervalle contient l'essentiel du comportement critique nématique. En effet, la partie haute énergie étant peu critique (cf. chapitre précédent) elle n'influence que marginalement le comportement qualitatif en température près de T_S qui nous intéresse ici. Nous notons [7] χ_0^{LE} la quantité ainsi calculée (figure 5.9) :

$$\chi_0^{\mathrm{LE}} = \int_0^{\omega_{c,p}} \frac{\chi''_{\mathrm{B_{1g}}}(\Omega)}{\Omega} \mathrm{d}\Omega \tag{5.1}$$

avec $\omega_{c,p} = 470\,\mathrm{cm}^{-1}$. A pression nulle la susceptibilité nématique de FeSe est bien décrite par une loi de Curie-Weiss (cf. chapitre 4) :

$$\chi_0(T) = C_1 + \frac{C_2}{T - T_0} \tag{5.2}$$

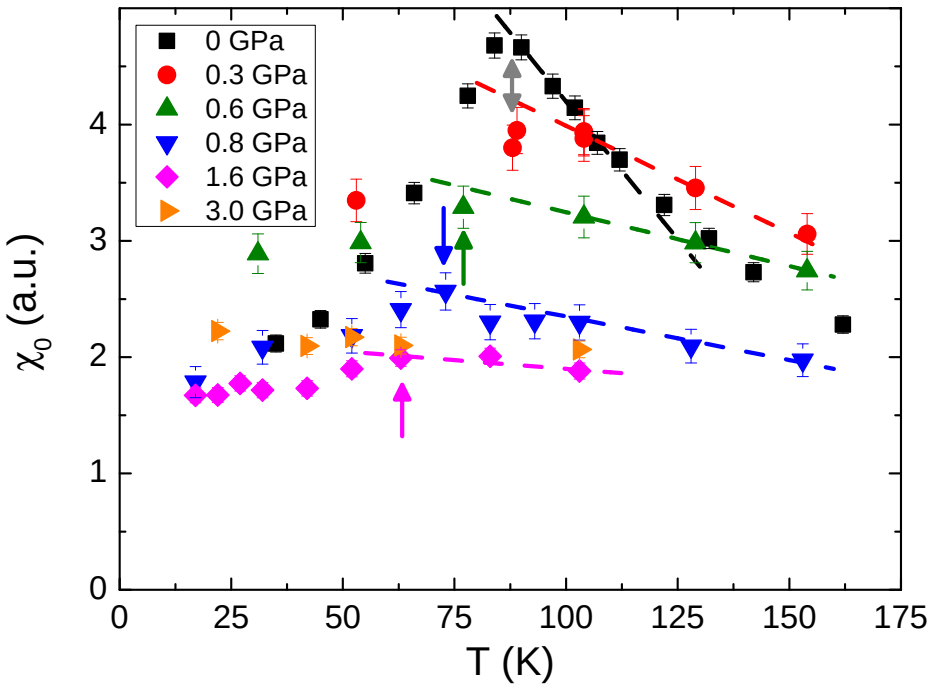


FIGURE 5.9 – Susceptibilité nématique χ_0^{LE} intégrée entre 0 et $470\,\mathrm{cm}^{-1}$. Les flèches indiquent T_S, déterminée par la déviation des points expérimentaux par rapport aux droites en tirets. Les droites en traits pointillés sont des ajustements linéaires de la pente à $\sim 100\,\mathrm{K}$ qui permettent notamment d'identifier à chaque pression en dessous de quelle température la susceptibilité nématique diminue. Nous avons déterminé cette température comme étant la T_S de notre échantillon, qui est indiquée par une flèche verticale à chaque pression. La double flèche grise est commune aux données à 0 GPa et 0.3 GPa.

7. LE pour « *Low Energies* ».

L'allure générale des courbes est conforme au cas hors cellule (figure 5.9) : à $T > T_S$, la susceptibilité croît jusqu'à un maximum à T_S puis chute sous T_S. Leur évolution sous pression traduit l'affaiblissement des fluctuations nématiques de deux manières : d'une part l'amplitude du maximum diminue rapidement avec la pression, ce qui reflète l'atténuation du QEP dans les spectres Raman. D'autre part la pente à $\sim 100\,\mathrm{K}$, indiquée par les droites en traits pointillés, diminue également, ce qui implique une diminution rapide de T_0 (en valeur relative) avec la pression, en supposant que les variations du coefficient C_2 sont faibles (voir ci-dessous la discussion de la figure 5.10). Remarquons par ailleurs que la susceptibilité statique à 3.0 GPa a une dépendance en température quasi-plate, qui ne semble pas affectée par la transition magnéto-structurale à $T_{S,m} \approx 40\,\mathrm{K}$ (Sun *et al.*, 2016). Ce constat suggère que les fluctuations nématiques sont absentes des spectres Raman à 3.0 GPa.

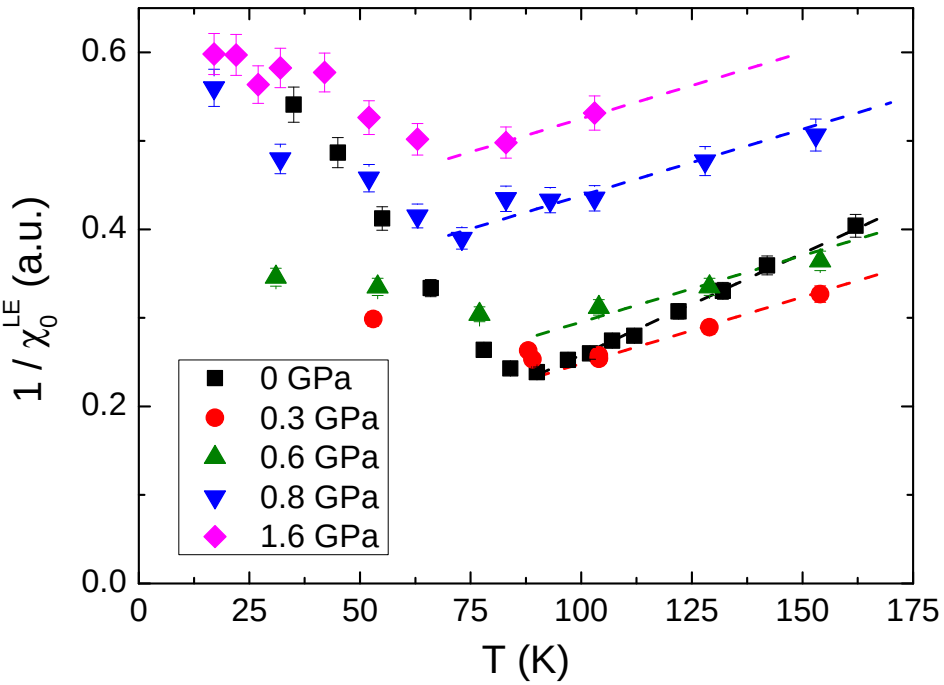


FIGURE 5.10 – Inverse de χ_0^{LE} en fonction de la température. Les droites en pointillés sont des ajustements linéaires à $T \gtrsim T_S$ pour $P < 1\,\mathrm{GPa}$ et un guide pour les yeux à 1.6 GPa.

Il apparaît en outre sur la figure 5.9 que la susceptibilité nématique à haute température est plus faible à 0 GPa qu'à 0.3 GPa et 0.6 GPa. Cela suggère que le terme constant C_1 de l'équation (5.2) associé à la composante non critique de χ_0, devient strictement positif sous pression, contrairement à 0 GPa où il est nul (chapitre 4). Il provient sans doute d'un fond extrinsèque dû à la phase parasite ou aux bords du cristal. Au vu du faible écart entre les données à 0 et à 0.3 GPa à 150 K, nous pouvons néanmoins considérer qu'il reste négligeable devant $C_2/\left(T - T_0^{\mathrm{LE}}\right)$ à toute pression pour $T \leq 150\,\mathrm{K}$. Nous pouvons alors tracer l'inverse de χ_0^{LE} (figure 5.10) qui a un comportement linéaire proche de T_S :

$$\frac{1}{\chi_0^{\mathrm{LE}}}\left(T \gtrsim T_S\right) \approx \frac{T - T_0^{\mathrm{LE}}}{C_2} \tag{5.3}$$

Nous pouvons ainsi réaliser à chaque pression un ajustement linéaire de $1/\chi_0^{\mathrm{LE}}(T)$ pour estimer T_0^{LE}, ce qui permet de pallier le manque de points qui empêche de réaliser directement un ajustement de Curie-Weiss sur $\chi_0^{\mathrm{LE}}(T)$. Le faible nombre de points à certaines pressions conduisant à des variations importantes des paramètres d'ajustement, nous avons fixé la pente $1/C_2$ qui de fait varie peu sous pression, sauf à 0 GPa où il est clair qu'elle est plus importante. En outre le coefficient $1/C_2$ est à peu près constant avec le dopage dans CoBa122 (Gallais et Paul, 2016). Notons enfin que l'ajustement linéaire de $1/\chi_0^{\mathrm{LE}}(T)$ à 0 GPa donne une température $T_0^{\mathrm{LE}} = -13 \pm 4$ K, légèrement plus faible que la valeur $T_0 = 15 \pm 10$ K trouvée pour la susceptibilité nématique intégrée sur toute la gamme d'énergies $[0 - 2100\,\mathrm{cm}^{-1}]$ (cf. section 4.1). Il est donc probable que les valeurs de T_0^{LE} extraites pour les autres pressions soient également sous-estimées. Cela et la variabilité des ajustements nous ont conduits à leur associer des barres d'erreurs importantes de ± 30 K.

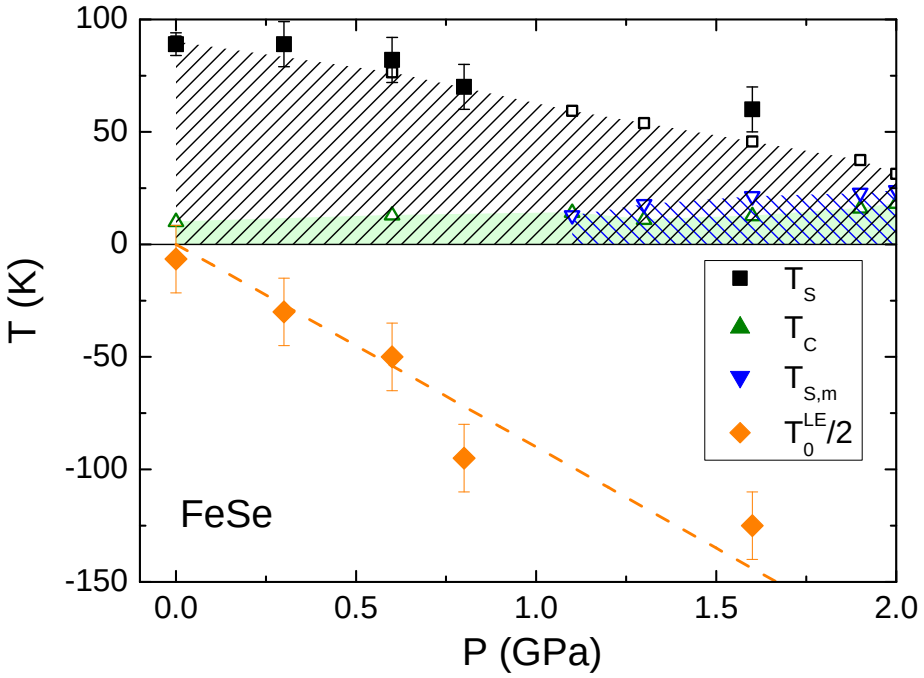


Figure 5.11 – Diagramme de phases Température – Pression de FeSe pour $P < 2$ GPa montrant T_S et T_0^{LE} estimées d'après nos données Raman (symboles pleins), superposées à des valeurs de T_S, T_c et $T_{S,m}$ issues des mesures de RMN de Wang *et al.*, 2016a (symboles creux). N.B. : afin que toutes les échelles de température soient bien lisibles, T_0^{LE} a été divisée par 2. T_0^{LE} est négative ou nulle à toute pression. La ligne en tirets orange est un guide pour les yeux.

Les valeurs de T_S et T_0^{LE} extraites de nos données Raman sont synthétisées dans le diagramme de phases de la figure 5.11. La diminution rapide de T_0^{LE} indique que le point critique quantique nématique électronique est localisé à très basse pression dans FeSe. Les fluctuations nématiques n'ont donc vraisemblablement pas un rôle prépondérant dans l'augmentation significative de T_c au-delà de 2 GPa. Ce résultat pourrait paraître contradictoire avec le fait que supraconductivité et orthorhombicité font bon ménage à $P = 0$ (section 1.4.2.3). Pour-

tant, cette coexistence entre les deux phases n'implique pas que les fluctuations nématiques favorisent l'existence de la phase supraconductrice à pression nulle. En effet, la synergie entre supraconductivité et orthorhombicité peut aussi apparaître en l'absence de fluctuations nématiques. C'est précisément le cas de FeSe sous pression, où la T_c augmente entre 2 GPa et 6 GPa dans la phase magnétique, qui est également orthorhombique, mais les fluctuations nématiques ont disparu dans cet intervalle de pression. Il est donc probable que l'augmentation de T_c soit due, aussi bien à pression nulle que sous pression, à un facteur tiers, par exemple des fluctuations magnétiques.

Nos mesures sous pression montrent donc un fort affaiblissement des fluctuations nématiques dans FeSe, qui disparaissent à $P > 1.6$ GPa i.e. à la pression à laquelle la transition magnétique et la transition structurale deviennent simultanées et du premier ordre (Kothapalli *et al.*, 2016).

5.3 Ouverture d'un gap partiel à haute température

En analysant les spectres de réponse Raman, nous avons vu l'ouverture d'un gap partiel inattendu. Nous le décrivons, en donnons une interprétation physique et traçons un nouveau diagramme de phases Température – Pression de FeSe jusqu'à 8 GPa.

5.3.1 Observation du gap

L'observation des dépendances en température des spectres Raman sous pression fait apparaître entre $\omega_{g,1} = 130\,\mathrm{cm}^{-1}$ et [8] $\omega_{g,2} = 200\,\mathrm{cm}^{-1}$ une perte de poids spectral qui ne peut pas être expliquée simplement par l'affaiblissement du QEP nématique sous la transition structurale. En effet, à pression ambiante, la perte de poids spectral en dessous $130\,\mathrm{cm}^{-1}$ est plus importante que celle entre $130\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $250\,\mathrm{cm}^{-1}$ (cf. figure 5.6a). À partir de 1.6 GPa elle devient au contraire négligeable par rapport à celle entre $130\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $250\,\mathrm{cm}^{-1}$ (5.7a et b). Entre les deux la tendance s'inverse progressivement (5.6d, f et h). De plus, une perte de poids spectral est également visible à 3.0 GPa alors même que les fluctuations nématiques à cette pression ont disparu.

À 1.6 GPa, l'ouverture d'un gap partiel apparaît distinctement. Nous avons vu dans la section 5.2.1 que les fluctuations nématiques sont négligeables à cette pression, d'où la quasi-superposition à basse énergie des courbes de la figure 5.7a. Au contraire, l'aire coloriée en vert sur la figure 5.12a montre que le poids spectral entre $130\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $400\,\mathrm{cm}^{-1}$ diminue sensiblement entre 103 K et 32 K. De même entre 103 K et 14 K pour les spectres à 4.2 GPa (figure 5.12b). Il s'avère que cette déplétion existe à toutes les pressions, indépendamment de l'existence ou non d'une transition nématique. On peut lui associer une nouvelle échelle de température T^*.

Afin de déterminer T^* à chaque pression, nous avons calculé le poids spectral $S(T)$ en intégrant la réponse Raman entre $\omega_{g,1}$ et $\omega_{g,2}$:

8. La borne supérieure s'étend jusqu'à $\sim 350\,\mathrm{cm}^{-1}$ pour certaines pressions, e.g. 1.6 GPa et 4.2 GPa (figure 5.12) mais c'est toujours entre $130\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ que la déplétion est la plus marquée.

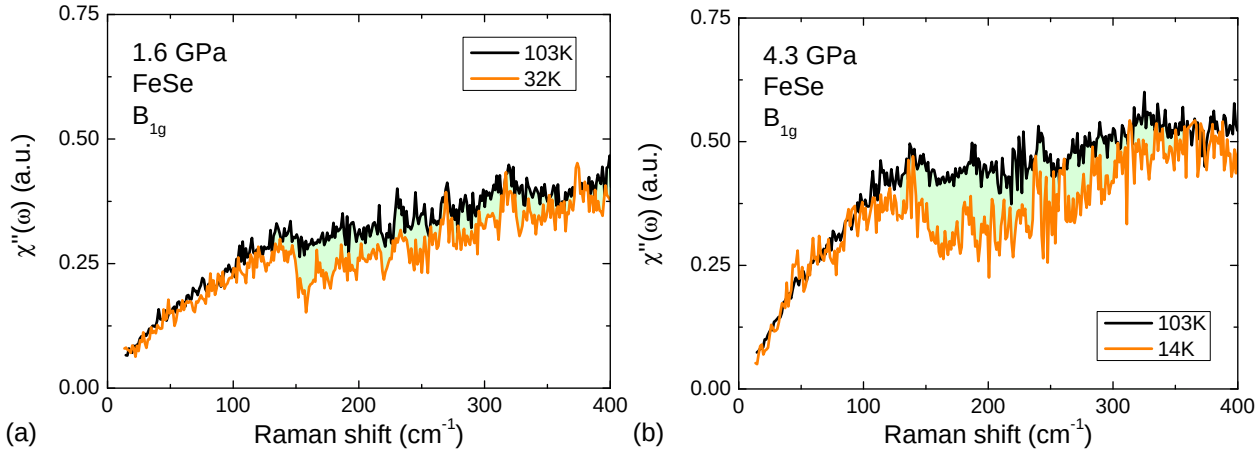


Figure 5.12 – Mise en évidence du gap partiel sous pression hydrostatique dans les spectres de réponse Raman (a) à 1.6 GPa et (b) à 4.2 GPa. Bien qu'il n'y ait plus de fluctuations nématiques à basse énergie ($\omega < 130\,\mathrm{cm}^{-1}$) on voit sur les spectres à basse température une perte de poids spectral qui commence à $130\,\mathrm{cm}^{-1}$ et s'étend jusqu'à au moins $350\,\mathrm{cm}^{-1}$. Pour la mettre en évidence, nous avons colorié en vert l'aire entre les courbes à haute et basse température. À noter que les spectres ne sont pas renormalisés, contrairement à ceux de la section 5.2.

$$S\left(T\right) = \int_{\omega_{g,1}}^{\omega_{g,2}} \chi''\left(T,\Omega\right)\,\mathrm{d}\Omega \tag{5.4}$$

Bien que l'évolution en température des spectres suggère que la déplétion s'étend au-delà de $\omega_{g,2}$, l'intégration jusqu'à une borne supérieure à $\omega_{g,2}$ est trop incertaine car elle dépend de la soustraction du pic parasite, qui peut varier d'une température à l'autre, même si elle est réalisée systématiquement de la même manière.

5.3.2 Température d'apparition T^* et diagramme de phases de FeSe

Nous avons tracé pour chaque pression [9] dans les figures 5.13 et 5.14 l'évolution en température du poids spectral intégré entre $\omega_{g,1}$ et $\omega_{g,2}$. À haute température, le poids spectral $S\left(T\right)$ atteint une saturation puis il chute quand on abaisse la température. Nous avons défini T^* comme la température à laquelle commence la chute. Pour $P < 1\,\mathrm{GPa}$, elle coïncide avec $T_S \pm 10\,\mathrm{K}$. La chute à 0 GPa est plus importante que sous pression, à cause de la perte de poids spectral du pic de haute énergie (cf. section 4.1).

À 1.6 GPa, la déplétion commence à $T^* = 85 \pm 10\,\mathrm{K}$. Nous devons être prudent en comparant cette température avec T_S. En effet, la déplétion à 1.6 GPa influe sans doute sur χ_0^{LE} et réciproquement, d'où l'ambiguïté sur les températures de leurs maxima respectifs. Les T_S et T^* à cette pression pourraient donc être plus éloignées l'une de l'autre que ce que nous avons déterminé sur les figures 5.9 et 5.13. Cependant, toutes les études de la littérature (Miyoshi

9. Sauf à 2 GPa car nous n'avions pas assez de points à cette pression.

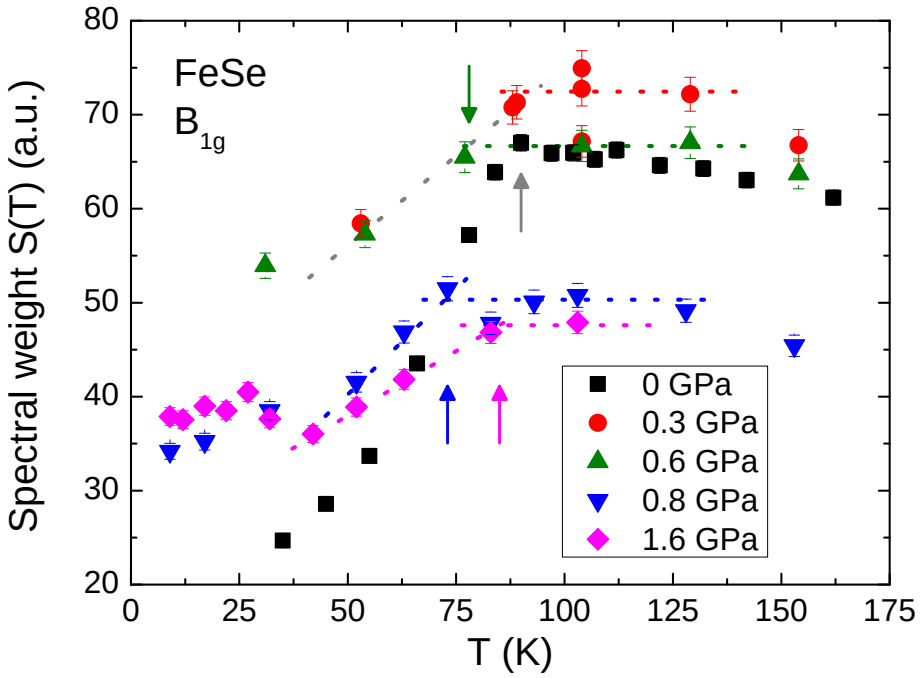


FIGURE 5.13 – Évolution en température de l'aire intégrée entre $130\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ pour $P < 2\,\mathrm{GPa}$. Les lignes pointillées sont des guides pour le yeux, qui permettent de distinguer les deux régimes de températures : $T > T^*$, où le poids spectral $S(T)$ sature ; et $T < T^*$ où $S(T)$ diminue. Les flèches en traits pleins indiquent T_S. La ligne pointillée grise est commune à 0.3 GPa et 0.6 GPa, tandis que la flèche grise est commune à 0 GPa et 0.3 GPa.

et al., 2013, Terashima *et al.*, 2015, Kaluarachchi *et al.*, 2016, Wang *et al.*, 2016a) rapportent $T_S\,(1.6\,\mathrm{GPa}) < 70\,\mathrm{K}$. Il est donc raisonnable de penser que la déplétion observée n'est pas simplement due à la disparition des fluctuations nématiques et qu'elle commence au-dessus de T_S.

La diminution de $S(T)$ à 3.0 GPa se produit entre 52 K et 42 K, soit proche de la température de transition magnéto-structurale $T_{S,m}\,(3\,\mathrm{GPa}) \approx 40\,\mathrm{K}$ observée en diffraction de rayons X et en transport (Kothapalli *et al.*, 2016, Sun *et al.*, 2016). De plus, la perte de poids spectral correspondante s'étend sur $\sim 50\,\mathrm{cm}^{-1}$ (cf. figure 5.7e), soit une gamme d'énergies significativement réduite par rapport aux autres pressions et qui rend son identification moins certaine. Nous attribuons donc cet effet à la transition magnéto-structurale. Des mesures complémentaires seraient nécessaires pour confirmer le comportement observé à cette pression.

À 4.2 GPa, la diminution du poids spectral commence vers 90 K (figure 5.14) bien au-dessus de la température de transition magnéto-structurale $T_{S,m}\,(4\,\mathrm{GPa}) = 45 \pm 10\,\mathrm{K}$ (Kothapalli *et al.*, 2016, Sun *et al.*, 2016). À 5.8 GPa et 6.3 GPa, nous ne pouvons déterminer que des bornes inférieures de T^* car nos points de données ne vont pas jusqu'à suffisamment haute température. En outre, la déplétion s'accentue à 4.2 GPa sous $35 \pm 5\,\mathrm{K}$ et à 5.8 GPa sous $50 \pm 5\,\mathrm{K}$. Cette déplétion additionnelle est probablement due à la transition magnéto-structurale à $T_{S,m}$. Dans ce cas, elle serait associée au gap d'onde de densité de spin, comme

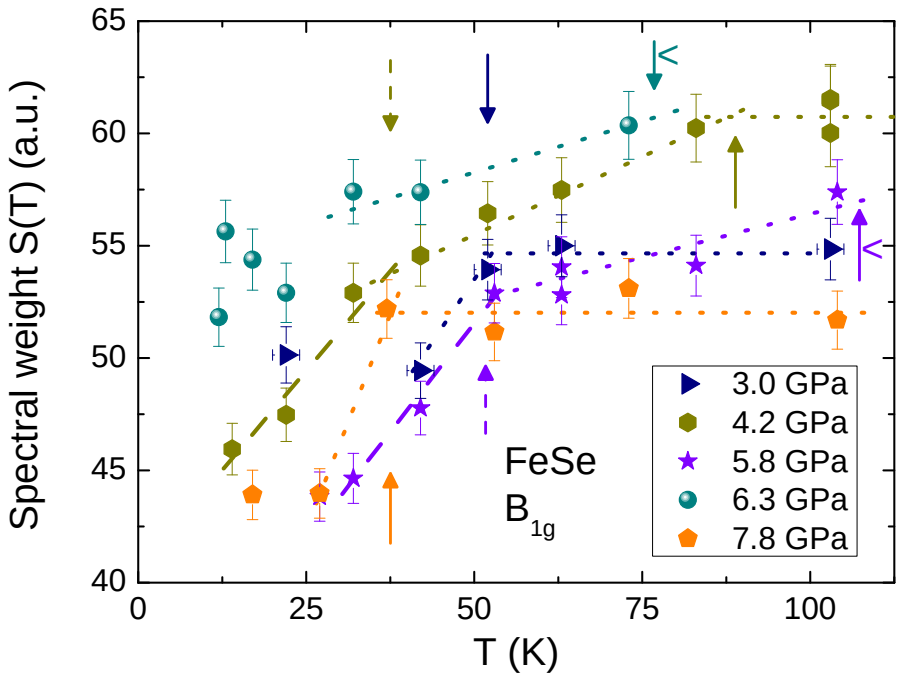


Figure 5.14 – Analogue de la figure 5.13 mais pour $P > 3\,\mathrm{GPa}$. À 4.2 GPa et 5.8 GPa, la chute du poids spectral s'accentue sous $T_{S,m}$ (marquée par les flèches en tirets) ce qui est indiqué par les lignes en tirets, qui sont des guides pour les yeux. Le symbole $<$ à droite des flèches en trait plein indique qu'il s'agit de bornes inférieures pour T^*.

observé dans Ba122 (Chauvière *et al.*, 2011).

Enfin, à 7.8 GPa, la chute de poids spectral est brutale et se produit à $27\,\mathrm{K} < T^* < 37\,\mathrm{K}$. La température T^* est donc proche de la température critique T_c à cette pression. Il est toutefois peu probable que la déplétion soit un simple effet de la transition supraconductrice puisqu'elle s'étend jusqu'à au moins $320\,\mathrm{cm}^{-1}$ (cf. figure 5.19b) ce qui correspondrait à un pic de paires brisée d'énergie $2\Delta \sim 320\,\mathrm{cm}^{-1}$ soit $2\Delta/k_B \cdot T_c \approx 13$. Or un ratio aussi élevé n'a jamais été observé dans les FeSC pour une telle T_c [10]. Quoi qu'il en soit, il est clair que $T^* \leq T_c$ i.e. T^* est fortement réduite à 7.8 GPa.

Nous synthétisons nos résultats en traçant un diagramme de phases Température – Pression avec nos valeurs de T_S, T^* et $T_{S,m}$, comparées aux températures caractéristiques extraites des mesures de RMN de Wang *et al.* (2016a) et de transport de Sun *et al.* (2016) (figure 5.15). Pour rappel, « notre » T_S est la température en dessous de laquelle la susceptibilité nématique χ_0^{LE} diminue ; T^* est la température en dessous de laquelle le poids spectral $S(T)$ diminue ; et $T_{S,m}$ est la température en dessous de laquelle la chute de $S(T)$ s'accentue.

Nos valeurs de T_S sont en bon accord avec celles de Wang *et al.* (2016a). En dessous de 1 GPa les mesures de Raman ne détectent pas de différence significative entre T^* et T_S aux incertitudes expérimentales de $\pm 10\,\mathrm{K}$ près. Nos valeurs de T^* sont par ailleurs dans le même intervalle de températures de $70\,\mathrm{K} - 90\,\mathrm{K}$ que celles extraites des mesures de RMN,

10. Le ratio $2\Delta/k_B \cdot T_c$ vaut environ 7 pour KBa122 optimalement dopé, pour lequel $T_c = 38\,\mathrm{K}$ (Boehm *et al.*, 2014).

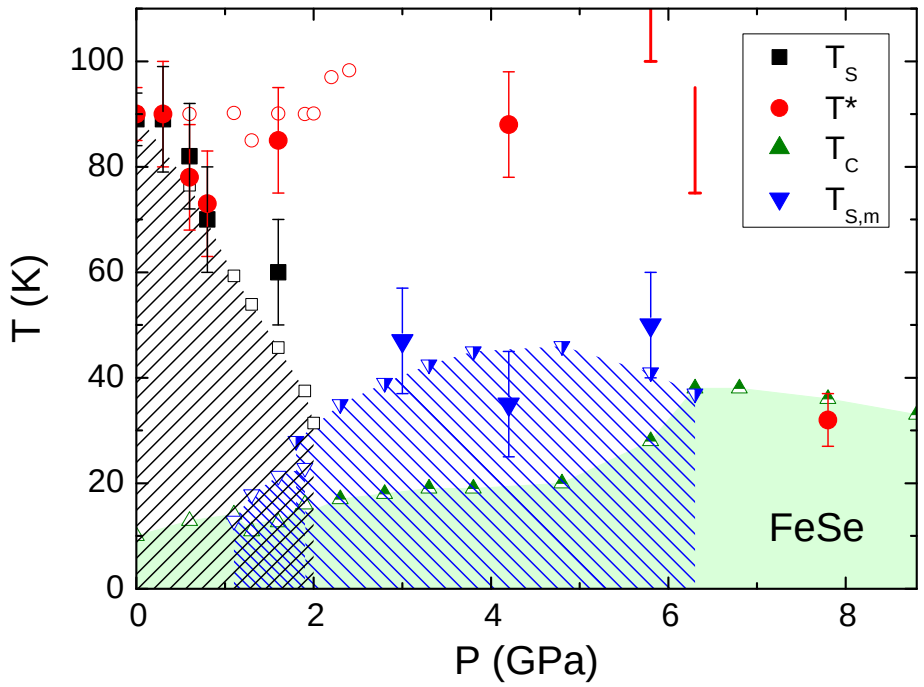


FIGURE 5.15 – Diagramme de phases Température – Pression de FeSe montrant T_S, T^* et $T_{S,m}$ estimées d'après nos données Raman (symboles pleins) superposées à des valeurs de T_S, T^*, T_c et $T_{S,m}$ issues des mesures de transport de Sun *et al.*, 2016 (symboles semi-pleins) et de RMN de Wang *et al.*, 2016a (symboles creux). Les barres d'erreurs sans symbole à 5.8 GPa et 6.3 GPa indiquent des bornes inférieures pour T^*.

qui les déterminent par l'augmentation du taux de relaxation spin-réseau, ce qui correspond à l'apparition de fluctuations magnétiques (Imai *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2016a). Il est donc probable que le gap partiel que nous observons soit également associé aux fluctuations magnétiques.

Cette observation pose la question du lien avec le pseudogap dans les cuprates. En effet, on sait que ce dernier se manifeste dans les spectres Raman par une perte de poids spectral dans une gamme d'énergies finie (Nemetschek *et al.*, 1997, Gallais *et al.*, 2005, 2006). En définissant T^* la température à laquelle la déplétion apparaît, et ω_{PG} l'énergie à laquelle elle se referme, Sacuto *et al.* (2013) ont montré qu'il existe une relation de *scaling* indépendante du dopage entre ω_{PG} et T^* dans $Bi_2Sr_2CaCuO_{2+\delta}$: $\omega_{PG} \approx 4.3 \cdot T^*$. Dans notre cas, $\omega_{PG} \approx 350\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $T^* \approx 90\,\mathrm{K}$, ce qui donne $\omega_{PG} \approx 5.6 \cdot T^*$. Les ratios ω_{PG}/T^* sont donc du même ordre de grandeur dans les deux systèmes. Il ne s'agit cependant que d'une première similitude et une étude plus approfondie de cette perte de poids spectral serait nécessaire pour déterminer la nature de la « phase » $T < T^*$ dans FeSe sous pression hydrostatique. De plus, aucune étude théorique à ce jour n'a prévu ni expliqué cette « phase » ni sa manifestation par spectroscopie Raman.

L'observation d'un gap partiel entre $130\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $200\,\mathrm{cm}^{-1}$ nous conduit donc à faire l'hypothèse d'une phase nouvelle, ou plus probablement d'un *crossover*, caractérisé par une

augmentation rapide des fluctuations magnétiques et une perte partielle des excitations électroniques.

5.4 Phonons : deux régimes de pressions

Dans les sections 5.2 et 5.3, nous nous sommes focalisés sur le continuum électronique. Nous nous penchons maintenant sur les phonons, qui reflètent les propriétés structurales du système. Mais celles-ci sont intimement liées aux propriétés électroniques via le couplage électron-phonon. En particulier, un changement dans leur comportement en l'absence de transition structurale est une indication forte de transformations au niveau électronique. C'est ce que nous montrons par l'analyse en fonction de la pression des phonons A_{1g} du selenium et B_{2g} du fer. Dans toute cette section, afin de diminuer le nombre de points et de réduire leurs dispersions, nous avons calculé pour chaque couple (Pression, Température) de chacun des deux phonons la moyenne des paramètres d'ajustement en polarisations parallèles ($A_{1g} + B_{2g}$) et croisées (B_{1g}).

La figure 5.16 montre les dépendances en pression expérimentales des positions des deux phonons à trois températures : $103\,\mathrm{K} > T_S, T_m, T_c$; $53\,\mathrm{K}$ (sous T_S à basse pression mais au-dessus de T_c à toutes les pressions) et $20\,\mathrm{K} < T_{S,m}$. À chaque température, les fréquences des deux phonons augmentent linéairement avec la pression. Ce durcissement présente une rupture de pente à une pression critique $P^* = 2.2 \pm 0.5\,\mathrm{GPa}$, identique pour les deux phonons et indépendante de la température.

Le comportement expérimental de la position des phonons contraste avec les calculs de DFT qui ne prévoient pas d'anomalie autour de 2 GPa mais en prévoient une à 6 GPa, qui n'est pas observée expérimentalement (Ye *et al.*, 2013). Cet écart peut s'expliquer par le fait que les calculs de DFT ne reproduisent pas bien la structure électronique au niveau de Fermi, sur laquelle le phonon A_{1g} a un impact fort de par sa modulation de la hauteur des atomes de selenium par rapport aux plans d'atomes de fer (Kuroki *et al.*, 2009). La prise en compte de cette modulation est d'autant plus importante qu'elle dépend significativement de la pression (Mandal *et al.*, 2014).

Nous nous sommes également intéressés à l'évolution de la largeur des phonons avec la pression. Comme pour la position, nous avons séparé chaque graphe en deux régions : $P < P^*$ et $P > P^*$ (figure 5.17). Ici nous avons pris pour P^* la pression à laquelle la largeur présente un minimum local sur l'intervalle $[1\,\mathrm{GPa}, 4\,\mathrm{GPa}]$. On retrouve pour les deux phonons et à toutes les températures une valeur de P^* comprise entre $\sim 1.7\,\mathrm{GPa}$ et $\sim 2.7\,\mathrm{GPa}$, ce qui valide la valeur déterminée précédemment par l'analyse des positions : $P^* = 2.2 \pm 0.5\,\mathrm{GPa}$.

C'est la largeur du phonon du fer qui présente les effets les plus remarquables : entre 0 et 1 GPa, elle est quasiment doublée. Elle rechute brutalement à P^* avant de recommencer à s'élargir entre 3 GPa et 4 GPa. La tendance est analogue pour le phonon du selenium bien que les variations soient moins amples.

Interprétons ces anomalies. Les contributions à la largeur des phonons du désordre et des effets anharmoniques (cf. chapitre 4, équation 4.22) sont a priori peu dépendantes de la pression. Ces deux contributions n'interviennent pas ici puisqu'au contraire nous voyons une forte dépendance en pression alors même que la structure cristalline ne change pas [11]. C'est

11. En tout cas pas à 103 K où Svitlyk *et al.* (2016) ont montré que la structure reste tétragonale sur toute

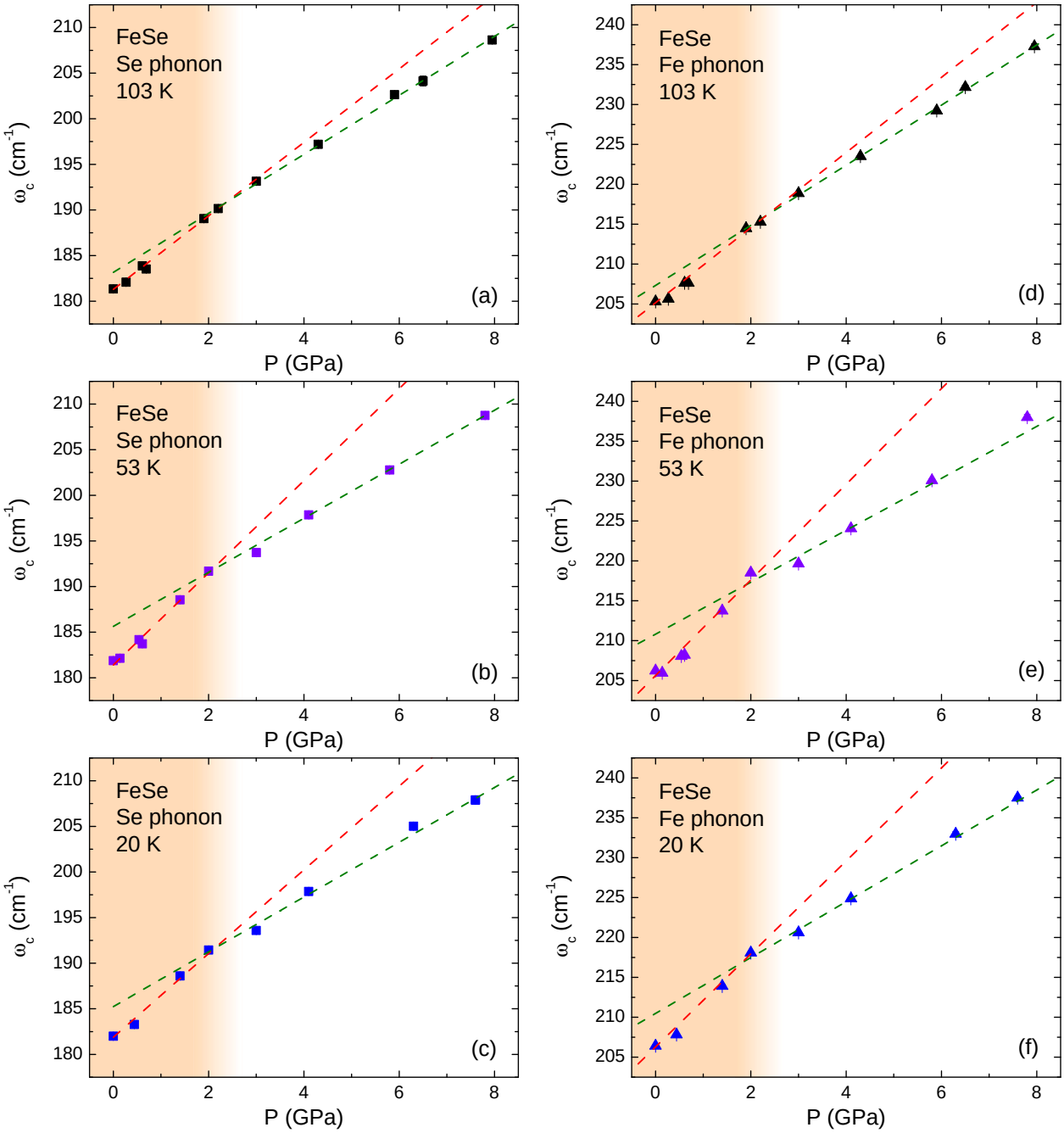


FIGURE 5.16 – Évolution des fréquences des phonons (a)–(c) A_{1g} du selenium et (d)–(f) B_{2g} du fer extraites des ajustements gaussien et lorentzien respectivement. Les droites en pointillés rouges et vertes sont des ajustements linéaires des points expérimentaux entre 0 GPa et 2 GPa et entre 2 GPa et 8 GPa respectivement. Elles s'intersectent à une pression $P^* = 2.2 \pm 0.5$ GPa. Les régions $P < P^*$ et $P > P^*$ sont sur fonds beige et blanc respectivement. Tous les points expérimentaux ont des barres d'erreur verticales, mais, dans le cas des fréquences des phonons, leur amplitude est généralement inférieure à la taille des symboles.

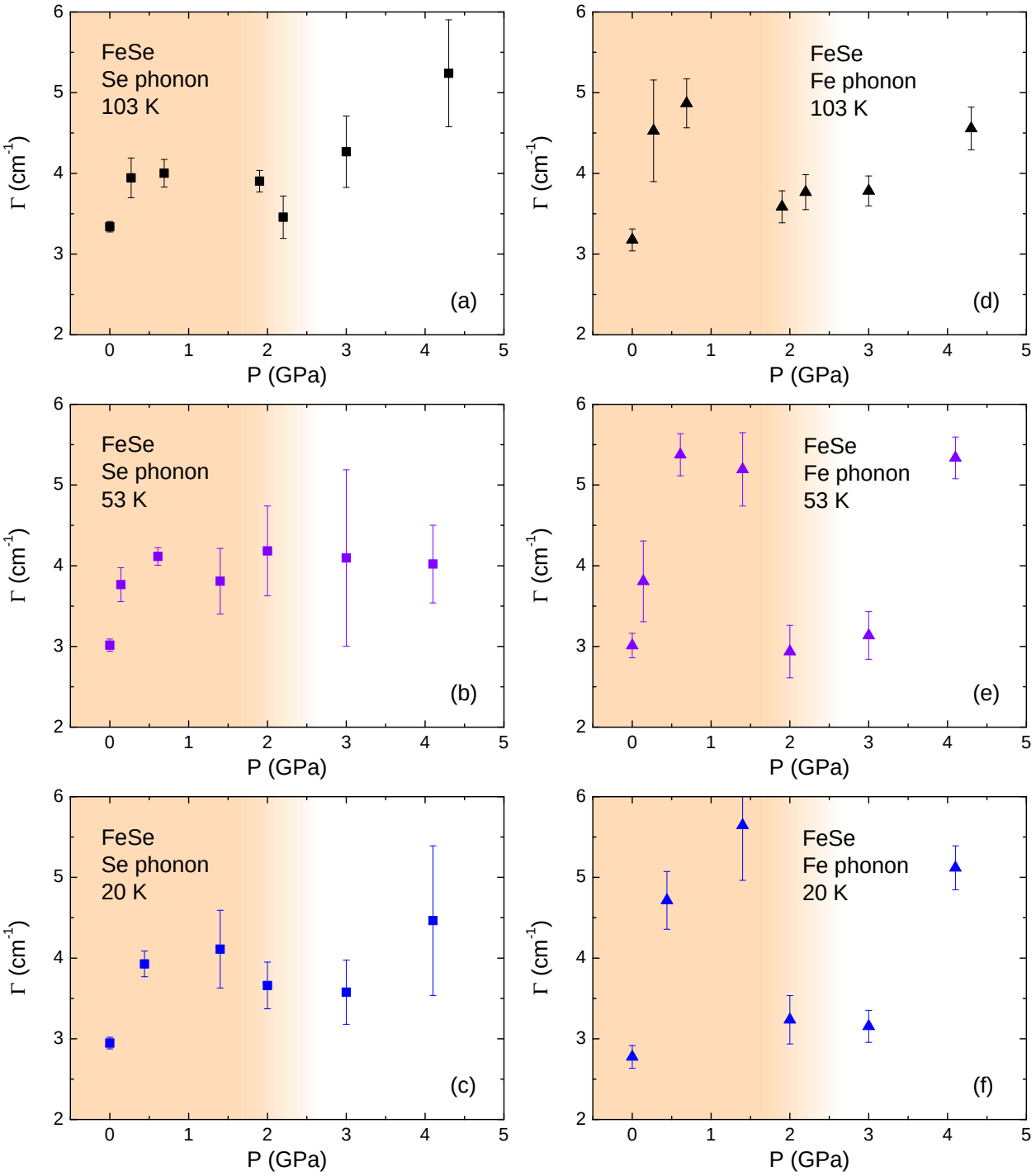


Figure 5.17 – Évolution sous pression de la largeur Γ des phonons (a)–(c) A_{1g} du selenium et (d)–(f) B_{2g} du fer extraites des ajustements gaussien et lorentzien, respectivement. Les deux largeurs présentent un minimum local à $P^* = 2.2 \pm 0.5\,\mathrm{GPa}$. Les régions $P < P^*$ et $P > P^*$ sont sur fonds beige et blanc respectivement.

donc la contribution provenant du couplage électron-phonon qui intervient. La constante de couplage électron-phonon est contrôlée par le potentiel de déformation $\delta E/\delta Q$ où δE est le déplacement en énergie des bandes au niveau de Fermi dû au déplacement des atomes δQ associé au phonon. Or le potentiel de déformation dépend fortement de la topologie de la surface de Fermi. En particulier, celui du phonon du selenium calculé théoriquement par Mandal *et al.* (2014) suit une évolution en pression similaire à celle de la largeur expérimentale de la figure 5.17. Mandal *et al.* attribuent ce changement brutal du potentiel de déformation à la disparition d'une poche trous autour de 2 GPa observée dans leur calcul de structure électronique DFT-DMFT. La disparition d'une poche entraîne simultanément une perte de densité d'états au niveau de Fermi qui va diminuer également la largeur du phonon (cf. chapitre 4, équation 4.23). Il faut toutefois souligner que leur structure électronique à 0 GPa n'est pas exacte puisqu'elle recense trois poches trous au point Γ alors qu'il n'y en a en réalité que deux. L'évolution en pression qu'ils en tirent est donc à prendre avec précaution.

On notera que le changement de topologie de la surface de Fermi ne peut pas être dû à la transition magnétique, puisque la température de cette transition est à toute pression inférieure à 50 K (Sun *et al.*, 2016) tandis que l'affinement des phonons à P^* existe déjà à 103 K. Par ailleurs, des mesures d'oscillations quantiques voient la disparition de plusieurs fréquences d'oscillations entre 0.5 GPa et 0.9 GPa (Terashima *et al.*, 2016b). Cet intervalle de pressions est significativement plus bas que P^*. Il est donc peu probable que les deux effets soient liés.

Il est intéressant de relier cette pression critique à l'évolution des fluctuations nématiques discutée précédemment. Sur la figure 5.18, nous avons superposé à l'évolution en pression à 103 K de la position du phonon du fer celle de la pente de la susceptibilité nématique : $\left.\frac{\mathrm{d}\chi_0^{\mathrm{LE}}}{\mathrm{d}T}\right|_{T=103\,\mathrm{K}} = -\frac{C_2}{\left(T-T_0^{\mathrm{LE}}\right)^2}$. Cette pente diminue rapidement en valeur absolue avec la pression entre 0 et 1.6 GPa et est nulle (aux incertitudes expérimentales près) au-dessus de 3.0 GPa, ce qui signifie que les fluctuations nématiques critiques disparaissent entre 1.6 GPa et 3.0 GPa. Cet intervalle inclut la valeur de $P^* = 2.2 \pm 0.5$ GPa, déterminée par la rupture de pente de la position du phonon.

La coïncidence à $P^* \approx 2$ GPa de l'anomalie des phonons et de la disparition des fluctuations nématiques suggère que les deux régimes de pression $P < P^*$ et $P > P^*$ correspondent à deux structures électroniques distinctes : l'une favorable au développement des fluctuations nématiques, l'autre défavorable, où la transition structurale devient du premier ordre. Il est probable que ces deux régimes de pressions soient associés à une transition de Lifshitz de la surface de Fermi induite par la pression. Ce changement de structure électronique est confirmé par le changement de signe de la constante de Hall observé sous pression pour $T > 100$ K (cf. section 1.5.1.3).

---

la gamme de pressions étudiée.

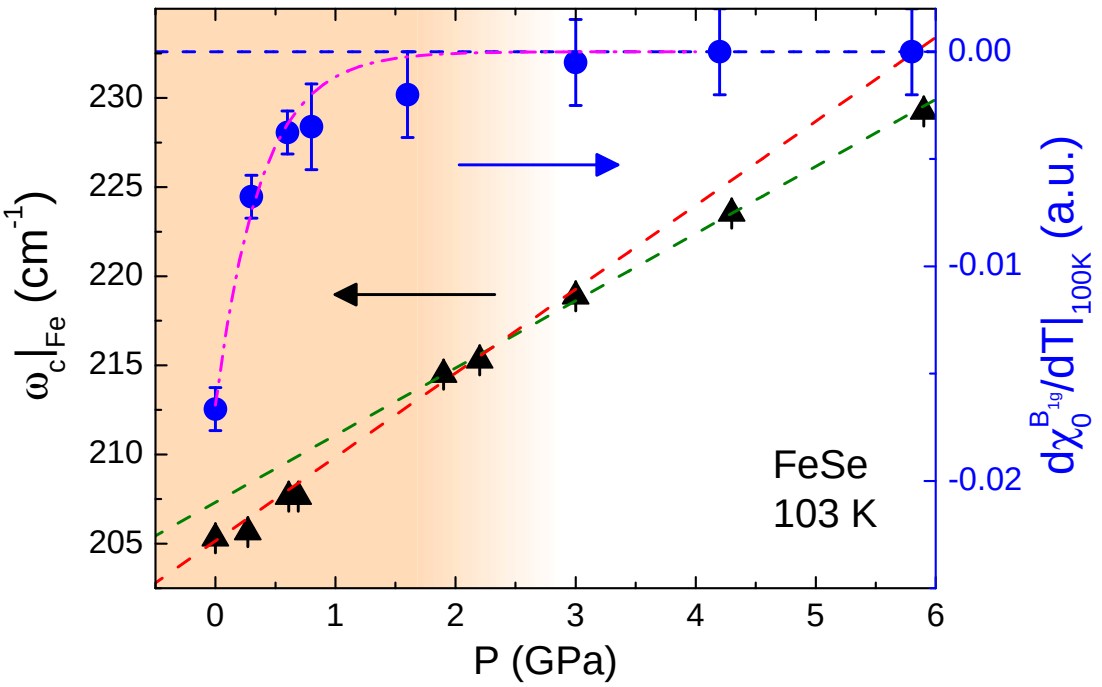


Figure 5.18 – Évolution en pression à 103 K de la position du phonon du fer (identique à la figure 5.16d) et de la pente de la susceptibilité nématique, $\left.\frac{\mathrm{d}\chi_0^{\mathrm{LE}}}{\mathrm{d}T}\right|_{T=103\,\mathrm{K}}$. La courbe en tirets-pointillés rose est un guide pour les yeux utilisant une loi exponentielle de la forme $a \cdot \exp(-b \cdot P)$. La rupture de pente de la position du phonon marque la pression critique P^*, qui coïncide avec la pression à laquelle disparaissent les fluctuations nématiques. Les régions $P < P^*$ et $P > P^*$ sont sur fonds beige et blanc respectivement.

5.5 Observation du gap supraconducteur à haute pression

Outre l'état normal, nous avons également sondé l'état supraconducteur. La mesure de ce dernier par spectroscopie Raman sous pression hydrostatique est extrêmement ardue. Aux difficultés déjà existantes pour les mesures à pression ambiante (section 4.3.1) s'ajoutent celles des mesures sous pression ; notamment : signal quatre à cinq fois plus faible qu'à pression nulle, échantillon cent fois plus petit, réflexions multiples, température minimale de la cellule de pression de $\sim$ 4 K au lieu de 3 K, ce qui est significatif quand la T_c est inférieure [12] à 10 K. Nous avons tout de même mesuré la réponse Raman à basse température à chaque pression explorée, mais n'avons vu aucune signature claire de l'état supraconducteur entre 0.4 GPa et 7 GPa. Cela pourrait être dû à de la supraconductivité non volumique (non « *bulk* ») i.e. à une séparation dans l'espace réel à basse température des phases magnétique et supraconductrice, certaines régions du matériau présentant un ordre magnétique et d'autres un ordre supraconducteur (cf. section 1.5.3). À 7.8 GPa en revanche, le plus petit gap se dessine nettement.

12. Notons toutefois que cet inconvénient est a priori compensé par le fait que l'échauffement est moindre dans la cellule de pression.

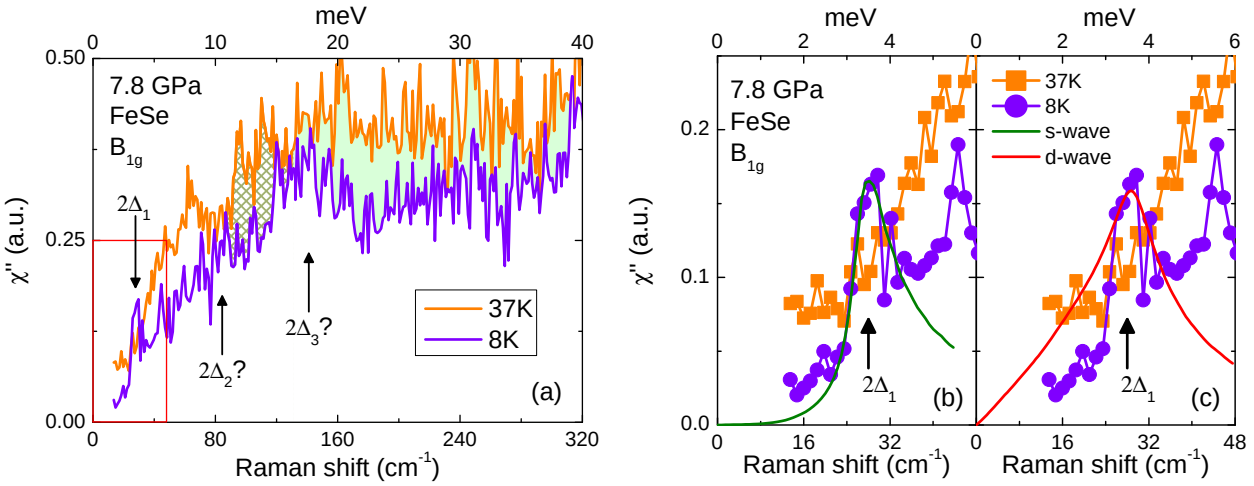


FIGURE 5.19 – Réponse Raman à basse température à 7.8 GPa. (a) Réponse Raman à 37 K > T_c et 8 K $\ll T_c$ entre 0 et 400 cm^{-1}. Le poids spectral perdu à cause du « pseudogap » est colorié en vert ; l'aire hachurée est un possible effet cumulé du gap supraconducteur et du « pseudogap ». Le rectangle rouge montre la zone agrandie dans les panneaux (b) et (c). (b)-(c) Agrandissements à basse énergie. Les courbes en trait plein verte et rouge sont des ajustements réalisés à partir du calcul de la réponse Raman pour des gaps de symétrie s isotrope et d respectivement (cf. texte).

La figure 5.19a montre l'évolution de la réponse Raman à travers la transition supraconductrice à $T_c \approx 35$ K (Miyoshi *et al.*, 2013, Sun *et al.*, 2016). À 8 K, bien en dessous de T_c, le poids spectral a diminué dans trois intervalles d'énergie et un pic de brisure de paires de Cooper (cf. section 2.6.3) est apparu à $2\Delta_1 = 27$ cm^{-1} soit un ratio de $\Delta_1/(k_B \cdot T_c) \approx 0.6$, bien en dessous du ratio BCS de 1.76. Sur les figures 5.19b et 5.19c, nous avons ajusté ce pic par des courbe de réponse Raman théoriques calculées par la méthode décrite dans la section 2.6.3 dans le cas de gaps de symétrie s isotrope et d : $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_1$ et $\Delta_d(\mathbf{k}) = \Delta_1.(\cos(k_x) - \cos(k_y))$ respectivement. Pour ce calcul, nous avons pris un élargissement phénoménologique $\delta = \Delta_1/10$ et une température $T = \Delta_1/6$, soit $T \approx T_c/10 \approx 3$ K. Puisque 3 K < 8 K $\ll T_c$, l'état supraconducteur est bien établi à ces températures, donc l'allure de la réponse Raman doit être la même à 3 K qu'à 8 K. On voit en effet que la courbe théorique pour un gap de symétrie s ajuste bien le pic expérimental jusqu'à 34 cm^{-1}. En revanche la courbe correspondant à un gap de symétrie d ne reproduit pas le faible poids spectral aux basses énergies $\omega < 2\Delta_1$. Ainsi, le seuil en dessous du pic à $2\Delta_1 = 27$ cm^{-1} est un argument fort en faveur d'un gap isotrope.

La deuxième déplétion est marquée par une rupture de pente entre 40 cm^{-1} et 80 cm^{-1}, mais il n'y a pas de pic bien identifié. Nous avons donc déterminé l'énergie du gap comme le déplacement Raman en dessous duquel apparaît la rupture de pente i.e. $2\Delta_2 \approx 80$ cm^{-1} soit un ratio de $\Delta_2/(k_B \cdot T_c) \approx 1.6$.

Il y a une troisième échelle d'énergie entre 90 cm^{-1} et 320 cm^{-1}. Elle se manifeste par une perte de poids spectral qui ne peut pas être due seulement au gap supraconducteur, pour les raisons évoquées dans la section 5.3.2. D'autre part, tandis que la déplétion en dessous de 80 cm^{-1} se produit essentiellement entre 37 K et 27 K, le poids spectral au-dessus de 90 cm^{-1}

diminue encore sensiblement entre 27 K et 6 K, ce qui suggère un effet supplémentaire, voire différent. C'est donc principalement l'effet du « pseudogap » que l'on observe au-dessus de $90\,\mathrm{cm}^{-1}$. Quant au pic relativement large dont le maximum est atteint vers $140\,\mathrm{cm}^{-1}$ à 6 K, il s'agit possiblement d'un pic de brisure de paires de Cooper à $\Delta_3/(k_B \cdot T_c) \approx 2.9$, même si l'on ne peut pas écarter l'éventualité d'une contribution extrinsèque de la cellule de pression (cf. figure 5.6).

5.6 Synthèse

Nous avons étudié l'évolution sous pression hydrostatique entre 0 GPa et 7.8 GPa de la réponse Raman de FeSe. La disparition des fluctuations nématiques et l'évolution des phonons impliquent qu'il se produit un changement important dans la structure électronique de FeSe à $P^* \sim 2\,\mathrm{GPa}$, probablement une modification de la topologie de la surface de Fermi. Nos observations rappellent en outre l'importante réduction des fluctuations nématiques dans le régime surdopé de $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, où les corrélations électroniques deviennent fortes, au-delà du point critique quantique nématique (Hardy *et al.*, 2016). Le lien entre fluctuations nématiques et supraconductivité dans FeSe sous pression est toutefois assez différent de celui en dopage des pnictures et chalcogénures. En effet, dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, la disparition de la transition structurale est proche du dopage où la température T_0 de divergence des fluctuations nématiques devient nulle (Gallais *et al.*, 2013, Boehmer *et al.*, 2014) mais les fluctuations, bien qu'atténuées, persistent à plus haut dopage. Au contraire, dans FeSe, T_0 s'annule à une pression proche de 0 GPa, i.e. bien inférieure à celle où T_S atteint son minimum ($P \approx 1.5 - 2\,\mathrm{GPa}$). À la pression P^*, non seulement la transition nématique passe du second ordre au premier ordre mais les fluctuations nématiques disparaissent complètement. Cette disparition s'accompagne d'une augmentation brutale de la température critique T_c jusqu'à environ 20 K tandis que l'optimum de T_c est atteint autour de 7 GPa, bien au-dessus de P^*. La nématicité ne participe donc pas à l'augmentation significative de T_c au-delà de 2 GPa. Elle pourrait en revanche jouer un rôle dans le maximum local de T_c à basse pression.

D'autre part, l'étude du poids spectral a mis en évidence une échelle de températures T^* distincte de $T_{S,m}$ et T_c et en dessous de laquelle apparaît un « pseudogap » qui correspond à l'apparition de fluctuations magnétiques telles que vues dans les mesures de RMN à basse pression (Imai *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2016a). Les évolutions parallèles sous pression de T^* et de la transition magnétique suggèrent un lien de coopération entre le « pseudogap » et la phase magnétique. De plus, il est tentant d'associer le maximum de T_c à la terminaison de T^* et $T_{S,m}$ et donc à un point critique quantique d'origine magnétique.

Nous avons également observé la réponse Raman supraconductrice à 7.8 GPa. Un gap d'énergie $\Delta_1/(k_B \cdot T_c) \approx 0.6$ apparaît clairement. Ce gap est plein, ce qui exclut la symétrie d à l'optimum de T_c. Une deuxième échelle d'énergie supraconductrice est observée à $\Delta_2/(k_B \cdot T_c) \approx 1.6$, bien qu'aucun pic de paires brisées ne soit identifiable. Enfin, les phases « pseudogap » et supraconductrice coexistent. Le pseudogap se superpose possiblement à une troisième échelle d'énergie supraconductrice $\Delta_3/(k_B \cdot T_c) \approx 2.9$.

Conclusion

Cette thèse a été consacrée à l'étude du matériau supraconducteur FeSe par diffusion Raman : afin de comprendre les interactions entre les degrés de liberté structuraux, magnétiques et électroniques, nous avons dans un premier temps suivi son comportement en température à pression nulle, puis dans un second temps sous pression hydrostatique.

Dans l'état normal, nous avons observé les fluctuations nématiques de charge, qui se manifestent principalement par l'émergence d'un pic quasi-élastique de basse énergie dans la phase tétragonale. Son amplitude augmente considérablement à l'approche de la transition orthorhombique, en accord avec un modèle de type champ moyen d'une instabilité nématique. La susceptibilité nématique de charge $\chi_{\mathrm{B_{1g}}}$ suit une loi de Curie-Weiss qui prouve l'existence d'une instabilité nématique d'origine électronique. Sa divergence est arrêtée à T_S par le couplage avec les degrés de liberté structuraux. La relation de *scaling* entre $\chi_{\mathrm{B_{1g}}}$ et les modules élastiques montre de plus que cette instabilité gouverne la transition structurale. D'autre part, les anomalies en température sur les phonons $\mathrm{E_g}$ et $\mathrm{A_{(1)g}}$ et leur comparaison avec le cas des composés 122 indique un couplage spin-phonon significatif dans phase nématique de ces derniers.

L'atténuation rapide sous pression des fluctuations nématiques contraste avec les cas de $\mathrm{Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2}$ (Gallais *et al.*, 2013) et $\mathrm{NaFe_{1-x}Co_xAs}$ (Thorsmølle *et al.*, 2016) où elles s'étendent sur une grande partie du diagramme de phases. Il est probable qu'elles ne jouent pas de rôle dans l'augmentation significative de T_c à haute pression. Leur disparition à $P^* \approx 2\,\mathrm{GPa}$ est vraisemblablement associée à un changement de topologie de la surface de Fermi qui se traduit aussi par des anomalies en pression des phonons $\mathrm{A_{1g}}$ du selenium et $\mathrm{B_{2g}}$ du fer.

Nous avons également observé sous pression l'apparition d'une phase « pseudogap » dans laquelle les fluctuations magnétiques de basse énergie deviennent significatives. Les disparitions simultanées des phases pseudogap et magnétique à la pression où la T_c devient optimale suggèrent un point critique quantique d'origine magnétique.

Dans l'état supraconducteur, deux gaps d'énergies $\Delta_1/(k_B \cdot T_c) \approx 2.3$ et $\Delta_2/(k_B \cdot T_c) \approx 3.2$ sont visibles à pression nulle. Tous deux sont de symétrie s et au moins l'un des deux est anisotrope. À 7.8 GPa, on identifie nettement un petit gap supraconducteur, d'énergie $\Delta'/(k_B \cdot T_c) \approx 0.6$, qui est isotrope, ce qui exclut la symétrie d. Par ailleurs, les phases pseudogap et supraconductrice coexistent à cette pression.

Notre travail ouvre de nouvelles pistes d'investigation. À basse pression, le diagramme de phases de FeSe est particulièrement complexe. On sait qu'autour de 1 GPa une phase magnétique apparaît et que la transition structurale passe de second ordre à premier ordre. Or s'il existe un point critique quantique (QCP) nématique, l'évolution de notre T_0 suggère

qu'il est très proche de 0 GPa. Au contraire, l'anomalie des phonons se produit vers 2 GPa. Quel est le lien, s'il y en a, entre cette anomalie, le possible QCP nématique et l'apparition de la phase magnétique à 1 GPa ? D'autre part, si l'anomalie des phonons correspond effectivement à un changement de topologie de la surface de Fermi, de quelle nature est-il ? Ces questions appellent d'autres études expérimentales, notamment pour déterminer la structure électronique de FeSe sous pression en fonction de la température.

À basse température, l'impossibilité de mesurer le gap supraconducteur aux pressions intermédiaires $0 < P < 7$ GPa laisse une zone d'ombre sur la nature de la phase supraconductrice dans ce régime de pressions et sur son lien avec l'ordre magnétique statique. Des mesures par d'autres techniques expérimentales sont nécessaires pour déterminer en particulier s'il y a séparation de phases ou non.

Notre étude est par ailleurs la première qui rapporte l'existence d'un gap partiel dans FeSe. Or la phase pseudogap dans les cuprates supraconducteurs se manifeste comme dans FeSe par une perte de poids spectral dans les spectres Raman (Gallais, 2003, Devereaux et Hackl, 2007, Benhabib, 2016). La dénomination « pseudogap » est donc tendancieuse dans le sens où elle suggère a priori un lien entre la phase pseudogap des cuprates et le gap partiel observé dans FeSe. Mais si un tel lien existe, la disparition du pseudogap à l'optimum de T_c dans FeSe comme dans les cuprates contient peut-être la clef d'un mécanisme universel de la supraconductivité à haute température critique.

Sur le plan théorique, le *scaling* entre les fluctuations nématiques de charge et le ramollissement du réseau impose des contraintes fortes sur les modèles de la nématicité. Cependant, le débat sur l'origine microscopique de la nématicité est encore ouvert. En particulier, la question n'est pas résolue de savoir s'il est nécessaire de prendre en compte les degrés de liberté magnétiques pour avoir une instabilité de Pomeranchuk de la surface de Fermi dans le canal nématique.

Enfin, d'aucuns ont souligné la possible universalité du diagramme de phases des FeSC, en soulignant le fait que celui de FeSe sous pression hydrostatique présente de fortes ressemblances avec celui en dopage des pnictures (Kothapalli *et al.*, 2016). Notre travail met toutefois en évidence les spécificités de FeSe sous pression : la disparition des fluctuations nématiques lors de l'apparition de la phase magnétique, l'existence d'un pseudogap et l'absence de point critique quantique nématique à l'optimum de T_c sont des différences notables avec le cas de certains pnictures.

Beaucoup de chemin reste donc encore à parcourir dans la quête de la supraconductivité à haute température critique. La découverte des supraconducteurs à base de fer a en tout cas montré qu'elle peut se manifester dans une grande variété de matériaux et pas seulement dans les cuprates. De plus, les FeSC possèdent un grand potentiel applicatif. L'espoir est donc permis de voir un jour notre monde transformé par la supraconductivité.

Annexe A

Notations

AFM Antiferromagnétique

ARPES *Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy* = Spectroscopie de photoémission résolue en angle

BF Basse fréquence

BZ *Brillouin Zone* = Zone de Brillouin

CCD *Charge Coupled Device*. Système de détection utilisé par la caméra du spectromètre.

DFT *Density Functional Theory* = Théorie de la fonctionnelle de la densité

DMFT *Dynamical Mean-Field Theory* = Théorie de champ moyen dynamique

FeSC Supraconducteurs à base de fer

FS *Fermi Surface* = Surface de Fermi

HF Haute fréquence

iCDW *imaginary Charge Density Wave* = Onde de densité de charge imaginaire

µSR *Muon Spin Rotation* = Rotation de spin de muons

PZB Première Zone de Brillouin

QCP *Quantum Critical Point* = Point critique quantique

QEP *Quasi-Elastic Peak* = Pic quasi-élastique

RG *Renormalization Group* = Groupe de renormalisation

RMN (NMR) Résonance Magnétique Nucléaire (*Nuclear Magnetic Resonance*)

RPA *Random Phase Approximation* = Approximation de la phase aléatoire (théorie)

SDW *Spin Density Wave* = Onde de densité de spin

SQUID *Superconducting QUantum Interference Device*. Magnétomètre permettant de mesurer des aimantations ou champs magnétiques très faibles.

STM *Scanning Tunneling Microscopy* = Microscopie à effet tunnel

T_0 Température de la transition nématique purement électronique, en l'absence (hypothétique) de couplage avec le réseau cristallin

T_c Température critique de la transition supraconductrice

$T_{S,m}$ Température de la transition magnéto-structurale du premier ordre pour FeSe sous pression hydrostatique

T_N Température de Néel de la transition magnétique SDW AFM dans les pnictures de fer

T_S Température de la transition structurale / nématique du second ordre

Annexe B

Code du programme remove_spikes.py

Nous reproduisons ci-dessous le code utilisé pour supprimer les *spikes* des spectres de mesure (cf. section 3.4.2).

Sens physique du paramètre beta

Le paramètre beta est utilisé dans les deux fonctions remspikes et comp. Il sert de coefficient de rejet pour distinguer entre les « bons » points de mesure et les *spikes*. Physiquement, il est associé au rapport signal/bruit : d'une part l'intensité lumineuse I est proportionnelle au nombre de photons N reçus par le détecteur CCD ; d'autre part, l'amplitude ΔI du bruit de mesure est proportionnelle à $\sqrt{N}$. Le paramètre beta est alors défini ainsi :

$$\beta = \frac{\Delta I}{\sqrt{I}}$$

Il ne dépend donc pas de N et est constant pour chaque série de spectres acquis dans les mêmes conditions expérimentales.

Le produit $\beta \times \sqrt{I}$ utilisé dans le programme ci-dessous donne donc un ordre de grandeur de l'amplitude tolérée pour le bruit de mesure. C'est la comparaison de l'écart entre deux points avec ce produit qui permet de discriminer les *spikes*. Notons que, puisque c'est la valeur absolue de *l'écart* entre deux points qui détermine le caractère de *spike* ou non, le code remove_spikes.py élimine aussi bien les *antispikes* que les *spikes*.

Pour choisir une bonne valeur de beta, il suffit d'estimer le rapport $\Delta I/\sqrt{I}$ pour *un seul* des spectres d'une série de mesures.

```
#==========================================================================
# Copyright 2015 Pierre Massat <pierre.massat@free.fr>
#
# Licensed under the Apache License, Version 2.0 (the "License");
# you may not use this file except in compliance with the License.
# You may obtain a copy of the License at
#
#     http://www.apache.org/licenses/LICENSE-2.0
#
# Unless required by applicable law or agreed to in writing, software
# distributed under the License is distributed on an "AS IS" BASIS,
# WITHOUT WARRANTIES OR CONDITIONS OF ANY KIND, either express or implied.
# See the License for the specific language governing permissions and
# limitations under the License.
#==========================================================================
#
#==========================================================================
# Remove_spikes.py
# This code is aimed at removing spikes from e.g. a Raman spectrum.
# It only defines functions, which should be included in a wider code which
# would input the raw spectra and output the spectra without spikes.
#==========================================================================
#
# -*- coding: cp1252 -*-
__date__ = '01-04-2015'
import numpy as np
#==========================================================================
# The 'remspikes' function removes data points considered as spikes (see 'comp' function).
#==========================================================================
"""
Input an array of spectra y.
Remove spikes, i.e. points for which the intensity is relatively too far
from the average intensity of all spectra.
The efficiency of this routine relies on the fact that spikes are occasional
and have variable intensities.
Return spectrum z, which is a copy of y without spikes.
"""
def remspikes(y, beta):
    """
    y (array of 1D arrays): each 1D array contains the y values of a spetrum
    beta (float): rejection parameter; user input; typically < 1.0; physically,
    it is delta(I)/sqrt(I), i.e. the ratio between the noise of the spectra and
    the square root of their intensity
    """
```

```
    l = len(y)# number of spectra
    lp = [len(y[i]) for i in range(l)]# list containing the length of each
        ↪ spectrum
    p = min(lp) # minimal spectrum length, in order to be able to compare all
        ↪ spectra
    r = range(p-2)
    z = np.copy(y)# the output array is a copy of the input, so that the input
        ↪  is not modified

    for i in r:# loop over all data points
        L = comp(y, i, l, beta)# compare data point i+1 (not i !) of all
            ↪ spectra,
        # exclude spikes, i.e. data points the intensity of which is too high
            ↪ with respect to the average intensity
        # and store the other data points in the list L
        avg = np.mean(L)# compute average of the list L
        # if beta is well chosen and l>4, list L has a very high probability
            ↪ (>99%) not to contain any spike

        for j in range(l):# loop over all spectra
            a = y[j,i+1]# consider data point i+1 of spectrum j
            if abs((a - avg)) > beta*np.sqrt(abs(avg)):
            # if data point i+1 of spectrum j is a spike
            # N.B. : the square root dependence is related to the signal-to-
                ↪ noise ratio
                if  len(L) >= 2:# and if the data point i+1 of at least 2
                    ↪ spectra are not spikes
                    z[j,i+1] = avg# the output value of data point i+1 of
                        ↪ spectrum j is the average of list L
                else:# if there are less than 2 spectra without spikes at
                    ↪ index i+1
                    z[j,i+1] = a# keep the input value ; this is just a
                        ↪ security
#                z[i+1] = 0# just to test if the program reaches the end of
    ↪ all conditions
    return(z)# return the full array of spectra without spikes


#==================================================================================
    ↪
# The 'comp' function compares data points to determine which ones are spikes.
#==================================================================================
    ↪
from itertools import chain
"""
Compare data point i+1 of a given spectrum y[k] at energy x[i+1] with the data
points at the same index i+1 of all other spectra acquired in the same
experimental conditions y[p,i+1] for p != k
If the intensity of this data point is "not to far" from the average intensity
of the other spectra, add it to list L containing "good" data points (i.e. non
    ↪ -spikes)
The maximum amplitude of shot noise allowed is determined by parameter beta,
    ↪ the value of
which is fixed by the user.
```

```
Return the longest list L created this way.
"""
def comp(y, i, l, beta, output=None):
    """
    y (array of 1D arrays): each 1D array contains the y values of a spetrum
    i (integer): index of the current data point ; e.g. : i=4 <--> 4th data
        ↪ point
    l (integer): total number of spectra = length of array y
    beta (float): rejection parameter ; user input ; typically < 1.0
    output (opened file ; optional): store the output list for index i; only
        ↪ useful for tests
    """
    if output != None:
        output.write('\n{0}'.format(i))

    L = [y[0,i+1]]#define the initial list as containing data point i+1 of the
        ↪  first spectrum
    avg = np.mean(L)# the average of one value is equal to that value
    # we use this expression for consistency with the following

    for k in range(l):#loop over all spectra
        if y[k,i+1] == 0.0:#if the i+1 value of spectrum k is 0.0,
            continue# move on directly to spectrum k+1
            # because a value of 0.0 raises no physical interest and would
                ↪ crash the following code
        Ltest = [y[k,i+1]]# otherwise, store the value in a temporary list
            ↪ Ltest
        # this list is going to be modified at each comparison with a
            ↪ different spectrum

        rsk = chain(range(k), range(k+1,l))# this yields the range [0,1,...,k
            ↪ -1,k+1,...,l]
        for p in rsk:# loop over all spectra other than the k-th one
            avg_test = np.mean(Ltest)# update the average of list Ltest
            if 0 < abs((y[p,i+1]-y[k,i+1])) < beta*np.sqrt(abs(avg_test)) and
                ↪ p!=k:
            # if the absolute distance between the data point i+1 of spectra p
                ↪  and k
            # is smaller than the maximum value tolerated for shot noise
            # N.B. : the square root dependence is related to the signal-to-
                ↪ noise ratio
                Ltest.append(y[p,i+1])# add data point i+1 of spectrum p to
                    ↪ the list Ltest
            # if the value of beta is well chosen, the final Ltest list will
                ↪ not contain spikes

        if len(Ltest)>len(L) or len(Ltest)==len(L) and 0 < avg_test < avg:
        # if list Ltest contains more data points than list L,
        # or if it has as many data points but a smaller average i.e. a
            ↪ smaller standard deviation
        # This second condition enables to discriminate between a list
            ↪ containing potential spikes and a list of "good" data points
            L = Ltest# replace list L with list Ltest
            avg = np.mean(L)# compute the new average
```

```
        if output != None:
            output.write(L)

    return(L)# when all loops are done, return the final list L
```

Bibliographie

Abdel-Hafiez, M., J. Ge, A. N. Vasiliev, D. A. Chareev, J. Van de Vondel, V. V. Moshchalkov, et A. V. Silhanek (2013), "Temperature dependence of lower critical field $H_{c1}(T)$ shows nodeless superconductivity in FeSe." *Phys. Rev. B*, 88, 174512.

Abdel-Hafiez, M., Y.-Y. Zhang, Z.-Y. Cao, C.-G. Duan, G. Karapetrov, V. M. Pudalov, V. A. Vlasenko, A. V. Sadakov, D. A. Knyazev, T. A. Romanova, D. A. Chareev, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, et X.-J. Chen (2015), "Superconducting properties of sulfur-doped iron selenide." *Phys. Rev. B*, 91, 165109.

Aichhorn, M., S. Biermann, T. Miyake, A. Georges, et M. Imada (2010), "Theoretical evidence for strong correlations and incoherent metallic state in FeSe." *Phys. Rev. B*, 82, 064504.

Allen, P. B. (1972), "Neutron Spectroscopy of Superconductors." *Phys. Rev. B*, 6, 2577–2579.

Allen, P. B. (1976), "Fermi-surface harmonics : A general method for nonspherical problems. Application to Boltzmann and Eliashberg equations." *Phys. Rev. B*, 13, 1416–1427.

Amigó, M. L., V. A. Crivillero, D. G. Franco, et G. Nieva (2014), "Multiband character of β-FeSe : Angular dependence of the magnetoresistance and upper critical field." *Journal of Physics : Conference Series*, 568, 022005.

Ashcroft, N. et N. Mermin (1976), *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Fort Worth.

Audouard, A., F. Duc, L. Drigo, P. Toulemonde, S. Karlsson, P. Strobel, et A. Sulpice (2015), "Quantum oscillations and upper critical magnetic field of the iron-based superconductor FeSe." *EPL (Europhysics Letters)*, 109, 27003.

Avci, S., O. Chmaissem, J. Allred, S. Rosenkranz, I. Eremin, A. Chubukov, D. Bugaris, D. Chung, M. Kanatzidis, J.-P. Castellan, J. Schlueter, H. Claus, D. Khalyavin, P. Manuel, A. Daoud-Aladine, et R. Osborn (2014), "Magnetically driven suppression of nematic order in an iron-based superconductor." *Nat Commun*, 5, –.

Baek, S.-H., D. V. Efremov, J. M. Ok, J. S. Kim, J. van den Brink, et B. Büchner (2014), "Orbital-driven nematicity in FeSe." *Nat Mater*, advance online publication, –.

Balkanski, M., R. F. Wallis, et E. Haro (1983), "Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon." *Phys. Rev. B*, 28, 1928–1934.

Bardeen, J., L. N. Cooper, et J. R. Schrieffer (1957), "Theory of Superconductivity." *Phys. Rev.*, 108, 1175–1204.

Barnett, J. D., S. Block, et G. J. Piermarini (1973), "An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure Measurement in the Diamond-Anvil Cell." *Review of Scientific Instruments*, 44, 1–9.

Bazhirov, T. et M. L. Cohen (2012), "Spin-resolved electron-phonon coupling in FeSe and KFe_2Se_2." *Phys. Rev. B*, 86, 134517.

Bednorz, J. G. et K. A. Müller (1986), "Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system." *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64, 189–193.

Bendele, M., A. Amato, K. Conder, M. Elender, H. Keller, H.-H. Klauss, H. Luetkens, E. Pomjakushina, A. Raselli, et R. Khasanov (2010), "Pressure Induced Static Magnetic Order in Superconducting $FeSe_{1-x}$." *Phys. Rev. Lett.*, 104, 087003.

Bendele, M., A. Ichsanow, Y. Pashkevich, L. Keller, T. Strässle, A. Gusev, E. Pomjakushina, K. Conder, R. Khasanov, et H. Keller (2012), "Coexistence of superconductivity and magnetism in $FeSe_{1-x}$ under pressure." *Phys. Rev. B*, 85, 064517.

Benhabib, S. (2016), *Vie et mort du pseudogap dans l'état normal du cuprate $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$*. Thèse de doctorat, Université Paris 7 – Denis Diderot.

Bernardini, F., G. Garbarino, A. Sulpice, M. Núñez-Regueiro, E. Gaudin, B. Chevalier, A. Cano, et S. Tencé (2017), "Iron-based superconductivity extended to the novel hydride LaFeSiH." *ArXiv e-prints*.

Boehm, T., A. F. Kemper, B. Moritz, F. Kretzschmar, B. Muschler, H.-M. Eiter, R. Hackl, T. P. Devereaux, D. J. Scalapino, et H.-H. Wen (2014), "Balancing Act : Evidence for a Strong Subdominant *d*-Wave Pairing Channel in $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$." *Phys. Rev. X*, 4, 041046.

Boehmer, A. E., F. Hardy, F. Eilers, D. Ernst, P. Adelmann, P. Schweiss, T. Wolf, et C. Meingast (2013), "Lack of coupling between superconductivity and orthorhombic distortion in stoichiometric single-crystalline FeSe." *Phys. Rev. B*, 87, 180505.

Boehmer, A. E., F. Hardy, L. Wang, T. Wolf, P. Schweiss, et C. Meingast (2015a), "Superconductivity-induced re-entrance of the orthorhombic distortion in $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$." *Nat Commun*, 6, –.

Boehmer, A. E. et C. Meingast (2016), "Electronic nematic susceptibility of iron-based superconductors." *Comptes Rendus Physique*, 17, 90 – 112.

Boehmer, E., A. T. Arai, F. Hardy, T. Hattori, T. Iye, T. Wolf, v. Löhneysen, H. K. Ishida, et C. Meingast (2015b), "Origin of the Tetragonal-to-Orthorhombic Phase Transition in FeSe : A Combined Thermodynamic and NMR Study of Nematicity." *Phys. Rev. Lett.*, 114, 027001.

Boehmer, E., A. P. Burger, F. Hardy, T. Wolf, P. Schweiss, R. Fromknecht, M. Reinecker, W. Schranz, et C. Meingast (2014), "Nematic Susceptibility of Hole-Doped and Electron-Doped $BaFe_2As_2$ Iron-Based Superconductors from Shear Modulus Measurements." *Phys. Rev. Lett.*, 112, 047001.

Boeri, L., O. V. Dolgov, et A. A. Golubov (2008), "Is $LaFeAsO_{1-x}F_x$ an Electron-Phonon Superconductor ?" *Phys. Rev. Lett.*, 101, 026403.

Böhmer, A. E., V. Taufour, W. E. Straszheim, T. Wolf, et P. C. Canfield (2016), "Variation of transition temperatures and residual resistivity ratio in vapor-grown FeSe." *Phys. Rev. B*, 94, 024526.

Bourgeois-Hope, P., S. Chi, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, N. Doiron-Leyraud, et L. Taillefer (2016), "Thermal Conductivity of the Iron-Based Superconductor FeSe : Nodeless Gap with a Strong Two-Band Character." *Phys. Rev. Lett.*, 117, 097003.

Boyd, G. R., T. P. Devereaux, P. J. Hirschfeld, V. Mishra, et D. J. Scalapino (2009), "Probing the pairing symmetry of the iron pnictides with electronic Raman scattering." *Phys. Rev. B*, 79, 174521.

Branch, D. et J. P. Carbotte (1995), "Raman electronic continuum in a spin-fluctuation model for superconductivity." *Phys. Rev. B*, 52, 603–614.

Brouet, V., M. F. Jensen, P.-H. Lin, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, C.-H. Lin, W. Ku, A. Forget, et D. Colson (2012), "Impact of the two Fe unit cell on the electronic structure measured by ARPES in iron pnictides." *Phys. Rev. B*, 86, 075123.

Brouet, V., M. Marsi, B. Mansart, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, F. Rullier-Albenque, A. Forget, et D. Colson (2009), "Nesting between hole and electron pockets in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ ($x = 0\breve{}0.3$) observed with angle-resolved photoemission." *Phys. Rev. B*, 80, 165115.

Bruus, H. et K. Flensberg (2004), *Many-body quantum theory in condensed matter physics - an introduction*. Oxford University Press.

Buhot, J. (2015), *Ordres cachés et magnétisme étudiés par spectroscopie Raman en conditions extrêmes*. Thèse de doctorat, Université Paris 7 – Denis Diderot.

Busemeyer, B., M. Dagrada, S. Sorella, M. Casula, et L. K. Wagner (2016), "Competing collinear magnetic structures in superconducting FeSe by first-principles quantum Monte Carlo calculations." *Phys. Rev. B*, 94, 035108.

Callen, H. B. et T. A. Welton (1951), "Irreversibility and Generalized Noise." *Phys. Rev.*, 83, 34–40.

Cano, A., M. Civelli, I. Eremin, et I. Paul (2010), "Interplay of magnetic and structural transitions in iron-based pnictide superconductors." *Phys. Rev. B*, 82, 020408.

Chaikin, P. et T. Lubensky (2000), *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press.

Chandra, S. et A. Islam (2010), "Elastic properties of mono- and poly-crystalline PbO-type FeSe1-xTex (x = 0–1.0) : A first-principles study." *Physica C : Superconductivity*, 470, 2072 – 2075.

Chandrasekhar, B. S. (1962), "A NOTE ON THE MAXIMUM CRITICAL FIELD OF HIGH-FIELD SUPERCONDUCTORS." *Applied Physics Letters*, 1, 7–8.

Chauvière, L. (2011), *Magnétisme et supraconductivité dans les pnictures de fer*. Thèse de doctorat, Université Paris 7 – Denis Diderot.

Chauvière, L., Y. Gallais, M. Cazayous, M. A. Méasson, A. Sacuto, D. Colson, et A. Forget (2011), "Raman scattering study of spin-density-wave order and electron-phonon coupling in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$." *Phys. Rev. B*, 84, 104508.

Chauvière, L., Y. Gallais, M. Cazayous, A. Sacuto, M. A. Méasson, D. Colson, et A. Forget (2009), "Doping dependence of the lattice dynamics in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ studied by Raman spectroscopy." *Phys. Rev. B*, 80, 094504.

Chen, C.-C., J. Maciejko, A. P. Sorini, B. Moritz, R. R. P. Singh, et T. P. Devereaux (2010), "Orbital order and spontaneous orthorhombicity in iron pnictides." *Phys. Rev. B*, 82, 100504.

Chen, Q., J. Stajic, S. Tan, et K. Levin (2005), "BCS–BEC crossover : From high temperature superconductors to ultracold superfluids." *Physics Reports*, 412, 1 – 88.

Chu, J.-H., J. G. Analytis, K. De Greve, P. L. McMahon, Z. Islam, Y. Yamamoto, et I. R. Fisher (2010), "In-Plane Resistivity Anisotropy in an Underdoped Iron Arsenide Superconductor." *Science*, 329, 824–826.

Chu, J.-H., H.-H. Kuo, J. G. Analytis, et I. R. Fisher (2012), "Divergent Nematic Susceptibility in an Iron Arsenide Superconductor." *Science*, 337, 710–712.

Chubukov, A. V., R. M. Fernandes, et J. Schmalian (2015), "Origin of nematic order in FeSe." *Phys. Rev. B*, 91, 201105.

Chubukov, A. V., M. Khodas, et R. M. Fernandes (2016), "Magnetism, Superconductivity, and Spontaneous Orbital Order in Iron-Based Superconductors : Which Comes First and Why ?" *Phys. Rev. X*, 6, 041045.

Chubukov, A. V., M. G. Vavilov, et A. B. Vorontsov (2009), "Momentum dependence and nodes of the superconducting gap in the iron pnictides." *Phys. Rev. B*, 80, 140515.

Clogston, A. M. (1962), "Upper Limit for the Critical Field in Hard Superconductors." *Phys. Rev. Lett.*, 9, 266–267.

Coldea, A. I., S. F. Blake, S. Kasahara, A. A. Haghighirad, M. D. Watson, W. Knafo, E. S. Choi, A. McCollam, P. Reiss, T. Yamashita, M. Bruma, S. Speller, Y. Matsuda, T. Wolf, T. Shibauchi, et A. J. Schofield (2016), "Evolution of the Fermi surface of the nematic superconductors FeSe1-xSx." *ArXiv e-prints*.

Cvetkovic, V. et O. Vafek (2013), "Space group symmetry, spin-orbit coupling, and the low-energy effective Hamiltonian for iron-based superconductors." *Phys. Rev. B*, 88, 134510.

Devereaux, T. P. et R. Hackl (2007), "Inelastic light scattering from correlated electrons." *Rev. Mod. Phys.*, 79, 175–233.

Dewaele, A., M. Torrent, P. Loubeyre, et M. Mezouar (2008), "Compression curves of transition metals in the Mbar range : Experiments and projector augmented-wave calculations." *Phys. Rev. B*, 78, 104102.

Drew, A. J., C. Niedermayer, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Blundell, T. Lancaster, R. H. Liu, G. Wu, X. H. Chen, I. Watanabe, V. K. Malik, A. Dubroka, M. Rossle, K. W. Kim, C. Baines, et C. Bernhard (2009), "Coexistence of static magnetism and superconductivity in SmFeAsO1-xFx as revealed by muon spin rotation." *Nat Mater*, 8, 310–314.

Eremets, M. I. (1996), *High Pressure Experimental Methods*. Oxford University Press.

Eschrig, H. et K. Koepernik (2009), "Tight-binding models for the iron-based superconductors." *Phys. Rev. B*, 80, 104503.

Evtushinsky, D. V., M. Aichhorn, Y. Sassa, Z.-H. Liu, J. Maletz, T. Wolf, A. N. Yaresko, S. Biermann, S. V. Borisenko, et B. Buchner (2016), "Direct observation of dispersive lower Hubbard band in iron-based superconductor FeSe." *ArXiv e-prints*.

Fal'kovskii, L. (1989), "Raman scattering of light by electrons in a metal with impurities." *Sov. Phys. JETP*, 68, 661.

Fanfarillo, L., J. Mansart, P. Toulemonde, H. Cercellier, P. Le Fèvre, F. m. c. Bertran, B. Valenzuela, L. Benfatto, et V. Brouet (2016), "Orbital-dependent Fermi surface shrinking as a fingerprint of nematicity in FeSe." *Phys. Rev. B*, 94, 155138.

Farina, D. (2016), *FeSe and $FeSe_{1-x}S_x$ probed by inelastic light scattering*. Master's thesis, Università degli studi di Napoli Federico II.

Fedorov, A., A. Yaresko, T. K. Kim, E. Kushnirenko, E. Haubold, T. Wolf, M. Hoesch, A. Grueneis, B. Buechner, et S. V. Borisenko (2016), "Effect of nematic ordering on electronic structure of FeSe." *ArXiv e-prints*.

Fernandes, R. M., A. E. Böhmer, C. Meingast, et J. Schmalian (2013), "Scaling between Magnetic and Lattice Fluctuations in Iron Pnictide Superconductors." *Phys. Rev. Lett.*, 111, 137001.

Fernandes, R. M., A. V. Chubukov, et J. Schmalian (2014), "What drives nematic order in iron-based superconductors ?" *Nat Phys*, 10, 97–104.

Fernandes, R. M., L. H. VanBebber, S. Bhattacharya, P. Chandra, V. Keppens, D. Mandrus, M. A. McGuire, B. C. Sales, A. S. Sefat, et J. Schmalian (2010), "Effects of Nematic Fluctuations on the Elastic Properties of Iron Arsenide Superconductors." *Phys. Rev. Lett.*, 105, 157003.

Fetter, A. et J. Walecka (2003), *Quantum Theory of Many-particle Systems*. Dover Books on Physics, Dover Publications.

Forman, R. A., G. J. Piermarini, J. D. Barnett, et S. Block (1972), "Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence." *Science*, 176, 284–285.

Fradkin, E., S. A. Kivelson, M. J. Lawler, J. P. Eisenstein, et A. P. Mackenzie (2010), "Nematic Fermi Fluids in Condensed Matter Physics." *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1, 153–178.

Gallais, Y. (2003), *Diffusion Raman électronique dans les cuprates supraconducteurs*. Thèse de doctorat, Université Paris 6 – Pierre et Marie Curie.

Gallais, Y., R. M. Fernandes, I. Paul, L. Chauvière, Y.-X. Yang, M.-A. Méasson, M. Cazayous, A. Sacuto, D. Colson, et A. Forget (2013), "Observation of Incipient Charge Nematicity in $Ba(Fe_{1-X}Co_X)_2As_2$." *Phys. Rev. Lett.*, 111, 267001.

Gallais, Y. et I. Paul (2016), "Charge nematicity and electronic Raman scattering in iron-based superconductors." *Comptes Rendus Physique*, 17, 113 – 139.

Gallais, Y., A. Sacuto, T. P. Devereaux, et D. Colson (2005), "Interplay between the pseudogap and superconductivity in underdoped $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ single crystals." *Phys. Rev. B*, 71, 012506.

Gallais, Y., M. L. Tacon, A. Sacuto, et D. Colson (2006), "Coupling between quasiparticles and a bosonic mode in the normal state of $HgBa_2CuO_{4+\delta}$." *EPL (Europhysics Letters)*, 73, 594.

García-Martínez, N. A., B. Valenzuela, S. Ciuchi, E. Cappelluti, M. J. Calderón, et E. Bascones (2013), "Coupling of the As A_{1g} phonon to magnetism in iron pnictides." *Phys. Rev. B*, 88, 165106.

Ge, J.-F., Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, et J.-F. Jia (2015), "Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO3." *Nat Mater*, 14, 285–289.

Glasbrenner, J. K., I. I. Mazin, H. O. Jeschke, P. J. Hirschfeld, R. M. Fernandes, et R. Valenti (2015), "Effect of magnetic frustration on nematicity and superconductivity in iron chalcogenides." *Nat Phys*, 11, 953–958.

Gnezdilov, V., Y. G. Pashkevich, P. Lemmens, D. Wulferding, T. Shevtsova, A. Gusev, D. Chareev, et A. Vasiliev (2013), "Interplay between lattice and spin states degree of freedom in the FeSe superconductor : Dynamic spin state instabilities." *Phys. Rev. B*, 87, 144508.

Goncharov, A. F. (2012), "Raman Spectroscopy at High Pressures." *International Journal of Spectroscopy*, 2012.

Goncharov, A. F. et V. V. Struzhkin (2003), "Raman spectroscopy of metals, high-temperature superconductors and related materials under high pressure." *Journal of Raman Spectroscopy*, 34, 532–548.

Goto, T., R. Kurihara, K. Araki, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, S. Tatematsu, et M. Sato (2011), "Quadrupole Effects of Layered Iron Pnictide Superconductor Ba(Fe0.9Co0.1)2As2." *Journal of the Physical Society of Japan*, 80, 073702.

Hackl, R., L. Tassini, F. Venturini, C. Hartinger, A. Erb, N. Kikugawa, et T. Fujita (2006), *Ordering Phenomena in Cuprates*, 227–238. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Hardy, F., A. E. Böhmer, L. de' Medici, M. Capone, G. Giovannetti, R. Eder, L. Wang, M. He, T. Wolf, P. Schweiss, R. Heid, A. Herbig, P. Adelmann, R. A. Fisher, et C. Meingast (2016), "Strong correlations, strong coupling, and s-wave superconductivity in hole-doped $BaFe_2As_2$ single crystals." *Phys. Rev. B*, 94, 205113.

Hayes, R., W. et Loudon (2004), *Scattering of Light by Crystals*. Dover Publications.

He, S., J. He, W. Zhang, L. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Mou, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, Y. Peng, Y. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, et X. J. Zhou (2013), "Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65K in single-layer FeSe films." *Nat Mater*, 12, 605–610.

Hinojosa, A., J. Cai, et A. V. Chubukov (2016), "Raman resonance in iron-based superconductors : The magnetic scenario." *Phys. Rev. B*, 93, 075106.

Hirschfeld, P. J., M. M. Korshunov, et I. I. Mazin (2011), "Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors." *Reports on Progress in Physics*, 74, 124508.

Hosoi, S., K. Matsuura, K. Ishida, H. Wang, Y. Mizukami, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, et T. Shibauchi (2016), "Nematic quantum critical point without magnetism in FeSe1-xSx superconductors." *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, 8139–8143.

Hsu, F.-C., J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, et M.-K. Wu (2008), "Superconductivity in the PbO-type structure α-FeSe." *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, 14262–14264.

Hu, Y., X. Ren, R. Zhang, H. Luo, S. Kasahara, T. Watashige, T. Shibauchi, P. Dai, Y. Zhang, Y. Matsuda, et Y. Li (2016), "Nematic magnetoelastic effect contrasted between $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ and FeSe." *Phys. Rev. B*, 93, 060504.

Huang, Q., Y. Qiu, W. Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, et X. H. Chen (2008), "Neutron-Diffraction Measurements of Magnetic Order and a Structural Transition in the Parent $BaFe_2As_2$ Compound of FeAs-Based High-Temperature Superconductors." *Phys. Rev. Lett.*, 101, 257003.

Huynh, K. K., Y. Tanabe, T. Urata, H. Oguro, S. Heguri, K. Watanabe, et K. Tanigaki (2014), "Electric transport of a single-crystal iron chalcogenide FeSe superconductor : Evidence of symmetry-breakdown nematicity and additional ultrafast Dirac cone-like carriers." *Phys. Rev. B*, 90, 144516.

Imai, T., K. Ahilan, F. L. Ning, T. M. McQueen, et R. J. Cava (2009), "Why Does Undoped FeSe Become a High-T_c Superconductor under Pressure ?" *Phys. Rev. Lett.*, 102, 177005.

Iye, T., M.-H. Julien, H. Mayaffre, M. Horvatić, C. Berthier, K. Ishida, H. Ikeda, S. Kasahara, T. Shibauchi, et Y. Matsuda (2015), "Emergence of Orbital Nematicity in the Tetragonal Phase of BaFe2(As1-xPx)2." *Journal of the Physical Society of Japan*, 84, 043705.

Jiang, K., J. Hu, H. Ding, et Z. Wang (2016), "Interatomic Coulomb interaction and electron nematic bond order in FeSe." *Phys. Rev. B*, 93, 115138.

Jiao, L., C.-L. Huang, S. Rößler, C. Koz, U. K. Rößler, U. Schwarz, et S. Wirth (2016), "Direct evidence for multi-gap nodeless superconductivity in FeSe." *ArXiv e-prints*.

Johnston, D. C. (2010), "The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides." *Advances in Physics*, 59, 803–1061.

Julien, M.-H., H. Mayaffre, M. Horvatić, C. Berthier, X. D. Zhang, W. Wu, G. F. Chen, N. L. Wang, et J. L. Luo (2009), "Homogeneous vs. inhomogeneous coexistence of magnetic order and superconductivity probed by NMR in Co- and K-doped iron pnictides." *EPL (Europhysics Letters)*, 87, 37001.

Jung, S.-G., J.-H. Kang, E. Park, S. Lee, J.-Y. Lin, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, et T. Park (2015), "Enhanced critical current density in the pressure-induced magnetic state of the high-temperature superconductor FeSe." *Scientific Reports*, 5, 16385–.

Kaluarachchi, U. S., V. Taufour, A. E. Böhmer, M. A. Tanatar, S. L. Bud'ko, V. G. Kogan, R. Prozorov, et P. C. Canfield (2016), "Nonmonotonic pressure evolution of the upper critical field in superconducting FeSe." *Phys. Rev. B*, 93, 064503.

Kamihara, Y., T. Watanabe, M. Hirano, , et H. Hosono (2008), "Iron-Based Layered Superconductor La[O1-xFx]FeAs (x = 0.05–0.12) with T_c = 26 K." *Journal of the American Chemical Society*, 130, 3296–3297.

Kang, J. et Z. Tešanović (2011), "Theory of the valley-density wave and hidden order in iron pnictides." *Phys. Rev. B*, 83, 020505.

Kang, J.-H., S.-G. Jung, S. Lee, E. Park, J.-Y. Lin, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, et T. Park (2016), "Pressure dependence of upper critical fields in FeSe single crystals." *Superconductor Science and Technology*, 29, 035007.

Kano, M., Y. Kohama, D. Graf, F. Balakirev, A. S. Sefat, M. A. Mcguire, B. C. Sales, D. Mandrus, et S. W. Tozer (2009), "Anisotropy of the Upper Critical Field in a Co-Doped BaFe2As2 Single Crystal." *Journal of the Physical Society of Japan*, 78, 084719.

Karahasanovic, U., F. Kretzschmar, T. Böhm, R. Hackl, I. Paul, Y. Gallais, et J. Schmalian (2015), "Manifestation of nematic degrees of freedom in the Raman response function of iron pnictides." *Phys. Rev. B*, 92, 075134.

Karlsson, S., P. Strobel, A. Sulpice, C. Marcenat, M. Legendre, F. Gay, S. Pairis, O. Leynaud, et P. Toulemonde (2015), "Study of high-quality superconducting FeSe single crystals : crossover in electronic transport from a metallic to an activated regime above 350 K." *Superconductor Science and Technology*, 28, 105009.

Kasahara, S., T. Watashige, T. Hanaguri, Y. Kohsaka, T. Yamashita, Y. Shimoyama, Y. Mizukami, R. Endo, H. Ikeda, K. Aoyama, T. Terashima, S. Uji, T. Wolf, H. von Löhneysen, T. Shibauchi, et Y. Matsuda (2014), "Field-induced superconducting phase of FeSe in the BCS-BEC cross-over." *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111, 16309–16313.

Katayama, N., K. Kudo, S. Onari, T. Mizukami, K. Sugawara, Y. Sugiyama, Y. Kitahama, K. Iba, K. Fujimura, N. Nishimoto, M. Nohara, et H. Sawa (2013), "Superconductivity in Ca1-xLaxFeAs2 : A Novel 112-Type Iron Pnictide with Arsenic Zigzag Bonds." *Journal of the Physical Society of Japan*, 82, 123702.

Khasanov, R., M. Bendele, A. Amato, K. Conder, H. Keller, H.-H. Klauss, H. Luetkens, et E. Pomjakushina (2010a), "Evolution of Two-Gap Behavior of the Superconductor $FeSe_{1-x}$." *Phys. Rev. Lett.*, 104, 087004.

Khasanov, R., M. Bendele, K. Conder, H. Keller, E. Pomjakushina, et V. Pomjakushin (2010b), "Iron isotope effect on the superconducting transition temperature and the crystal structure of $FeSe_{1-x}$." *New Journal of Physics*, 12, 073024.

Khasanov, R., K. Conder, E. Pomjakushina, A. Amato, C. Baines, Z. Bukowski, J. Karpinski, S. Katrych, H.-H. Klauss, H. Luetkens, A. Shengelaya, et N. D. Zhigadlo (2008), "Evidence of nodeless superconductivity in $FeSe_{0.85}$ from a muon-spin-rotation study of the in-plane magnetic penetration depth." *Phys. Rev. B*, 78, 220510.

Khasanov, R., Z. Guguchia, A. Amato, E. Morenzoni, X. Dong, F. Zhou, et Z. Zhao (2016), "Pressure induced magnetic order in FeSe." *ArXiv e-prints*.

Khodas, M. et A. Levchenko (2015), "Raman scattering as a probe of nematic correlations." *Phys. Rev. B*, 91, 235119.

Kivelson, S. A., E. Fradkin, et V. J. Emery (1998), "Electronic liquid-crystal phases of a doped Mott insulator." *Nature*, 393, 550–553.

Klein, M. V. et S. B. Dierker (1984), "Theory of Raman scattering in superconductors." *Phys. Rev. B*, 29, 4976–4991.

Klein, T., D. Braithwaite, A. Demuer, W. Knafo, G. Lapertot, C. Marcenat, P. Rodière, I. Sheikin, P. Strobel, A. Sulpice, et P. Toulemonde (2010), "Thermodynamic phase diagram of $Fe(Se_{0.5}Te_{0.5})$ single crystals in fields up to 28 tesla." *Phys. Rev. B*, 82, 184506.

Klotz, S., J.-C. Chervin, P. Munsch, et G. L. Marchand (2009), "Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media." *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42, 075413.

Knöner, S., D. Zielke, S. Köhler, B. Wolf, T. Wolf, L. Wang, A. Böhmer, C. Meingast, et M. Lang (2015), "Resistivity and magnetoresistance of FeSe single crystals under helium-gas pressure." *Phys. Rev. B*, 91, 174510.

Kontani, H. et S. Onari (2010), "Orbital-Fluctuation-Mediated Superconductivity in Iron Pnictides : Analysis of the Five-Orbital Hubbard-Holstein Model." *Phys. Rev. Lett.*, 104, 157001.

Kontani, H. et Y. Yamakawa (2014), "Linear Response Theory for Shear Modulus C_{66} and Raman Quadrupole Susceptibility : Evidence for Nematic Orbital Fluctuations in Fe-based Superconductors." *Phys. Rev. Lett.*, 113, 047001.

Korshunov, M. M., V. A. Shestakov, et Y. N. Togushova (2016), "Spin resonance peak in Fe-based superconductors with unequal gaps." *Phys. Rev. B*, 94, 094517.

Kostur, V. N. et G. M. Éliashberg (1991), "Electron scattering of light in a high-T_c superconductor in the superconducting state." *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 53, 391.

Kothapalli, K., A. E. Boehmer, W. T. Jayasekara, B. G. Ueland, P. Das, A. Sapkota, V. Taufour, Y. Xiao, E. Alp, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. Kreyssig, et A. I. Goldman (2016), "Strong cooperative coupling of pressure-induced magnetic order and nematicity in FeSe." *Nature Communications*, 7, 12728–.

Koufos, A. P., D. A. Papaconstantopoulos, et M. J. Mehl (2014), "First-principles study of the electronic structure of iron-selenium : Implications for electron-phonon superconductivity." *Phys. Rev. B*, 89, 035150.

Kretzschmar, F., T. Bohm, U. Karahasanovic, B. Muschler, A. Baum, D. Jost, J. Schmalian, S. Caprara, M. Grilli, C. Di Castro, J. G. Analytis, J.-H. Chu, I. R. Fisher, et R. Hackl (2016), "Critical spin fluctuations and the origin of nematic order in Ba(Fe1-xCox)2As2." *Nat Phys*, 12, 560 – 563.

Krüger, F., S. Kumar, J. Zaanen, et J. van den Brink (2009), "Spin-orbital frustrations and anomalous metallic state in iron-pnictide superconductors." *Phys. Rev. B*, 79, 054504.

Ksenofontov, V., G. Wortmann, A. I. Chumakov, T. Gasi, S. Medvedev, T. M. McQueen, R. J. Cava, et C. Felser (2010), "Density of phonon states in superconducting FeSe as a function of temperature and pressure." *Phys. Rev. B*, 184510.

Kumar, P., A. Kumar, S. Saha, D. Muthu, J. Prakash, S. Patnaik, U. Waghmare, A. Ganguli, et A. Sood (2010), "Anomalous Raman scattering from phonons and electrons of superconducting." *Solid State Communications*, 150, 557 – 560.

Kumar, R. S., Y. Zhang, Y. Xiao, J. Baker, A. Cornelius, S. Veeramalai, P. Chow, C. Chen, et Y. Zhao (2011), "Pressure induced high spin-low spin transition in FeSe superconductor studied by x-ray emission spectroscopy and ab initio calculations." *Applied Physics Letters*, 99, 061913.

Kuroki, K., S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, et H. Aoki (2008), "Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $LaFeAsO_{1-x}F_x$." *Phys. Rev. Lett.*, 101, 087004.

Kuroki, K., H. Usui, S. Onari, R. Arita, et H. Aoki (2009), "Pnictogen height as a possible switch between high-T_c nodeless and low-T_c nodal pairings in the iron-based superconductors." *Phys. Rev. B*, 79, 224511.

Landau, L. et E. Lifchitz (1984), *Physique théorique*. Éditions Mir.

Laplace, Y., J. Bobroff, F. Rullier-Albenque, D. Colson, et A. Forget (2009), "Atomic coexistence of superconductivity and incommensurate magnetic order in the pnictide $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$." *Phys. Rev. B*, 80, 140501.

Le Tacon, M. (2006), *"Un gap peut en cacher un autre" Une exploration de la phase supraconductrice des cuprates par sonde Raman électronique*. Thèse de doctorat, Université Paris 7 – Denis Diderot.

Lederer, S., Y. Schattner, E. Berg, et S. A. Kivelson (2015), "Enhancement of Superconductivity near a Nematic Quantum Critical Point." *Phys. Rev. Lett.*, 114, 097001.

Lee, C.-C., W.-G. Yin, et W. Ku (2009), "Ferro-Orbital Order and Strong Magnetic Anisotropy in the Parent Compounds of Iron-Pnictide Superconductors." *Phys. Rev. Lett.*, 103, 267001.

Lee, J. J., F. T. Schmitt, R. G. Moore, S. Johnston, Y.-T. Cui, W. Li, M. Yi, Z. K. Liu, M. Hashimoto, Y. Zhang, D. H. Lu, T. P. Devereaux, D.-H. Lee, et Z.-X. Shen (2014), "Interfacial mode coupling as the origin of the enhancement of Tc in FeSe films on SrTiO3." *Nature*, 515, 245–248.

Lei, H., D. Graf, R. Hu, H. Ryu, E. S. Choi, S. W. Tozer, et C. Petrovic (2012), "Multiband effects on β-FeSe single crystals." *Phys. Rev. B*, 85, 094515.

Lei, H., R. Hu, et C. Petrovic (2011), "Critical fields, thermally activated transport, and critical current density of β-FeSe single crystals." *Phys. Rev. B*, 84, 014520.

Li, M., N. R. Lee-Hone, S. Chi, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, E. Girt, et D. M. Broun (2016), "Superfluid density and microwave conductivity of FeSe superconductor : ultra-long-lived quasiparticles and extended s -wave energy gap." *New Journal of Physics*, 18, 082001.

Lin, J.-Y., Y. S. Hsieh, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, Y. Parsons, et H. D. Yang (2011), "Coexistence of isotropic and extended s-wave order parameters in FeSe as revealed by low-temperature specific heat." *Phys. Rev. B*, 84, 220507.

Liu, D., W. Zhang, D. Mou, J. He, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, L. Zhao, S. He, Y. Peng, X. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, J. Hu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, et X. Zhou (2012), "Electronic origin of high-temperature superconductivity in single-layer FeSe superconductor." *Nature Communications*, 3, 931–.

Luan, L., T. M. Lippman, C. W. Hicks, J. A. Bert, O. M. Auslaender, J.-H. Chu, J. G. Analytis, I. R. Fisher, et K. A. Moler (2011), "Local Measurement of the Superfluid Density in the Pnictide Superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ across the Superconducting Dome." *Phys. Rev. Lett.*, 106, 067001.

Lubashevsky, Y., E. Lahoud, K. Chashka, D. Podolsky, et A. Kanigel (2012), "Shallow pockets and very strong coupling superconductivity in FeSexTe1-x." *Nat Phys*, 8, 309–312.

Lv, W., J. Wu, et P. Phillips (2009), "Orbital ordering induces structural phase transition and the resistivity anomaly in iron pnictides." *Phys. Rev. B*, 80, 224506.

Mahan, G. (2000), *Many-Particle Physics*. Physics of Solids and Liquids, Springer.

Maier, T. A., S. Graser, D. J. Scalapino, et P. J. Hirschfeld (2009), "Origin of gap anisotropy in spin fluctuation models of the iron pnictides." *Phys. Rev. B*, 79, 224510.

Maier, T. A. et D. J. Scalapino (2014), "Pairing interaction near a nematic quantum critical point of a three-band CuO_2 model." *Phys. Rev. B*, 90, 174510.

Maksimov, A., A. Puchkov, I. Tartakovskii, V. Timofeev, D. Reznik, et M. Klein (1992), "Investigations of the temperature dependence of the low energy electronic Raman scattering in Ti2Ba2CaCu2O8 single crystals." *Solid State Communications*, 81, 407 – 410.

Maletz, J., V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, S. Thirupathaiah, A. U. B. Wolter, L. Harnagea, A. N. Yaresko, A. N. Vasiliev, D. A. Chareev, A. E. Böhmer, F. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, E. D. L. Rienks, B. Büchner, et S. V. Borisenko (2014), "Unusual band renormalization in the simplest iron-based superconductor $FeSe_{1-x}$." *Phys. Rev. B*, 89, 220506.

Mallett, B. P. P., P. Marsik, M. Yazdi-Rizi, T. Wolf, A. E. Böhmer, F. Hardy, C. Meingast, D. Munzar, et C. Bernhard (2015), "Infrared Study of the Spin Reorientation Transition and Its Reversal in the Superconducting State in Underdoped $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$." *Phys. Rev. Lett.*, 115, 027003.

Mandal, S., R. E. Cohen, et K. Haule (2014), "Strong pressure-dependent electron-phonon coupling in FeSe." *Phys. Rev. B*, 89, 220502.

Margadonna, S., Y. Takabayashi, M. T. McDonald, K. Kasperkiewicz, Y. Mizuguchi, Y. Takano, A. N. Fitch, E. Suard, et K. Prassides (2008), "Crystal structure of the new FeSe1-x superconductor." *Chem. Commun.*, 5607–5609.

Margadonna, S., Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, et K. Prassides (2009), "Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ($T_c = 37K$)." *Phys. Rev. B*, 80, 064506.

Marsik, P., K. W. Kim, A. Dubroka, M. Rössle, V. K. Malik, L. Schulz, C. N. Wang, C. Niedermayer, A. J. Drew, M. Willis, T. Wolf, et C. Bernhard (2010), "Coexistence and Competition of Magnetism and Superconductivity on the Nanometer Scale in Underdoped $BaFe_{1.89}Co_{0.11}As_2$." *Phys. Rev. Lett.*, 105, 057001.

Massat, P., D. Farina, I. Paul, S. Karlsson, P. Strobel, P. Toulemonde, M.-A. Méasson, M. Cazayous, A. Sacuto, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, et Y. Gallais (2016), "Charge-induced nematicity in FeSe." *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, 9177–9181.

Mazin, I. I. (2010), "Superconductivity gets an iron boost." *Nature*, 464, 183–186.

Mazin, I. I., T. P. Devereaux, J. G. Analytis, J.-H. Chu, I. R. Fisher, B. Muschler, et R. Hackl (2010), "Pinpointing gap minima in $Ba(Fe_{0.94}Co_{0.06})_2As_2$ via band-structure calculations and electronic Raman scattering." *Phys. Rev. B*, 82, 180502.

Mazin, I. I., D. J. Singh, M. D. Johannes, et M. H. Du (2008), "Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $LaFeAsO_{1-x}F_x$." *Physical Review Letters*, 101, 057003.

McQueen, T. M., Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. P. Ong, et R. J. Cava (2009a), "Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in $Fe_{1+\delta}Se$." *Phys. Rev. B*, 79, 014522.

McQueen, T. M., A. J. Williams, P. W. Stephens, J. Tao, Y. Zhu, V. Ksenofontov, F. Casper, C. Felser, et R. J. Cava (2009b), "Tetragonal-to-Orthorhombic Structural Phase Transition at 90 K in the Superconductor $Fe_{1.01}Se$." *Phys. Rev. Lett.*, 103, 057002.

Medvedev, S., T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Eremets, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, et C. Felser (2009), "Electronic and magnetic phase diagram of [beta]-Fe1.01Se with superconductivity at 36.7[thinsp]K under pressure." *Nat Mater*, 8, 630–633.

Metlitski, M. A., D. F. Mross, S. Sachdev, et T. Senthil (2015), "Cooper pairing in non-Fermi liquids." *Phys. Rev. B*, 91, 115111.

Mishra, V., G. Boyd, S. Graser, T. Maier, P. J. Hirschfeld, et D. J. Scalapino (2009), "Lifting of nodes by disorder in extended-s-state superconductors : Application to ferropnictides." *Phys. Rev. B*, 79, 094512.

Miyoshi, K., K. Morishita, E. Mutou, M. Kondo, O. Seida, K. Fujiwara, J. Takeuchi, et S. Nishigori (2013), "Enhanced Superconductivity on the Tetragonal Lattice in FeSe under Hydrostatic Pressure." *J. Phys. Soc. Jpn.*, 83, 013702–.

Mizuguchi, Y. et Y. Takano (2010), "Review of Fe Chalcogenides as the Simplest Fe-Based Superconductor." *Journal of the Physical Society of Japan*, 79, 102001.

Mizuguchi, Y., F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, et Y. Takano (2008), "Superconductivity at 27K in tetragonal FeSe under high pressure." *Applied Physics Letters*, 93, 152505.

Mizuguchi, Y., F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, et Y. Takano (2009), "Substitution Effects on FeSe Superconductor." *Journal of the Physical Society of Japan*, 78, 074712.

Momma, K. et F. Izumi (2011), "VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data." *Journal of Applied Crystallography*, 44, 1272–1276.

Moore, S. A., J. L. Curtis, C. Di Giorgio, E. Lechner, M. Abdel-Hafiez, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, D. A. Chareev, G. Karapetrov, et M. Iavarone (2015), "Evolution of the superconducting properties in $FeSe_{1-x}S_x$." *Phys. Rev. B*, 92, 235113.

Muschler, B., W. Prestel, R. Hackl, T. P. Devereaux, J. G. Analytis, J.-H. Chu, et I. R. Fisher (2009), "Band- and momentum-dependent electron dynamics in superconducting $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ as seen via electronic Raman scattering." *Phys. Rev. B*, 80, 180510.

Nakayama, K., Y. Miyata, G. N. Phan, T. Sato, Y. Tanabe, T. Urata, K. Tanigaki, et T. Takahashi (2014), "Reconstruction of Band Structure Induced by Electronic Nematicity in an FeSe Superconductor." *Phys. Rev. Lett.*, 113, 237001.

Nandi, S., M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney, et A. I. Goldman (2010), "Anomalous Suppression of the Orthorhombic Lattice Distortion in Superconducting $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ Single Crystals." *Phys. Rev. Lett.*, 104, 057006.

Nemetschek, R., M. Opel, C. Hoffmann, P. F. Müller, R. Hackl, H. Berger, L. Forró, A. Erb, et E. Walker (1997), "Pseudogap and Superconducting Gap in the Electronic Raman Spectra of Underdoped Cuprates." *Phys. Rev. Lett.*, 78, 4837–4840.

Nicholson, A., W. Ge, X. Zhang, J. Riera, M. Daghofer, A. M. Oleś, G. B. Martins, A. Moreo, et E. Dagotto (2011), "Competing Pairing Symmetries in a Generalized Two-Orbital Model for the Pnictide Superconductors." *Phys. Rev. Lett.*, 106, 217002.

Okabe, H., N. Takeshita, K. Horigane, T. Muranaka, et J. Akimitsu (2010), "Pressure-induced high-T_c superconducting phase in FeSe : Correlation between anion height and T_c." *Phys. Rev. B*, 81, 205119.

Okamoto, H. (1991), "The fese (ironselenium) system." *Journal of Phase Equilibria*, 12, 383–389.

Paglione, J. et R. L. Greene (2010), "High-temperature superconductivity in iron-based materials." *Nat Phys*, 6, 645–658.

Parker, D. R., M. J. Pitcher, P. J. Baker, I. Franke, T. Lancaster, S. J. Blundell, et S. J. Clarke (2009), "Structure, antiferromagnetism and superconductivity of the layered iron arsenide NaFeAs." *Chem. Commun.*, 2189–2191.

Piermarini, G. J., S. Block, J. D. Barnett, et R. A. Forman (1975), "Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar." *Journal of Applied Physics*, 46, 2774–2780.

Platzman, P. M. (1965), "Incoherent Scattering of Light from Anisotropic Degenerate Plasmas." *Phys. Rev.*, 139, A379–A387.

Pomeranchuk, I. Y. (1958), "On the Stability of a Fermi Liquid." *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 8, 361 – 362.

Ponomarev, Y. G., S. A. Kuzmichev, T. E. Kuzmicheva, M. G. Mikheev, M. V. Sudakova, S. N. Tchesnokov, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, V. M. Pudalov, A. V. Sadakov, A. S. Usol'tsev, T. Wolf, E. P. Khlybov, et L. F. Kulikova (2013), "Multiple Andreev Reflections Spectroscopy of Two-Gap 1111- and 11 Fe-Based Superconductors." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26, 2867–2871.

Ponomarev, Y. G., S. A. Kuzmichev, M. G. Mikheev, M. V. Sudakova, S. N. Tchesnokov, T. E. Shanygina, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, et T. Wolf (2011), "Andreev spectroscopy of FeSe : Evidence for two-gap superconductivity." *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 113, 459.

Prozorov, R., M. A. Tanatar, N. Ni, A. Kreyssig, S. Nandi, S. L. Bud'ko, A. I. Goldman, et P. C. Canfield (2009), "Intrinsic pinning on structural domains in underdoped single crystals of $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$." *Phys. Rev. B*, 80, 174517.

Rahn, M. C., R. A. Ewings, S. J. Sedlmaier, S. J. Clarke, et A. T. Boothroyd (2015), "Strong $(\pi, 0)$ spin fluctuations in $\beta - \mathrm{FeSe}$ observed by neutron spectroscopy." *Phys. Rev. B*, 91, 180501.

Raman, C. V. et K. S. Krishnan (1928), "A New Type of Secondary Radiation." *Nature*, 121, 501–502.

Ray, P. J. (2016), *Structural investigation of La(2-x)Sr(x)CuO(4+y) - Following staging as a function of temperature*. Master's thesis, Niels Bohr Institute, Faculty of Science, University of Copenhagen. Copenhagen, Denmark.

Rosenthal, E. P., E. F. Andrade, C. J. Arguello, R. M. Fernandes, L. Y. Xing, X. C. Wang, C. Q. Jin, A. J. Millis, et A. N. Pasupathy (2014), "Visualization of electron nematicity and unidirectional antiferroic fluctuations at high temperatures in NaFeAs." *Nat Phys*, 10, 225–232.

Rößler, S., C. Koz, L. Jiao, U. K. Rößler, F. Steglich, U. Schwarz, et S. Wirth (2015), "Emergence of an incipient ordering mode in FeSe." *Phys. Rev. B*, 92, 060505.

Rueff, J.-P., C.-C. Kao, V. V. Struzhkin, J. Badro, J. Shu, R. J. Hemley, et H. K. Mao (1999), "Pressure-Induced High-Spin to Low-Spin Transition in FeS Evidenced by X-Ray Emission Spectroscopy." *Phys. Rev. Lett.*, 82, 3284–3287.

Sacuto, A., S. Benhabib, Y. Gallais, S. Blanc, M. Cazayous, M.-A. Méasson, J. S. Wen, Z. J. Xu, et G. D. Gu (2013), "Pseusogap in Cuprates by Electronic Raman Scattering." *Journal of Physics : Conference Series*, 449, 012011.

Saito, T., S. Onari, et H. Kontani (2013), "Nodal gap structure in Fe-based superconductors due to the competition between orbital and spin fluctuations." *Phys. Rev. B*, 88, 045115.

Scalapino, D. (1995), "The case for $d_{x^2-y^2}$ pairing in the cuprate superconductors." *Physics Reports*, 250, 329 – 365.

Scherer, D. D., A. C. Jacko, C. Friedrich, E. Şaşıoğlu, S. Blügel, R. Valentí, et B. M. Andersen (2017), "Interplay of nematic and magnetic orders in FeSe under pressure." *Phys. Rev. B*, 95, 094504.

Shimojima, T., Y. Suzuki, T. Sonobe, A. Nakamura, M. Sakano, J. Omachi, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, K. Ono, H. Kumigashira, A. E. Böhmer, F. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, H. v. Löhneysen, H. Ikeda, et K. Ishizaka (2014), "Lifting of xz/yz orbital degeneracy at the structural transition in detwinned FeSe." *Phys. Rev. B*, 90, 121111.

Singh, P. P. (2010), "Effects of disorder in FeSe : an ab initio study." *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22, 135501.

Song, C.-L., Y.-L. Wang, P. Cheng, Y.-P. Jiang, W. Li, T. Zhang, Z. Li, K. He, L. Wang, J.-F. Jia, H.-H. Hung, C. Wu, X. Ma, X. Chen, et Q.-K. Xue (2011), "Direct Observation of Nodes and Twofold Symmetry in FeSe Superconductor." *Science*, 332, 1410–1413.

Subedi, A., L. Zhang, D. J. Singh, et M. H. Du (2008), "Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe : Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity." *Phys. Rev. B*, 78, 134514.

Sun, J. P., K. Matsuura, G. Z. Ye, Y. Mizukami, M. Shimozawa, K. Matsubayashi, M. Yamashita, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, J. Q. Yan, B. C. Sales, Y. Uwatoko, J. G. Cheng, et T. Shibauchi (2016), "Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe." *Nat Commun*, 7, –.

Sun, J. P., G. Z. Ye, P. Shahi, J.-Q. Yan, K. Matsuura, H. Kontani, G. M. Zhang, Q. Zhou, B. C. Sales, T. Shibauchi, Y. Uwatoko, D. J. Singh, et J.-G. Cheng (2016), "High-Tc superconductivity in FeSe at high pressure : Dominant hole carriers and enhanced spin fluctuations." *ArXiv e-prints*.

Sun, Y., S. Pyon, T. Tamegai, R. Kobayashi, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, et T. Shibauchi (2015), "Critical current density, vortex dynamics, and phase diagram of single-crystal FeSe." *Phys. Rev. B*, 92, 144509.

Suzuki, Y., T. Shimojima, T. Sonobe, A. Nakamura, M. Sakano, H. Tsuji, J. Omachi, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, T. Watashige, R. Kobayashi, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, Y. Yamakawa, H. Kontani, et K. Ishizaka (2015), "Momentum-dependent sign inversion of orbital order in superconducting FeSe." *Phys. Rev. B*, 92, 205117.

Svitlyk, V., M. Raba, V. Dmitriev, P. Rodiere, P. Toulemonde, D. Chernyshov, et M. Mezouar (2016), "Complex biphase nature of the superconducting dome of the FeSe phase diagram." *ArXiv e-prints*.

Syassen, K. (2008), "Ruby under pressure." *High Pressure Research*, 28, 75–126.

Tanatar, M. A., A. E. Böhmer, E. I. Timmons, M. Schütt, G. Drachuck, V. Taufour, K. Kothapalli, A. Kreyssig, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. M. Fernandes, et R. Prozorov (2016), "Origin of the Resistivity Anisotropy in the Nematic Phase of FeSe." *Phys. Rev. Lett.*, 117, 127001.

Tanatar, M. A., A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, et R. Prozorov (2009), "Direct imaging of the structural domains in the iron pnictides AFe_2As_2 $(A = Ca, Sr, Ba)$." *Phys. Rev. B*, 79, 180508.

Teknowijoyo, S., K. Cho, M. A. Tanatar, J. Gonzales, A. E. Böhmer, O. Cavani, V. Mishra, P. J. Hirschfeld, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, et R. Prozorov (2016), "Enhancement of superconducting transition temperature by pointlike disorder and anisotropic energy gap in FeSe single crystals." *Phys. Rev. B*, 94, 064521.

Terasaki, N., H. Mukuda, M. Yashima, Y. Kitaoka, K. Miyazawa, P. M. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, et A. Iyo (2009), "Spin Fluctuations and Unconventional Superconductivity in the Fe-Based Oxypnictide Superconductor LaFeAsO0.7 Probed by 57Fe-NMR." *Journal of the Physical Society of Japan*, 78, 013701.

Terashima, T., N. Kikugawa, S. Kasahara, T. Watashige, Y. Matsuda, T. Shibauchi, et S. Uji (2016a), "Magnetotransport study of the pressure-induced antiferromagnetic phase in FeSe." *Phys. Rev. B*, 93, 180503.

Terashima, T., N. Kikugawa, S. Kasahara, T. Watashige, T. Shibauchi, Y. Matsuda, T. Wolf, A. E. Böhmer, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen, et S. Uji (2015), "Pressure-Induced Antiferromagnetic Transition and Phase Diagram in FeSe." *J. Phys. Soc. Jpn.*, 84, 063701–.

Terashima, T., N. Kikugawa, A. Kiswandhi, E.-S. Choi, J. S. Brooks, S. Kasahara, T. Watashige, H. Ikeda, T. Shibauchi, Y. Matsuda, T. Wolf, A. E. Böhmer, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen, M.-T. Suzuki, R. Arita, et S. Uji (2014), "Anomalous Fermi surface in FeSe seen by Shubnikov–de Haas oscillation measurements." *Phys. Rev. B*, 90, 144517.

Terashima, T., N. Kikugawa, A. Kiswandhi, D. Graf, E.-S. Choi, J. S. Brooks, S. Kasahara, T. Watashige, Y. Matsuda, T. Shibauchi, T. Wolf, A. E. Böhmer, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen, et S. Uji (2016b), "Fermi surface reconstruction in FeSe under high pressure." *Phys. Rev. B*, 93, 094505.

Thorsmølle, V. K., M. Khodas, Z. P. Yin, C. Zhang, S. V. Carr, P. Dai, et G. Blumberg (2016), "Critical quadrupole fluctuations and collective modes in iron pnictide superconductors." *Phys. Rev. B*, 93, 054515.

Tinkham, M. et G. McKay (2003), *Group Theory and Quantum Mechanics*. Dover Books on Chemistry and Earth Sciences, Dover Publications.

Urata, T., Y. Tanabe, K. K. Huynh, H. Oguro, K. Watanabe, et K. Tanigaki (2016), "Non-Fermi liquid behavior of electrical resistivity close to the nematic critical point in Fe_1 − xCo_xSe and FeSe_1 − yS_y." *ArXiv e-prints*.

Urata, T., Y. Tanabe, K. K. Huynh, Y. Yamakawa, H. Kontani, et K. Tanigaki (2016), "Superconductivity pairing mechanism from cobalt impurity doping in FeSe : Spin ($s_{\pm}$) or orbital (s_{++}) fluctuation." *Phys. Rev. B*, 93, 014507.

Valenzuela, B., M. J. Calderón, G. León, et E. Bascones (2013), "Optical conductivity and Raman scattering of iron superconductors." *Phys. Rev. B*, 87, 075136.

Wang, F., S. A. Kivelson, et D.-H. Lee (2015), "Nematicity and quantum paramagnetism in FeSe." *Nat Phys*, advance online publication, –.

Wang, F., H. Zhai, Y. Ran, A. Vishwanath, et D.-H. Lee (2009), "Functional Renormalization-Group Study of the Pairing Symmetry and Pairing Mechanism of the FeAs-Based High-Temperature Superconductor." *Phys. Rev. Lett.*, 102, 047005.

Wang, H., Z. Ye, Y. Zhang, et N. Wang (2016), "Band structure reconstruction across nematic order in high quality FeSe single crystal as revealed by optical spectroscopy study." *Science Bulletin*, 61, 1126 – 1131.

Wang, L., F. Hardy, T. Wolf, P. Adelmann, R. Fromknecht, P. Schweiss, et C. Meingast (2016), "Superconductivity-enhanced Nematicity and '$s + d$' Gap Symmetry in Fe(Se_1 − xS_x)." *ArXiv e-prints*.

Wang, P. S., S. S. Sun, Y. Cui, W. H. Song, T. R. Li, R. Yu, H. Lei, et W. Yu (2016a), "Pressure Induced Stripe-Order Antiferromagnetism and First-Order Phase Transition in FeSe." *Phys. Rev. Lett.*, 117, 237001.

Wang, Q., Y. Shen, B. Pan, Y. Hao, M. Ma, F. Zhou, P. Steffens, K. Schmalzl, T. R. Forrest, M. Abdel-Hafiez, X. Chen, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, P. Bourges, Y. Sidis, H. Cao, et J. Zhao (2016b), "Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe." *Nat Mater*, 15, 159–163.

Wang, Q., Y. Shen, B. Pan, X. Zhang, K. Ikeuchi, K. Iida, A. D. Christianson, H. C. Walker, D. T. Adroja, M. Abdel-Hafiez, X. Chen, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, et J. Zhao (2016c), "Magnetic ground state of FeSe." *Nat Commun*, 7, –.

Wang, Q.-Y., Z. Li, W.-H. Zhang, Z.-C. Zhang, J.-S. Zhang, W. Li, H. Ding, Y.-B. Ou, P. Deng, K. Chang, J. Wen, C.-L. Song, K. He, J.-F. Jia, S.-H. Ji, Y.-Y. Wang, L.-L. Wang, X. Chen, X.-C. Ma, et Q.-K. Xue (2012), "Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO 3." *Chinese Physics Letters*, 29, 037402.

Wang, X., Q. Liu, Y. Lv, W. Gao, L. Yang, R. Yu, F. Li, et C. Jin (2008), "The superconductivity at 18 K in LiFeAs system." *Solid State Communications*, 148, 538 – 540.

Wang, Z., W.-J. Hu, et A. H. Nevidomskyy (2016d), "Spin Ferroquadrupolar Order in the Nematic Phase of FeSe." *Phys. Rev. Lett.*, 116, 247203.

Watashige, T., S. Arsenijević, T. Yamashita, D. Terazawa, T. Onishi, L. Opherden, S. Kasahara, Y. Tokiwa, Y. Kasahara, T. Shibauchi, H. von Löhneysen, J. Wosnitza, et Y. Matsuda (2017), "Quasiparticle Excitations in the Superconducting State of FeSe Probed by Thermal Hall Conductivity in the Vicinity of the BCS–BEC Crossover." *Journal of the Physical Society of Japan*, 86, 014707.

Watashige, T., Y. Tsutsumi, T. Hanaguri, Y. Kohsaka, S. Kasahara, A. Furusaki, M. Sigrist, C. Meingast, T. Wolf, H. v. Löhneysen, T. Shibauchi, et Y. Matsuda (2015), "Evidence for Time-Reversal Symmetry Breaking of the Superconducting State near Twin-Boundary Interfaces in FeSe Revealed by Scanning Tunneling Spectroscopy." *Phys. Rev. X*, 5, 031022.

Watson, M. D., S. Backes, A. A. Haghighirad, M. Hoesch, T. K. Kim, A. I. Coldea, et R. Valenti (2016), "Formation of Hubbard-like bands as a fingerprint of strong electron-electron interactions in FeSe." *ArXiv e-prints*.

Watson, M. D., T. K. Kim, A. A. Haghighirad, S. F. Blake, N. R. Davies, M. Hoesch, T. Wolf, et A. I. Coldea (2015a), "Suppression of orbital ordering by chemical pressure in $FeSe_{1-x}S_x$." *Phys. Rev. B*, 92, 121108.

Watson, M. D., T. K. Kim, A. A. Haghighirad, N. R. Davies, A. McCollam, A. Narayanan, S. F. Blake, Y. L. Chen, S. Ghannadzadeh, A. J. Schofield, M. Hoesch, C. Meingast, T. Wolf, et A. I. Coldea (2015b), "Emergence of the nematic electronic state in FeSe." *Phys. Rev. B*, 91, 155106.

Watson, M. D., T. K. Kim, L. C. Rhodes, M. Eschrig, M. Hoesch, A. A. Haghighirad, et A. I. Coldea (2016), "Evidence for unidirectional nematic bond ordering in FeSe." *Phys. Rev. B*, 94, 201107.

Wiesenmayer, E., H. Luetkens, G. Pascua, R. Khasanov, A. Amato, H. Potts, B. Banusch, H.-H. Klauss, et D. Johrendt (2011), "Microscopic Coexistence of Superconductivity and Magnetism in $Ba_{1-x}\mathbf{K}_xFe_2As_2$." *Phys. Rev. Lett.*, 107, 237001.

Xu, H. C., X. H. Niu, D. F. Xu, J. Jiang, Q. Yao, Q. Y. Chen, Q. Song, M. Abdel-Hafiez, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, Q. S. Wang, H. L. Wo, J. Zhao, R. Peng, et D. L. Feng (2016), "Highly Anisotropic and Twofold Symmetric Superconducting Gap in Nematically Ordered $FeSe_{0.93}S_{0.07}$." *Phys. Rev. Lett.*, 117, 157003.

Yakita, H., H. Ogino, T. Okada, A. Yamamoto, K. Kishio, T. Tohei, Y. Ikuhara, Y. Gotoh, H. Fujihisa, K. Kataoka, H. Eisaki, et J.-i. Shimoyama (2014), "A New Layered Iron Arsenide Superconductor : (Ca,Pr)FeAs2." *Journal of the American Chemical Society*, 136, 846–849.

Yamakawa, Y., S. Onari, et H. Kontani (2016), "Nematicity and Magnetism in FeSe and Other Families of Fe-Based Superconductors." *Phys. Rev. X*, 6, 021032.

Yamase, H. et R. Zeyher (2011), "Raman scattering near a *d*-wave Pomeranchuk instability." *Phys. Rev. B*, 83, 115116.

Yamase, H. et R. Zeyher (2013), "Electronic Raman scattering from orbital nematic fluctuations." *Phys. Rev. B*, 88, 125120.

Ye, Q.-Q., K. Liu, et Z.-Y. Lu (2013), "Influence of spin-phonon coupling on antiferromagnetic spin fluctuations in FeSe under pressure : First-principles calculations with van der Waals corrections." *Phys. Rev. B*, 88, 205130.

Yoshizawa, M., D. Kimura, T. Chiba, S. Simayi, Y. Nakanishi, K. Kihou, C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, et S. ichi Uchida (2012), "Structural Quantum Criticality and Superconductivity in Iron-Based Superconductor Ba(Fe1-xCox)2As2." *Journal of the Physical Society of Japan*, 81, 024604.

Yu, R. et Q. Si (2015), "Antiferroquadrupolar and Ising-Nematic Orders of a Frustrated Bilinear-Biquadratic Heisenberg Model and Implications for the Magnetism of FeSe." *Phys. Rev. Lett.*, 115, 116401.

Zawadowski, A. et M. Cardona (1990), "Theory of Raman scattering on normal metals with impurities." *Phys. Rev. B*, 42, 10732–10734.

Zhang, P., T. Qian, P. Richard, X. P. Wang, H. Miao, B. Q. Lv, B. B. Fu, T. Wolf, C. Meingast, X. X. Wu, Z. Q. Wang, J. P. Hu, et H. Ding (2015), "Observation of two distinct d_{xz}/d_{yz} band splittings in FeSe." *Phys. Rev. B*, 91, 214503.

Zhang, X., Y. S. Oh, Y. Liu, L. Yan, K. H. Kim, R. L. Greene, et I. Takeuchi (2009), "Observation of the Josephson Effect in $\mathrm{Pb/Ba}_{1-x}\mathbf{K}_x\mathrm{Fe}_2\mathrm{As}_2$ Single Crystal Junctions." *Phys. Rev. Lett.*, 102, 147002.

Zvyagina, G. A., T. N. Gaydamak, K. R. Zhekov, I. V. Bilich, V. D. Fil, D. A. Chareev, et A. N. Vasiliev (2013), "Acoustic characteristics of FeSe single crystals." *EPL (Europhysics Letters)*, 101, 56005.

Index

achromatique, 80
AFM, 10
angle de
    Brewster, 80, 111
    collection, 80, 84
appariement
    des électrons, 27
ARPES, 8, 14, 19, 34, 108, 125
Aslamazov-Larkin
    mécanisme d'—, 59, 110
asphérique, 80

BCS-BEC crossover, 15, 123
binning, 83
Brillouin
    première zone de —, 8

chalcogène, 6
champ critique, 29, 33
corrélations densité–densité, 53
couplage
    électron-phonon, 7, 28, 114, 148, 150
    de Hund, 23
    lumière-matière, 41
    magnétique interbande, 28
    magnéto-élastique, 10, 99
    nématique, 59
        constante de —, 54
    némato-élastique, 26, 57
    spin-orbite, 14, 95
    spin-phonon, 117
Curie-Weiss
    loi de —, 26, 56, 96, 98, 139
    température de —, 26

déplacement Raman, 38
degrés de liberté
    de spin, 18
    orbitaux, 18
densité électronique effective, 44
densité d'états, 53
DFT, 100, 148, 150
diamant
    Boehler, 76, 77
    enclume de —, 75
    standard, 77
diffusion
    élastique, 81, 89
    inélastique, 81
DMFT, 150
Drude
    modèle de —, 52
    pic de —, 56, 59, 106, 125

élastoresistance, 25
eutectique, 66

facteur
    de Bose, 46
    de forme, 59
Fermi
    énergie de —, 15, 21
    règle d'or de —, 43
    surface de —, 15, 21, 27, 33
    théorie du liquide de —, 52
    vecteur d'onde de —, 15
filtre
    de puissance, 79
    passe-haut, 86
    spatial, 79
fluctuation-dissipation
    théorème de —, 46

géométrie

de diffusion, 83
rétro-diffusée, 83
gap supraconducteur, 26, 33, 60, 63, 123, 154
nœuds du —, 27

harmoniques
de la zone de Brillouin, 52
hydrostaticité, 77

indentation, 78

Knight shift, 27
Kramers-Kronig
relations de —, 53, 55, 96

lame
demi-onde, 80
quart-d'onde, 80
Landau
énergie libre de —, 99
théorie de —, 23, 56
longueur
de corrélation, 56
de pénétration de London, 29

Mössbauer
spectroscopie —, 32
mâcles, 18
magnétique
antiferro—, 10, 32
champ —, 32
ordre —, 31
statique, 10
para—, 10
magnétorésistance, 14
maille élémentaire, 17
masse effective, 52
approximation de la —, 48
milieu transmetteur, 78
module
d'Young, 24
de cisaillement
orthorhombique, 24
monochromateur
pré—, 81, 85
simple —, 86
triple —, 85, 86
multibande, 14, 59

nématique
fluctuations —s, 23
transition —, *voir aussi* structural
température de —, 16
transition — électronique
température de —, 26
nesting, 28

orthorhombique, *voir aussi* module de cisaillement
distortion, *voir* structural
phase —, 12, 19
structure —, 10
oscillations quantiques, 19, 32

pic quasi-élastique, 102, *voir aussi* Drude
pnictogène, 6
polarisations lumineuses, 44
Pomeranchuk, 59
pression
capillaire de —, 78
cellule de —, 75
chambre de —, 76, 77
chimique, 11
hydrostatique, 31, 75
membrane de —, 75, 78
rubis (manomètre de —), 76

quasiparticules, 52

réseau holographique, 81, 85
résistivité, 14, 32
de Hall, 33
règles de sélection, 47
Raman
réponse —, 46
vertex —, 44, 49
rayons X, 145
RMN, 27, 32, 146

SDW, *voir* spin (onde de densité)
section efficace différentielle, 46
semimétal, 14

Shubnikov-de Haas, *voir* oscillations quantiques
spin
fluctuations de —, 32
onde de densité de —, 10
rotation de — de muons, 31
spot laser, 80, 90
SQUID, 66, 68
stœchiométrie, 6, 12
structural
degrés de liberté —ux, 26
distortion —e, 16, 17
domaines —ux, 18, 89
transition —e, 10, 14, 24
température de —, 11
structure
orbitale, 59
susceptibilité
statique, 53
symétrie
B_{1g}, 59
des excitations, 44

taux
de diffusion, 52
de relaxation spin-réseau, 20, 147
de transitions, 43

ultrasons, 24